

УДК 537.226

© 1990

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ПРИ БЫСТРОМ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

Р. Ф. Мамин, Г. Б. Тейтельбаум

Описан сдвиг температуры фазового перехода при быстром изменении температуры в сегнетоэлектрике—полупроводнике. Показано, что этот процесс связан с отставанием термического заполнения ловушек от изменения температуры.

Известно множество фотоактивных фазовых переходов в сегнетоэлектрических материалах [1, 2], в том числе фотоактивными могут быть фазовые переходы в несоизмерную фазу [3, 4]. При таких переходах температура фазового перехода зависит от интенсивности внешнего освещения через концентрацию электронов (дырок) на уровнях прилипания m [1]

$$T_m = T_0 - am/\alpha', \quad (1)$$

где T_m — наблюдаемая температура фазового перехода, T_0 — температура фазового перехода при опустошенных уровнях прилипания, $\alpha' = 2\pi/C$ (C — константа Кюри—Вейса), a — коэффициент пропорциональности. При освещении с энергией фотона больше ширины запрещенной зоны увеличивается число электронов на уровнях прилипания и соответственно уменьшается температура фазового перехода.

В последнее время стали появляться работы [5–7], в которых описаны фазовые переходы, которые существенно зависят от скорости изменения температуры. Например, если в прустите (Ag_3AsS_3) в равновесных условиях наблюдается следующая последовательность фазовых переходов: в несоизмерную фазу при 60 К, в соизмерную фазу при 49 К и сегнетоэлектрическую фазу при 28–30 К (первого рода), то при быстром охлаждении эта последовательность фазовых переходов сдвигается в сторону более высоких температур (при скорости охлаждения 6.8 К/мин на величину порядка 15 К) [5]. Остановка процесса охлаждения при определенной температуре приводит к релаксации возникшей метастабильной фазы с характерными временами 7–33 мин, которые зависят от температуры и вида метастабильной фазы. До сих пор эти эксперименты не находили какого-либо приемлемого объяснения. Настоящая работа посвящена описанию этих любопытных явлений на основе единого подхода к фазовым переходам в полупроводниках [1] и их связи с динамикой концентрации электронов на уровнях прилипания.

1. Для определенности вначале рассмотрим случай полупроводника с электронной проводимостью и одним типом уровней прилипания. Такое рассмотрение позволит прояснить физическую картину происходящих явлений. Динамика концентрации электронов на уровнях прилипания (ловушках) m описывается следующим уравнением [8]:

$$dm/dt = \gamma_n n_0 (M - m) - \gamma_m m N_c \exp(-E/T). \quad (2)$$

Здесь n_0 — концентрация электронов проводимости (обычно в полупроводниках она мало зависит от температуры на больших интервалах изменения температуры 30–400 К); M — концентрация уровней прилипания; γ_n —

кинетический коэффициент; N_c — плотность состояний в зоне проводимости; u — энергетический интервал от дна зоны проводимости до уровней прилипания (можно учесть его зависимость от температуры $u = u_0 + \alpha' T$, но в данной работе это не является определяющим); T — температура, которая зависит от времени произвольным образом. При стационарном процессе

$$T = T_n - vt, \quad (3)$$

где T_n — температура в начальный момент времени, v — скорость изменения температуры (при охлаждении $v > 0$), t — время.

При описании экспериментов в конкретном веществе следует учитывать все имеющиеся уровни прилипания. Данное рассмотрение может быть легко обобщено на случай, когда есть несколько типов уровней прилипания (с различными энергетическими интервалами u_i). Тогда в (1) $m = \sum m_p$, а концентрация электронов m_i на каждом из уровней будет подчиняться своему уравнению вида (2) с соответствующими значениями u_i и M_i .

