

УДК 535 : 375

Л. В. Келдыш

ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК ПОД
ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА

Рассмотрена кинетика фазового превращения из полупроводникового (ПП) состояния в полуметаллическое (ПМ) в условиях стационарной генерации неравновесных электронно-дырочных пар. Предполагается, что рассматриваемый фазовый переход имеет электронную природу и кривая равновесного сосуществования ПП и ПМ фаз оканчивается в критической точке. Показано, что освещение сдвигает равновесие в сторону ПМ фазы и найдены пространственно неоднородные состояния, соответствующие границе раздела ПМ и ПП фаз, движущейся с постоянной, зависящей от интенсивности освещения скоростью.

Проблеме перехода вещества из диэлектрического в металлическое состояние в последние годы уделяется значительное внимание. Широко известны вещества и даже классы веществ, испытывающие фазовый переход такого типа при изменении какого-либо термодинамического параметра: давления, температуры, концентрации одного из компонентов и т. п. [1—3]. Наряду с этим в полупроводниках подробно исследован процесс так называемой конденсации экситонов с образованием капель металлической электронно-дырочной жидкости [4—6]. Это также типичный переход металл-диэлектрик, но уже в сильно неравновесной системе. Он сопровождается переходом типа газ — жидкость в электронно-дырочной плазме сильно возбужденного полупроводника. Характерной особенностью этого последнего перехода является также его чисто электронная природа: как сам процесс «сжижения», так и свойства жидкой фазы определяются только кулоновским взаимодействием электронов и дырок и не связаны со сколько-нибудь заметными деформациями кристаллической решетки.

Конденсация носителей тока в капли электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ) в принципе может происходить и в термодинамически равновесных условиях, если энергия связи электрон-дырочной пары в ЭДЖ превышает ширину запрещенной зоны полупроводника [7—8]. В таком случае образование ЭДЖ означает переход полупроводника в полуметаллическое (ПМ) состояние путем фазового перехода 1-го рода. Ряд теоретических моделей, основанных на сильной анизотропии или многодолинности электронного спектра, в которых возможен такой переход, описан в [7—8]. По аналогии с конденсацией экситонов в сильно возбужденных полупроводниках представляется почти очевидным, что кривая равновесия фаз в таком переходе может быть сдвинута введением дополнительных неравновесных носителей тока.

Настоящая статья посвящена исследованию этого воздействия. При этом мы не будем ограничивать рассмотрение рамками конкретных моделей [7—8], однако предположим, что переход является элект-

ронным, т. е. связан с перестройкой электронного спектра из-за межэлектронного взаимодействия, и состояние системы локально характеризуется одним параметром — концентрацией электронов n . Концентрация дырок также равна n в силу электронейтральности. В общем случае n является функцией координат и времени — $n(\mathbf{r}, t)$. Достаточно медленные изменения этой функции в пространстве и времени (критерием достаточной медленности является малость изменения на расстояниях порядка радиуса экранированного взаимодействия за время порядка времени запаздывания взаимодействия) описываются уравнением непрерывности

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \operatorname{div}(D \operatorname{grad} n) = G(n) - R(n) + g. \quad (1)$$

Здесь D — коэффициент биполярной диффузии, G и R — скорости тепловой генерации и рекомбинации электронно-дырочных пар, g — скорость генерации неравновесных носителей тока внешним источником возбуждения (освещения).

