

УДК 539.29.666

©1994

## РОЛЬ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОЛЯРИЗОВАННОСТИ В ФОРМИРОВАНИИ ПОЗИСТОРНОГО ЭФФЕКТА

А.Н.Павлов

Существенную роль в экранировке заряженных границ кристаллитов в поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках играет пространственная неоднородность поляризованности, которая обеспечивает эффективную взаимную компенсацию связанного и свободного зарядов и вследствие этого формирование эффекта положительного температурного коэффициента сопротивления.

При переходе из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу для поликристаллических сегнетоэлектриков-полупроводников наблюдается эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) или позисторный эффект, который заключается в резком увеличении удельного сопротивления  $\rho$ . Эффект ПТКС обусловлен изменением при фазовом переходе  $\varphi_0$  — величины потенциального барьера, который создается для подвижных носителей заряда заряженными границами кристаллитов [1]. В работах [2-4] высказывается соображение о том, что при описании  $\varphi_0$  необходимо учитывать пространственную неоднородность поляризованности  $P$ . Однако расчетов пространственного распределения  $P(x)$  не проводилось и оценки  $\varphi_0$  выполнялись при весьма грубых предположениях о характере  $P(x)$  и величине электрического поля  $E$  на границе кристаллита. Данная работа посвящена корректному учету пространственного распределения  $P(x)$  при расчете величины  $\varphi_0$ , которая равна значению величины потенциала  $\varphi$  на границе кристаллита.

Уравнения, определяющие величины  $E$  и  $\varphi$ , имеют вид

$$\nabla\varphi = -E, \quad (1)$$

$$\varepsilon_\infty\varepsilon_0\nabla E = Q - \nabla P. \quad (2)$$

Здесь  $\varepsilon_\infty$  — величина высокочастотной (оптической) диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная,  $Q$  — плотность свободного заряда.

Транспорт подвижных носителей заряда будет зависеть от того, насколько заряженные границы кристаллитов заэкранированы. Рассмотрим плоскую отрицательную заряженную границу раздела в сегнетоэлектрике-полупроводнике донорского типа, заряд которой обусловлен связанными с ней локализованными состояниями акцепторного типа [1]. Вблизи границы раздела будет существовать обедненная подвижными носителями заряда область пространственного заряда,

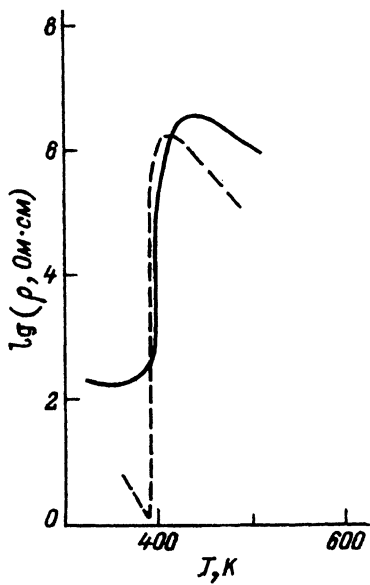


Рис. 1. Экспериментальная (сплошная линия) и теоретическая (штрихи) зависимости  $\rho(T)$ .

вне которой  $E = 0$ , а  $P = P_s$  — величине спонтанной поляризованности. Линейные размеры  $2l$  этой области определяются условием электронейтральности

$$2lQ = 2lqN_d = qn_s = \frac{qN_s}{1 + \exp \frac{E_F - E_s + q\varphi_0}{kT}}. \quad (3)$$

Здесь  $N_d$  — плотность доноров;  $N_s$ ,  $E_s$  — плотность и энергия активации локализованных состояний на границе раздела;  $n_s$  — плотность заполненных локализованных состояний;  $E_F$  — энергия Ферми;  $q$  — заряд электрона. Выражение (3) записано для случая донорных состояний с малой энергией активации, когда плотность подвижных носителей заряда равна  $N_d$ .

Влияние на поляризованность существующего в области пространственного заряда электрического поля  $E$ , обусловленного заряженной границей раздела, учитывается в уравнении состояния  $P$ , получаемом варьированием свободной энергии, плотность которой в соответствии с феноменологической теорией сегнетоэлектрических фазовых переходов Ландау-Левоншира [5] в отсутствие механических напряжений может быть представлена в виде

$$G = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + \frac{1}{2}\delta(\nabla P)^2 - EP. \quad (4)$$

Здесь

$$P = P_i + P_s,$$

где  $P_i$  — индуцированная составляющая поляризованности. Значение величины  $P_s$  определяется из уравнения состояния при  $E = 0$  и  $P = \text{const}$ .

