

УДК 539.29.666

©1995

ВЛИЯНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

А.Н.Павлов, И.П.Раевский, М.А.Малицкая, И.А.Сизькова

Ростовский государственный университет
(Поступила в Редакцию 27 июня 1994 г.
В окончательной редакции 6 декабря 1994 г.)

В поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках обнаружена асимметрия вольт-амперных характеристик. Степень асимметрии возрастает с увеличением измерительного напряжения. Показано, что такой характер поведения вольт-амперных характеристик в поляризованных поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках обусловлен их нелинейными сегнетоэлектрическими свойствами.

Эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), связанный с существованием на границах кристаллитов в поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках (СЭ-ПП) потенциальных барьеров, исследуется очень давно. Однако в сегнетоэлектрической (СЭ) фазе свойства позисторов исследованы сравнительно слабо, что объясняется, с одной стороны (экспериментальной), тем, что у применяемых на практике позисторов из титаната бария барьеры, как правило, подавлены и не оказывают заметного влияния на проводимость, а с другой стороны (теоретической), до недавнего времени отсутствовала теоретическая модель, позволяющая количественно описывать свойства позисторов в СЭ фазе. Это связано с тем, что из-за необходимости учета нелинейной связи поляризованности P и электрического поля E простая модель, предложенная Хейвангом для объяснения позисторного эффекта [1], сильно усложняется.

В последние годы были получены позисторные свойства у большого числа СЭ-электриков. При этом у некоторых из них эффект ПТКС наблюдается в области СЭ-СЭ-перехода, т.е. аномалия в температурной зависимости сопротивления $\rho(T)$ расположена в СЭ фазе [2]. У таких сегнетоэлектриков было обнаружено сильное влияние поляризации внешним полем на величину и температурную зависимость ρ . Ярким примером этого является KNbO_3 , где после поляризации ρ увеличивается, а аномалия $\rho(T)$ исчезает [3]. В [4] было показано, что в формировании эффекта ПТКС существенную роль играет обусловленная нелинейностью сегнетоэлектрика неоднородность распределения

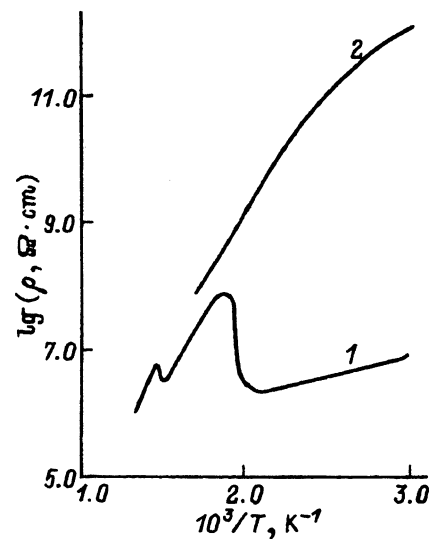


Рис. 1. Экспериментальные зависимости $\rho(T)$ для поликристаллического неполяризованного (1) и поляризованного (2) KNbO_3 .

поляризованности P . Исследование влияния внешнего поля на проводимость в сегнетоэлектрической фазе представляет в этом плане особый интерес, поскольку имеется возможность, используя ярко выраженные нелинейные свойства СЭ фазы, определенным образом влиять на распределение P и таким образом на $\rho(T)$. В данной статье рассматривается полевая зависимость проводимости поликристаллического ниобата калия в поляризованном и неполяризованном состояниях.

Полупроводниковая керамика, обладающая позисторными свойствами, была получена путем введения в синтезированный порошок KNbO_3 перед окончательным отжигом стекол системы $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ [2,5]. Для исследования вырезались образцы в виде прямоугольных призм размером $2 \times 5 \times 1.5 \text{ mm}$, на большие грани которых наносились электроды из воженной алюминиевой пасты или из сплава In-Ga , обеспечивающие образование омического контакта. Полученная керамика имела две позисторные аномалии $\rho(T)$: одну (более ярко выраженную) в области СЭ-СЭ-перехода и вторую в области точки Кюри (кривая 1 на рис. 1). Эти результаты согласуются с полученными ранее данными, а также с результатами, полученными в [6].

