

Роль пространственного распределения локальных возмущений поляризованности в формировании позисторного эффекта

© А.Н. Павлов, И.П. Раевский, В.П. Сахненко

Научно-исследовательский институт физики Ростовского-на-Дону государственного университета,
344104 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию 3 марта 2000 г.)

В поликристаллических полупроводниках-сегнетоэлектриках электросопротивление определяется потенциальными барьерами, обусловленными наличием на границах кристаллитов заряженных локальных поверхностных состояний. Экранирование этих барьеров зависит от состояния сегнетоэлектрической системы и достигает максимального значения, когда происходит переполяризация спонтанной поляризованности. В работе показано, что образующееся при этом локальное возмущение сегнетоэлектрической системы в виде доменной стенки между областями с разными направлениями поляризованности имеет зигзагообразную конфигурацию. Электрическое поле в области зигзагообразной доменной стенки стабилизировано и равно коэрцитивному, что и обеспечивает малую величину потенциальных барьеров в сегнетоэлектрической фазе по сравнению с параэлектрической. В результате в области перехода из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую, когда переполяризационные процессы перестают участвовать в экранировании потенциальных барьеров, наблюдается явление резкого увеличения электросопротивления, называемое позисторным эффектом.

При переходе из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу сопротивление поликристаллических сегнетоэлектриков-полупроводников кислородно-октаэдрического типа уменьшается на несколько порядков величины [1]. Этот эффект называется эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления или позисторным эффектом. Данное явление можно объяснить связанными с границами кристаллитов потенциальными барьерами, величина которых резко изменяется при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. Упомянутые потенциальные барьеры обусловлены наличием на границах кристаллитов заряженных локальных поверхностных состояний акцепторного типа с энергией активации $E_s \sim 1 \text{ eV}$ и плотностью $N_s \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [1]. Сопротивление поликристаллических сегнетоэлектриков-полупроводников в основном определяется степенью экранирования заряда этих поверхностных состояний, которое осуществляется за счет отклика как электронной, так и ионной подсистем. Отклик электронной подсистемы приводит к образованию вблизи заряженных границ кристаллитов обедненной электронами области Шотки, в которой сосредоточивается электрическое поле, связанное с поверхностными зарядами на границах кристаллитов. Отклик ионной подсистемы на действие этого поля может носить как поляризационный, так и переполяризационный характер. Поляризация ионной подсистемы осуществляется в параэлектрической фазе, а также в сегнетоэлектрической фазе, когда направление спонтанной поляризованности P_s в объеме кристаллита, где все поля взаимно компенсируют друг друга, совпадает с направлением напряженности электрического поля E в области Шотки ($P_s \uparrow \uparrow E$). Переполяризация осуществляется в сегнетоэлектрической фазе, когда направление P_s в объеме кристаллита противоположно направлению электрического поля в области Шотки ($P_s \uparrow \downarrow E$), а величина напряженности

этого поля E больше величины коэрцитивного поля E_c . В работе [2] показано, что поляризационный отклик в сегнетоэлектрической фазе не обеспечивает более значительного экранирования потенциальных барьеров по сравнению с экранированием в параэлектрической фазе и поэтому не приводит к позисторному эффекту. Учет переполяризационного отклика, произведенный в работе [2], показал его решающую роль в экранировании потенциальных барьеров и возникновении позисторного эффекта. Однако анализ переполяризации в работе [2] производился с учетом описываемых с помощью теоретической петли гистерезиса метастабильных состояний поляризованности. Такие состояния стабильно не могут существовать, и вместо них возникает область переполяризации с доменной стенкой между встречными доменами [3], являющейся локальным сильным возмущением сегнетоэлектрической системы, так как толщина доменной стенки $l_c \sim 10^{-6} \text{ cm}$ [4]. В данной работе анализируется структура этой области и ее роль в формировании позисторного эффекта. Доменная стенка обладает отрицательным переполяризационным связанным зарядом с плотностью $\sigma_p = \text{div } P$, и для наилучшего экранирования электрического поля она должна быть ориентирована по отношению к направлению P_s в объеме кристаллита таким образом, чтобы происходила взаимная компенсация связанного отрицательного заряда и положительного объемного заряда области Шотки. Если объемный заряд определяется ионизированными донорными состояниями с плотностью $N_d \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, то нейтрализация полного переполяризационного заряда $\Delta P = 2P_s \sim 10^{-5} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ происходит на расстоянии $l_p = 2P_s/qN_d \sim 10^{-5} \text{ cm}$ (q — элементарный электрический заряд). Поскольку $l_c \ll l_p$, доменная стенка будет направлена под углом к направлению P_s . Величина θ определяется

