ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.226.33

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТМАТС-Zn В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА СОРАЗМЕРНАЯ — НЕСОРАЗМЕРНАЯ ФАЗА

Б. А. Струков, Е. П. Куруленко

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Исследованы аномалии диэлектрической проницаемости в кристаллах {N(CH₃)₄}₂ZnCl₄ (TMATC-Zn) в области фазового перехода соразмерная — несоразмерная полярная фаза. Установлены: выполнимость закона Кюри—Вейса для диэлектрической проницаемости в несоразмерной фазе, аномальный температурный гистерезис точки фазового перехода и диэлектрической проницаемости.

Известно, что кристаллы {N (CH₃)₄}₂ZnCl₄ (TMATC-Zn) имеют шесть фаз и соответственно пять последовательных фазовых переходов [1-3]. Одна из фаз является несоразмерной ($T_i=23.6^{\circ}$ C, $T_c=7.0^{\circ}$ C, k=0.4+ $+\delta$); переход в несоразмерную фазу осуществляется из симметричной фазы, имеющей орторомбическую группу Ртсп. В узком температурном интервале 7,0÷2,3°С кристалл обладает сегнетоэлектрическими свойствами (группа P21сn) с рекордно малой спонтанной поляризацией Р_s ~ 6·10⁻³ мкКл/см² [1], направленной вдоль оси «а». Фазовый переход из несоразмерной фазы в полярное состояние сопровождается значительной аномалией диэлектрической проницаемости вдоль этой оси. В ряде сегнетоэлектрических кристаллов с несоразмерной фазой в области Т_с наблюдаются специфические гистерезисные явления, связанные с образованием метастабильных состояний [4-6]. Представляется существенным вопрос о том, в какой мере устойчивость этих состояний и величина температурного гистерезиса фазового перехода коррелируют с шириной области существования несоразмерной фазы. Поскольку последовательной теории явления не существует, принципиально также выяснить, являются ли метастабильные состояния «внутренним» свойством кристалла или же они полностью обусловлены его дефектной структурой.

Мы исследовали температурные и полевые зависимости диэлектрической проницаемости кристалла ТМАТС-Zn в условиях квазистатического циклического изменения его температуры в области фазового перехода соразмерная — несоразмерная фаза. Измерения проводились на образцах, вырезанных перпендикулярно оси «а» на частоте 2.104 Гц.

На рис. 1 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости в кристалла. ТМАТС-Zn, определенная в режимах квазистатического изменения температуры при нагревании и охлаж. дении; исследуемая область температур захватывала два последовательных фазовых перехода, ограничивающих полярную фазу симметрии P2₁cn.

В обоих фазовых переходах проявляется заметный температурный гистерезис, причем для перехода полярная соразмерная — несоразмерная фаза $T_c^{n}-T_c^{o}=0.45$ К ($T_c^{n}=280.44$ К и $T_c^{o}=279.97$ К), и наблюдается характерная неоднозначность диэлектрической проницаемости во всей области существования сегнетоэлектрической фазы и в несоразмерной фазе в области от T_c^{o} до $T_{\kappa}^{o}+2.5$ К

Как при нагревании, так и при охлаждении в несоразмерной фазе диэлектрическая проницаемость подчиняется закону Кюри-Вейса в форме $\varepsilon - \varepsilon_0 = C(T - T_c)$ (где $\varepsilon_0 = 7,0$; C = 3,0 К) в области температур от T_c до $T_c + 2$ К. Из рис. 1 видно, что в отличие от ранее исследованных кристаллов Rb₂ZnCl₄, K₂SeO₄, (NH₄)₂BeF₄ (ФБА) [4-6] диэлектрическая проницаемость в полярной фазе здесь не остается на постоянном уровне в режиме нагревания, а увеличивается при $T \rightarrow T_c^{n}$.

Таким образом, каждая кривая $\varepsilon(T)$ в отдельности — и в режиме охлаждения, и в режиме нагревания — характерна для фазовых переходов II рода, тогда как обе зависимости в совокупности (охлаждение+нагрев) дают картину, свойственную фазовым переходам I рода.

Рассмотрим теперь, как зависит от температуры диэлектрическая проницаемость кристалла при циклическом изменении температуры в узком интервале в той области, где величина є неоднозначна. Экспери-



Рнс. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости є в кристалле ТМАТС-Zn в режимах нагрева и охлаждения. Внизу — зависимость $(\varepsilon - \varepsilon_0)^{-1}(T)$ ($\varepsilon_0 = 7.0$)



Рис. 2. Гистерезис с в несоразмерной и соразмерной фазах кристалла ТМАТС-Zn вблизи T_c

мент проводился следующим образом (рис. 2). Кристалл охлаждался квазиравновесным образом до некоторой температуры $T > T_c^0$, где є уже неоднозначна, и затем осуществлялся его нагрев. При этом диэлектрическая проницаемость начинала уменьшаться, принимая некоторые промежуточные значения между кривыми охлаждения и нагревания. Полному циклу изменения температуры как в несоразмерной, так и в соразмерной фазах соответствуют замкнутые кривые, представленные на рис. 2. Видно, что в несоразмерной фазе эти кривые имеют характерную форму, близкую к параллелограмму, а в соразмерной мы отметили наблюдавшееся ранее [7] явление «диэлектрической памяти»: кристалл «запоминает» значение є на кривой охлаждения, с которого начинался цикл, и после изменения величины є по определенной траектории, не совпадающей с кривыми равновесного нагревания и охлаждения, цикл замыкается на том же значении є.

