

Пьезорезистивный эффект в поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках

© А.Н. Павлов, И.П. Раевский

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

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 30 ноября 2001 г.)

Рассмотрено влияние на пьезорезистивный эффект в поликристаллических сегнетоэлектриках-полупроводниках переориентаций доменов, происходящих под действием механических напряжений. Учет 90° доменных переориентаций при рассмотрении формирования потенциальных барьеров на границах кристаллитов позволяет правильно описать как величину, так и знак (плюс при сжатии, минус при растяжении) пьезорезистивных коэффициентов в BaTiO_3 .

Поликристаллические сегнетоэлектрики-полупроводники (СЭПП), в которых проявляется эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), т.е. аномально резкое возрастание электросопротивления R при переходе из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое, обнаруживают также зависимость R от давления (пьезорезистивный эффект) [1]. Характеристикой этого эффекта является пьезорезистивный коэффициент π , определяемый соотношением $\pi = (1/R)(\partial R/\partial \sigma)$, где σ — механическое напряжение. В поликристаллических СЭПП наблюдается значительное (до $10^3 \text{ cm}^2/\text{MN}$) возрастание π [1] в области температуры сегнето-параэлектрического фазового перехода T_c , что гораздо больше величины π в других веществах. Например, в Ge и Si величина π при 20°C не превышает $10 \text{ cm}^2/\text{MN}$ и убывает с температурой пропорционально T^{-1} [2]. В работе [3] было отмечено, что в поликристаллических СЭПП при измерениях вдоль оси сжатия во всей исследованной области температур $\pi = \pi_c > 0$ (кривая 1 на рис. 1, *a*). В [4] сообщается, что с ростом приложенного давления в температурном ходе π_c обнаруживается инверсия знака (рис. 1, *b*). Подобный эффект инверсии знака π при измерениях вдоль оси сжатия отмечен и в работе [5]. Вдоль оси растяжения $\pi = \pi_t < 0$ [5] (кривая 2 на рис. 1, *a*); такой же знак π наблюдается и при одностороннем сжатии при измерениях перпендикулярно оси сжатия [5]. С уменьшением эффекта ПТКС в поликристаллических СЭПП уменьшается также и пьезорезистивный эффект в области T_c [3]. В работах [6–8] в рамках модели Хейванга [9] и термодинамической теории сегнетоэлектричества [10] отчасти описывается поведение π в параэлектрической фазе. Однако поведение π в сегнетоэлектрической фазе, когда при приближении к T_c величина π резко возрастает (рис. 1, *a*), не может быть объяснено в рамках модели [9]. Ранее авторами экспериментально обнаружено чрезвычайно сильное влияние доменных переориентаций на величину R поликристаллических СЭПП [11]. В связи с этим целью данной работы является теоретический анализ влияния на π перестройки доменной структуры под действием внешних механических напряжений.

1. Описание модели

Величина R в поликристаллических СЭПП в основном определяется потенциальными барьерами на границах кристаллитов, обусловленными локализованными заряженными состояниями акцепторного типа с концентрацией N_s и энергией активации E_s [9]. Удельное сопротивление кристаллита ρ при малых напряжениях внеш-

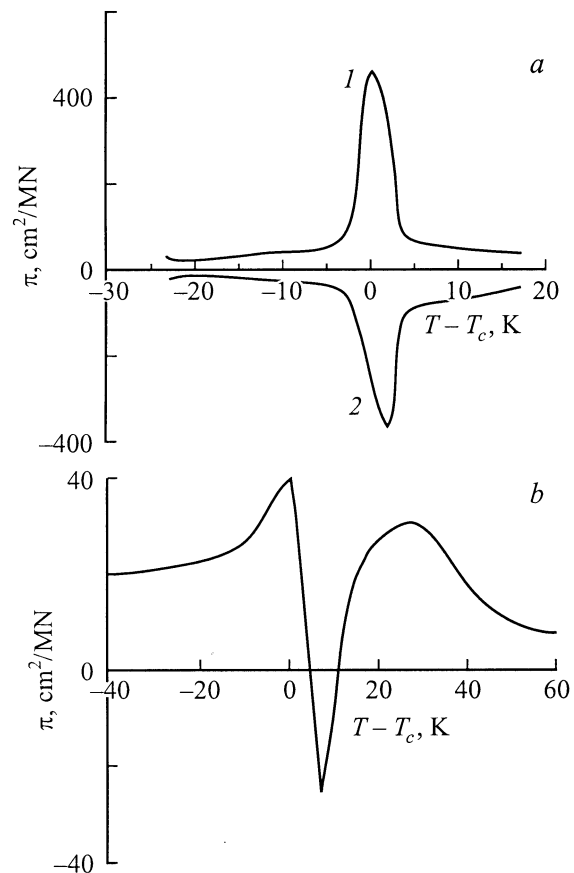


Рис. 1. Типичные температурные зависимости пьезорезистивных коэффициентов π для BaTiO_3 в случаях одностороннего сжатия (1) и растяжения (2) при $\sigma = 10 \text{ MPa}$ [3] (*a*) и одностороннего сжатия при $\sigma = 25 \text{ MPa}$ [4] (*b*).