следующим выражением

$$\sin \theta = \frac{l_c q N_d}{2P_s}, \quad (1)$$

а граница между встречными доменами будет иметь зигзагообразную, клиновидную форму, что наблюдалось экспериментально [5,6].

1. Результаты расчетов

Зигзагообразная структура доменной стенки может быть получена как решение уравнения состояния для сегнетоэлектрической системы.

Считаем, что P_s направлена вдоль оси [001], которую обозначим как ось Z , а нормаль к доменной стенке направлена под углом $\pi/2 - \theta$ к этой оси и лежит в плоскости (011), которую обозначим как плоскость YZ . Тогда термодинамический потенциал для тетрагональной фазы описывается выражением

$$\Phi = \frac{1}{2}\alpha P_z^2 + \frac{1}{4}\beta P_z^4 + \frac{1}{6}\gamma P_z^6 + \frac{1}{2}\chi \times \left[\frac{1}{A^2} \left(\frac{dP_z}{dz} \right)^2 + \frac{1}{B^2} \left(\frac{dP_z}{dy} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где

$$A = \sin \theta, \quad B = \cos \theta. \quad (3)$$

Минимизируя выражение (2), получаем уравнение состояния

$$\chi \left[\frac{1}{A^2} \left(\frac{d^2 P_z}{dz^2} \right) + \frac{1}{B^2} \left(\frac{d^2 P_z}{dy^2} \right) \right] = \alpha P_z + \beta P_z^3 + \gamma P_z^5. \quad (4)$$

При $\theta \rightarrow \pi/2$ решение уравнения (4) описывается следующим выражением:

$$P_{z1} = P_0 \frac{c_2^{0.5} \operatorname{sn}(\eta z A)}{(\operatorname{sn}^2(\eta z A) - 1 + c_2)^{0.5}}. \quad (5)$$

Здесь sn — эллиптическая функция, P_0 — варьируемый параметр,

$$\eta = P_0^2 \sqrt{\frac{\gamma}{6\chi}} \sqrt{c_1(1-c_2)}, \quad (6)$$

$$c_{1,2} = -\delta \pm \sqrt{\delta^2 - 2\delta - \tau}, \quad (7)$$

$$\delta = \frac{1}{2} + \frac{3\beta}{4\gamma P_0^2}, \quad (8)$$

$$\tau = \frac{3\alpha}{\gamma P_0^4}. \quad (9)$$

Данная структура обладает минимумом энергии при $P_0 \rightarrow P_s$. В этом пределе (5) преобразуется в следующее выражение:

$$P_{z1} = P_s \frac{\operatorname{sh}(\eta z A)}{\left(\operatorname{ch}^2(\eta z A) + \frac{2\gamma P_s^2}{4\gamma P_s^2 + 3\beta} \right)^{0.5}}. \quad (10)$$

Здесь sh , ch — гиперболические функции.

Запишем выражение для P_z в виде

$$P_{z2} = P_{z1} + f(y). \quad (11)$$

При $f \rightarrow 0$ из уравнения состояния получаем для f частное решение в виде выражения

$$f = P_0 \sin(\eta y B). \quad (12)$$

Общее решение уравнения состояния будем искать в виде комбинации частных решений (10) и (12), где $g(z)$ — функция от z подлежит определению

$$P_z = P_s \left\{ \frac{\operatorname{sh}(\eta z A)}{\left(\operatorname{ch}^2(\eta z A) + \frac{2\gamma P_s^2}{4\gamma P_s^2 + 3\beta} \right)^{0.5}} + g(z) \sin(\eta y B) \right\}. \quad (13)$$

Численные расчеты дали величину g , которую можно аппроксимировать следующим соотношением:

$$g = 1 - \operatorname{sign}(z) \frac{\operatorname{sh}(\eta z A)}{\left(\operatorname{ch}^2(\eta z A) + \frac{2\gamma P_s^2}{4\gamma P_s^2 + 3\beta} \right)^{0.5}}. \quad (14)$$

