

05;06;12

Варисторный эффект в полупроводниковой сегнетокерамике

© А.Н. Павлов, И.П. Раевский

Ростовский государственный университет, Научно-исследовательский институт физики,
344104 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступило в Редакцию 6 мая 1996 г.)

Рассмотрено влияние внешнего поля на величину потенциальных барьеров и рельеф потенциала вблизи заряженных границ раздела кристаллитов в поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках. Показана зависимость этого влияния от взаимного направления внешнего поля и поляризованности в объеме сегнетоэлектрика. Показано, что возникновение различного типа нелинейных зависимостей тока от напряжения в поликристаллических сегнетоэлектриках можно объяснить переносом носителей заряда в поле потенциальных барьеров с различным рельефом.

В поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках кислородно-октаэдрического типа на границе раздела кристаллитов имеются локальные заряженные состояния [1]. 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 слои пространственного заряда и барьер Шотки [2–4]. Это приводит при переносе свободных зарядов в поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках к появлению таких нелинейных эффектов, как положительный температурный коэффициент сопротивления [2], асимметрия вольт-амперных характеристик [5]. Эти эффекты обусловлены тем, что определяющая проводимость высота потенциальных барьеров на границах раздела кристаллитов зависит от экранирующих свойств среды, которые в сегнетоэлектриках нелинейны и связаны с распределением поляризованности P . Поскольку внешнее поле существенно влияет на P , то в поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках высота потенциальных барьеров и, стало быть, проводимость нелинейно зависят от внешнего поля, чем и можно попытаться объяснить проявляющийся [3,6,7] в поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках варисторный эффект, т.е. нелинейную зависимость величины плотности тока j от u — приложенного напряжения, приходящегося на один кристаллит, и, в частности, обнаруживаемую в полупроводниковой сегнетокерамике в параэлектрической фазе вблизи от области сегнетоэлектрического фазового перехода зависимость $\ln j \sim u^{1/2}$ [3], которая не может быть объяснена с помощью эффекта Пула-Френкеля, поскольку создаваемая экспериментально напряженность поля недостаточна для проявления этого эффекта. Анализ роли распределения P при формировании варисторного эффекта в поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках и посвящена данная работа.

Рассмотрим отрицательно заряженную, расположенную в плоскости OYZ , границу раздела между кристаллитами в поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках донорного типа, поверхностный заряд

которой обусловлен связанными с ней локализованными состояниями акцепторного типа. Вблизи границы раздела существует обедненная подвижными носителями заряда область пространственного заряда, экранирующего поверхностный заряд границы раздела, из-за чего E_b — электрическое поле, обусловленное поверхностным зарядом, вне области пространственного заряда отсутствует. Линейные размеры $2l$ этой области в приближении "полного истощения", т.е. полного отсутствия в ней подвижных носителей заряда [4], определяются условием электронейтральности (1)

$$2l\rho = qn_g = \frac{qN_g}{1 + \exp \frac{E_F - E_g - q\varphi_0}{kT}}. \quad (1)$$

Здесь ρ — плотность свободного заряда; N_g, E_g — плотность и энергия активации локализованных состояний на границе раздела, n_g — плотность заполненных локализованных состояний, φ_0 — величина потенциала φ на границе раздела, T — температура, E_F — энергия Ферми, k — постоянная Больцмана, q — элементарный электрический заряд.

