



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

98 - 100

P17-98-100

Б.Р.Гаджиев, Н.А.Джавадов

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ  
ЭКСИТОННЫХ СПЕКТРОВ  
И ФОТОПРОВОДИМОСТИ  
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-ПОЛУПРОВОДНИКОВ  
В НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЕ

Направлено в журнал «Физика твердого тела»

1998

В сегнетоэлектриках-полупроводниках с понижением температуры в области последовательности фазовых переходов высокосимметричная-несоразмерная-соразмерная фаза диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = \epsilon(T)$ , характеризующая свойства среды, претерпевает ряд аномалий [1]. А именно, из феноменологического рассмотрения следует, что усреднённая по объёму  $\epsilon$  при переходе из высокосимметричной в несоразмерную фазу остаётся непрерывной, в несоразмерной фазе обладает минимумом (который возникает вследствие взаимодействия амплитуды параметра порядка с поляризацией) и в солитонном режиме несоразмерной фазы ведет себя как  $(T - T_c)^{-1}$  [1]. Причём значения  $\epsilon$  в высокосимметричной и в несоразмерной фазах совпадают.

Локальные свойства  $\epsilon$  проявляются в кристаллооптике несоизмеримых фаз, которые представляются пространственной периодичностью параметра порядка [2]. При этом оптические свойства несоизмеримых фаз описываются периодическими пространственными неоднородностями тензора диэлектрической проницаемости в области оптических частот. Пространственная и частотная зависимости динамической проницаемости в несобственных сегнетоэлектриках-полупроводниках определяются посредством решения релаксационных уравнений, описывающих эволюцию параметра порядка к равновесному состоянию [3, 4]. Кроме этого, свойства фазовых переходов в несобственных сегнетоэлектриках-полупроводниках определяются взаимным влиянием электронной и решеточной подсистем [5]. Предположим, что электронная подсистема имеет один тип уровней прилипания (ловушек), заполнение которых происходит путём обмена электронами зоны проводимости, отделённой энергетическим интервалом ( $E_g$  - ширина запрещенной зоны). Для сегнетоэлектрика-полупроводника типа  $T S$ , согласно данным нейтронографических и рентгеновских исследований, мягкая мода является оптическим колебанием, преобразующаяся по неприводимому представлению пространственной группы  $C_{2h}^6$ , соответствующей волновому вектору  $\vec{q} = (\sigma, 0, 1/4)$ , где  $\sigma = 0,04$  [1]. Построенная из соображений симметрии плотность термодинамического потенциала решеточной подсистемы записывается в следующей форме:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4 + \bar{\gamma}\rho^8 \cos 8\varphi - \delta\rho^2\varphi' + \frac{k}{2}\rho^2(\varphi')^2 + 2\xi P\rho^4 \sin 4\varphi + \frac{P^2}{2\chi_0} + \frac{\eta}{2}\rho^2 P^2 - PE + n\tilde{E}_g(\rho, \varphi). \quad (1)$$

Здесь  $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$ ,  $T_0$  - предполагаемая температура перехода из неупорядоченной в несоизмерную фазу при  $n = 0$ ,  $n$  - концентрация неравновесных электронов в ловушках,  $E_g = \tilde{E}_g - u - u_2$  - ширина запрещенной зоны с точностью до уровней прилипания,  $\rho$ ,  $\varphi$  - амплитуда и фаза параметра порядка соответственно,  $P$  - поляризация,  $E$  - внешнее электрическое поле.  $\tilde{E}_g(\rho, \varphi)$  также инвариантно по отношению к преобразованию симметрии структуры [6]. Трансформационные свойства параметра порядка для энергии электронной подсистемы позволяют записать

$$\tilde{E}_g(\rho, \varphi) = \tilde{E}_g^0 + \frac{a}{2}\rho^2 + \frac{b}{4}\rho^4 + \Gamma\rho^8 \cos 8\varphi - \Delta\rho^2\varphi' + \frac{k'}{2}\rho^2(\varphi')^2 + 2\xi_0 P\rho^4 \sin 4\varphi + \frac{P^2}{2\chi_0} + \eta_0\rho^2 P^2. \quad (2)$$

Здесь введены обозначения  $a$ ,  $b$ ,  $\Gamma$ ,  $\Delta$ ,  $k'$ ,  $\xi_0$ ,  $\eta_0$ , характеризующие электронную часть энергии в разложении плотности термодинамического потенциала, которые определяются электрон-фононным взаимодействием. Подстановка выражения (2) в (1) приводит к плотности термодинамического потенциала