Считая, что неравновесные состояния характеризуются заданием только концентрации n , мы предполагаем тем самым, что по другим степеням свободы устанавливается равновесие и, в частности, электронам и дыркам могут быть приписаны локальные значения химических потенциалов $\mu_{e,h}(\mathbf{r}, t)$, которые мы условимся отсчитывать от дна соответствующих энергетических зон, взятых при $n=0$. Разность энергий между краями валентной зоны и зоны проводимости при $n=0$ и есть введенная выше ширина запрещенной зоны $E_g^{(0)}$. Условием полного термодинамического равновесия является, в частности, равенство химического потенциала для электронов всех зон, что при введенной выше системе записи означает, что суммарный химический потенциал электронно-дырочной пары:

$$\mu(n, T) = \mu_e(n, T) + \mu_h(n, T) = -E_g^{(0)}. \quad (2)$$

Подчеркнем, что появление $E_g^{(0)}$ в правой части (2) является следствием произвольного выбора различных точек отсчета μ_e и μ_h для придания наглядности последующим формулам. При общем начале отсчета в правой части (2) стоял бы 0. Все эффекты взаимодействия, включая и уменьшение ширины запрещенной зоны при $n \neq 0$, при таком подходе мы включаем в $\mu(n)$, так как во все последующие формулы входит только сумма $\mu + E_g^{(0)}$.

Разность $G-R$ в правой части (1) должна обращаться в 0 в условиях термодинамического равновесия. При отклонении от равновесия знак разности $G-R$ противоположен знаку суммы $\mu + E_g^{(0)}$, т. е. при $\mu + E_g^{(0)} > 0$ концентрация n превышает равновесную и преобладает рекомбинация, а при $\mu + E_g^{(0)} < 0$ концентрация меньше равновесной и преобладает термическая генерация носителей. При используемых предположениях о квазиравновесном распределении для каждого типа носителей по отдельности нетрудно получить соотношение

$$G(n) - R(n) = \left(1 - e^{-\frac{E_g^{(0)} + \mu(n)}{T}}\right) G(n), \quad (3)$$

где T — температура.

Уравнения (1) и (3) должны быть дополнены явным видом зависимостей $\mu(n, T)$ и $G(n, T)$. Для того чтобы они описывали систему,

совершающую фазовый переход, функция $n(\mu)$ должна быть многозначной, т. е. соотношение (2), рассматриваемое как уравнение для n , должно иметь два устойчивых $\left(\frac{\partial \mu}{\partial n} > 0\right)$ решения. Что же касается функции $G(n, T)$, то она, очевидно, всюду положительна, а ее конкретный вид не играет принципиальной роли. Кривая равновесного сосуществования фаз для рассматриваемого перехода, если он не сопровождается изменением симметрии решетки, заканчивается, вообще говоря, в критической точке или пересекается кривой равновесия другого фазового перехода, например плавления.

Мы рассмотрим ниже случай наличия критической точки, так как при этом последующее рассмотрение может быть проведено в достаточно общем виде и в аналитической форме. Кроме того, именно в окрестности критической точки заведомо выполняются условия малости пространственных и временных производных $n(r, t)$, являющиеся условиями применимости уравнения (1). Зависимость в этом случае может быть разложена в ряд по малым отклонениям плотности и температуры от их критических значений n_c и T_c , а также по производным n (рассматривая для простоты зависимость лишь от одной координаты z , т. е. плоские границы раздела фаз):

$$\mu(n, T) \approx \mu_c - c(T - T_c) + a(T - T_c)(n - n_c) + b(n - n_c)^3 - d \frac{d^2(n - n_c)}{dz^2}. \quad (4)$$

Здесь $\mu_c = \mu(n_c, T_c)$, все производные берутся в критической точке,

$$c = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_c > 0, \quad a = \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial n \partial T}\right)_c > 0, \quad b \frac{1}{\sigma} = \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial n^3}\right)_c > 0, \quad d > 0.$$

