

НЕКОТОРЫЕ ЭФФЕКТЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В СЕГНЕТО-
ЭЛЕКТРИКЕ - ПОЛУПРОВОДНИКЕ

В.М.Фридкин

В 1962 г. было опубликовано первое сообщение об открытии в монокристаллах $SbSI$ сегнетоэлектрических свойств [1]. Вскоре после этого было установлено, что и другие полупроводники $A_2V_2C_{10}$ обнаруживают сегнетоэлектрические фазовые переходы [2]. Наличие в этих соединениях одновременно относительно узкой запрещенной зоны (~ 2 эВ), фотопроводимости и сегнетоэлектрических свойств позволило впервые исследовать аномальное поведение края собственного поглощения в области сегнетоэлектрического фазового перехода [3,4] и связанные с ним аномалии в поведении времени жизни неравновесных носителей [5] и квантового выхода фототока.

Наличие относительно высокой концентрации неравновесных носителей в полупроводниках - сегнетоэлектриках делает необходимым учет свободной энергии электронной подсистемы в разложении свободной энергии кристалла по параметру P (P - спонтанная поляризация). Как будет показано ниже, это, в свою очередь, приводит к ряду новых эффектов, существенно характеризующих поведение сегнетоэлектрика - полупроводника в области фазового перехода. Вблизи точки Кюри полная свободная энергия кристалла может быть записана следующим образом [6]:

$$F = F_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 + \dots + n E_g(P), \quad (I)$$

где α и β - известные коэффициенты в разложении Ландау, n - концентрация неравновесных носителей, обуславливающих фотопроводимость,

252

E_g - ширина запрещенной зоны. Согласно [7] член nE_g включает в себя изменение свободной энергии электронной подсистемы за счет электрон-фононного взаимодействия. Используя первые два члена разложения

$$E_g \approx E_{g0} + a\rho^2 \quad (2)$$

и подставляя (2) в (1), приводим (1) к виду:

$$F = F_{01} + \alpha_1 \rho^2 + \frac{\beta}{2} \rho^4 + \dots, \quad (3)$$

$$F_{01} = F_0 + nE_{g0}, \quad (4)$$

$$\alpha_1 = \alpha + an. \quad (5)$$

Используя условия минимума свободной энергии [6], находим из (5)

$$\theta_1 = \theta - a \frac{n}{\alpha'_0}, \quad (6)$$

где θ и θ_1 - значения температуры Кюри соответственно в отсутствие и при наличии неравновесных носителей, n - концентрация неравновесных носителей, α'_0 - величина, обратная константе Кюри [6], a - коэффициент в разложении (2), характеризующий электрон-фононную связь. Согласно (6), создание в сегнетоэлектрике-полупроводнике достаточно высокой концентрации неравновесных носителей приводит к сдвигу точки Кюри, величина и знак которого определяются соответственно величиной и знаком константы a . Последние могут быть определены из (2) путем исследования аномалий E_g или температурного коэффициента dE_g/dT в области фазового перехода. Эти аномалии целесообразно рассмотреть отдельно для случая фазового перехода второго рода и для случая фазового перехода второго рода, близкого к критической точке Кюри [6].

В первом случае (фазовый переход второго рода), подставляя в (2) известное выражение для квадрата спонтанной поляризации [6]:

$$\rho^2 = \frac{\alpha'_0}{\beta} (\theta - T), \quad (7)$$

приходим к следующим соотношениям:

$$\Delta \left(\frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_p = a \frac{\alpha'_0}{\beta} = a \frac{\Delta C_{\theta}}{\theta \alpha'_0}, \quad (8)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial E_g}{\partial P} \right)_T = -a \frac{\alpha'_\theta}{\rho} \frac{d\theta}{dP}, \quad (9)$$

$$\frac{\Delta \left(\frac{\partial E_g}{\partial P} \right)_T}{\Delta \left(\frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_P} = - \frac{d\theta}{dP}. \quad (10)$$

Здесь $\Delta \left(\frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_P$ и $\Delta \left(\frac{\partial E_g}{\partial P} \right)_T$ — независимо измеряемые скачки в значениях соответствующих коэффициентов при переходе из параэлектрической области в сегнетоэлектрическую, ΔC_θ — скачок теплоемкости, $d\theta/dP$ — константа, характеризующая сдвиг точки Кюри с давлением. Таким образом, при фазовом переходе второго рода коэффициенты изменения ширины запрещенной зоны с температурой и давлением испытывают конечный скачок, знак и величина которого определяются соответственно знаком и величиной константы a .

Во втором случае (фазовый переход второго рода, близкий к критической точке Кюри) в разложении (I) следует учесть член $(\gamma/6)\rho^6$ [6]. Подставляя в (2) соответствующее этому случаю выражение для квадрата спонтанной поляризации [6], приходим к следующим соотношениям:

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial E_{g0}}{\partial T} \right)_P - a \frac{\alpha'_\theta}{(2\gamma\alpha'_\theta)^{1/2}} (\theta - T)^{-1/2}, \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial E_{g0}}{\partial P} \right)_T + a \frac{\alpha'_\theta}{(2\gamma\alpha'_\theta)^{1/2}} \frac{d\theta}{dP} (\theta - T)^{-1/2}. \quad (12)$$

Таким образом, вблизи критической точки Кюри значения коэффициентов $(\partial E_g/\partial T)_P$ и $(\partial E_g/\partial P)_T$ обращаются в бесконечность по закону $(\theta - T)^{-1/2}$, причем знак этих коэффициентов вблизи точки Кюри определяется знаком константы a .

Как показано было в [8], фазовый переход в *SBSI* близок к критической точке Кюри. Соответственно этому в [3,4] наблюдались аномально большие значения $\partial E_g/\partial T$ и $(\partial E_g/\partial P)_T$, знак которых отвечает положительному значению a (для *SBSI* $d\theta/dP < 0$). К сожалению, численная оценка константы a из этих измерений не производилась, так как значения γ были неизвестны.

Выражаю благодарность И.М.Лифшицу за просмотр рукописи и об-
суждение, а также Р.А.Сурису и А.П.Леваньку за дискуссию и ряд за-
мечаний.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
3 февраля 1966 г.

Литература

- [1] E.Fatuzzo, G.Harbecke, W.J.Merz, R.Nitsche, H.Roetschi, W.Ruppel,
Phys. Rev., 127, 2036, 1962.
- [2] R.Nitsche, H.Roetschi, P.Wild. Appl. Phys. Lett., 4, 210,
1964.
- [3] К.Гулямов, В.А.Ляховицкая, Н.А.Тихомирова, В.М.Фридкин.
Докл.АН СССР, 161, 1060, 1965.
- [4] В.М.Фридкин, К.Гулямов, В.А.Ляховицкая, В.Н.Носов, Н.А.Тихоми-
рова, Физ.твердого тела, 8, № 6, 1966.
- [5] В.Н.Носов, В.М.Фридкин. Физ.твердого тела, 8, I, 1966.
- [6] В.Л.Гинзбург. УФН, 38, 490, 1949.
- [7] H.M.James. Photoconductivity Conference, Atlantic City,
p. 204, 1954.
- [8] T.Mori, H.Tamura, E.Sawaguchi. J.Phys.Soc. Japan, 20, 281,
1965.