

ПЕРЕНОС НЕРАВНОВЕСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

© А.Н.Павлов, И.П.Раевский

Научно-исследовательский институт физики,
344000 Ростов-на-Дону, Россия
(Поступила в Редакцию 11 апреля 1995 г.)

Показано, что возникновение в поляризованных поликристаллических сегнетоэлектриках фотогальванического эффекта, а также появление тока в направлении поляризации перпендикулярно приложенному электрическому полю можно объяснить переносом неравновесных носителей заряда в поле асимметричных потенциальных барьеров вблизи заряженных границ раздела кристаллитов.

При отсутствии у среды центра симметрии возникает асимметрия транспорта неравновесных носителей, приводящая к появлению фотогальванического эффекта. Эта асимметрия может иметь микроскопическую (потенциальный микрорельеф в сегнетоэлектриках (СЭ), пьезоэлектриках [1,2]) и мезоскопическую природу (асимметричные потенциальные барьеры на переходах p - n -типа или полупроводник-металл [3-6]). Для нецентральных микропотенциалов основную роль в анизотропии переноса играет асимметрия вероятности рассеяния на потенциале, не обладающем центральной симметрией [2]. В случае несимметричных потенциальных барьеров основную роль играет асимметрия распределения электрического поля вблизи барьера [5]. В сильнолегированных и компенсированных СЭ наличие фотогальванического эффекта было объяснено появлением барьеров на p - n -переходах между чередующимися p - и n -областями [3,4]. Для объяснения фотовольтаического эффекта в малопроводящих поликристаллических СЭ в работах [7,8] было привлечено представление о влиянии экранировочных процессов вблизи границ кристаллитов, поскольку эффект не обусловлен свойствами объема кристаллита, но проявляет линейную зависимость от плотности межкристаллитных границ [7,9]. Однако в этих работах не учитывалось, что в поликристаллических СЭ на границе раздела кристаллитов существуют локальные заряженные состояния. Экранировка этих состояний осуществляется как за счет поляризации среды, так и за счет перераспределения электрических зарядов в кристаллите, в результате чего вблизи границы раздела образуются слой пространственного заряда и барьер Шоттки [10,11]. Данная работа посвящена анализу роли таких барьеров в переносе неравновесных носителей в поликристаллических СЭ.

Величина барьера Шоттки зависит от распределения поляризованности P и, следовательно, от степени поляризации внешним полем. В неполяризованных поликристаллических СЭ векторы спонтанной неполяризованности объемной части кристаллитов P_s , и поэтому векторы напряженности электрического поля симметричны относительно границы раздела кристаллитов. Если $E_l(0)$ и $E_r(0)$ — напряженности электрического поля соответственно слева и справа от границы раздела, то $E_l(0) = -E_r(0)$. При возбуждении неравновесных носителей в области границы раздела наличие полей $E_l(0)$ и $E_r(0)$ обусловит появление токов j_l и j_r

$$j_l = \mu q(\delta p + \delta n)E_l(0) + \mu kT \nabla_l(\delta n - \delta p), \quad (1)$$

$$j_r = \mu q(\delta p + \delta n)E_r(0) + \mu kT \nabla_r(\delta n - \delta p). \quad (2)$$

Здесь δp и δn — плотности неравновесных носителей p - и n -типа, генерируемых в области барьера, μ — их подвижность, q — элементарный электрический заряд, $\nabla_l(\delta n - \delta p)$ и $\nabla_r(\delta n - \delta p)$ — градиенты $\delta n - \delta p$ соответственно слева и справа от границы раздела.

Поскольку градиенты $\nabla_l(\delta n - \delta p)$, $\nabla_r(\delta n - \delta p)$ равны по величине и противоположны по знаку, то суммарный ток определяется выражением

$$j_I = j_l + j_r = \mu q(\delta p + \delta n)(E_l(0) + E_r(0)). \quad (3)$$

В неполяризованном СЭ $j_I = 0$, так как $E_l(0) = -E_r(0)$. При поляризации потенциальный барьер становится асимметричным и $E_l(0) \neq E_r(0)$, поэтому в поляризованной среде возникает ток неравновесных носителей j_I . Направление j_I определяется знаком величины $E_l(0) + E_r(0)$. Пусть зарядные состояния на границе раздела акцепторного типа, сама граница раздела расположена в плоскости YOZ , а направление P_s совпадает с положительным направлением оси X .