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha_n}{2}\rho^2 + \frac{\beta_n}{4}\rho^4 + \bar{\gamma}_n\rho^8 \cos 8\varphi - \delta_n\rho^2\varphi' + \frac{k_n}{2}\rho^2(\varphi')^2 + 2\xi_n P\rho^4 \sin 4\varphi + \frac{P^2}{2\chi_n} + \frac{\eta_n}{2}\rho^2 P^2 - PE. \quad (3)$$

Здесь

$$\beta_n = \beta + nb, \quad \gamma_n = \bar{\gamma} + n\Gamma, \quad \delta_n = \delta + n\Delta, \quad k_n = k + nk',$$

$$\xi_n = \xi + n\xi_0, \quad \frac{1}{\chi_n^0} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{1}{n\chi}, \quad \eta_n = \eta + n\eta_0.$$

Гармонические решения для несоизмерной фазы представляются в виде  $\varphi = kx$ , и из условия равновесия  $\partial\Phi/\partial\rho = \partial\Phi/\partial k_0 = 0$  находим

$$k_0 = \frac{\delta_n}{k_n}, \quad \rho^2 = \frac{1}{\beta_n}(\alpha_{0n} - \alpha_n), \quad \alpha_{0n} = \frac{\delta_n^2}{k_n}. \quad (4)$$

При этом температура перехода в несоизмерную фазу определяется выражением

$$T_I = T_0 + \frac{1}{\alpha_0} \left( \frac{\delta_n^2}{k_n} - na \right).$$

Кинетические уравнения в адиабатическом приближении для переходов с механизмом типа смещение записываются в виде

$$m \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial \Phi[\varphi, P]}{\partial \varphi},$$

$$0 = - \frac{\partial \Phi[\varphi, P]}{\partial P}, \quad (5)$$

где  $m$  - масса,  $\gamma$  - коэффициент трения. После вычисления вариационной производной получаем

$$m \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = k_n \rho^2 \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} + 8\bar{\gamma}_n \rho^8 \sin 8\varphi - 8\xi_n P \rho^4 \cos 4\varphi,$$

$$\frac{P}{\chi_n} = -\dot{E} - 2\xi_n \rho^4 \sin 4\varphi. \quad (6)$$

Статические решения  $\varphi_0$  и  $P_0$  определяются из уравнений

$$k_n \rho^2 \varphi_0'' + 8\bar{\gamma}_n \rho^8 \sin 8\varphi_0 - 8\xi_n P_0 \rho^4 \cos 4\varphi_0 = 0,$$

$$P_0 = -2\chi_n \xi_n \rho^4 \sin 4\varphi_0. \quad (7)$$

Решение уравнения (7) имеет вид

$$4\varphi_0 = am(4q_n x, \kappa),$$

$$q_n^2 = \frac{4\tilde{\gamma}_n \rho^6}{\kappa^2 k_n}, \quad (8)$$

где  $am(u)$  - функция Якоби,  $\tilde{\gamma}_n = \bar{\gamma}_n + \xi_n^2/\chi_n^2$ . Пространственное распределение фазы параметра порядка в несоразмерной фазе представлено на рис. 1. Линеаризованные уравнения вблизи статических решений для возмущений фазы  $\Phi(x)$  и  $P(x)$  имеют вид

$$\begin{aligned} (-m\omega^2 + i\gamma\omega)\Phi(x) &= k_n \rho^2 \Phi(x) \cos 8\varphi_0 + \\ + 32\rho^4 \xi_n P_0 \Phi(x) \sin 4\varphi_0 - 8\rho^6 \xi_n P(x) \cos 4\varphi_0, \\ P(x) &= \chi_n E - 8\chi_n \rho^4 \cos 4\varphi_0. \end{aligned} \quad (9)$$

Непосредственной подстановкой можно убедиться в том, что решение уравнения (9) имеет вид

$$\Phi(x) = A \cos 4\varphi_0,$$

$$A = \frac{\epsilon_n}{\Omega_n^2 - i\tau_n - \alpha_n(1 - \kappa^2)/\kappa^2}, \quad (10)$$