Выражение (1) записано для случая донорных состояний с малой энергией активации, когда плотность свободного заряда равна qN_d , где N_d — плотность доноров. Тогда значение j в направлении $(X00)$ следует определять из выражения (2)

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

Здесь μ — подвижность, n — плотность свободных носителей электрического заряда. При обычных для поликристаллических сегнетоэлектриков-полупроводников с положительным температурным коэффициентом сопротивления значениях $\mu \sim 0.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [8], $N_g \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $N_d \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [2] длина свободного пробега ($\sim 5 \cdot 10^{-9} \mu$ [4]) много меньше величины $l \sim 10^{-5} \text{ cm}$. Поэтому при описании переноса подвижных носителей заряда в области границы раздела кристаллитов можно воспользоваться диффузионно-дрейфовым приближением [4,9], которое дает для j

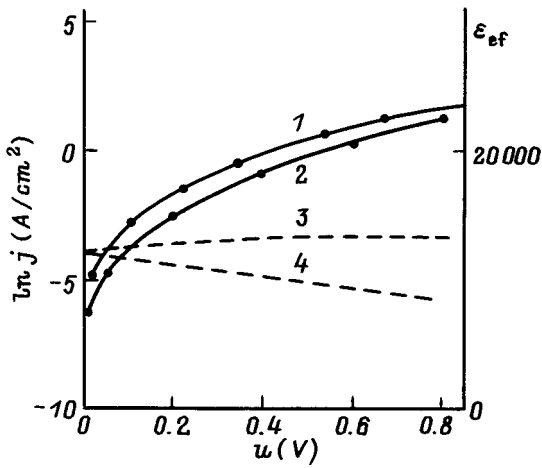


Рис. 1. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) зависимости $\ln j$, ε_{ref} (3), ε_{ref} (4) от u для BaTiO_3 .

выражение (3), интегрирование в котором ведется по области пространственного заряда вблизи заряженной границы раздела между кристаллитами [9]

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

Здесь $x_r, -x_l$ — соответственно координата правой и левой границы области пространственного заряда; $\varphi(-x_l) = -u$, $\varphi(x_r) = 0$, так что направление E_u — напряженности внешнего поля противоположно положительному направлению оси Ox .

Расчет вольт-амперных характеристик по формуле (3) требует знания пространственного распределения φ , P и электрического поля E . Система уравнений для

определения этих величин имеет вид

$$\Delta\varphi = -E, \quad \varepsilon_0 \Delta E = \rho - \Delta P. \quad (4), (5)$$

Здесь ε_0 — электрическая постоянная. Влияние на поляризованность существующего в области пространственного заряда электрического поля, 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)

$$\alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 - \delta \frac{d^2 P}{dx^2} = E, \quad (6)$$

$$\Phi = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + \frac{1}{2}\delta \left(\frac{dP}{dx}\right)^2 - EP. \quad (7)$$

Результаты расчета тока с использованием соотношения (3) приведены на рис. 1, 2. Для BaTiO_3 рассматривалась параэлектрическая фаза и использовались следующие значения параметров $N_d = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $N_g = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $E_g = 1.9 \text{ eV}$, $T = 405 \text{ K}$, $E_F = 0.19 \text{ eV}$. Для KNbO_3 рассматривалась сегнетоэлектрическая фаза при $N_d = 3.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $N_g = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $E_g = 1.2 \text{ eV}$, $T = 293 \text{ K}$, $E_F = 0.06 \text{ eV}$. Расчеты E_F в соответствии с [4] проведены в предположении $N_d \gg L \cdot N_g$, где L — толщина кристаллита. Теоретические результаты для j удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами (рис. 1, 3) и правильно отражают влияние на вольт-амперные характеристики состояния сегнетоэлектрической системы. Расчет для неполяризованного сегнетоэлектрика велся при антипараллельном расположении P_g — спонтанной поляризованности объемной части кристаллитов и электрического поля

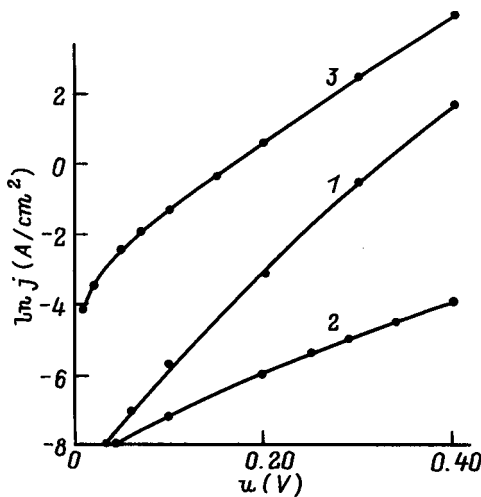


Рис. 2. Теоретические зависимости $\ln j$ от u для поляризованного KNbO_3 при $P_g \uparrow \downarrow E_u$ (1), $P_g \uparrow \uparrow E_u$ (2) и неполяризованного KNbO_3 при $P_g \uparrow \downarrow E_b$ (3).