Для анализа $E_r(0)$, $E_l(0)$ можно воспользоваться приближенными соотношениями

$$E_l(0) \approx \frac{qn_s}{2\varepsilon_0\varepsilon_{la}}, \quad (4)$$

$$E_r(0) \approx -\frac{qn_s}{2\varepsilon_0\varepsilon_{ra}}. \quad (5)$$

Здесь n_s — плотность заполненных поверхностных состояний на границе раздела кристаллитов, ε_{la} , ε_{ra} — средние значения величины диэлектрической проницаемости ε по левую и правую сторону границы раздела. Величина ε определяется выражением

$$\varepsilon_0(\varepsilon - 1) = (\alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^3)^{-1}, \quad (6)$$

где α , β , γ — параметры термодинамического потенциала СЭ.

Величина ε_{ra} больше величины ε_{la} , поскольку изменение величины P справа и слева от границы раздела имеет разный характер. Справа происходит реполяризация в поле барьера, поляризованность справа $P_r = P_s - \Delta P_r$ уменьшается, отклик сегнетоэлектрической системы на поле границы раздела носит реполяризационный характер. Поляризованность слева $P_l = P_s + \Delta P_l$ увеличивается, отклик имеет поляризационный характер. Тогда $|E_l(0)| > |E_r(0)|$. Поскольку $E_l(0) > 0$,

а $E_r(0) < 0$, то $E_l(0) + E_r(0) > 0$, т.е. ток j_I направлен так же, как P_s и внешнее поляризующее электрическое поле, что и наблюдается экспериментально [7].

В приближении линейной связи ΔP_l и E_l , ΔP_r и E_r получаем следующее выражение, показывающее наличие явной связи процесса переноса неравновесных носителей в поляризованных СЭ с нелинейностью среды, описываемой введением в термодинамический потенциал членов с параметрами нелинейности β , γ :

$$E_l(0) + E_r(0) \approx \frac{q^2 n_s^2}{4} (3\beta + 10\gamma P_s^2) P_s. \quad (7)$$

Пусть $\delta p = \delta n = g\tau$, где g , τ — темп генерации и время жизни неравновесных носителей соответственно. Если неравновесные носители производятся светом, то g определяется выражением [3]

$$g_p = \frac{\Phi \alpha_0 I}{h\nu}. \quad (8)$$

Здесь α_0 — коэффициент поглощения света, Φ — квантовый выход, I , $h\nu$ — интенсивность света и энергия его кванта.

С учетом (7), (8) фототок определяется из соотношения

$$j_I = G\alpha_0 I. \quad (9)$$

Здесь $G = \mu q \Phi \tau (h\nu)^{-1} (E_l(0) + E_r(0))$ — постоянная Гласса.

При $\alpha_0 \approx 40 \text{ см}^{-1}$ [3] по данным работ [7,8] для BaTiO_3 получаем экспериментальную величину $G_{\text{ex}} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot \text{В}^{-1}$. Расчет распределения потенциала в области потенциальных барьеров, произведенный в соответствии с работой [12] для BaTiO_3 при плотности донорных состояний $N_d = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, энергии их активации $E_d = 0.35 \text{ эВ}$ [13], плотности поверхностных состояний на границах кристаллитов $N_s = 0.65 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, энергии их активации $E_s = 1.2 \text{ эВ}$, температуре $T = 293 \text{ К}$, дает $|E_l(0)| \approx 2.1 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, $|E_r(0)| \approx 1.1 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Поэтому, если воспользоваться величиной $\Phi \mu \tau \approx 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$ из [3], получаем при $h\nu = 3.14 \text{ эВ}$ теоретическое значение постоянной Гласса $G_{\text{th}} \approx 3.2 \cdot 10^{-8} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot \text{В}^{-1}$, весьма близкое к экспериментальному.