где

$$\epsilon_n = \frac{8\chi_n \xi_n \rho^2 E}{k_n}, \alpha_n = \frac{64\gamma_n \rho^6}{k_n}, \Omega_n^2 = \frac{m\omega^2}{k_n \rho^2}, \tau_n = \frac{\gamma\omega}{k_n \rho^2}.$$

Решения статической задачи при ненулевом внешнем электрическом поле определяются из уравнения

$$\varphi''(x) + \frac{\alpha_n}{4} \sin 4\varphi \cos 4\varphi - \frac{\epsilon_n}{2} \cos 4\varphi = 0. \quad (11)$$

Период решения последнего уравнения имеет вид

$$x_0 = \frac{1}{p} \int_0^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{c - g(u)}} du, \quad (12)$$

где  $c$  - постоянная интегрирования и

$$g(u) = -\frac{\epsilon_n}{4} \sin u + \frac{\alpha_n}{16} \sin^2 u.$$

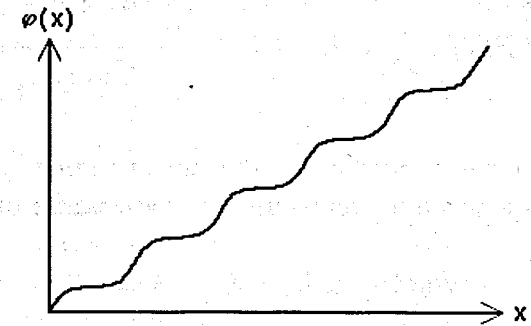


Рис. 1. Пространственное распределение фазы параметра порядка в солитонном режиме несоразмерной фазы

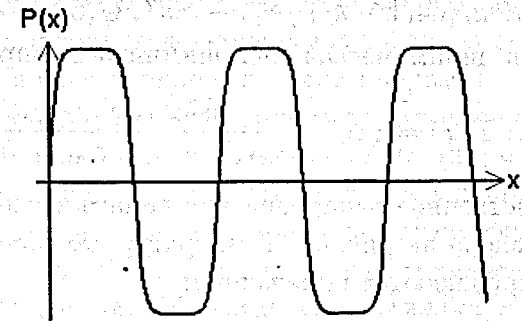


Рис. 2. Пространственное распределение поляризации в солитонном режиме несоразмерной фазы

Средняя спонтанная поляризация в несоразмерной фазе определяется как

$$\bar{P} = \frac{1}{2x_0} \int_0^{2x_0} P(x) dx = \chi_n E - 8\chi_n \xi_n A \frac{\int_0^{2\pi} \cos^2 4(c - g(u))^{-\frac{1}{2}} du}{\int_0^{2\pi} (c - g(u))^{-\frac{1}{2}} du}, \quad (13)$$

которая при нулевом внешнем электрическом поле равна нулю. Локальное распределение спонтанной поляризации определяется выражением

$$P(x) = \chi_n E_0 - 8\xi_n \rho^4 A \cos^2 4\varphi_0. \quad (14)$$

Пространственное распределение поляризации в несоразмерной фазе представлено на рис. 2. Усредненная по удвоенному периоду  $2x$ -динамическая восприимчивость  $\chi(\omega, T) = 1 \text{ м}_{E \rightarrow 0}(\partial \bar{P} / \partial E)$  представляется выражением

$$\chi(\omega, T) = \chi_0 + \frac{\chi_{st} - \chi_0}{1 + i\gamma \kappa^2 \omega / (64(1 - \kappa^2)^2 \rho^8 \bar{\gamma}) + m \kappa^2 \omega^2 / (64(1 - \kappa^2)^2 \rho^2 \bar{\gamma})}. \quad (15)$$

Локальная динамическая восприимчивость определяется как

$$\chi(\omega, T, x) = \chi_n \left( 1 - \frac{64\xi_n^2 \chi_n \rho^6 \cos^2 4\varphi_0}{k_n(\Omega^2 - i\tau - \alpha_n(1 - \kappa^2)/\kappa^2)} \right). \quad (16)$$

Пространственное распределение динамической восприимчивости представлено на рис. 3. Температурные зависимости параметра  $\kappa$  и  $\rho$  определяются выражением

$$\rho^2 = \frac{\alpha_n(T_I - T)}{\beta_n}, \quad \frac{E(\kappa)}{\kappa} = [a_n(1 + c_n)^{\frac{1}{2}}(1 - \frac{T}{T_I})]^{\frac{3}{2}}, \quad (17)$$