На рис. 1 приведены экспериментальная [6] и полученная нами теоретическая кривые  $\rho(T)$  для  $\text{BaTiO}_3$  в случае  $E \uparrow \downarrow P_s$  антипараллель-

Значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и удельного сопротивления  $\rho$  (Ом·см) для разных соотношений направлений спонтанной поляризованности и электрического поля границы раздела

( $\uparrow\downarrow$ )( $\uparrow\downarrow$ )	( $\uparrow\uparrow$ )( $\uparrow\uparrow$ )	( $\uparrow\uparrow$ )( $\uparrow\downarrow$ )			
$\bar{\epsilon}$			$\epsilon_c^0$	$\bar{\epsilon}_n$	$\epsilon_n^0$
$1.4 \cdot 10^4$	$4.7 \cdot 10^2$	$1.2 \cdot 10^4$	$10^3$	$4.8 \cdot 10^3$	$3.0 \cdot 10^3$
$\bar{\rho}_c$			$\rho_c^0$	$\bar{\rho}_n$	$\rho_n^0$
6.5	$1.7 \cdot 10^9$	$4.3 \cdot 10^1$	$7.7 \cdot 10^8$	$2.0 \cdot 10^6$	$7.4 \cdot 10^5$

ного расположения  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{P}_s$  по обе стороны границы раздела. Теоретическая зависимость  $\rho(T)$  рассчитана по формуле, которая учитывает наличие потенциальных барьеров, обусловленных локализованными состояниями на границе раздела [7]

$$\rho = \rho_0 \left( 1 + \frac{2lkT}{Lq\varphi_0} \exp \frac{q\varphi_0}{kT} \right). \quad (5)$$

Здесь  $L$  — толщина кристаллита,  $\rho_0 = (qN_d\mu)^{-1}$  — величина удельного сопротивления в объеме кристаллита за пределами области пространственного заряда,  $\mu$  — подвижность электронов.

Как видно из рис. 1, между теоретической и экспериментальной зависимостями имеется согласие. Удаётся получить малое значение сопротивления в сегнетофазе и большое в парафазе и, таким образом, описать скачок сопротивления при температуре фазового перехода, т.е. описать позисторную аномалию. В качестве интегральной характеристики поведения сегнетоэлектрической системы используем  $\bar{\epsilon}$  — эффективную диэлектрическую проницаемость, определяемую соотношением

$$-\varphi_0 = \frac{qn_s^2}{8\epsilon_0\bar{\epsilon}N_d}. \quad (6)$$

В табл. 1 приведены значения  $\bar{\epsilon}$  и рассчитанные по формуле (5) значения  $\bar{\rho}_c$  для ВаТiО<sub>3</sub> при  $T = T_1 - 30$ , где  $T_1$  — температура фазового перехода, при разных соотношениях направлений  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{P}_s$  по обе стороны границы раздела. Обозначения ( $\uparrow\downarrow$ )( $\uparrow\downarrow$ ) и ( $\uparrow\uparrow$ )( $\uparrow\uparrow$ ) соответствуют случаям  $E \uparrow\downarrow P_s$  и  $E \uparrow\uparrow P_s$  по обе стороны границы раздела. Обозначение ( $\uparrow\uparrow$ )( $\uparrow\downarrow$ ) соответствует случаю, когда по одну сторону границы раздела  $E \uparrow\uparrow P_s$ , а по другую —  $E \uparrow\downarrow P_s$ . Из табл. 1 видно, что экранировка  $\varphi$  и тем самым величина  $\rho$  зависят от взаимного направления  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{P}_s$ . Таким образом, экспериментально определяемая величина  $\rho$  зависит от пространственного распределения  $P$  в поле заполненных локализованных состояний границы раздела, т.е. от мезоскопической структуры  $P$  вблизи границы раздела.