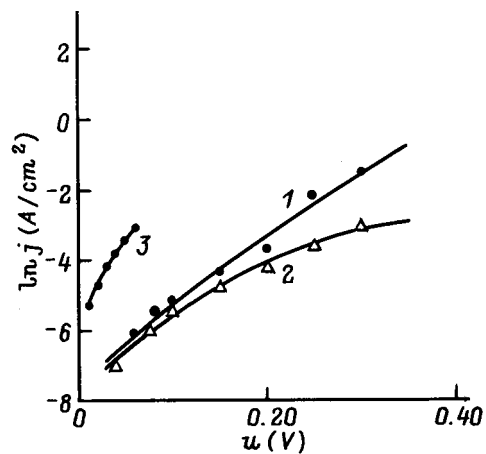


Рис. 3. Экспериментальные зависимости $\ln j$ от u при $T = 293 \text{ K}$ для поляризованного KNbO_3 при $P_g \uparrow \downarrow E_u$ (1), $P_g \uparrow \uparrow E_u$ (2) и неполяризованного KNbO_3 (3).

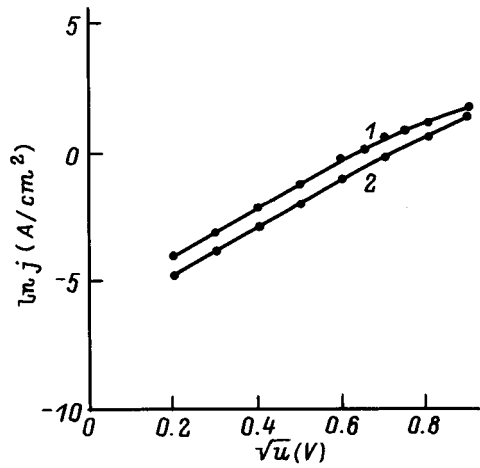


Рис. 4. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) зависимости $\ln j$ от $u^{1/2}$ для BaTiO_3 при $T = 405$ К.

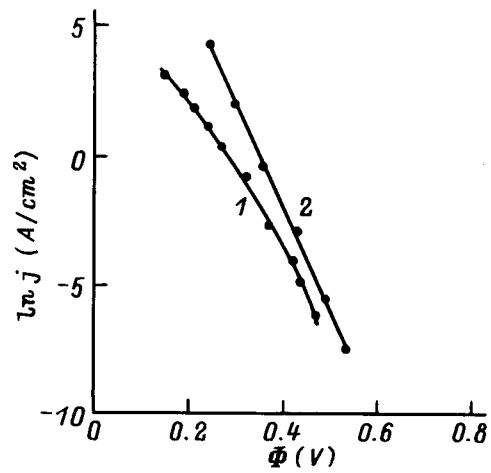


Рис. 5. Теоретические зависимости $\ln j$ от Φ для BaTiO_3 при $T = 405$ К (1) и поляризованного KNbO_3 при $T = 293$ К (2).

поверхностных зарядов, когда определяющее величину проводимости значение φ_0 наиболее мало [10]. Экспериментальные данные получены на полупроводниковых сегнетокерамиках $\text{Ba}_{0.997}\text{Y}_{0.003}\text{TiO}_3 + 2\%\text{Al}$ с $L = 50 \mu\text{m}$ и KNbO_3 с $L = 5 \mu\text{m}$, когда в синтезированный порошок KNbO_3 перед окончательным обжигом добавлялись стекла системы $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ [5]. Следует отметить, что и экспериментальная, и теоретически рассчитанная вольт-амперная характеристика полупроводниковой сегнето-керамики в параэлектрической фазе удовлетворительно описывается зависимостью $\ln j \sim u^{1/2}$ (рис. 4).