него поля, создающего ток, описывается соотношением

$$\rho = \frac{l_s}{qN_d k T \mu d} \exp \frac{q\varphi_0}{kT}. \quad (1)$$

Здесь φ_0 — величина потенциала φ на границе кристаллита, μ — подвижность свободных носителей заряда, q — элементарный электрический заряд, N_d — концентрация доноров с малой энергией активации, k — постоянная Больцмана, T — температура, d — толщина кристаллита, l_s — толщина области Шоттки, за счет обеднения которой подвижными носителями заряда полностью нейтрализуется поперечный заряд границы раздела между кристаллитами. В систему уравнений для определения φ_0 входят

$$\nabla\varphi = -E, \quad (2)$$

$$\varepsilon_0 \nabla E = Q - \nabla P, \quad (3)$$

$$l_s Q = qn_s = \frac{qN_s}{1 + \exp[(E_F - E_s + q\varphi_0)/kT]} \quad (4)$$

и учитывающее влияние на поляризованность P электрического поля заряженной границы раздела кристаллитов уравнение состояния P , которое получается из условия минимума упругого термодинамического потенциала Φ [8–10,12]

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2} \alpha (P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \frac{1}{4} \beta_1 (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \\ & + \beta_2 (P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_1^2 P_3^2) + \frac{1}{6} \gamma_1 (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\ & + \gamma_2 (P_1^4 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^4 (P_1^2 + P_3^2) + P_3^4 (P_1^2 + P_2^2)) \\ & + \gamma_3 P_1^2 P_2^2 P_3^2 - (E_1 P_1 + E_2 P_2 + E_3 P_3) \\ & - q_{11} (\sigma_1 P_1^2 + \sigma_2 P_2^2 + \sigma_3 P_3^2) - q_{12} (\sigma_1 (P_2^2 + P_3^2) \\ & + \sigma_2 (P_1^2 + P_3^2) + \sigma_3 (P_1^2 + P_2^2)) \\ & - q_{44} (\sigma_4 P_2 P_3 + \sigma_5 P_1 P_3 + \sigma_6 P_1 P_2). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь Q — плотность пространственного заряда в области Шоттки, E — напряженность электрического поля, ε_0 — электрическая постоянная, n_s — плотность заполненных локализованных состояний на границе раздела между кристаллитами, E_F — энергия Ферми. Для случая донорных состояний с малой энергией активации $Q = qN_d$

Величина потенциального барьера $q\varphi_0$ зависит от степени экранирования локализованных заряженных состояний, которое осуществляется как за счет электронов проводимости с плотностью N_d , так и за счет реакции сегнетоэлектрической системы. Малая величина удельного сопротивления в сегнетофазе по сравнению со значением ρ в парафазе указывает на существенную роль процессов экранирования, связанных с наличием параметра порядка (спонтанной поляризованности P_s) и с существованием в сегнетофазе состояний, соответствующих

разным направлением P_s . Переход из одного состояния в другое, т.е. переполяризация, инициированная внешним воздействием — электрическим полем границы кристаллита E_b , приводит к образованию встречного домена с зигзагообразной доменной стенкой [12]. В пределах этой доменной стенки поля, обусловленные изменением направления P и электронной подсистемой области Шоттки, в основном компенсируют друг друга, так что результирующее поле определяется термоактивными процессами изменения направления P_s и равно коэрцитивному. После полной переполяризации начинаются поляризационные процессы, которые происходят в полях, гораздо больших по величине, чем коэрцитивные, так как поляризационные процессы не сопровождаются в отличие от переполяризационных термоактивной перестройкой доменной структуры [12]. Эффект ПТКС наблюдается, если толщина области Шоттки l_s не больше величины области переполяризации. При этом для сегнетоэлектрического состояния величина φ_0 в основном определяется переполяризационными процессами и при одинаковой направленности P_s в кристаллитах относительно их границы раздела аппроксимируется следующим соотношением:

