

ТРАНСФОРМАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОСВЕЩЕНИЯ

Р.Ф.Мамин, Г.Б.Тейтельбаум

Показано, что для фазовых переходов в сегнетоэлектриках-полупроводниках в условиях освещения возможно наличие двух трикритических точек, а также области автоколебательной неустойчивости сегнетофазы.

Свойства фотостимулированных сегнетоэлектрических фазовых переходов во многом определяются взаимным влиянием электронной и решеточной подсистем. Это приводит к увеличению ширины запрещенной зоны вследствие возникновения спонтанной поляризации, и сдвигу температуры Кюри, обусловленному изменением заселенности ловушек¹. Экспериментальные исследования этих^{2,3} и родственных им явлений⁴ привели к ряду проблем, связанных с кинетикой фотостимулированных фазовых переходов. Их анализу и посвящено наше сообщение, в котором показано, что освещение меняет динамику параметра порядка и может привести к качественно новому режиму сегнетоэлектрического перехода.

Рассмотрим сегнетоэлектрик в условиях непрерывного освещения, генерирующего электроны проводимости, которые могут быть захвачены ловушками. Его термодинамический потенциал можно записать в виде разложения Ландау, зависящего от числа электронов в ловушках¹. Поскольку связанные с ними процессы медленны, для однокомпонентного параметра порядка P можно использовать релаксационное уравнение:

$$\frac{dP}{dt} = -\Gamma \{ \alpha' (T - T_0) + am \} P + \beta P^3 + \gamma P^5 \}. \quad (1)$$

Здесь Γ – кинетический коэффициент, α' , β , γ – коэффициенты разложения решеточной части энергии (для фазовых переходов первого рода $\beta < 0$), m – число электронов в ловушках,

T — температура в единицах энергии, a — коэффициент разложения электронной энергии, в котором мы ограничились слагаемым $\sim P^2$. Ниже будет показано, что в нашей модели этого достаточно для правильного описания поведения температурного гистерезиса. Для электронной системы примем монополярную модель с одним уровнем прилипания, заполнение которого происходит путем обмена электронами с зоной проводимости (c -зоной) ⁵. Соответствующие уравнения баланса имеют вид:

$$\frac{dn}{dt} = \beta_0 k I - \frac{n}{\tau_n} - \gamma_n n(M - m) + A(P)m, \quad (2)$$

$$\frac{dm}{dt} = \gamma_n n(M - m) - A(P)m, \quad (3)$$

где n — число электронов проводимости, M — концентрация уровней прилипания, I и k — соответственно интенсивность и коэффициент поглощения света, β_0 — квантовый выход, вероятность теплового заброса в c -зону $A(P) = \gamma_n N_c \exp\{-\epsilon(P)/T\}$, τ_n и N_c — время жизни и плотность состояний в c -зоне, $\epsilon(P) = \epsilon_0 + \tilde{a}P^2$ — интервал от дна зоны проводимости до уровня прилипания. Считая, что электроны проводимости успевают подстроиться к мгновенному значению числа электронов в ловушках ($\gamma_n \tau_n (M - m) \ll 1$, $\tau_n A \ll 1$) сведем (2) и (3) к одному уравнению:

$$\frac{dm}{dt} = J(M - m) - A(P)m, \quad J = \gamma_n \tau_n \beta_0 k I. \quad (4)$$

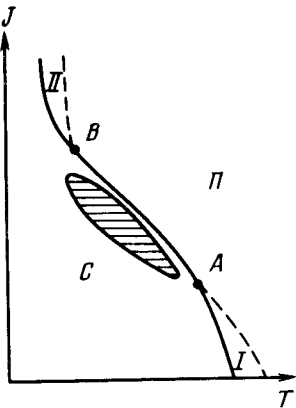


Диаграмма стационарных состояний сегнетоэлектрика-полупроводника в плоскости температура — интенсивность освещения. В заштрихованной области осуществляется автоколебательный режим

Система уравнений (1) и (4), описывающих кинетику перехода, отражает как изменение потенциала за счет захвата электронов ловушками, так и уменьшение теплового заброса в c -зону за счет появления поляризации. Ее качественный анализ ⁶ приводит к фазовой диаграмме, представленной на рисунке. Сплошной линией изображена граница абсолютной неустойчивости парафазы (II)

$$J = \alpha'(T_0 - T)A(P=0)[\alpha'(T - T_0) + aM]^{-1}. \quad (5)$$

При достаточно большой концентрации уровней прилипания, когда

$$M \geq M_0 = -4\beta T_0 \tilde{a}(\alpha')^2 / a(\tilde{a}\alpha' - \beta)^2, \quad (6)$$

на кривой 5 существует участок фазовых переходов второго рода, ограниченный двумя критическими точками A и B :

$$T_{A,B} = T_0 - \frac{aM}{2\alpha'} \left(1 - \frac{\beta}{\alpha'\tilde{a}}\right) \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{M_0}{M}}\right). \quad (7)$$

Пунктиром обозначены линии абсолютной неустойчивости сегнетофазы (C), цифрами I и II — области сосуществования фаз (температурного гистерезиса). Заметим, что для $aM > \alpha' \epsilon_0 T_0^2 \times [(T_0 + \epsilon_0/2)^2 - T_0^2]^{-1}$ на линии 5 может возникнуть участок с положительным наклоном.