где  $E(\kappa)$  - полный эллиптический интеграл первого рода,  $a_n$  и  $c_n$  - некоторые комбинации параметров термодинамического потенциала. Усредненная по объему статическая диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика-полупроводника определяется выражением

$$\chi_{st} = \frac{1}{\chi_n} \left( 1 + \frac{1}{1 + c_n} \left( \frac{E(\kappa)}{(1 - \kappa^2)K(\kappa)} - 1 \right) \right), \quad (18)$$

где  $K(\kappa)$  - полный эллиптический интеграл второго рода.  $\chi_{st}$  в солитонном режиме несоразмерной фазы ведет себя как  $(T - T_c)^{-1}$  и в точке  $T_c$  стремится к бесконечности. Тогда как в том же режиме при отличных от нуля частотах значения  $\chi$  меньше чем соответствующие значения  $\chi_{st}$ , и в точке  $T_c$  имеет конечное значение. Температурная ширина существования несоразмерной фазы определяется соотношением

$$a_n(1 + c_n)^{\frac{1}{2}} \left( 1 - \frac{T}{T_I} \right)^{\frac{3}{2}} = 1 \quad (19)$$

и следовательно зависит от концентрации неравновесных носителей, с увеличением которой сужается [6]. Температурная и концентрационная зависимости статической диэлектрической проницаемости  $\chi_{st}$  в несоразмерной фазе представлены на рис. 4. Пространственное распределение  $\chi$  определяется функцией  $\varphi_0$ . Так, областям соразмерности (где фаза почти постоянна) соответствует постоянное значение  $\chi$ , равное его значению в высокосимметричной фазе. Областям резкого изменения  $\varphi_0$ -фазы соответствует дельтообразное изменение диэлектрической проницаемости  $\chi$ . С понижением температуры (с приближением к точке  $T_c$ ) в областях соразмерности значение  $\chi$  не меняется, тогда как в областях резкого изменения фазы амплитуда дельтообразных пиков растет и при точке  $T_c$  стремится к бесконечности. Таким образом, в солитонном режиме несоразмерной фазы пространственное распределение диэлектрической проницаемости достаточно точно аппроксимируется скачкообразной функцией. Следовательно, в солитонном режиме несоразмерная фаза представляет собой слоистую структуру, которая формируется из двух слоев, различающихся значением диэлектрической проницаемости. Толщины слоев являются функциями температуры и определяются как [4]

$$x_0 = \frac{1}{8\rho^3} \left( \frac{k_n}{\gamma_n} \right)^{\frac{1}{2}} \kappa K(\kappa), \quad d_0 = \frac{\pi}{4q_n}, \quad q_n = \frac{\varepsilon + \gamma_n \rho^8}{(k_n \rho^2 / 2)} \quad (20)$$

В сегнетоэлектриках-полупроводниках типа  $T S$  с пространственной группой симметрии  $C_{2h}^6$  в неупорядоченной фазе диэлектрическая проницаемость, определяемая соотношением (16), является  $\chi_{yy}$  компонентой тензора  $\chi_{ik}$ . В таких структурах, если трансформационные свойства главного параметра порядка определяются

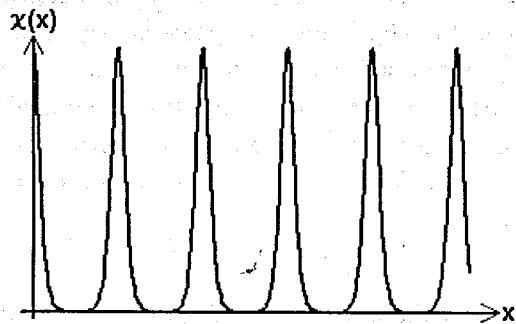


Рис. 3. Пространственное распределение динамической восприимчивости в солитонном режиме несоразмерной фазы

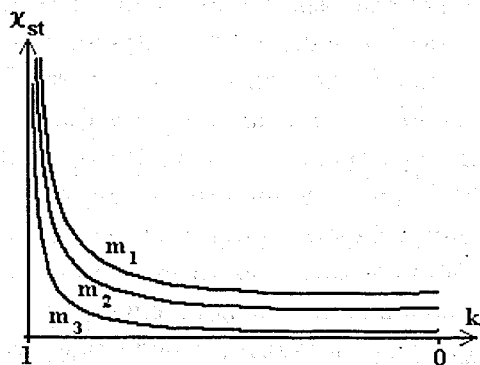


Рис. 4. Температурная зависимость статической диэлектрической проницаемости в несоразмерной фазе при различных значениях концентрации неравновесных носителей ( $m_3 < m_2 < m_1$ )