Поляризация образцов проводилась в ромбической фазе как при комнатной температуре, так и при $T = 200^\circ\text{C}$, т.е. вблизи ромбикситетрагонального фазового перехода. В последнем случае поляризация требовала менее сильных полей и меньшего времени. Однако качественно результаты не зависели от условий поляризации. Далее будут в основном рассмотрены результаты исследования образцов, поляризовавшихся при комнатной температуре постоянным электрическим полем напряженностью 2 kV/cm в течение 2–3 часов. В поляризованной керамике KNbO_3 эффект ПТКС как вблизи температуры Кюри $T_c \approx 700 \text{ K}$, так и в области температуры перехода между ромбической и тетрагональной фазами $T_{RT} \approx 490 \text{ K}$ отсутствует (кривая 2 на рис. 1), а значения ρ на несколько порядков выше, чем у неполяризованной керамики (кривая 1 на рис. 1).

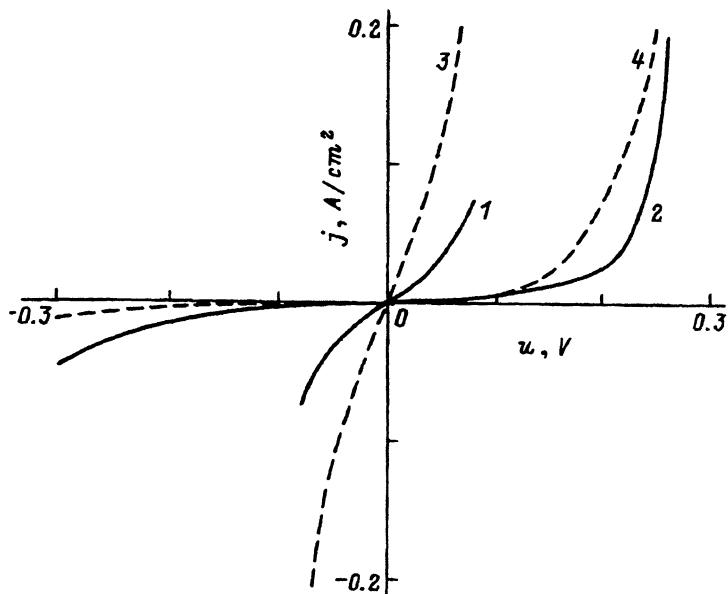


Рис. 2. Экспериментальные (сплошные кривые) и теоретические (пунктирные кривые) ВАХ поликристаллического поляризованного (2, 4) и неполяризованного (1, 3) KNbO_3 .

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) снимались при $T = 293 \text{ K}$ в статическом режиме. Как показывают полученные данные, ВАХ неполяризованных образцов являются симметричными (сплошная кривая 1 на рис. 2). При E_i — напряженности измерительного поля — выше $10\text{--}50 \text{ V/cm}$ зависимость тока от $u = E_i L$ — падения напряжения на одном кристаллите — становится нелинейной ($L \approx 5 \mu\text{m}$ — толщина кристаллита). Поляризация образца приводит к возрастанию его сопротивления. При этом ВАХ становится асимметричной (сплошная кривая 2 на рис. 2). В случае, когда полярность измерительного поля совпадает с полярностью поляризующего, значения тока ниже, чем при противоположной полярности.

В монокристаллических сегнетоэлектриках величина плотности тока j определяется выражением $j = \mu q n E_i$. В этом выражении μ — подвижность носителей заряда, n — их плотность, E_i — напряженность измерительного поля, q — заряд электрона. В [7] было показано, что кристаллы ниобата лития и ниобата бария-стронция обладают диодными характеристиками, причем зависимость тока от напряжения является линейной. Это можно объяснить асимметричностью центров поглощения в полярных кристаллах [8]. Обозначим величину плотности тока при совпадении направлений измерительного поля и спонтанной поляризованности $P_s(E_i \parallel P_s)$ j_{\parallel} величину плотности тока при $E_i \uparrow\downarrow P_s$ — $j_{\uparrow\downarrow}$. Тогда отношение величин $j_{\uparrow\downarrow}$ и j_{\parallel} равно определяемому асимметричностью кристаллического потенциала отношению $\mu_{\uparrow\downarrow}/\mu_{\parallel}$ и для монокристаллов не зависит от величины E_i . В эксперименте для поликристаллического поляризованного СЭ-ПП (сплошная линия 2 на рис. 2) обнаруживается зависимость величины $j_{\uparrow\downarrow}/j_{\parallel}$ от E_i . Это свя-

зано с тем, что в поликристаллических сегнетоэлектриках при определении j следует учитывать потенциал φ электрического поля, обусловленного заряженными границами раздела между кристаллитами.