При условии, что максимальный сдвиг точки Кюри значительно больше гистерезиса, то есть при

$$aM \gg \Gamma \beta^4 T_0 / \gamma^2 A(0) [\epsilon(P) - \epsilon(0)] \sim \Gamma \beta^4 / \gamma^2 A(0), \quad (8)$$

вблизи линии AB имеется замкнутая область неустойчивости сегнетофазы (на рисунке она заштрихована), на границе которой $J + A(P) + 2\Gamma(\beta P_0^2 + 2\gamma P_0^4) = 0$, где P_0 — стационарное значение поляризации. В этой области парафаза также неустойчива, что ввиду глобальной устойчивости системы (1), (4), свидетельствует о наличии предельного цикла. Ему соответствуют автоколебания поляризации и числа электронов в ловушках. Механизм автоколебания следующий. Для системы, находящейся в сегнетофазе, накачка приводит к увеличению числа электронов в ловушках, что понижает температуру перехода, и с течением времени система окажется в парафазе. При этом увеличивается вероятность термозаброса в s -зону и ловушки опустошаются, что приводит к повышению температуры перехода и возврату в сегнетофазу и т.д.

Похожая картина с периодической сменой фаз при освещении наблюдалась в дифрактометрических исследованиях ² сегнетоэлектрического фазового перехода в прустите (Ag_3AsS_3) при 25 — 30 К. Согласно ⁷ компоненты параметра порядка для прустита преобразуются по двумерному представлению группы C_{3V} . Из-за отсутствия инварианта третьего порядка разложение термодинамического потенциала приводится к виду, совпадающему с решеточной частью потенциала в (1). Поэтому в ситуации, когда равновесное значение фазы параметра порядка устанавливается быстрее, чем релаксирует его модуль, уравнение (1) описывает релаксацию поляризации в прустите. Следует только учесть, что проводимость прустита дырочная и m соответствует их числу в ловушках. Согласно косвенным экспериментальным данным ⁸ ближайший уровень прилипания отстоит от потолка валентной зоны на величину $\epsilon_0 \sim 0,08$ эВ. Используя известные для прустита значения скачка поляризации $\Delta P = 2 \cdot 10^{-2}$ мкк/см² ⁷, скачка запрещенной зоны $\Delta E_g = 5 \cdot 10^{-2}$ эВ ³, константы Кюри — Вейсса $C \sim 10^5$ град ¹ и полагая $M \sim 10^{14} \div 10^{18}$ см³, для максимального сдвига точки Кюри получаем $aM = \Delta E_g CM / \pi (\Delta P)^2 \sim 6 \div 6 \cdot 10^4$ град. При таком большом сдвиге, конечно, удовлетворяются неравенства (6) и (8), что указывает на существование двух трикритических точек и области автоколебаний для прустита и позволяет связать его необычное критическое поведение с построенной нами моделью. Наблюдаемая величина периода ($\sim 1,5$ сек) обусловлена малым значением вероятности теплового заброса. Наблюдавшееся ² уменьшение температурного гистерезиса, вплоть до полного исчезновения, с увеличением интенсивности освещения по видимому соответствует достижению трикритической точки $T_A \cong 27$ К, $I_A \cong 5 \cdot 10^6$ лк.

Таким образом, нами установлена возможность изменения характера сегнетоэлектрического фазового перехода в зависимости от освещения. Это проясняет природу наблюдавшихся в прустите аномалий. В связи с этим особый интерес представляет постановка экспериментов при больших интенсивностях освещения, с целью обнаружения второй трикритической точки, и с опустошающим ловушки инфракрасным освещением.

Авторы благодарны И.М.Шмытько за полезное обсуждение результатов.

Литература

1. Фридкин В.М. "Сегнетоэлектрики-полупроводники", М.: Наука, 1976.
2. Шмытько И.М., Шехтман В.Ш., Иванов В.И., Хасанов С.С. Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, 425.
3. Байса Д.Ф., Колендрицкий Д.Д., Мальцев С.В. ФТТ, 1986, 28, 358.
4. Афоникова Н.С., Хасанов С.С., Шмытько И.М. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 256.
5. Рывкин С.М. "Фотоэлектрические явления в полупроводниках", М.: Физматгиз, 1963.

6. Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. "Теория колебаний", М.: Физматгиз, 1959.

7. Попова Т.В., Гаврилова Н.Д., Новик В.К., Копчик В.А. ФТТ, 1978, 20, 2505.

8. Гурзан М.И., Головей М.И., Пуга Г.Д., Борец А.Н., Гуряница И.Д., Чепур И.Д., Боднар М.П. УФЖ, 1973, 18, 274.

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19 мая 1986 г.