Решение уравнения (2) находим в следующем виде:

$$m = c(t) \exp(-A(t)t), \quad (4)$$

где

$$A(t) = \gamma_n n_0 + \gamma_n N_c \exp(-u/T). \quad (5)$$

Для $c(t)$ имеем

$$c(t) = m_0 + \int_0^t \gamma_n n_0 M \exp(A(t')t') dt', \quad (6)$$

m_0 — концентрация электронов на уровнях прилипания в начальный момент времени. Окончательно имеем

$$T_m = T_0 - \frac{\alpha'}{a'} \left(m_0 + \gamma_n n_0 M \int_0^t \exp(A(t')t') dt' \right) \exp(-A(t)t). \quad (7)$$

Эта величина отличается от температуры фазового перехода в равновесных условиях T_p , которая определяется стационарной концентрацией электронов на уровнях прилипания m_p . Решение уравнения (2) в стационарном случае ($dm/dt = 0$) определяет равновесное значение m для данной температуры

$$m(T) = n_0 M / [n_0 + N_c \exp(-u/T)]. \quad (8)$$

Тогда выражение

$$T_p = T_0 - am(T_p)/\alpha' \quad (9)$$

определяет равновесную температуру фазового перехода. Если T_p известно, то это уравнение определяет температуру фазового перехода при опустошенных ловушках T_0 .

Сдвиг температуры фазового перехода при быстром изменении температуры относительно равновесной величины определяется из выражений (7) и (9)

$$\Delta T = T_m - T_p = (\alpha'/a') \Delta m. \quad (10)$$

Этот сдвиг характеризуется концентрацией неравновесных электронов в ловушках Δm

$$\Delta m = \left(m_0 + \gamma_n n_0 M \int_0^t \exp(A(t')t') dt' \right) \exp(-A(t)t) - \gamma_n n_0 M / A(T_p). \quad (11)$$

Полученные выше формулы позволяют нарисовать следующую картину стимуляции фазового перехода быстрым охлаждением. При адиабатическом понижении температуры происходит постепенное заполнение лову-

дек до уровня m_p (9). Однако при быстром изменении температуры (охлаждении) заполнение ловушек отстает от изменения температуры, так как процессы установления равновесия на уровнях прилипания достаточно медленны. При мгновенном значении температуры в процессе быстрого охлаждения концентрация электронов в ловушках будет отличаться от равновесной m_p (8) на величину Δm (11), которая будет отрицательной, так как при охлаждении происходит заполнение ловушек. Тогда наблюдаемая температура фазового перехода T_m будет отличаться от равновесной T_p

$$T_m = T_p - a\Delta m/a'. \quad (12)$$

Так как $a > 0$, а $\Delta m < 0$, происходит эффективный сдвиг температуры фазового перехода в сторону более высоких температур. Величина a может быть достаточно большой (например, в прустите). При этом, если область изменения температуры захватывает область эффективного заполнения уровней прилипания, величина Δm будет также большой (порядка M). Тогда сдвиг температуры фазового перехода может достигать 10° и более.

Рассмотренные явления возникают тогда, когда велико влияние электронной системы на фазовый переход, а также велики времена релаксации электронов на уровнях прилипания по сравнению с временем изменения температуры. Это имеет место при

$$aM/a' > 1 \text{ К}, \quad \tau v \gg 1 \text{ К}. \quad (13), (14)$$

Аналогичные процессы будут происходить и при быстром нагревании. Тогда температура фазового перехода будет сдвигаться в сторону более низких температур [6]. Физический механизм этого явления аналогичен описанному выше: при нагревании в полупроводниках происходит опустошение уровней прилипания за счет активизации термозаброса в зону проводимости согласно (8). Однако при быстром нагревании процесс опустошения отстает от изменения температуры. В результате ловушки оказываются переполненными по сравнению с заполнением в нормальных условиях. Это сдвигает температуру фотоактивного фазового перехода в сторону более низких температур, т. е. фазовый переход будет происходить раньше по времени и при более низких температурах.

2. Рассмотрим теперь процесс релаксации метастабильного состояния. Если при быстром охлаждении стабилизировать температуру при некотором значении T_B ($T_m > T_B > T_p$), то начнется релаксация неравновесных электронов в ловушках к равновесному значению, в процессе которой через некоторое время t_0 произойдет обратный фазовый переход в исходную фазу. Время релаксации в исходную фазу пропорционально характерному времени релаксации электронной подсистемы

$$\tau(T) = A^{-1}(T) = (\gamma_n n_0 + N_c \exp(-u/T))^{-1}, \quad (15)$$

а также зависит от величин

$$m_0(T) = \gamma_n n_0 M/A(T), \quad m_1(T) = a'(T_0 - T)/a, \quad \Delta m_1 = m(T) - m_0(T). \quad (16)$$