Используя приближение $\varphi(x) \approx \varphi_0 - (\varphi_0)/l(|x|)$, из выражения (3) при $qu/kT \geq 1$ для величины логарифма плотности тока можно получить выражение (8) [4], где $q\Phi = -q(\varphi_0 + u)$ — величина потенциального барьера,

$$\ln j = \ln \frac{\mu N_d (-q\varphi_0)}{2l} - \frac{q\Phi}{kT}. \quad (8)$$

В основном зависимость $\ln j$ от величины потенциального барьера определяется вторым слагаемым выражения (8), в чем можно убедиться из рис. 5, где приведены результаты расчета для тока по формуле (3). Величина Φ определяется выражением (9) и зависит от экранировочных свойств среды, связанных с распределением P и, следовательно, с поляризацией среды внешним полем,

$$\Phi = \frac{q^2 n_g^2}{4\varepsilon_0 \rho} - \frac{\rho x_l x_r}{2\varepsilon_0} + \frac{1}{2\varepsilon_0} \int_{-x_l}^0 (P_g - P) dx - \frac{1}{2\varepsilon_0} \int_0^{x_r} (P_g - P) dx - \frac{1}{2} u. \quad (9)$$

Рассмотрим ε — локальную диэлектрическую проницаемость поляризованного сегнетоэлектрика с $P_g \uparrow \downarrow E_u$. Величина ε определяется выражением, где α, β, γ — па-

раметры термодинамического потенциала сегнетоэлектрика,

$$\varepsilon_l(\varepsilon - 1) = (\alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4)^{-1}. \quad (10)$$

Отношение ε_l и ε_r — локальных диэлектрических проницаемостей соответственно слева и справа от границы раздела определится соотношением

$$\frac{\varepsilon_l}{\varepsilon_r} \approx \frac{\alpha + 3\beta P_r^2 + 5\gamma P_r^4}{\alpha + 3\beta P_l^2 + 5\gamma P_l^4}. \quad (11)$$

Здесь P_r и P_l — поляризованность среды справа и слева от границы раздела соответственно. Величина ε_r меньше величины ε_l , поскольку изменение величины P справа и слева от границы раздела имеет разный характер. Слева от границы раздела $P_g \uparrow \downarrow E_b$, поэтому в поле границы раздела поляризованность слева ($P_l = P_g - \Delta P_l$) уменьшается, отклик сегнетоэлектрической системы на поле границы раздела носит переполаризационный характер. Справа от границы раздела $P_g \uparrow \downarrow E_b$, поэтому поляризованность справа ($P_r = P_g + \Delta P_r$) увеличивается, отклик имеет поляризационный характер. Таким образом, из-за наличия поляризации $P_l \neq P_r$. Поэтому в соответствии с выражением (12), к которому можно преобразовать выражение (11), благодаря слагаемым с параметрами нелинейности сегнетоэлектрика β и γ имеем $\varepsilon_l/\varepsilon_r \neq 1$

$$\frac{\varepsilon_l}{\varepsilon_r} \approx 1 + 3\beta(P_r^2 - P_l^2)\varepsilon_0\varepsilon_l + 5\gamma(P_r^4 - P_l^4)\varepsilon_0\varepsilon_l. \quad (12)$$

В результате для поляризованного сегнетоэлектрика с $P_g \uparrow \downarrow E_u$ получаем $\varepsilon_l > \varepsilon_r$ (расчет для KNbO_3 с вышеуказанными значениями полупроводниковых параметров при $u = 0$ дает $\varepsilon_l(0)/\varepsilon_r(0) = 31.8$, где $\varepsilon_l(0)$ и $\varepsilon_r(0)$ — значения ε_l и ε_r на границе раздела). Аналогичные рассуждения применительно к поляризованному сегнетоэлектрику с $P_g \uparrow \downarrow E_u$ приводят к заключению, что для него $\varepsilon_l < \varepsilon_r$.