Благодаря переносу неравновесных носителей в поле границ кристаллитов возникает некоторое распределение зарядов вблизи границ кристаллитов, которое обусловит появление разности потенциалов и возникновение j_D тока равновесных носителей, направленного противоположно току j_I . В результате при разомкнутой цепи установится такое напряжение u_p , что полный ток станет равным нулю

$$j = j_I - j_D = 0, \quad (10)$$

$$j_D = j_s \left[\exp\left(\frac{qu_p}{kT}\right) - 1 \right], \quad (11)$$

$$j_s = \frac{kT\mu n}{\int_{-r_l}^{r_r} \exp\left(-q\varphi/(kT)\right) dx}. \quad (12)$$

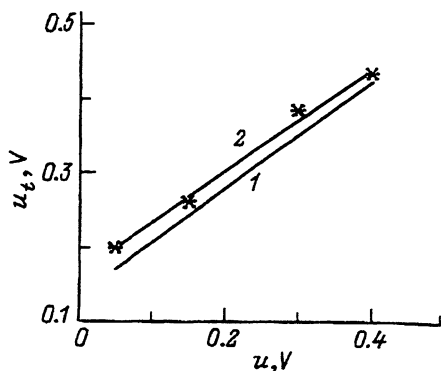
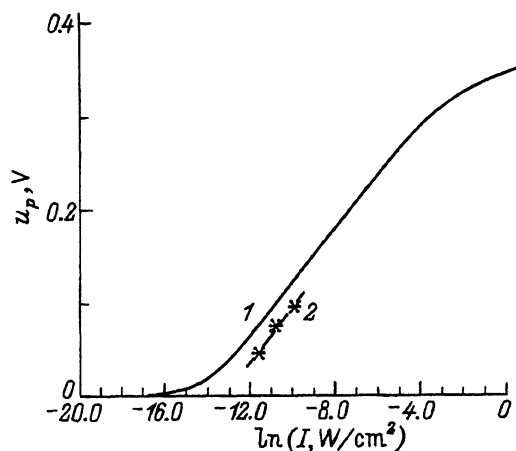


Рис. 1. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости u_p от $\ln I$.

Рис. 2. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости u_t от u .

Здесь n — плотность свободных носителей заряда, φ — величина потенциала, $r_l, -r_r$ — левая и правая границы области пространственного заряда вблизи границы раздела кристаллитов.

Из (10) следует, что

$$u_p = (kT/q) \ln(1 + j_I/j_s). \quad (13)$$

На рис. 1 приведены теоретическая (1) и экспериментальная (2) [9] зависимости u_p от $\ln I$ для поликристаллического ВаТiО₃, когда линейные размеры кристаллита $d \approx 10^{-2}$ см.

При малых $I \ll j_s/(G\alpha_0)$ получим соотношение

$$u_p \approx \frac{kTG\alpha_0}{qj_s} I. \quad (14)$$

При больших $I \gg j_s/(G\alpha_0)$ получаем

$$u_p \approx \frac{kT}{q} \ln \frac{G\alpha_0}{j_s} I. \quad (15)$$

В приведенных выражениях u_p — фотонапряжение на одной границе раздела. Суммарная фотоэдс $V_p = N_b u_p$ определяется числом границ раздела N_b в направлении поляризации, что и отмечается экспериментально [7,9] в поляризованных поликристаллических СЭ.

Изменение характера зависимости u_p от I в соответствии с выражениями (14), (15) происходит при $u_{pb} \approx kT/q$. Наличие двух участков зависимости u_p от I (быстрого и медленного роста), описываемых соответственно выражениями (14) и (15), подтверждается экспериментально [9,14].