Здесь $m_0(T)$ — равновесная концентрация электронов на уровнях прилипания; $m_1(T)$ — концентрация электронов на уровнях прилипания, при которой произойдет фазовый переход при данной температуре в неравновесных условиях; $m(T)$ — концентрация электронов на уровнях прилипания при температуре T в момент прекращения быстрого охлаждения; Δm_1 — концентрация неравновесных электронов на уровнях прилипания в момент прекращения быстрого охлаждения. Время t_0 , через которое произойдет фазовый переход после прекращения быстрого охлаждения, выражается через величины (15), (16) следующим образом:

$$t_0 = \tau(T) \ln [-\Delta m_1/(m_0 - m_1)]. \quad (17)$$

Измерение времен релаксации может дать полезную информацию о свойствах электронной подсистемы. Например, из (17) получаем выражение для величины запрещенной зоны от дна зоны проводимости до уровней прилипания

$$u = -T \ln \left[\left(\frac{\ln(\Delta m_i / (m_0 - m_i))}{t_0} - \gamma_n n_0 \right) / \gamma_n N_c \right]. \quad (18)$$

В работе [5] наблюдали релаксацию метастабильного состояния в прустите. Характер температурного изменения времен релаксации согласуется с нашей теорией (надо только иметь в виду, что проводимость в прустите дырочная). Это позволяет с помощью (18) из соответствующих экспериментальных данных [5] получить предварительные оценки для величин u и n_0 согласно (18). Для $N_c = 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [9], $\gamma_n = 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$

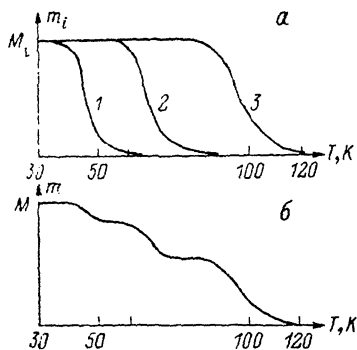


Рис. 1. Зависимость равновесного заполнения ловушек от температуры для модели прустита.

a — отдельные уровни $u_1=1000$, $u_2=1500$, $u_3=2250$ К; b — суммарная концентрация на уровнях прилипания.

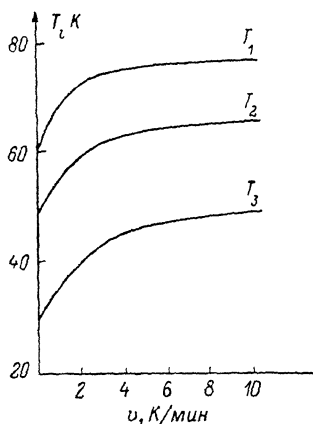


Рис. 2. Зависимость температур фазовых переходов в прустите от скорости охлаждения (численные эксперименты).

получаем, что в прустите должны существовать по крайней мере два вида уровней прилипания с $u_1=1258$ и $u_2=2090$ К при $n_0=5 \cdot 10^9 \div 1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Это согласуется с измерениями спектра поглощения в инфракрасной области, в которой наблюдаются три максимума с энергиями фотонов порядка 0.08 эВ (1000 К), 0.12 эВ (1500 К) и 0.18 эВ (2250 К) [10], и измерениями равновесной проводимости [9].

3. Нами был численно промоделирован эксперимент с быстрым охлаждением для случая прустита [5]. При моделировании мы полагали, что основная (наиболее резкая) зависимость от температуры в уравнении (2) содержится в экспоненциальной зависимости термозаброса от температуры, поэтому остальные величины в уравнении брались постоянными. Основываясь на результатах [10] по инфракрасному поглощению света в прустите, мы предположили, что существуют три типа уровней прилипания с $u_1=1000$, $u_2=1500$, $u_3=2250 \div 2500$ К. Кроме того, при численном решении уравнения (7) использовались следующие параметры электронной системы прустита: $n_0=10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_c=4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [9] и считалось, что $\gamma_n = 0.7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $M_1=0.4 \cdot 10^{18}$, $M_2=0.8 \cdot 10^{18}$, $M_3=1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а константа взаимодействия с решеточной подсистемой $a_1=a_2=a_3=10^{-17} \text{ К} \cdot \text{см}^3$. Это позволяет наилучшим образом описать экспериментальные результаты.