Зависимость $|E_l(0)/E_r(0)|$ от u

u, V	$P_g = 0$ BaTiO ₃	Неполяризованное состояние KNbO ₃	Поляризованное состояние KNbO ₃	
			$P_g \uparrow \downarrow E_b$	$P_g \uparrow \downarrow E_u$
0.05	0.88	0.98	0.41	2.24
0.2	0.46	0.90	0.38	1.90
0.4	0.36	0.80	0.31	1.54

В параэлектриках и неполяризованных поликристаллических сегнетоэлектриках в отличие от поляризованных сегнетоэлектриков при $u = 0$ экранирующие свойства среды по обе стороны границы раздела одинаковы, поэтому $\varepsilon_l = \varepsilon_r$. Однако это равенство нарушится при $u \neq 0$, поскольку в этом случае будут происходить некоторая поляризация под действием внешнего напряжения и переход к ситуации с $P_g \uparrow \downarrow E_u$ (расчет для BaTiO₃ в параэлектрической фазе при $T = 405$ К с вышеуказанными значениями полупроводниковых параметров при $u = 0.4$ В дает $\varepsilon_l(0)/\varepsilon_r(0) = 3.8$, а при $u = 0.8$ В $\varepsilon_l(0)/\varepsilon_r(0) = 10.1$).

Таким образом, поляризация сегнетоэлектрика приводит к асимметрии барьера Шотки. Расчеты, приведенные в таблице, показывают, что $|E_l(0)| \neq |E_r(0)|$, где $E_l(0)$ и $E_r(0)$ — электрические поля в области границы раздела соответственно слева и справа от нее.

Для качественного анализа влияния асимметрии барьера Шотки на вольт-амперные характеристики поликристаллического сегнетоэлектрика-полупроводника рассмотрим модель, где диэлектрические свойства среды слева и справа от границы барьера описываются некоторыми пространственно однородными характеристиками ε_{lef} и ε_{ref} , определяемыми соотношениями (13) и (14) соответственно,

$$\varphi_0 - \varphi(-x_l) = -\frac{qN_d x_l^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_{lef}}, \quad (13)$$

$$\varphi_0 - \varphi(x_r) = -\frac{qN_d x_r^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_{ref}}. \quad (14)$$

Численные значения величин $\varphi_0 - \varphi(-x_l)$, $\varphi_0 - \varphi(x_r)$ рассчитывались с использованием соотношений (4)–(6). Аналитические выражения для этих величин в правых частях соотношений (13), (14) являются решениями уравнения Пуассона (15) [4]

$$\varepsilon_{ef} \varepsilon_0 \Delta^2 \varphi = -\rho. \quad (15)$$

В уравнении (15) слева от границы раздела кристаллитов $\varepsilon_{ef} = \varepsilon_{lef}$, справа от этой границы $\varepsilon_{ef} = \varepsilon_{ref}$.

В соответствии с результатами расчетов ε_{lef} и ε_{ref} для разных распределений P , приведенными на рис. 1, 6, можно рассмотреть следующие модельные ситуации: 1) $\varepsilon_{lef} = \varepsilon_{ref}$; 2) $\varepsilon_{lef} > \varepsilon_{ref}$; 3) $\varepsilon_{lef} < \varepsilon_{ref}$. Если $\varepsilon_{lef} = \varepsilon_{ref} = \varepsilon_{ef}$, то барьер симметричен. При выполнении соотношения $u < (q^2 n_g^2)/(2\rho \varepsilon_0 \varepsilon_{ef})$ величина