Мы определили также температурную зависимость спонтанной поляризации кристалла в полярной фазе, используя известный метод Сойера—Тауэра. Во всей области полярной фазы наблюдались хорошо насыщенные петли гистерезиса, по которым можно было определить ве-

59

личину спонтанной поляризации. В соответствии с данными [1] она оказалась весьма малой ($P_s^{max}=0.01 \text{ мкKn/cm}^2$). Кроме того, анализ зависимости $P_s(T)$ во всей области существования полярной фазы (рис. 3) показывает, что $P_s \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_c^{\text{н}}$ со стороны более низких температур, что характерно для фазовых переходов II рода; переход же в низкотемпературную фазу при $T \cong 276.5 \text{ K}$ происходит скачком в очень.



Рис. 3. Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s в кристалле ТМАТС-Z,п узком температурном интервале. Очевидно, что это фазовый переход I рода.

В отличие от кристаллов ФБА в ТМАТС-Zn мы не наблюдали двойных петель гистерезиса вблизи T_c в несоразмерной фазе. Это свидетельствует о том, что наложение электрического поля не смещает заметно точку фазового перехода T_c . Тем не менее мы исследовали влияние электрического поля на величину ε и положение температуры фазового перехода, и полученные результаты представлены на рис. 4, 5.

Как следует из рис. 4, a, b, внешнее электрическое поле изменяет величину ε , «сглаживая» исходную аномалию. При возрастании электрического поля зависимость $\varepsilon(T)$ трансформируется таким образом, что основной максимум практически не смещается по температуре при увеличении поля. При этом на кривой охлаждения в узком температурном интервале возникает небольшая дополнитель-

ная аномалия, заметно смещающаяся в область более высоких температур. Подобных искажений нет на зависимости $\varepsilon(T)$ в режиме нагревания (см. рис. 4, δ), где при всех температурах происходит лишь уменьшение ε под действием поля.



Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости є при наличин электрического поля в режиме охлаждения (*a*) и нагревания (*б*), в кристаляе TMATC-Zn при фазовом переходе несоразмерная—соразмерная фаза: E=0 (1); 59 (2); 238 (3); 357 (4); 476 (5) и 714 кВ/м (6)

Если считать, что эта дополнительная аномалия связана с фазовым переходом, то можно констатировать, что при охлаждении кристалла ТМАТС-Zn в электрическом поле происходит расщепление фазового перехода и возможное образование промежуточной фазы в узком температурном интервале вблизи T_c° . Весьма сходное явление наблюдалось нами ранее для кристаллов ФБА [8]. Соответствующая фазовая диаграмма показана на рис. 5, где представлены зависимости от электрического поля величин T_c^{μ} , T_c и $T_c^{\circ r}$; здесь $T_c^{\circ r}$ и $T_c^{\circ r}$ соответствуют аномалиям ε , отмеченным на кривой охлаждения. Было бы интересно

выяснить, существуют ли такого рода аномалии и для других сегнетоэлектрических кристаллов с несоразмерной фазой.

Природа обсуждаемых гистерезисных явлений в настоящее время связывается с дефектной структурой кристаллов. Предполагается, что метастабильные состояния возникают в результате взаимодействия доменных стенок (или «солитонов», «несоразмерностей») с дефектами кристаллической решетки. С нашей точки зрения, принципиально выяснить, сохраняются ли гистерезисные явления для кристаллов весьма высокого качества; в настоящее время можно лишь кон-



Рис. 5. Температурная зависимость положения максимумов є от поля при нагреве (треугольники) и охлаждении (кружки)

статировать, что на известных сегнетоэлектрических кристаллах с несоразмерной фазой наблюдается явная корреляция величины температурного гистерезиса фазового перехода с шириной области существо-

Вещество	$T_c^{\rm H} - T_c^{\rm O}$. K	$T_i - T_c$, K	$T_c^{\rm H} - T_c^{\rm O} / (T_i - T_c)$	Источник
Rb ₂ ZnCl ₄	2,8	100	2,8.10-2	[9]
Rb₂ZnBr₄ K₂ZnCl₄ K₅SeO.	0,6÷1,3 10 5	160 150 37	$\begin{array}{c} 0, 6 \div 1, 3 \cdot 10^{-2} \\ 6, 3 \cdot 10^{-2} \\ 3, 3 \cdot 10^{-2} \\ 3, 0, 10^{-2} \end{array}$	[10] [11] [12] [6]
TMATC - Zn	0,45	16,6	2,7.10-2	Настоящая
(NH4)2BeF4	0,18	6,3	2,9.10-2	[5]