На рис. 1 показаны изменение концентрации электронов на каждом из уровней прилипания от температуры, а также изменение их суммарного числа. Видно, что существенное изменение концентрации электронов на уровнях прилипания приходится на область температур 30—110 К, причем процесс заполнения уровней прилипания начинается в области температур 100—120 К, где наблюдается ряд особенностей в восприимчи-

востии [11]. Из рис. 1 видно, что с понижением температуры происходит постепенное заполнение до насыщения более глубоких уровней прилипания; при этом роль уровней, отвечающих за процессы медленной релаксации, переходит от более глубоких уровней к более мелким.

На рис. 2 представлена зависимость температур фазовых переходов в несоизмерную фазу T_1 , в соизмерную фазу T_2 , в сегнетофазу T_3 от скорости охлаждения. Видно, что с увеличением скорости охлаждения наблюдается тенденция к «насыщению» сдвига температуры фазового перехода.

На рис. 3 показана зависимость времен релаксации метастабильной фазы от температуры при $v=6.8$ К/мин для значений других параметров, характерных для прустита. Точки — значения, полученные в эксперименте [5]. Видно, что при понижении температуры времена релаксации метастабильной фазы резко возрастают.

Недавно появилась работа [12], в которой экспериментально исследовалось поведение фотопроводимости в прустите в интервале температур 90—130 и 170—240 К. Показано, что при этих температурах существуют два времени релаксации: быстрое $\tau_6 = 10^{-4} \div 10^{-2}$ с и медленное $\tau_{\text{м}} = 10^2 \div 10^4$ с. Причем характерные энергетические интервалы от дна зоны проводимости до уровней прилипания, определяющих эти процессы, были следующие: для быстрых времен при 170—240 К $\Delta E_1 \approx 0.2$ эВ, при 90—105 К $\Delta E = 0.08 \pm 0.02$ эВ; для медленных процессов при 110—125 К $+\Delta E_3 = 0.22 \pm 0.02$ эВ, при 90—105 К $+\Delta E_2 = 0.11 \pm 0.02$ эВ. Эти результаты согласуются и подтверждают наш вывод, сделанный из результатов работы [10] по инфракрасному поглощению света в прустите о величинах энергетических интервалов и характерных временах медленной релаксации.

Из сделанного нами рассмотрения видно, что с понижением температуры происходит постепенное заполнение до насыщения более глубоких уровней прилипания и ответственность за медленные процессы берет на себя более мелкие уровни. Т. е. за медленные процессы отвечают те уровни, для которых в данном интервале температур происходит процесс термозаполнения ловушек, так как для этих уровней при данной температуре процесс термозаброса становится малоэффективным. Говоря на другом языке [13], с понижением температуры уровни прилипания α -типа становятся уровнями прилипания β -типа за счет понижения эффективности термозаброса с этих уровней в зону проводимости. В прустите в области температур 100—120 К начинается постепенное заполнение уровней с энергиями $E_1=0.08$, $E_2=0.12$, $E_3=0.18 \div 0.22$ эВ. Можно предположить, что именно с этим связаны различные особенности, наблюдающиеся в этих интервалах температур [11].

4. Исходя из данной теории, можно сделать следующие замечания и предложения. При освещении образцов светом с энергией фотонов, большей ширины запрещенной зоны, генерируются электроны проводимости. Это позволяет в широких пределах изменять времена релаксации метастабильной фазы. Если начать освещение в момент прекращения охлаждения, то будет наблюдаться новое время релаксации метастабильной фазы t'_0 , из которого можно определить концентрацию электронов проводимости n_0 , соответствующую данной интенсивности освещения

$$n_0 = \frac{\ln(-\Delta m / (m_0 - m_1))}{t'_0 \gamma_n} - N_0 \exp\left(-\frac{u}{T}\right). \quad (19)$$

В данной теории находит свое объяснение также наблюдение обратного гистерезиса при фазовом переходе первого рода в прустите при непрерыв-

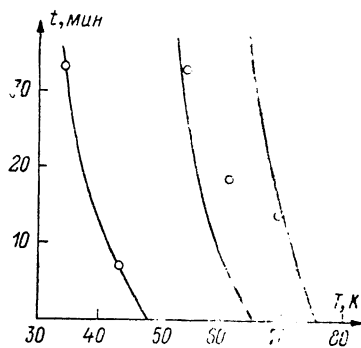


Рис. 3.