потенциального барьера в соответствии с уравнением Пуассона определяется выражением (16) [3,4], а ток через барьер в соответствии с (8) — выражением (17)

$$q\Phi \approx \frac{q^3 n_g^2}{8\rho \varepsilon_0 \varepsilon_{ef}} - \frac{qu}{2}, \quad (16)$$

$$\ln j \approx -\frac{q^3 n_g^2}{8\rho \varepsilon_0 \varepsilon_{ef} kT} + qu/2kT = a_1 + b_1 u/2. \quad (17)$$

При $\varepsilon_{lef} > \varepsilon_{ref}$ барьер асимметричен. Когда $u < (q^2 n_g^2)/(2\rho \varepsilon_0 \varepsilon_{ref})$, потенциал барьера в соответствии с уравнением Пуассона определяется выражением (18), а ток через барьер — выражением (19)

$$q\Phi \approx \frac{q^3 n_g^2}{2\rho \varepsilon_0 \varepsilon_{lef}} - \frac{q^2 n_g}{(\rho \varepsilon_0 \varepsilon_{lef})^{1/2}} \left(\frac{2\varepsilon_{ref} u}{\varepsilon_{lef}} \right)^{1/2}, \quad (18)$$

$$\ln j \approx a_2 + b_2 u^{1/2}. \quad (19)$$

Здесь

$$a_2 = -\frac{q^3 n_g^2}{2\rho \varepsilon_0 \varepsilon_{lef} kT},$$

$$b_2 = \frac{q^2 n_g}{(\rho \varepsilon_0 \varepsilon_{lef})^{1/2} kT} \left(\frac{2\varepsilon_{ref}}{\varepsilon_{lef}} \right)^{1/2}.$$

При $\varepsilon_{ref} > \varepsilon_{lef}$ барьер также асимметричен. Когда $u < (q^2 n_g^2)/(2\rho \varepsilon_0 \varepsilon_{ref})$, потенциал барьера в соответствии с уравнением Пуассона определяется выражением (20), а ток через барьер — выражением (21)

$$q\Phi \approx \frac{q^3 n_g^2}{2\rho \varepsilon_0 \varepsilon_{ref}} - qu, \quad (20)$$

$$\ln j \approx a_3 + b_3 u. \quad (21)$$

Здесь $a_3 = -q^3 n_g^2/(2\rho \varepsilon_0 \varepsilon_{ref} kT)$, $b_3 = b_1 = q/(kT)$. Рассмотрим поведение j в ряде конкретных случаев (при $qu/kT \geq 1$).

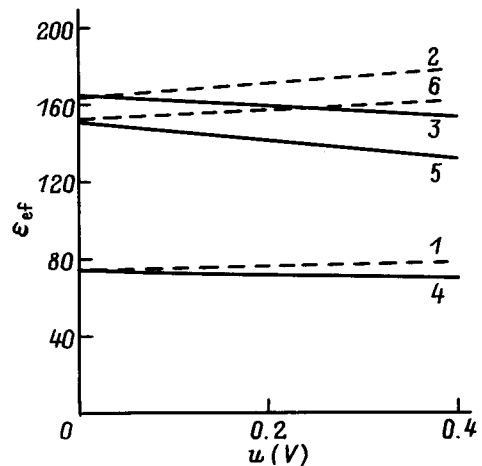


Рис. 6. Зависимости ε_{lef} (1, 3, 5) и ε_{ref} (2, 4, 6) от u при $T = 293$ К для поляризованного KNbO₃ при $P_g \uparrow \downarrow E_u$ (1, 2), $P_g \uparrow \downarrow E_u$ (3, 4) и неполяризованного KNbO₃ при $P_g \uparrow \downarrow E_u$ (5, 6).