В [15] обнаружено появление тока в направлении поляризации перпендикулярно приложенному электрическому полю, что тоже можно

объяснить переносом неравновесных носителей заряда в поле асимметричных потенциальных барьеров вблизи заряженных границ раздела кристаллитов. Рассмотрим падение внешнего напряжения на поликристаллическом сегнетоэлектрике. Оно происходит в основном на межкристаллитных границах в небольшой ($\approx 10^{-5}$ см [11]) области пространственного заряда. Электрон, ускоряясь в этой области внешним электрическим полем, приобретает энергию $\approx qu$, где u — разность потенциалов, приложенная к кристаллиту. Если эта энергия больше энергии ионизации примесных состояний СЭ, то будет происходить образование неравновесных носителей [5] с плотностью $\delta n = g_e \tau$, где g_e — темп генерации неравновесных носителей электронами, ускоренными в области падения внешнего потенциала

$$g_e = \sigma \gamma_0 j / q. \quad (16)$$

Здесь j — плотность обусловленного разностью потенциалов u тока равновесных носителей, σ — коэффициент генерации неравновесных носителей ускоренными электронами, $\gamma_0 = S_h N_h$ — величина, характеризующая ионизацию ускоренными электронами, S_h , N_h — сечение ионизации и концентрация центров ионизации.

Если в поляризованном поликристаллическом СЭ направление поляризации перпендикулярно направлению приложенного внешнего поля, то кроме тока равновесных носителей, направленного вдоль направления внешнего поля, из-за асимметрии распределения электрического поля в направлении P_s в этом направлении возникнет еще и поперечный ток неравновесных носителей с плотностью j_t . Это назовем поперечным электрическим эффектом в поляризованных поликристаллических СЭ. Проводя рассуждения, аналогичные тем, что проводились при выводе j_T , получим для j_t выражение

$$j_t = \mu q \delta n (E_r(0) + E_l(0)) = \mu \sigma \gamma_0 \tau (E_r(0) + E_l(0)) j. \quad (17)$$

Здесь $\tau = 1/(\alpha_c N_c)$, где $\alpha_c = S_c v_t$ — коэффициент захвата неравновесных носителей, S_c , N_c — сечение и концентрация центров захвата, v_t — средняя тепловая скорость электронов.

С учетом всего вышесказанного получаем следующее соотношение:

$$j_t / j = \mu \sigma (E_r(0) + E_l(0)) S_h N_h / (S_c N_c v_t). \quad (18)$$

Можно предположить, что ионизация ускоренными в поле границ раздела электронами и захват образовавшихся при этом неравновесных носителей происходят на тех же примесных центрах, которые обуславливают и донорную проводимость, тогда $S_c \approx S_h$ и $N_h \approx N_d$, $N_c \approx n$. Расчет для KNbO_3 при $T = 293$ К, $N_s = 0.59 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$, $E_s = 1.2$ eV, $E_d = 0.2$ eV, $N_d = 10^{19}$ см $^{-3}$, $\sigma \approx 1$ [16], $v_t \approx 10^7$ см/с [5] дает $n = 10^{18}$ см $^{-3}$, $|E_l(0)| = 6.2 \cdot 10^5$ В/см, $|E_r(0)| = 3.9 \cdot 10^5$ В/см. С учетом всего этого получим при $\mu = 0.5$ см 2 /(В·с) [17] соотношение

$$j_t / j = \mu \sigma (E_r(0) + E_l(0)) N_d / (n v_t) \approx 1. \quad (19)$$

Полученное соотношение удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением [15]. С использованием выражения [5]

$$j = j_s \left[\exp\left(\frac{qu}{kT}\right) - 1 \right] \quad (20)$$

нами был рассчитан также и ток j при учете того, что в направлении этого тока поляризация не проводилась. При внешнем напряжении в расчете на один кристаллит, равном $u = 0.2 \text{ V}$, получили теоретическое значение величины тока $5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Экспериментальное значение величины тока равно $2 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ [15] при $d \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$.

Проводя рассуждения, аналогичные тем, которые выполнены при рассмотрении фотонапряжения, для суммарного напряжения, устанавливающегося при разомкнутой цепи в случае поперечного электрического эффекта, получим соотношение $V_t = N_b u_t$, где u_t — напряжение, возникающее на одном кристаллите вследствие поперечного электрического эффекта, описываемое выражением

$$u_t = (kT/q) \ln(1 + j_t/j_s). \quad (21)$$

На рис. 2 представлены теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости u_t от u , которые удовлетворительно согласуются друг с другом. Экспериментальная зависимость $u_t(u)$ построена по данным работы [17] в предположении, что поляризована только одна пятая от общего числа кристаллитов. Это предположение можно обосновать экспериментальными результатами измерения удельного сопротивления при совпадении направлений поляризующего и измерительного поля ρ_{\parallel} и при их взаимной перпендикулярности ρ_{\perp} . Оказалось, что $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp} \approx 10^2$, в то время как обычно после поляризации удельное сопротивление возрастает в $10^3 - 10^4$ раз [18]. Таким образом, действительно, можно говорить о неполной поляризации в направлении измерения поперечного электрического эффекта.