На рис. 1,2 представлены графики зависимости, описываемой выражениями (13), (14), для BaTiO_3 при температуре $T = 115 \text{ K}$ и $\theta = 3^\circ$. Полученная клиновидная структура является зигзагообразной домен-

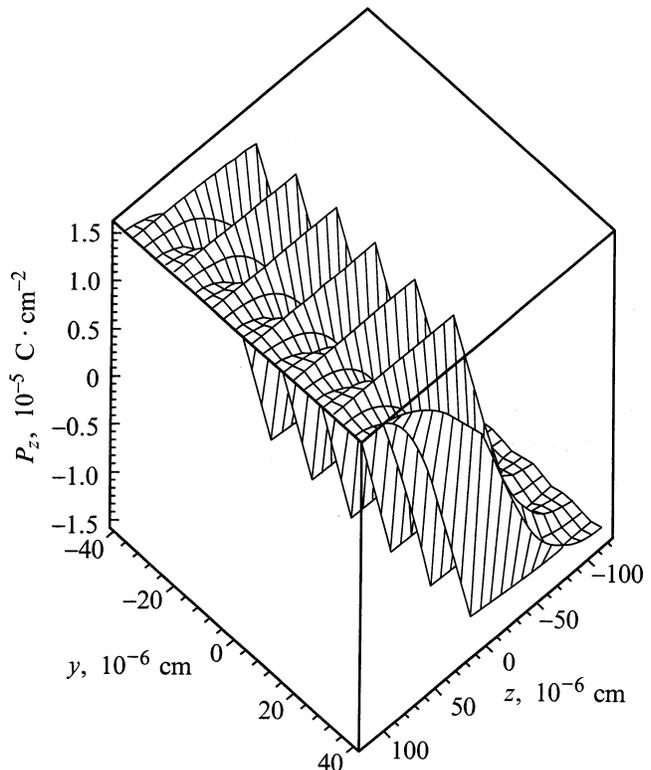


Рис. 1. Распределение поляризованности P при переполаризации в области Шотки.

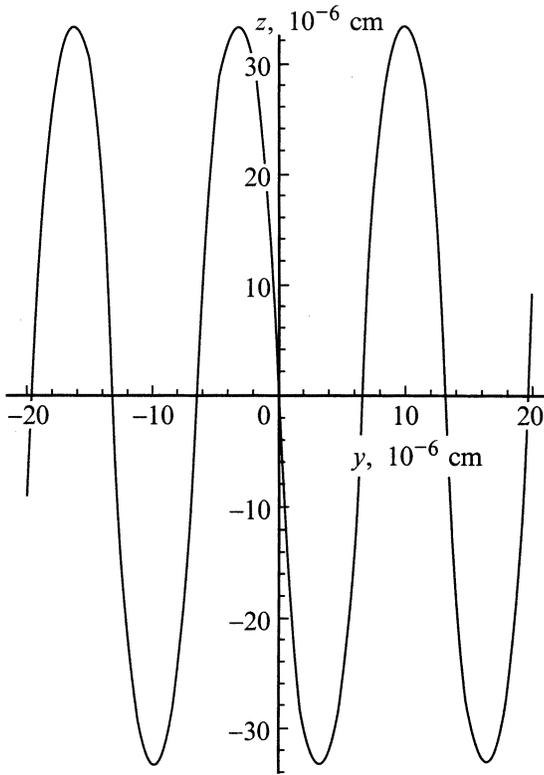


Рис. 2. Линия раздела между областями с противоположными направлениями поляризованности P при переполаризации в области Шоттки.