Зависимость μ от n имеет в этом случае при условии пространственной однородности вид кубической параболы и при $T < T_c$ уравнение (2) имеет два устойчивых корня, если величина $|\mu_c + E_g^{(0)} - c(T - T_c)|$ достаточно мала. Поскольку $E_g^{(0)}$ зависит от таких термодинамических переменных, как внешнее давление или, в случае твердых растворов, концентрация компонентов, то предположение о близости перехода к критической точке означает, что подбором значений этих переменных мы обеспечиваем достаточную близость $E_g^{(0)} k - \mu_c$ так, что $E_g^{(0)} + \mu_c < 0$. Из двух решений уравнений (2) и (4), вообще говоря, лишь одно является истинно устойчивым, а другое метастабильно. При $\mu_c + E_g^{(0)} - c(T - T_c) < 0$ устойчиво решение, соответствующее ЭДЖ $-n_e(T) > n_c$, а при $\mu_c + E_g^{(0)} - c(T - T_c) > 0$ — решение, соответствующее «газовой» фазе, $-n_g(T) < n_c$. И лишь при $\mu_c + E_g^{(0)} - c(T - T_c) = 0$ устойчивы обе фазы и возможно их равновесное сосуществование. Особенно наглядно это будет видно при анализе пространственно неоднородных решений уравнения (1).

Имея в виду малость отклонения всех величин от критических значений, заменим в (3) $G(n)$ на $G_c = G(n_c)$, а экспоненту разложим в ряд до членов первого порядка. Подставляя после этого (3) и (4) в (1) и вводя новые переменные, по формулам

$$v = \left(\frac{3b}{a} \frac{1}{T_c - T}\right)^{1/2} (n - n_c), \quad \tau = aG_c \frac{T_c - T}{T_c} t, \quad (5)$$

$$\xi = \left(\frac{aG_c}{\tilde{D}} \frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2} z, \quad \tilde{D} = D + \frac{d}{T_c} G_c, \quad (6)$$

$$\gamma = \left[\frac{3b}{a^3 T_c} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^3 \right]^{1/2} \left(\frac{g}{G_c} - \frac{E_g^{(0)} + \mu_c}{T_c} - c \frac{T_c - T}{T_c} \right) \quad (7)$$

получим окончательно уравнение, содержащее лишь один безразмерный параметр γ .

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} - \frac{\partial^2 v}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{3} v^3 - v - \gamma = 0. \quad (8)$$

Из (7), видно, что генерация неравновесных носителей g входит как некоторая перенормировка ширины запрещенной зоны, эффективно уменьшающая ее, т. е. сдвигающая равновесие в сторону жидкой фазы.

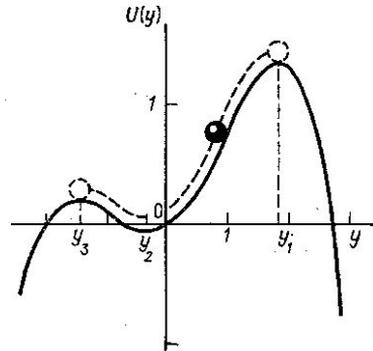
Рассмотрим сначала стационарные ($\frac{\partial v}{\partial \tau} = 0$) решения уравнения (8):

$$\zeta - \zeta_0 = \int_0^v \frac{dv'}{\sqrt{2(E - U(v'))}}, \quad (9)$$

где ζ_0 и E — произвольные постоянные, а

$$U(y) = \gamma y + \frac{1}{2} y^2 - \frac{1}{12} y^4 \quad (10)$$

эффективны потенциал, изображенный на рисунке. Стандартными методами легко показать, что при $\gamma \neq 0$ и $E < \max\{U\} = U(y_1)$ все решения (9) неустойчивы относительно малых возмущений, а при $E \geq \max\{U\}$ обращаются в ∞ при конечных значениях ζ , т. е. лишены физического смысла. Кроме того, имеются три пространственно-однородных решения $v = y_1(\gamma)$, $y_2(\gamma)$ и $y_3(\gamma)$ (см. рисунок), два из которых — y_1 и y_3 — устойчивы относительно малых возмущений. Лишь при $\gamma = 0$ имеется решение для $E = 3/4$



$$v(\zeta) = \sqrt{3} \operatorname{th} \frac{\zeta - \zeta_0}{\sqrt{2}}, \quad (11)$$

устойчивое относительно малых возмущений и описывающее переход от «газовой» фазы при $\zeta - \zeta_0 \ll -1$ к «жидкой» при $\zeta - \zeta_0 \gg 1$, т. е. границу раздела между сосуществующими фазами.