Анализ выражения (21) показывает, что при малых u будут малы и токи j и j_t . Когда $j_t \ll j_s$, имеем

$$u_t \approx u \mu \sigma \gamma_0 \tau (E_r(0) + E_l(0)). \quad (22)$$

При больших u , когда $j_t \gg j_s$, получаем для u выражение

$$u_t \approx (u/2) + \frac{kT}{q} \ln \left[\mu \sigma \gamma_0 \tau (E_r(0) + E_l(0)) \right] + (\varphi_{0n} - \varphi_{0p}), \quad (23)$$

где φ_{0p} , φ_{0n} — потенциалы на границе раздела кристаллитов в поляризованном и неполяризованном СЭ.

Изменение характера зависимости u_t от u будет происходить при $u_{tb} \approx kT/q$. При $T \approx 293 \text{ K}$ имеем $u_{tb} \approx 0.02 \text{ V}$, поэтому предел малых u может оказаться ненаблюдаемым, так как qu должно быть больше энергии ионизации еще заполненных при данной температуре примесных состояний, т. е. $\approx 0.1 \text{ eV}$. Поэтому в эксперименте будет наблюдаться асимптотика для больших u . Продолжение этой асимптотики в область малых u будет пересекать ось u_t в точке, для координаты которой эксперимент (рис. 2) дает значение $\approx 0.17 \text{ V}$, точный расчет (рис. 2) значение $\approx 0.14 \text{ V}$, а из приближенного выражения (23) при $u = 0$ получаем $\approx 0.06 \text{ V}$.

Список литературы

- [1] Бурсиан Э.В., Гиршберг Я.Г. Когерентные эффекты в сегнетоэлектриках. М. (1989). 197 с.
- [2] Белиничер В.И., Стурман Б.И. УФН **130**, 3, 415 (1980).
- [3] Сандомирский В.Б., Халилов Ш.С., Ченский Е.В. ФТТ **24**, 11, 3318 (1982).
- [4] Сандомирский В.Б., Халилов Ш.С., Ченский Е.В. ФТП **16**, 3, 440 (1982).
- [5] Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М. (1977). 672 с.
- [6] Шалимова И.В. Физика полупроводников. М. (1976). 416 с.
- [7] Brody P.S., Crowne F. J. Electron. Mater. **4**, 5, 955 (1975).
- [8] Brody P.S. Ferroelectrics **10**, 1-4, 143 (1975).
- [9] Kappler W., Arlt G. Phys. Stat. Sol. (a) **63**, 475 (1981).
- [10] Валеев Х.С., Квасков В.Б. Нелинейные металлооксидные полупроводники. М. (1983). 160 с.
- [11] Heuwang W. J. Amer. Ceram. Soc. **47**, 10, 484 (1964).
- [12] Павлов А.Н. ФТТ **36**, 3, 579 (1994).
- [13] Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М. (1976). 408 с.
- [14] Uchino K., Miyazawa Y., Nomura S. Jap. J. Appl. Phys. **22 Suppl**, 102 (1983).
- [15] Chervonobrodov S.P., Malitskaj M.A., Raevsky I.P., Sizkova I.A., Stitsenko E.V. Ferroelectrics **155**, 1-4, 147 (1994).
- [16] Бронштейн И.М., Фрайман Б.С. Вторичная электронная эмиссия. М. (1969). 407 с.
- [17] Лехцер З.М., Бурсиан Э.В. Сегнетоэлектрики. Л. (1978). С. 89-110.
- [18] Raevskii I.P., Bondarenko E.I., Pavlov A.N., Prokopalo O.I. Ferroelectrics **76**, 1-2, 55 (1987).