ной границей, периодичность которой иллюстрируется рис. 2, где дана линия раздела между областями с противоположными направлениями поляризованности. Протяженность вытянутой вдоль оси [001] клиновидной структуры распределения поляризованности составляет величину $\sim l_p$. В пределах описанной структуры стабилизируется величина коэрцитивного электрического поля E_c , при которой начинается переполаризация P , так как объемный заряд области Шоттки и связанный переполаризационный заряды компенсируют друг друга, а поэтому величина напряженности электрического поля E по направлению к границе раздела кристаллитов более не растет. Величину E_c можно оценить, учитывая термоактивационные процессы переполаризации P_s в областях с размерами порядка когерентной длины ξ [4]. Примем за величину E_c такое значение напряженности поля, при котором та область, где не произошла переполаризация, настолько мала, что перестает быть связанной, а стало быть, ее относительное содержание меньше 0.15 [7]. В этом случае $W_I/W_{II} = 0.85/0.15$. Здесь W_I — вероятность нахождения сегнетоэлектрической системы в состоянии I, соответствующем одному из минимумов термодинамического потенциала, где $\Phi = \Phi_0 - E_c P_s$, W_{II} — вероятность нахождения системы в состоянии II, соответствующем другому минимуму термодинамического

потенциала, где $\Phi = \Phi_0 + E_c P_s$.

$$W_I \sim \exp(-(|\Phi_0| - E_c P_s) V_c / kT);$$

$$W_{II} \sim \exp(-(|\Phi_0| + E_c P_s) V_c / kT). \quad (15)$$

Здесь Φ_0 — значение термодинамического потенциала при $P = P_s$, k — постоянная Больцмана, $V_c = \xi^3$. Если считать, что E_c определяется вдоль псевдокубической оси [001], то в этом случае для E_c можно получить следующее выражение:

$$E_c = \frac{kT}{2P_{sz}\xi^3 V_c} \ln \frac{W_I}{W_2}. \quad (16)$$

Здесь $\xi \sim (\chi \varepsilon_{zz} \varepsilon_0)^{0.5}$ [4], ε_{zz} — диэлектрическая проницаемость по направлению псевдокубической оси [001], ε_0 — электрическая постоянная, P_{sz} — спонтанная поляризованность по направлению псевдокубической оси [001]. Результаты расчетов E_c для BaTiO_3 с применением выражения (16), приведенные на рис. 3, качественно и количественно согласуются с экспериментальными данными, приведенными на вставке рис. 3. В расчетах использовались $\chi \varepsilon_0 \sim 6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ [8] и экспериментальные значения P_{sz} и ε_{zz} [9]. При этом были получены значения $E_c \sim 10^3 \text{ V/cm}$, имеющие такой же порядок величины, как и коэрцитивные поля, определенные экспериментально [10]. Это является принципиально важным для теории позисторного эффекта, так как означает более эффективное экранирование поля в сегнетоэлектрической фазе по сравнению с параэлектрической фазой, для которой на расстоянии $\sim l_p$ от границы области Шоттки напряженность электрического поля достигает значения $E_{pe} = l_p q N_d / \varepsilon \varepsilon_0 \sim 10^4 \text{ V/cm}$ [1]. Здесь $\varepsilon \approx 10^4$ — диэлектрическая проницаемость в параэлектрической фазе в области фазового перехода. Если величина области переполаризации l_p сравнима с определяемой из условия электронейтральности величиной области Шоттки l_s ,

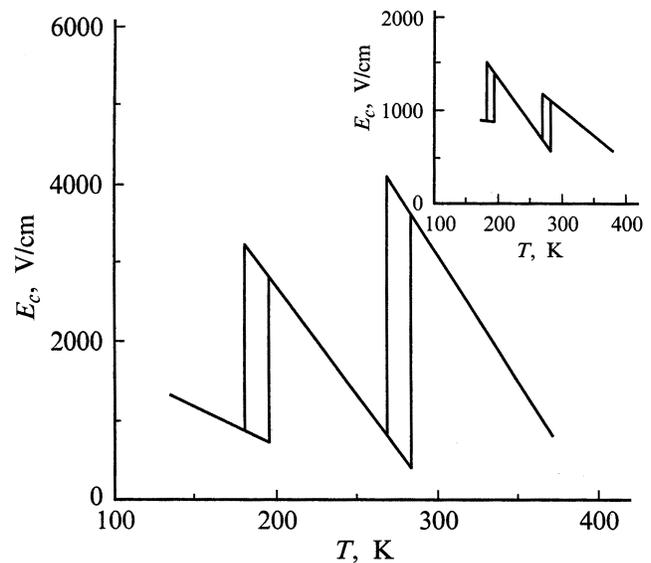


Рис. 3. Теоретическая (экспериментальная — на вставке) температурная зависимость коэрцитивного поля E_c для BaTiO_3 .