Рассмотрим отрицательно заряженную, расположенную в плоскости OYZ перпендикулярно направлению P_s , границу раздела между кристаллитами в поликристаллическом СЭ-ПП донорного типа, поверхностный заряд которой обусловлен связанными с ней локализованными состояниями акцепторного типа. В качестве положительного направления оси OX выберем направление P_s . Вблизи границы раздела будет существовать обедненная подвижными носителями заряда область пространственного заряда, экранирующего поверхностный заряд границы раздела, из-за чего электрическое поле, обусловленное поверхностным зарядом, вне области пространственного заряда отсутствует. Линейные размеры $2l$ этой области определяются условием электронейтральности

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

Здесь Q — плотность свободного заряда, N_d — плотность доноров, N_s , E_s — плотность и энергия активации локализованных состояний на границе раздела, n_s — плотность заполненных локализованных состояний, значение φ_0 определяется величиной φ на границе раздела, E_F — энергия Ферми, k — постоянная Больцмана.

Выражение (1) записано для случая донорных состояний с малой энергией активации, когда плотность подвижных носителей заряда равна N_d . Тогда значение j в направлении XOO можно записать следующим образом:

$$j = -\mu q n \frac{d\varphi}{dx} + \mu k T \frac{dn}{dx}. \quad (2)$$

Поскольку длина свободного пробега $\sim 5 \cdot 10^{-9} \mu$ (где $\mu \sim 0.5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [9]) при обычных для позисторов значениях $N_s \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $N_d \sim \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [1] много меньше величины $l \sim 10^{-5} \text{ см}$, то можно воспользоваться диффузионно-дрейфовым приближением [10], которое дает для j выражение (3). Интегрирование в (3) ведется по области пространственного заряда вблизи заряженной границы раздела между кристаллитами [11].

$$j = \frac{kT\mu N_d}{\int_0^{2l} \exp \left[\frac{q(-\varphi+u)}{kT} \right] dx} \left[\exp \left(\frac{qu}{kT} \right) - 1 \right]. \quad (3)$$

Расчет ВАХ по формуле (3) требует знания пространственного распределения φ , P , E . Система уравнений для определения этих величин имеет вид

$$\nabla \varphi = -E, \quad (4)$$

$$\varepsilon_0 \nabla E = Q - \nabla P. \quad (5)$$

Здесь ε_0 — электрическая постоянная.

Влияние на поляризованность существующего в области пространственного заряда электрического поля E , обусловленного заряженной

границей раздела, учитывается в уравнении состояния P (6), получаемом варьированием свободной энергии, плотность которой в соответствии с феноменологической теорией сегнетоэлектрических фазовых переходов Ландау-Девоншира в отсутствие механических напряжений может быть представлена в виде (7).

$$\alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = E, \quad (6)$$

$$\Phi = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} P^6 - EP. \quad (7)$$

На рис. 2 приведены результаты расчетов по формуле (3) ВАХ неполяризованных (пунктирная кривая 3) и поляризованных (пунктирная кривая 4) поликристаллических СЭ-ПП при $N_d = 3.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_s = 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $E_s = 1.2 \text{ eV}$, $T = 293 \text{ K}$, $L = 5 \mu\text{m}$. Можно отметить качественное согласие результатов расчета с экспериментальными результатами.

Если записать выражение (3) в виде $j = \mu q n_{\text{ef}} E_i$, то n_{ef} — величина эффективной плотности носителей заряда, определяемая потенциалом барьера, — будет выражаться соотношением

$$n_{\text{ef}} = \frac{N_d k T L}{qu \int_0^{2l} \exp \left[\frac{q(-\varphi+u)}{kT} \right] dx} \left[\exp \left(\frac{qu}{kT} \right) - 1 \right]. \quad (8)$$

При $qu/kT \ll 1$ можно преобразовать выражение (8) к виду

$$n_{\text{ef}} = \frac{N_d L}{\int_0^{2l} \exp \left[\frac{q(-\varphi+u)}{kT} \right] dx}. \quad (9)$$

Приближенно разлагая $\varphi \approx \varphi_0 - (\varphi_0/l)x$, можно преобразовать выражение для n_{ef} к виду

$$n_{\text{ef}} = N_d \frac{L(-q\varphi_0)}{lkT} \exp \left[\frac{q(\varphi_0 - u)}{kT} \right]. \quad (10)$$