Кроме того, в табл. 1 приведены  $\epsilon_c^0$ ,  $\rho_c^0$  — значения диэлектрической проницаемости и удельного сопротивления  $\rho$  в сегнетофазе для температуры  $T = T_1 - 30$ , рассчитываемые в приближении однородности  $P$ ;  $\bar{\epsilon}_n$  — значение  $\bar{\epsilon}$  в парафазе для температуры, при которой величина  $\rho$ ,

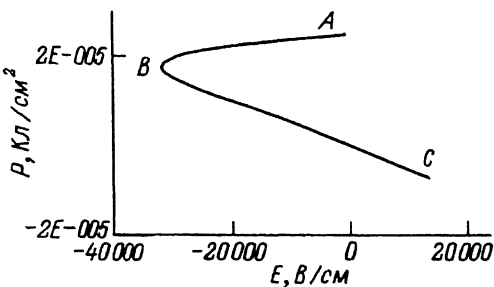


Рис. 2. Зависимость  $P(E)$  при  $(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$ .  
 $T = T_1 - 30$ ,  $P_s \uparrow\downarrow E$ .

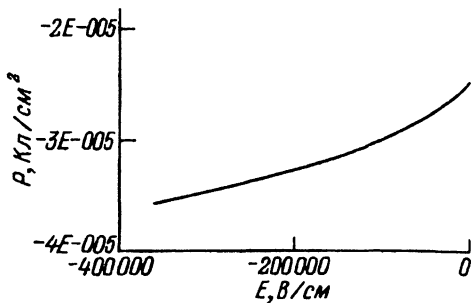


Рис. 3. Зависимость  $P(E)$  при  $(\uparrow\uparrow)(\uparrow\uparrow)$ .  
 $T = T_1 - 30$ ,  $P_s \uparrow\uparrow E$ .

рассчитываемая с учетом неоднородного распределения  $P$ , достигает максимального значения  $\tilde{\rho}_n$ ;  $\varepsilon_n^0$  — значение диэлектрической проницаемости в парафазе для температуры, при которой величина  $\rho$ , рассчитываемая в приближении однородного распределения  $P$ , достигает максимального значения  $\rho_n^0$ .

Величина  $\varepsilon_n^0$  определяется выражением (7), а величина  $\varepsilon_c^0$  — выражением (8) при  $P = P_s$

$$\varepsilon_n = \frac{C}{T - T_0}, \quad (7)$$

$$\varepsilon_c = \frac{1}{\varepsilon_0(\alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4)}. \quad (8)$$

Термодинамические параметры  $\text{BaTiO}_3$  определялись исходя из  $T_1 = 391.9$ ,  $T_0 = 389$  К,  $P_s(T_1) = 15.5 \cdot 10^{-6}$  Кл·см $^{-2}$ ,  $C = 1.7 \cdot 10^5$  град [4],  $\delta = 2 \cdot 10^{-15}$  см $^{-2}$  [5]. В качестве граничных условий принималось, что на границе области пространственного заряда  $P = P_s$ ,  $E = 0$ ,  $\varphi = 0$  [2-4]. Расчеты проводились при  $N_d = 10^{19}$  см $^{-3}$ ,  $N_s = 4 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$ ,  $E_s = 1$  эВ [1],  $L = 10^{-3}$  см [4],  $\varepsilon_\infty = 3$  [8],  $\mu = 0.45$  см $^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [4].

Из табл. 1 следует, что в сегнетофазе для случая  $(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$  удельное сопротивление  $\tilde{\rho}_c$  много меньше, чем его максимальное значение в парафазе. Для величины  $\rho_c^0$  соотношение обратное. Таким образом, появление позисторной аномалии позволяет описать учет неоднородного распределения  $P$ . При этом оказывается существенным соотношение направлений  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{P}_s$ . В случае  $(\uparrow\uparrow)(\uparrow\downarrow)$ , который моделирует поляризованное состояние сегнетоэлектрика,  $\tilde{\rho}_c$  больше, чем для случая  $(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$ , моделирующего неполяризованное состояние, что соответствует экспериментальной ситуации [9].