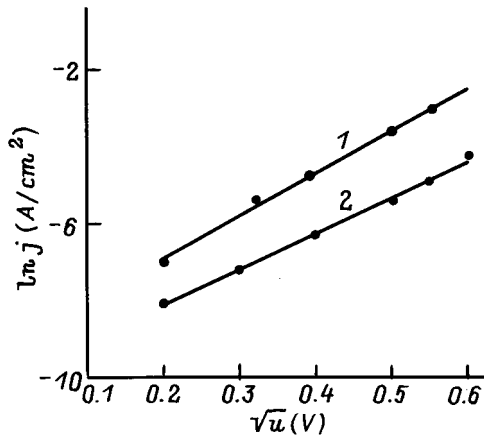


Рис. 7. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) зависимости $\ln j$ от $u^{1/2}$ для поляризованного KNbO_3 при $T = 293$ К и $P_g \uparrow \uparrow E_u$.

1. а) Сегнетоэлектрик в парафазе (рис. 1, 4). Как видно из рисунков, в связи с поляризацией сегнетоэлектрика во внешнем измерительном поле появляется асимметрия барьера Шоттки, и поведение j для BaTiO_3 в параэлектрической фазе в определенном интервале значений u , который в соответствии с рис. 1 для ε_{ef} можно связать с наличием интервала относительной стабильности ε_{ef} , качественно описывается в рамках модельной ситуации $\varepsilon_{lef} > \varepsilon_{ref}$, когда $\ln j = a_2 + b_2 u^{1/2}$ [3].

б) Неполяризованный сегнетоэлектрик в сегнетофазе (рис. 2, 3, 6). Как видно из рисунков, поляризация сегнетоэлектрика во внешнем измерительном поле незначительна и поведение тока качественно описывается в рамках модельной ситуации $\varepsilon_{lef} = \varepsilon_{ref}$, когда $\ln j = a_1 + b_1 u/2$.

2. Поляризованный сегнетоэлектрик с $P_g \uparrow \uparrow E_u$. Как видно из рис. 7, поведение тока качественно описывается в рамках модельной ситуации $\varepsilon_{lef} > \varepsilon_{ref}$, когда $\ln j = a_2 + b_2 u^{1/2}$.

3. Поляризованный сегнетоэлектрик с $P_g \uparrow \downarrow E_u$. Как видно из рис. 2, 3, поведение тока качественно описывается в рамках модельной ситуации $\varepsilon_{ref} > \varepsilon_{lef}$, когда $\ln j = a_3 + b_3 u$.

Приведенное рассмотрение справедливо, когда $-q\varphi_0 < E_g - E_F$. Если величина $-q\varphi_0$ достигает значений $\approx (E_g - E_F)$, то при изменении u величина $-q\varphi_0$ в силу соотношений (1) и (9) уже мало меняется. При этом происходит переход к линейной зависимости $\ln j$ от u , описываемой выражением

$$\begin{aligned} \ln j &= \ln \frac{\mu N_d (-q\varphi_0)}{2l} + \frac{q(-E_g + E_F + u)}{kT} \\ &= a_4 + b_1 u. \end{aligned} \quad (22)$$

Список литературы

- [1] Heywang W., Fenner E. // Siemens-Z. 1967. Bd 41. N 11. P. 878–886.
- [2] Heywang W. // J. Amer. Ceram. Soc. 1964. Vol. 47. N 10. P. 484–490.
- [3] Валеев Х.С., Квасков В.Б. Нелинейные металлооксидные полупроводники. М.: Энергоатомиздат, 1983. 160 с.
- [4] Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.
- [5] Павлов А.Н., Раевский И.П., Малицкая М.А., Сизькова И.А. // ФТТ. 1995. Т. 37. Вып. 5. С. 1523–1530.
- [6] Лейкина Б.Б., Петухов А.И., Андреев Ю.В. // Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 3. С. 446–449.
- [7] Al-Allak H.M., Illingsworth J., Brinkman A.W., Woods J. // J. Phys. D. 1989. Vol. 22. P. 1393–1397.
- [8] Лехцер З.М., Бурсиан Э.В. Сегнетоэлектрики. Л.: ЛГПИ, 1978. С. 89–110.
- [9] Mallick G.T., Emtage P.R. // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39. N 6. P. 3088–3094.
- [10] Павлов А.Н. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 3. С. 579–585.