Для поликристаллического СЭ-ПП имеем $j_{\uparrow\uparrow}/j_{\uparrow\downarrow} = (\mu_{\uparrow\uparrow}/\mu_{\uparrow\downarrow}) \times (n_{\text{ef}\uparrow\uparrow}/n_{\text{ef}\uparrow\downarrow})$. Из рис. 2 (кривая 2) видно, что отношение $(\mu_{\uparrow\uparrow}/\mu_{\uparrow\downarrow})$, которое могло бы дать постоянную составляющую, не зависящую от E_i , заметным образом не проявляется для величины $\ln(j_{\uparrow\uparrow}/j_{\uparrow\downarrow})$, поэтому для величины $K_{as} = \ln(j_{\uparrow\uparrow}/j_{\uparrow\downarrow})$, характеризующей асимметрию ВАХ, получаем соотношение

$$K_{as} \approx \ln(n_{\text{ef}\uparrow\uparrow}/n_{\text{ef}\uparrow\downarrow}) \approx \frac{q(\varphi_{0\uparrow\uparrow} - \varphi_{0\uparrow\downarrow})}{kT}. \quad (11)$$

Здесь величины $\varphi_{0\uparrow\uparrow}$ и $\varphi_{0\uparrow\downarrow}$ — это потенциалы на границе раздела соответственно при $E_i^{\uparrow\uparrow} P_s$ и при $E_i^{\uparrow\downarrow} P_s$.

Таким образом, асимметрия ВАХ обусловлена зависимостью потенциала на границе раздела от направления внешнего измерительного поля.

Величины $\varphi_{0\perp}$ и $\varphi_{0\parallel}$ определяются выражениями

$$-\varphi_{0\perp} = \frac{1}{2\varepsilon_0} qN_d r_1^2 + \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{-r_1}^0 (P_s - P_{\perp}) dx + u, \quad (12)$$

$$-\varphi_{0\parallel} = \frac{1}{2\varepsilon_0} qN_d r_2^2 - \frac{1}{\varepsilon_0} \int_0^{r_2} (P_s - P_{\parallel}) dx + u. \quad (13)$$

Здесь величины P_{\perp} и P_{\parallel} — это поляризованности соответственно при $E_i^{\perp} P_s$ и при $E_i^{\parallel} P_s$, а величины r_1 и r_2 — размеры областей, обедненных подвижными носителями заряда, соответственно справа и слева от границы раздела. Разность этих величин определяется соотношением

$$qN_d(r_2^2 - r_1^2) = \int_{-r_1}^{r_2} [(P_s - P_{\perp}) - (P_s - P_{\parallel})] dx. \quad (14)$$

Используя выражения (12)–(14), можно получить соотношение

$$\varphi_{0\perp} - \varphi_{0\parallel} = \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{-r_1}^0 (P_{\parallel} - P_{\perp}) dx - \frac{1}{\varepsilon_0} \int_0^{r_2} (P_{\parallel} - P_{\perp}) dx. \quad (15)$$

Таким образом, анализируя выражение (15), можно сделать вывод о том, что асимметрия ВАХ в поляризованном сегнетоэлектрике обусловлена зависимостью распределения P от взаимной направленности E_i и P_s .

Численные расчеты при выбранных нами значениях термодинамических параметров показывают, что $-\varphi_0 > u$, $|P - P_s| < P_s$.

Для анализа величины $P - P_s$ воспользуемся соотношением

$$P - P_s = \int \frac{dP}{dE} dE = \int \varepsilon_0(\varepsilon - 1) dE. \quad (16)$$

Здесь ε — локальная диэлектрическая проницаемость, определяемая выражением

$$\varepsilon_0(\varepsilon - 1) = (\alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4)^{-1}. \quad (17)$$

Учитывая соотношения (15)–(17), выражение (11) можно преобразовать к следующему виду:

$$K_{as} = \frac{q^2 n_s}{4kT} \varepsilon_s \varepsilon_0 P_s (3\beta + 10\gamma P_s^2) u. \quad (18)$$

Здесь ϵ_s получаем из выражения (17) при $P = P_s$. α, β, γ — константы термодинамического потенциала из работы Трибвассера [12], который определил их для тетрагональной фазы KNbO_3 . Хотя для той температуры, при которой проводились наши исследования, выражение (7) для термодинамического потенциала и является приближением, сделанным для упрощения расчетов, но, поскольку рассчитанная при этом с помощью выражения (18) диэлектрическая проницаемость KNbO_3 вдоль полярной оси ($\epsilon_s = 96$) весьма близка к экспериментальной (≈ 80 [13]), наше приближение является вполне допустимым для качественного анализа процессов диэлектрического отклика вдоль полярной оси.