О причинах различия экранировок при разных взаимных направлениях  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{P}_s$  можно заключить из рис. 2, 3, где приведены зависимости  $P(E)$ . В случае  $\mathbf{E} \uparrow\downarrow \mathbf{P}_s$  (рис. 2) наблюдается переполяризация, т.е. изменение направления  $\mathbf{P}$ , причем имеется участок  $BC$ , который обычно на петлях гистерезиса трактуется как метастабильное, не обнаруживаемое экспериментально при однородном распределении  $P$  состояние [5]. В нашей ситуации это состояние реализуется в силу того, что исследуемая система является неавтономной, т.е. каждая точка на кривой  $P(E)$  в нашем случае соответствует определенной пространствен-

Значения  $E^{cP}$ ,  $\epsilon_c^{cP}$ ,  $n_s$ ,  $n_s^{p\phi}$ 

	$E^{cP}$ , В · см <sup>-1</sup>	$\epsilon_c^{cP}$	$n_s$ , см <sup>-2</sup>	$n_s^{p\phi}$ , см <sup>-2</sup>
( $\downarrow$ )( $\downarrow$ )	$1.3 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^4$	$4.0 \cdot 10^{14}$	$1.3 \cdot 10^{10}$
( $\uparrow$ )( $\uparrow$ )	$1.4 \cdot 10^5$	$4.4 \cdot 10^2$	$1.4 \cdot 10^{14}$	$6.2 \cdot 10^{11}$

ной точке. В случае  $\mathbf{E} \uparrow \uparrow \mathbf{P}_s$  (рис. 3) имеем монотонное возрастание  $P$  при возрастании  $E$ , т.е. поляризационный процесс. Переполяризационный процесс сопровождается по сравнению с поляризационным большими величинами абсолютного значения локальной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_c$ , рассчитываемой по формуле (8), что подтверждается данными табл. 2, где приведены  $\epsilon_c^{cP}$  — средние значения абсолютных величин  $\epsilon_c$  для разных взаимных ориентаций  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{P}_s$ , а также видно из сопоставления рис. 4 для случая ( $\downarrow$ )( $\downarrow$ ) и рис. 5 для случая ( $\uparrow$ )( $\uparrow$ ), на которых приведены значения  $\epsilon_c$  в зависимости от  $x$ -расстояния до границы раздела. Таким образом, в случае  $\mathbf{E} \uparrow \uparrow \mathbf{P}_s$  сегнетоэлектрическая система наиболее сильно реагирует на внешнее воздействие и поэтому эффективней всего его экранирует. Это подтверждают данные по среднему значению абсолютной величины электрического поля  $E_{cP}$  (табл. 2). Абсолютные значения  $\epsilon_c$  вблизи поверхности кристаллита (точка  $x = 0$  на рис. 4, 5) много меньше максимальных абсолютных значений  $\epsilon_c$  в объеме, что соответствует ряду экспериментальных фактов [10].

Как видно из табл. 1, учет пространственной неоднородности  $P$  может приводить к значительному отличию  $\tilde{\epsilon}$  от  $\epsilon_c^0$ , рассчитанному в приближении однородного распределения  $P$ . При этом выполняется

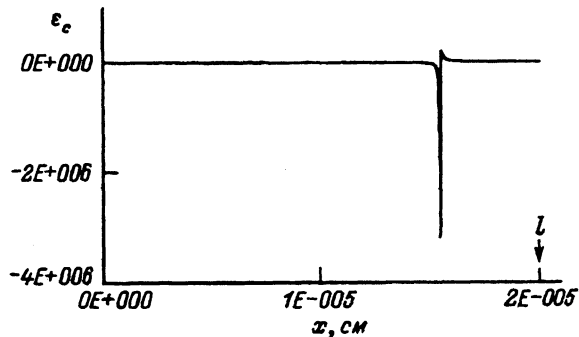


Рис. 4. Зависимость  $\epsilon_c(x)$  при ( $\downarrow$ )( $\downarrow$ ).  $T = T_1 - 30$ ,  $P_s \uparrow \downarrow E$ .

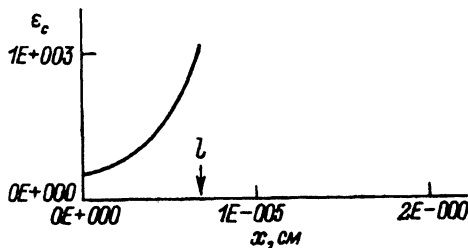


Рис. 5. Зависимость  $\epsilon_c(x)$  при ( $\uparrow$ )( $\uparrow$ ).  $T = T_1 - 30$ ,  $P_s \uparrow \uparrow E$ .