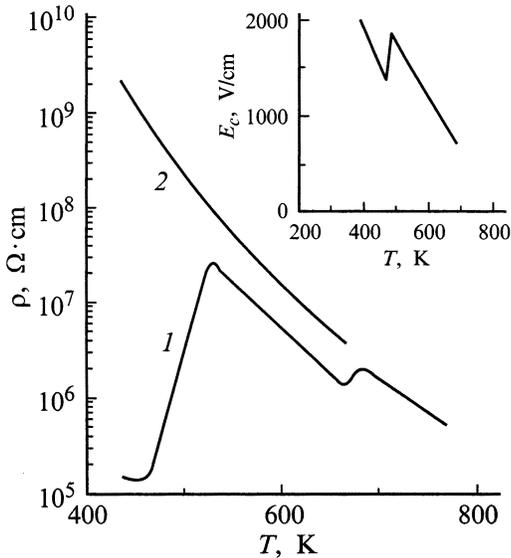


Рис. 4. Экспериментальные температурные зависимости удельного сопротивления ρ неполяризованного (кривая 1) и поляризованного (кривая 2) поликристаллического KNbO_3 . На вставке экспериментальная температурная зависимость коэрцитивного поля E_c кристалла KNbO_3 .

то потенциальный барьер в сегнетоэлектрической фазе $q\varphi_{0fe}$, определяемый формулой

$$\varphi_{0fe} \approx l_s E_c = \frac{N_s E_s}{N_d}, \quad (17)$$

невелик по сравнению с величиной $q\varphi_{0pe}$ — потенциальным барьером в параэлектрической фазе [11]

$$\varphi_{0pe} = \frac{qN_s^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 N_d}. \quad (18)$$

В соответствии с выражениями (17), (18) можно получить соотношение $\varphi_{0fe}/\varphi_{0pe} = E_c 2\varepsilon\varepsilon_0 / (qN_s) \sim 0.1$.

В поликристаллическом KNbO_3 в области перехода из одной сегнетоэлектрической фазы в другую экспериментально обнаружено резкое изменение электросопротивления (кривая 1 на рис. 4) [12], а также коэрцитивного поля (вставка на рис. 4) [13]. Наличие корреляции в поведении ρ и E_c можно объяснить тем, что поскольку при переходе из одной сегнетофазы в другую коэрцитивное поле в KNbO_3 скачком изменяется, то и экранирование потенциальных барьеров, связанное с переполяризацией, также меняется скачкообразно. Это и приводит к резкому изменению электросопротивления в области перехода из одной сегнетоэлектрической фазы в другую.

Описанное явление должно быть особенно характерным для неполяризованного поликристаллического сегнетоэлектрика, где переполяризация P_s возможна по обе стороны от границы раздела кристаллитов. В поляризованном поликристаллическом сегнетоэлектрике переполяризация P_s будет происходить только по одну сторону границы кристаллита, а по другую сторону будет иметь место только поляризация вещества, играющая гораздо

меньшую роль в экранировании по сравнению с переполяризацией. Поэтому потенциал барьера, а вследствие этого и электросопротивление в направлении, параллельном направлению поляризованности, в поляризованном поликристаллическом сегнетоэлектрике оказываются больше, чем в неполяризованном, что соответствует экспериментальным данным для KNbO_3 [13] (кривая 2 на рис. 4) и BaTiO_3 [14].

Приведенные качественные соображения были проверены с помощью теоретических расчетов на основе предложенной модели. Для этого была рассмотрена отрицательно заряженная, расположенная в плоскости (110), граница раздела между кристаллитами. Вблизи границы раздела существует область Шотки, обедненная подвижными носителями заряда, экранирующая поверхностный заряд границы раздела, из-за чего электрическое поле, обусловленное поверхностным зарядом, вне области Шотки отсутствует. Линейные размеры l_s этой области в приближении "полного истощения", т.е. полного отсутствия в ней подвижных носителей заряда, определяются условием электронейтральности

$$l_s \sigma = qn_s = \frac{qN_s}{1 + \exp(E_F - E_s - q\varphi_0/kT)}. \quad (19)$$