неприводимым представлением группы  $C_{2h}^6$ , соответствующей волновому вектору модуляции  $\vec{q} = (0, 0, 1/4)$ , другие компоненты  $\chi_{ik}$  при последовательности фазовых переходов неупорядоченная-несоразмерная-соразмерная фаза аномалий не проявляют. Рассмотрим температурную эволюцию экситона в солитонном режиме несоразмерной фазы. С этой целью определим энергию экситона в несоразмерной фазе. Строго говоря, для определения энергии связи электрона и дырки в экситонах Ванье-Мотта в несоразмерной фазе сначала необходимо решить уравнение

$$\text{div}(\varepsilon_{ik} \text{grad} \varphi) = -4\pi \rho. \quad (21)$$

Решение уравнения (21) позволяет определить поле точечного заряда в неоднородной анизотропной среде, характеризуемой тензором диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ik}(x)$ . Затем, после определения потенциальной энергии, из решения уравнения Шредингера находится энергия связи электрона и дырки в экситонах Ванье-Мотта в несоразмерной фазе. Задача определения энергии связи экситонов Ванье-Мотта значительно упрощается если учесть, что в несоразмерной фазе кристалл представляется в виде двухслойной слоистой структуры, где в каждом слое  $\varepsilon_{xx}^{(i)} = \varepsilon_{yy}^{(i)} = \varepsilon_0^{(i)}$  и  $\varepsilon_{zz}^{(i)} = \varepsilon_a^{(i)}$  являются главными значениями тензора диэлектрической проницаемости среды,  $i = (1, 2)$ . В таком приближении потенциальная энергия электрона в поле положительного заряда равна [8]

$$U = -\frac{e^2}{\varepsilon^{(i)} \gamma} \sqrt{\frac{1 + \lambda^{(i)}}{1 + \lambda^{(i)} \cos^2 \theta}} = -\frac{e^2}{\varepsilon^{(i)} \gamma} \left(1 + \frac{\lambda^{(i)}}{2} \sin^2 \theta\right),$$

$$\lambda^{(i)} = \frac{1}{2}(\varepsilon_0^{(i)} - \varepsilon_a^{(i)}), \quad \varepsilon^{(i)} = \frac{1}{2}(\varepsilon_0^{(i)} + \varepsilon_a^{(i)}), \quad (22)$$

где  $\theta$  - угол радиуса-вектора  $\vec{r}$  с осью  $z$  кристалла. Таким образом, с учетом влияния тензорного характера диэлектрической проницаемости на экситонный спектр, в каждом слое, в соответствии с результатом [8], можно написать

$$E_{klm}^{(i)} = \frac{R' c h}{(\varepsilon^{(i)})^2} \left(1 - a_m \frac{\delta n^{(i)}}{n^{(i)}}\right). \quad (23)$$

Здесь  $c$  - скорость света,  $n$  - показатель преломления,  $\delta n$  - изменения показателя преломления, значения  $a_n$  известны,  $R' = R\mu/m\hbar^2$ ,  $R$  - постоянная Ридберга,  $\mu$  - эффективная масса экситона  $\mu^- = m_p^- + m_n^-$ , где  $m_n$ ,  $m_p$  - масса электрона и дырки в сегнетоэлектрике-полупроводнике. Следовательно, в солитонном режиме несоизмерной фазы могут возникать экситоны Ванье-Мотта двух различных видов. С учетом пространственного распределения диэлектрической проницаемости можно утверждать, что распределения экситонов образуют сверхрешетку экситонов. В принципе, как следствие спаривания электрона и дырки разных слоев возможно возникновение других экситонов.

В идеальных кристаллах при приближении к точке  $T_c$  усредненная диэлектрическая проницаемость стремится к бесконечности. Последнее связано с тем, что с понижением температуры в солитонном режиме несоизмерной фазы, амплитуды дельтаобразных пиков в локальном распределении  $\chi$  стремятся к бесконечности. Вследствие этого энергия связи экситонов, соответствующая областям резкого изменения фазы вблизи  $T_c$ , стремится к нулю. Тогда как энергия связи экситонов, соответствующая областям постоянного значения фазы в точке  $T_c$ , аномалий не проявляет и может наблюдаться и в соразмерной фазе.