Значения  $\tilde{\epsilon}_n$ ,  $\epsilon_n^0$  и  $\tilde{\rho}_n$ ,  $\rho_n^0$  (Ом·см)

$T = T_1$				$T = T_1 + 100$			
$\tilde{\epsilon}_n$	$\epsilon_n^0$	$\tilde{\rho}_n$	$\rho_n^0$	$\tilde{\epsilon}_n$	$\epsilon_n^0$	$\tilde{\rho}_n$	$\rho_n^0$
$5.8 \cdot 10^3$	$6.0 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^5$	1.4	$1.7 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^3$	$4.2 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^5$

соотношение  $dP/dx \sim qN_d$ . Это приводит к почти полной компенсации плотностей  $qN_d$  свободного и  $dP/dx$  связанного зарядов и вследствие этого к соотношению  $dE/dx \sim 0$  в значительной части области пространственного заряда. Таким образом, вследствие наличия пространственного распределения  $P$  явление экранировки заряженной границы сводится к тому, что эффективная плотность пространственного заряда  $Q_{эф} = qN_d - qP/dx$  становится гораздо меньше, чем  $qN_d$ . В результате эффективная величина заэкранированного заряда на границе раздела  $qn_s^{эф} = \int Q_{эф} dx$ , как следует из табл. 2, оказывается существенно меньше исходного заряда  $qn_s$ . Разный характер экранирования для приближений однородного и неоднородного распределений  $P(x)$  сказывается также в параэлектрической фазе (табл. 3) особенно вблизи от  $T = T_1$ , когда значительны нелинейные свойства сегнетоэлектрической системы. Вдали от точки фазового перехода в парафазной области при ослаблении роли нелинейных членов термодинамического потенциала результаты, полученные в приближениях однородного ( $\epsilon_n^0$ ,  $\rho_n^0$ ) и неоднородного ( $\tilde{\epsilon}_n$ ,  $\tilde{\rho}_n$ ) распределения  $P$  различаются мало.

Из табл. 2, где приведены  $E^{ср}$ ,  $\epsilon_c^{ср}$  — усредненные величины  $E$  и  $\epsilon_c$  для  $T = T_1 - 30$ , следует, что для случая  $(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$  поле  $E_{ср}$  меньше расчетной величины коэрцитивного поля, равной для данной температуры  $3.1 \cdot 10^4$  В·см<sup>-1</sup>. Из рис. 2 следует, что поле в области пространственного заряда для случая  $(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$  ограничено по величине значением коэрцитивного поля. Таким образом, приближение, сделанное нами в работах [11,12], когда поле в области пространственного заряда полагалось равным коэрцитивному, дает верхний предел оценки величин  $E$ ,  $\varphi$ ,  $\rho$  для неполяризованного состояния.

Таким образом, экранирование заряженных границ раздела в сегнетоэлектриках—полупроводниках и тем самым формирование эффекта ПТКС в существенной степени определяются пространственным распределением поляризованности, причем наиболее эффективная экранировка происходит в случае переключения направления поляризованности в электрическом поле границ раздела.

### Список литературы

- [1] Heywang W. // J. Amer. Ceram. Soc. 1964. V. 47. N 10. P.484-490.
- [2] Kulwicki B.M., Purdes A.J. // Ferroelectrics. 1970. V. 1. P. 253-263.
- [3] Шустров Б.А., Шефтель И.Т., Ярмаркин В.К. // Д АН СССР. 1987. Т. 293. № 6. С. 1378-1383.
- [4] Nang D.Y., Umega K. // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. N 6. P. 1574-1581.
- [5] Смоленский Г.А., Боков И.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
- [6] Desu S.B., Payne D.A. // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. N 11. P. 3416-3421.

- [7] Jonker G.H. // Solid State Electron. 1964. V. 7. N 12. P. 895-903.
- [8] Поляроны. Сб. / Под ред. Ю.А.Фирсова. М.: Наука, 1975. 423 с.
- [9] Раевский И.П., Бондаренко И.И., Павлов А.Н., Прокопало О.И., Тарасенко П.Ф. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1219-1221.
- [10] Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М.: Наука. 1976. 408 с.
- [11] Бондаренко И.И., Павлов А.Н., Раевский И.П., Прокопало О.И., Емельянов В.М., Тарасенко П.Ф. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 8. С. 2530-2533.
- [12] Raevskii I.P., Pavlov A.N., Prokopalo O.I., Bondarenko E.I. // Ferroelectrics. 1988. V. 83. P. 171-178.

Ростовский государственный университет НИИФ  
г.Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию  
14 мая 1993 г.