Здесь σ — плотность пространственного заряда в области Шотки, n_s — плотность заполненных локализованных состояний на границе раздела между кристаллитами, φ_0 — величина потенциала φ на границе раздела, E_F — энергия Ферми. Для случая донорных состояний с малой энергией активации $\sigma = qN_d$. Значение плотности тока j вдоль оси [001] определялось в рамках диффузионно-дрейфового приближения [15] из следующего выражения:

$$j = \frac{kT\mu N_d}{\int_{-z_l}^{z_r} \exp[-q(\varphi + u)/kT] dz} \left[1 - \exp\left(\frac{-qu}{kT}\right) \right] = \frac{u}{\rho d}. \quad (20)$$

Здесь μ — подвижность свободных носителей заряда, u — величина внешнего напряжения в расчете на один кристаллит, d — толщина кристаллита, ρ — величина удельного электросопротивления.

В выражении (20) интегрирование ведется по области пространственного заряда вблизи заряженной границы раздела между кристаллитами, z_r , $-z_l$ — координаты границ области Шотки.

Расчет электрических характеристик (и в том числе ρ) с использованием формулы (20) требует знания пространственного распределения P , φ и E . В систему уравнений для определения этих величин входят следующие уравнения

$$\nabla\varphi = -E, \quad (21)$$

$$\varepsilon_0 \nabla E = \sigma - \nabla P, \quad (22)$$

а также учитывающее влияние на поляризованность электрического поля заряженной границы раздела кри-

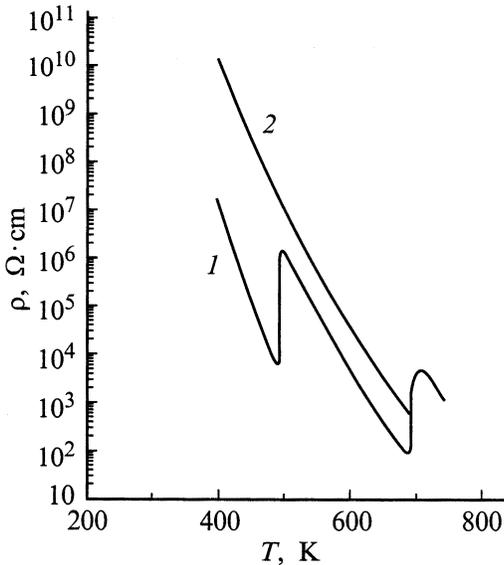


Рис. 5. Теоретические температурные зависимости удельного сопротивления ρ неполяризованного (кривая 1) и поляризованного (кривая 2) поликристаллического KNbO_3 .

сталлитов уравнение состояния P , получаемое из условия минимума термодинамического потенциала.

При этом нужно учитывать возможность реполяризации P в поле E_c за счет образования зигзагообразной доменной стенки. Результаты расчетов ρ для KNbO_3 с использованием соотношения (20) приведены на рис. 5. При расчетах использовались следующие значения параметров: $N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $N_s = 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $E_s = 1.2 \text{ eV}$, $\mu = 0.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $d = 4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. В областях фазовых переходов обнаруживается скачок ρ , причем ρ уменьшается при переходе в более низкотемпературную фазу (кривая 1 на рис. 5). Характер изменения ρ и величины скачков ρ удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (рис. 4). Расчет ρ для неполяризованного состояния (кривая 1 на рис. 5) проводился при конфигурации поляризованности, когда по обе стороны от границы раздела кристаллитов $P_s \uparrow \downarrow E$, что обеспечивает наименьшую величину потенциального барьера. В области Шотки, где P_s и E направлены противоположно, при достижении электрическим полем значения E_c начинается реполяризация. Происходит разрастание клиньев с поляризованностью противоположной ориентации по отношению к P_s . В результате плотность поляризационного заряда полностью компенсируется плотностью свободного заряда ($\nabla P = \sigma = qN_d$) и электрическое поле оказывается фиксированным на величине E_c в области реполяризации поляризованности. Расчет ρ для поляризованного состояния (кривая 2 на рис. 5) проводился при конфигурации поляризованности, когда по одну сторону от границы раздела кристаллитов $P_s \uparrow \uparrow E$, а по другую — $P_s \uparrow \downarrow E$. В поляризо-

ванном состоянии реполяризация происходит только по одну сторону от границы раздела кристаллитов, по другую сторону имеет место поляризация и меньшее экранирование электрического поля, что приводит к большей величине потенциального барьера $q\varphi_{0p}$ по сравнению с величиной потенциального барьера $q\varphi_{0np}$ для неполяризованного состояния, где экранирование за счет реполяризации может осуществляться по обе стороны от границы раздела кристаллитов. Для KNbO_3 расчеты при $T = 500 \text{ K}$ показали, что $q\varphi_{0np} = 0.6$, а $q\varphi_{0p} = 0.9 \text{ eV}$.