Определим температурную зависимость фотопроводимости сегнетоэлектрика-полупроводника в области последовательности фазовых переходов неупорядоченная-несоразмерная-соразмерная фаза. Являясь усредненной величиной, фотопроводимость сегнетоэлектрика-полупроводника определяется соотношением [5]

$$\sigma_{\Phi} = k\beta I q \tau \mu. \quad (24)$$

Здесь  $q$  - заряд электрона,  $I$  - интенсивность света. Отметим, что с помощью использования широкой спектральной области при освещении кристалла можно исключить возможную температурную зависимость коэффициента поглощения света  $k$  и квантового выхода процесса генерации фотоносителей  $\beta$ . Далее рассмотрим этот случай и предположим, что  $k$  и  $\beta$  не зависят от температуры. Если определяющим механизмом рассеяния является мягкая мода (при отсутствии фона, обусловленного рассеянием на продольных опти-

ческих колебаниях), тогда зависимость подвижности  $\mu$  от температуры определяется температурной зависимостью диэлектрической проницаемости, а именно:

$$\mu \sim \epsilon^{-1}(T). \quad (25)$$

Аномалия времени жизни неравновесных носителей  $\tau = \tau(T)$  может быть связана перестройкой системы рекомбинационных уровней при фазовом переходе, и в том числе с образованием фазонных уровней. С другой стороны, при рекомбинации на заряженных центрах температурная зависимость времени жизни неравновесных носителей определяется посредством зависимости как

$$\tau \sim \epsilon^2(T). \quad (26)$$

Поэтому температурная зависимость фотопроводимости  $\sigma_{\Phi} = \sigma_{\Phi}(T)$

$$\sigma_{\Phi} \sim \mu(T)\tau(T) \sim \epsilon(T), \quad (27)$$

то есть при переходе из неупорядоченной фазы в несоизмерную фазу фотопроводимость остается непрерывной, в несоизмерной фазе обладает минимумом, а в солитонном режиме несоизмерной фазы ведет себя как  $(T - T_c)^{-1}$ . Причем значения фотопроводимости в неупорядоченной и соразмерной фазах совпадают.

Результаты экспериментальных исследований температурной эволюции спектра экситонов в сегнетоэлектриках-полупроводниках  $T GaSe_2$  показывают [9, 10], что в области фазового перехода несоизмерная-соразмерная фаза наблюдаются две экситонные линии, одна из которых с увеличением температуры в точке  $T_c$  из спектров поглощения пропадает, что согласуется выводом данной работы.

Экспериментальное изучение температурной зависимости диэлектрической проницаемости и фотопроводимости сегнетоэлектрика-полупроводника  $T GaSe_2$  в области последовательности фазовых переходов показало идентичность кривых  $\epsilon = \epsilon(T)$  и  $\sigma_{\Phi} = \sigma_{\Phi}(T)$  [10], что также согласуется с полученным в данной работе результатом.

Авторы выражают благодарность профессорам В.Л.Аксенову и Ю.М.Гуфану за обсуждение и ценные замечания.

## Литература

1. Ф.М.Гашимзаде, Б.Р.Гаджиев. ФТТ, **27**, 8, 2286 (1985).
2. В.А.Головка, А.П.Леванюк. ЖЭТФ, **77**, 10, 1556 (1979).
3. В.А.Струков, А.П.Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений. Наука, Москва, (1983), 240 с.
4. Б.Р.Гаджиев. ФТТ, **32**, 3, 3694 (1991).
5. В.М.Фридкин. Сегнетоэлектрики-полупроводники. Наука, Москва, (1976), 408 с.
6. Р.Ф.Мамин, Г.Б.Тейтельбаум. ФТТ, **30**, 12, 3536, (1988).
7. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Наука, Москва, (1982), 620 с.
8. Г.Хакен. УФН **6**, 565, (1959).
9. С.Г.Абдуллаева. ФТТ **28**, 3, 894, (1986).
10. Мс.Мороhash. 10 International conference on ternary and multinary compounds. Stuttgart, Germany, (1995).

Рукопись поступила в издательский отдел

20 апреля 1998 года.