вания несоразмерной фазы (таблица). Это указывает не только на феноменологическую общность явлений гистерезиса, но и на сходство механизма возникновения устойчивых метастабильных состояний в кристаллах разного состава и существенно различной степени дефектности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Sawada S. et al.//J. Phys. Soc. Japan. 1978. 44, N 2. P. 687—696. [2] Mashiyama H., Hasebe K., Tanisaki S.//J. Phys. Soc. Japan. 1980. Suppl. B. P. 92—94. [3] Sawada S., Jamaguchi T., Suzuki H., Shimizu F.//J. Phys. Soc. Japan. 1985. 54, N 8. P. 3129—3135. [4] Натапо К. et al.//J. Phys. Soc. Japan. 1980. 49, N 6. P. 2278—2286. [5] Струков Б. А., Уесу И., Арутюнова В. М.//Письма в ЖЭТФ. 1982. 35, № 10. С. 424—427. [6] Леманов В. В., Бржезина Б., Есаян С. Х., Караев А.//ФТТ. 1984. 26, № 5. С. 1331—1337. [7] Струков Б. А., Арутюнова В. М., Уесу И.//ФТТ. 1982. 24, № 10. С. 3061— 3067. [8] Струков Б. А., Арутюнова В. М., Куруленко Е. П.//Кристаллография. 1985. 30, № 4. С. 726—729. [9] Нашапо К., Sakata H., Еша К.//J. Phys. Soc. Japan. 1985. 54, N 8. P. 2021—2031. [10] Unruh H. G.//J. Phys. C. 1983. 16. P. 3245—3255. [11] Нашапо К., Hishinuma T., Еша К.//J. Phys. Soc. Japan. 1981. 50. P. 2666—2671. [12] Zang G., Qiu S. L., Dutta M.//Solid State Comm. 1985. 55. P. 275—277.

Поступила в редакцию 26.06.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 1

УДК 592.315

О «КРАЕВОЙ» ЛАВИННОЙ ИНЖЕКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В КРЕМНИЕВЫХ МДП-СТРУКТУРАХ

С. Н. Козлов, А. Н. Невзоров, А. Ю. Потапов

(кафедра общей физики для химического факультета)

Исследовано влияние неоднородной по площади лавинной инжекции электронов из Si в SiO₂ на пороговое напряжение лавинообразования, генерацию поверхностных, состояний и поверхностную генерацию.

Процессы, связанные с лавинным умножением носителей заряда в приповерхностной области полупроводникового электрода МДП-структуры, играют существенную роль при функционировании ряда МДПприборов и интегральных схем. Однако до сих пор остается не вполне ясным вопрос о вкладе «краевых» эффектов в формирование лавины. В частности, в работе [1] было показано, что при не очень высокой концентрации свободных носителей заряда в кремнии *р*-типа (менее нли порядка 10¹⁶ см⁻³) критическая напряженность поля лавинного пробоя может понижаться из-за концентрирования электрического поля вблизи края металлического электрода. С другой стороны, авторы [2] привели весьма веские аргументы в пользу самостабилизирующегося, однородного по всей площади МДП-структуры лавинного пробоя при указанных концентрациях свободных носителей заряда.

В настоящей работе сообщается о результатах прямых экспериментов, направленных на выяснение роли «краевых» эффектов в лавинообразовании в кремниевых МДП-структурах. С этой целью использовались структуры с алюминиевыми электродами двух типов: «KOMпактными» с площадью 0,92 мм² и периметром 4.34 мм (структуры I типа) и «гребенчатыми» с площадью 0,39 мм² и периметром 49,5 мм (структуры II типа). Структуры обоих типов изготавливались в одном и том же технологическом цикле на базе кремния р-типа с удельным сопротивлением 1 Ом см (концентрация бора 1016 см-3). Пленка SiO2 толщиной $d_i = 1000$ Å создавалась термическим окислением кремния в сухом кислороде с добавкой хлорсодержащей компоненты. Лавинная инжекция электронов осуществлялась по методике, близкой к описанной в работе [3]. Количество электронов, инжектированных из кремния в пленку окисла, регистрировалось прибором В7-30 и варьировалось в широких пределах ($D_e = 10^{13} - 10^{17}$ электрон см⁻²). Плотность поверхностных электронных состояний измерялась с помощью высокочастотной и квазистатической СУ-методик, а также методом поперечной высокочастотной проводимости [4]. Генерационные процессы в кремнии исследовались импульсным C(t)-методом [5]. Все измерения,