Таким образом, величина потенциальных барьеров в поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках зависит от характера экранирования, которое является максимальным, когда по обе стороны от границы раздела кристаллитов направление электрического поля в области Шотки противоположно направлению спонтанной поляризованности в объеме кристаллитов и вследствие этого происходит реполяризация. При этом доменная граница между областями с различным направлением поляризованности, которая является локальным возмущением поляризованности, имеет зигзагообразный характер. Электрическое поле в этой зигзагообразной области реполяризации стабилизировано на уровне коэрцитивного, что обеспечивает более эффективное экранирование потенциальных барьеров в сегнетоэлектрической фазе по отношению к паразитической и появление позисторного эффекта. Скачкообразное изменение коэрцитивного поля при переходе из одной сегнетоэлектрической фазы в другую приводит к резкому изменению экранирования потенциальных барьеров и величины электросопротивления. Это особенно характерно для неполяризованных поликристаллических сегнетоэлектриков, где реполяризация P возможна по обе стороны от границы раздела кристаллитов. В поляризованном поликристаллическом сегнетоэлектрике реполяризация P происходит только по одну сторону от границы раздела кристаллитов, а по другую сторону имеет место только поляризация вещества, играющая гораздо меньшую роль в экранировании потенциальных барьеров по сравнению с реполяризацией. Поэтому для поляризованных поликристаллических сегнетоэлектриков потенциальные барьеры и электросопротивление оказываются больше, чем для неполяризованных.

Анализ приведенных выше экспериментальных и теоретических результатов позволяет сделать вывод, что под действием электрического поля заряженных поверхностных состояний на границах раздела кристаллитов в поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках возникает зигзагообразная область локальных возмущений поляризованности, обеспечивающая эффективное экранирование электрического поля границ раздела и появление аномалий в электросопротивлении при изменении состояния сегнетоэлектрической системы.

Список литературы

- [1] W. Heywang. *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**, 10, 484 (1964).
- [2] А.Н. Павлов. *ФТТ* **36**, 3, 579 (1994).
- [3] В.М. Фридкин. *Сегнетоэлектрики-полупроводники*. Наука, М. (1976). 408 с.
- [4] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [5] Е.Г. Фесенко, В.Г. Гавриляченко, А.Ф. Семенчев. *Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов*. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону. (1990). 192 с.
- [6] Е.Г. Фесенко, В.Г. Гавриляченко, М.А. Мартыненко, А.Ф. Семенчев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **39**, 4, 762 (1975).
- [7] Г.Н. Дульнев, В.В. Новиков. *Процессы переноса в неоднородных средах*. Энергоатомиздат, Л. (1991). 248 с.
- [8] Л.П. Холоденко. *Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа ВаTiO₃*. Знание, Рига (1971). 227 с.
- [9] W.J. Merz. *Phys. Rev.* **76**, 1221 (1949).
- [10] Н.Н. Wieder. *J. Appl. Phys.* **26**, 1479 (1955).
- [11] *Полупроводники на основе титаната бария*. Энергоиздат, М. (1982). 328 с.
- [12] И.П. Раевский, Е.И. Бондаренко, А.Н. Павлов, О.И. Прокопало, П.Ф. Тарасенко. *ФТТ* **26**, 4, 1219 (1984).
- [13] S. Triebwasser. *Phys. Rev.* **101**, 3, 993 (1956).
- [14] И.П. Раевский, Е.И. Бондаренко, А.Н. Павлов, О.И. Прокопало, П.Ф. Тарасенко. *ЖТФ* **55**, 3, 603 (1985).
- [15] G.T. Mallik, P.R. Emtage. *J. Appl. Phys.* **39**, 6, 3088 (1968).