ном изменении температуры (0.3 К/мин) [2]. При быстром (непрерывном) охлаждении происходит увеличение температуры фазового перехода до величины T_m . В момент нагревания образцов, находящихся в низкотемпературной фазе, концентрация электронов уже успевает значительно срелаксировать к равновесному значению и температура фазового перехода становится порядка равновесной $T_p + \Delta T_r$ для фазовых переходов первого рода (ΔT_r — величина гистерезиса). При $T_m > T_p + \Delta T_r$ наблюдается обратный гистерезис, т. е. температура фазового перехода исходная — низкотемпературная фаза становится больше, чем температура фазового перехода из низкотемпературной в высокотемпературную фазу. Подобное явление и наблюдалось в прустите [2].

Аналогичные явления можно наблюдать при быстром повышении температуры (например, в молибдате гадолия [6]).

Для проверки данной теории можно предложить следующие эксперименты: 1) интенсивно освещая образцы белым светом после перехода в метастабильную фазу и термостабилизации, можно получить уменьшение времен релаксации метастабильной фазы; 2) освещая в инфракрасной области спектра с энергиями порядка ширины энергетической щели от дна зоны проводимости до уровней прилипания, можно получать эффекты, аналогичные быстрому изменению температуры; 3) освещая в этой же области после инициирования метастабильного состояния быстрым охлаждением, можно существенно увеличить время релаксации метастабильного состояния; 4) измеряя зависимость времен релаксации t_0 метастабильного состояния от температуры, можно проверить справедливость выражения (17).

В нашей работе акцентировалось внимание на структурных фазовых переходах в полупроводниках. Известны также кристаллы, у которых магнитные фазовые переходы обладают фотоактивными свойствами [14]. В них также следует ожидать влияния быстрого изменения температур на фазовый переход. Мы рассмотрели влияние возникающих при быстром изменении температуры метастабильных состояний электронной подсистемы на фазовый переход. Однако по такой же схеме могут возникать метастабильные состояния дефектной подсистемы за счет запаздывания релаксации концентрации дефектов на локальных уровнях.

Таким образом, при быстром изменении температуры, когда область изменения температур захватывает интервал температур, в котором происходит термоактивационное заполнение (опустошение) ловушек, возникают метастабильные состояния электронной подсистемы с большими временами релаксации. Если в области изменения температуры есть фотоактивный фазовый переход, то происходит сдвиг температуры фазового перехода, который определяется неравновесными электронами (либо их отсутствием) на уровнях прилипания.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики—полупроводники. М., 1976. 408 с.
- [2] Шмытько И. М., Шехтман В. Ш., Иванов В. И., Хасанов С. С. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 29. № 7. С. 425—428.
- [3] Высочанский Ю. М., Фурцев В. Г., Хома М. М., Гурзан М. И., Сливка В. Ю. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. № 3. С. 939—945.
- [4] Мамин Р. Ф., Тейтельбаум Г. Б. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3536—3540.
- [5] Афоникова Н. С., Хасанов С. С., Шмытько И. М. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. № 6. С. 256—258.
- [6] Большакова Н. Н., Сорокина И. И., Рудяк В. М. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 1. С. 296—298.
- [7] Жигадло Н. Д., Зарецкий В. В. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 9. С. 498—500.
- [8] Мамин Р. Ф., Тейтельбаум Г. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 7. С. 326—329.
- [9] Бредихин В. И., Генкин В. Н., Соутов А. В. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 5. С. 1436—1438.

- [10] Гурзан М. И., Головей М. И., Пуга Г. Д., Борец А. И., Туреница И. Д., Чепур Д. В., Боднар М. И. // УФЖ. 1973. Т. 18. № 2. С. 274—276.
- [11] Беляев А. Д., Байса Д. Ф., Бондарь А. В., Мачулин В. Ф., Миселюк Е. Г. // УФЖ. 1975. Т. 20. № 10. С. 1744—1746.
- [12] Попик Ю. В., Сейковский И. Д. // УФЖ. 1989. Т. 34. № 10. С. 1559—1564.
- [13] Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1963. 494 с.
- [14] Коваленко В. Ф., Нагасв Э. Л. // УФИ. 1986. Т. 148. № 4. С. 561—602.

Казанский физико-технический институт КФ
АН СССР

Поступило в Редакцию
16 февраля 1990 г.