Чтобы понять, что происходит при $\gamma \neq 0$ и насколько реальна устойчивость пространственно-однородного решения $y_3(\gamma)$, рассмотрим нестационарные решения уравнения (8), но специального типа

$$v(\zeta, \tau) = v(\zeta - V\tau), \quad (12)$$

где V — некоторая постоянная, подлежащая определению. Уравнение (8) тогда приводится к виду

$$\frac{d^2 v}{d\zeta^2} + V \frac{dv}{d\zeta} + \frac{d}{dv} U(v) = 0. \quad (13)$$

Если рассматривать γ как обобщенную координату, а ζ как время, то (13) есть уравнение движения материальной точки в поле сил с по-

тенциалом U и с коэффициентом трения V . Руководствуясь этой механической аналогией и стандартными методами исследования устойчивости относительно малых возмущений, легко понять, что каждому γ в интервале $-\frac{2}{3} < \gamma < \frac{2}{3}$ соответствует одно определенное значение V , при котором существует ограниченное и устойчивое решение уравнения (13). На языке механической аналогии (см. рис.) это решение соответствует тому, что покоившаяся при $\zeta \rightarrow -\infty$ в точке y_1 материальная точка «скатывается» в точку y_3 , а коэффициент трения V подобран таким образом, чтобы «скорость» $\frac{dv}{d\zeta}$ стремилась снова к нулю при приближении к точке $\gamma = y_3$, так что эта точка достигается лишь при $\zeta \rightarrow +\infty$.

Для рассматриваемой нами задачи это решение соответствует тому, что имеется жидкая фаза с плотностью $\gamma_e = y_1(\gamma)$ при $\zeta \rightarrow -\infty$ и газовая с плотностью $\gamma_g = y_3(\gamma)$ при $\zeta \rightarrow +\infty$, а граница раздела между ними движется со скоростью V в направлении возрастания ζ при $\gamma > 0$, увеличивая таким образом объем, занимаемый жидкостью за счет газа. При $\gamma < 0$ газовая и жидкая фаза меняются местами, т.е. граница смещается в сторону жидкости. Зависимость $V(\gamma)$ легко найти при $\gamma \ll 1$:

$$V(\gamma) \approx \sqrt{\frac{3}{2}} \gamma. \quad (14)$$

С учетом (5)—(7) это дает для скорости v в обычных единицах

$$v = \frac{3}{a} \frac{T_c}{T_c - T} \sqrt{\frac{bG_c}{2T_c} \left(D + \frac{dG_c}{T_c} \right)} \left(\frac{g}{G_c} - \frac{E_g^{(0)} + \mu_c}{T_c} - c \frac{T_c - T}{T_c} \right). \quad (15)$$

Вдали от критической точки ширина границы раздела становится порядка радиуса взаимодействия, и уравнение (1), строго говоря, неприменимо. Однако качественная картина, по-видимому, мало меняется и полученные формулы могут быть использованы для порядковых оценок, если в них учесть сильную зависимость $G(n)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mott N. F. Metal-Insulator Transitions. London, 1974.
2. «Rev. Mod. Phys.», 1968, 41, 924; 1968, 40, 673.
3. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1974.
4. Келдыш Л. В. «Успехи физических наук», 1970, 100, 514.
5. Покровский Я. Е. «Phys. Stat. Sol.», 1972a, 11, 385.
6. Jeffries C. D. «Science», 1975, 189, 955.
7. Келдыш Л. В., Онищенко Т. А. «Письма в ЖЭТФ», 1976, 24, 70.
8. Андрушин Е. А., Бабиченко В. С., Келдыш Л. В., Онищенко Т. А., Силян А. П. «Письма в ЖЭТФ», 1976, 24, 210.

Физический институт
АН СССР им. П. Н. Лебедева