Из выражения (18) следует, что асимметрия ВАХ при малых u будет прямо пропорциональна u . Это подтверждается экспериментальными данными (кривая 1 на рис. 2), которые при малых u дают соотношение $K_{as} = 2.7u$. Расчеты с использованием выражения (18) для KNbO_3 дают при указанных выше значениях параметров соотношение $K_{as} = 12.0u$. При получении соотношения (18) было использовано несколько упрощающих допущений. Точные расчеты по формуле (3) дают соотношение $K_{as} = 15.1u$, подтверждающее качественную справедливость расчетов при приближенной формуле (18).

Таким образом, имеется качественное согласие расчетных и экспериментальных результатов, характеризующих асимметрию ВАХ. Причем из выражения (18) хорошо видно, что асимметрия ВАХ поликристаллического СЭ-ПП обусловлена нелинейными эффектами, учитываемыми введением в термодинамический потенциал членов с коэффициентами β и γ .

Рост величины асимметрии ВАХ (рост $\ln(j_{\uparrow\parallel}/j_{\downarrow\parallel})$) с увеличением измерительного напряжения u указывает на различие физических механизмов асимметрии ВАХ в поликристаллах и монокристаллах, где $\ln(j_{\uparrow\parallel}/j_{\downarrow\parallel})$ не зависит от величины u . Для поляризованного поликристаллического СЭ-ПП характер асимметрии ВАХ такой же, как и для поляризованного монокристалла, т.е. $j_{\uparrow\parallel}/j_{\downarrow\parallel} > 1$, однако по сравнению с монокристаллами имеется особенность, связанная с асимметрией потенциальных барьеров в поляризованном сегнетоэлектрике. Эта асимметрия обусловлена асимметрией взаимной направленности P_s и E_i . При $E_i \uparrow P_s$ поляризованность возрастает, поэтому, как можно судить по выражению (17), восприимчивость сегнетоэлектрической системы и тем самым ее экранировочные свойства уменьшаются, это приводит к увеличению $-\varphi_0$ и убыванию j . При $E_i \downarrow P_s$ восприимчивость сегнетоэлектрика возрастает, что приводит к уменьшению высоты потенциальных барьеров и благодаря этому к увеличению тока.

Список литературы

- [1] Heywang W. J. Amer. Ceram. Soc. **47**, 10, 484 (1964).
- [2] Raevskii I.P., Bondarenko E.I., Pavlov A.N., Prokopalo O.I. Ferroelectrics **76**, 1-2, 55 (1987).
- [3] Раевский И.П., Бондаренко Е.И., Прокопало О.И., Павлов А.Н. Изв. АН СССР. Сер. физ. **48**, 6, 1180 (1984).
- [4] Павлов А.Н. ФТТ **36**, 3, 579 (1994).
- [5] Резниченко Л.А., Раевский И.П., Клевцов А.Н., Разумовская О.Н., Прокопало О.И., Фесенко Е.Г. Неорган. материалы **17**, 1, 131 (1981).

- [6] Wang P., Bai T., Chen Z., Liu M. J. *Huazhong Univ. Sci. Tech.* **16**, 5, 123 (1988).
- [7] Канаев И.Ф., Малиновский В.К. *ДАН СССР* **266**, 6, 1367 (1982).
- [8] Glass A.M., von der Linde D., Negran T.J. *Appl. Phys. Lett.* **25**, 4, 233 (1974).
- [9] Лехцер З.М., Бурсиан Э.В. *Сегнетоэлектрики. Л.* (1978). С. 89–110.
- [10] Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. *Физика полупроводников. М.* (1977). 672 с.
- [11] Mallick G.T., Emtage P.R. *Appl. Phys.* **39**, 6, 3088 (1968).
- [12] Triebwasser S. *Phys. Rev.* **101**, 3, 993 (1956).
- [13] Тимофеева В.А., Попова А.С. *Кристаллография* **7**, 2, 300 (1962).