$$\varphi_0 \approx l_s E_c \approx \frac{N_s E_c}{N_d}. \quad (6)$$

Здесь E_c — коэрцитивное поле, при котором происходит термоактивный процесс изменения направления P_s [12]. Величина N_s стабильна для данного состава вещества, а величина E_c зависит от ориентации P_s доменов относительно границ кристаллитов, так как она определяется различием глубин потенциальных ям для состояний, между которыми происходит переход [12]. В связи с этим для тетрагональной фазы $E_c = E_{c180}$ при 180° переориентации P_s в 2 раза меньше, чем $E_c = E_{c90}$ при 90° переориентации P_s , даже если не учитывать механическое зажатие доменов, которое сказывается при 90° переориентации. Поэтому величина $q\varphi_0$ зависит от соотношения направлений P_s в объеме граничащих кристаллитов и от электрического поля E_b локализованных заряженных состояний на границах раздела кристаллитов. Если направления P_s и E_b противоположны, величина $q\varphi_0$ меньше, чем при перпендикулярности этих направлений. В результате величина R при транспорте заряда через границу кристаллитов с конфигурацией I расположения P_s , представленной на рис. 2, а, будет меньше, чем при транспорте через границу с конфигурацией II. Для кристаллитов в неполяризованном ненапряженном состоянии характерна сложная доменная структура. Пусть электрический ток в сегнетоэлектрике направлен вдоль оси OY прямоугольной системы координат, а некоторая граница между кристаллитами, через которую проходит данный ток, находится в плоскости XOZ . Основные конфигурации расположения P_s в граничащих кристаллитах для плоскости YOX в этом случае представлены на рис. 2, б. Кроме того,

нужно учитывать эквивалентные по величине потенциального барьера конфигурации, получаемые различной комбинацией поворотов конфигураций 3–7 (рис. 2, *b*) вокруг оси *OX* на 180° и вокруг оси *OY* на 90, 180 и 270°. С использованием соотношений (1)–(5) для ВаТiО₃ были проведены расчеты удельных сопротивлений кристаллитов с барьерами, соответствующими разным конфигурациям при $d = 5 \cdot 10^{-3}$ см [3], $N_s = 3 \cdot 10^{14}$ см⁻², $E_s = 0.9$ eV [9], $N_l = 4 \cdot 10^{17}$ см⁻³, $E_{c180} = 480$ В · см⁻¹ [10], $\mu = 0.5$ см² · В⁻¹ · с⁻¹ [13], $T = T_c - 5$. Результаты этих расчетов представлены в таблице (n — число эквивалентных конфигураций). Коэффициенты термодинамического потенциала (5), необходимые для определения величины P , были взяты в соответствии с работой [10]. Величины N_s, N_d находились из условия наилучшего согласования полученных расчетных результатов с экспериментальными данными работы [3]. При этом выполняются требования, обеспечивающие справедливость соотношения (6). Поскольку в ненапряженном неполяризованном состоянии все конфигурации равновероятны, а величина ρ обратно пропорциональна удельной проводимости, в которую каждая конфигурация 1–7 (рис. 2, *b*) вносит пропорциональный n вклад, ρ в ненапряженном состоянии для сегнетоэлектрической тетрагональной фазы описывается соотношением

$$\rho^{-1} = (\rho_1^{-1} + 8\rho_4^{-1})/36, \quad (7)$$

в котором ρ_1, ρ_4 — наименьшие из удельных сопротивлений доменных конфигураций, представленных на рис. 2, *b*.

При приложении одноосного напряжения σ происходят 90° повороты P_s доменов [14], причем наиболее активно эти процессы идут в области фазового перехода, где существенно уменьшается степень тетрагональности решетки. Пусть A — доля доменов, в которых под действием давления произошли 90° повороты P_s ($0 \leq A \leq 1$). При малых A одновременные повороты P_s в соседствующих доменах, входящих в конфигурации 1–7 (рис. 2, *b*), маловероятны, поэтому изменение вклада в проводимость каждой из рассматриваемых конфигураций пропорционально A . При учете данных таблицы удельные сопротивления для сегнетоэлектрической тетрагональной фазы в случае одноосного сжатия

Расчетные значения ρ для границ кристаллитов с различными конфигурациями расположения P_s (рис. 2, *b*)

| Номер конфигурации | $\sigma_i, \Omega \cdot \text{cm}$ | n |
|--------------------|------------------------------------|-----|
| 1 | 116 | 1 |
| 2 | $9 \cdot 10^6$ | 1 |
| 3 | $3.3 \cdot 10^4$ | 2 |
| 4 | 512 | 8 |
| 5 | $8.3 \cdot 10^5$ | 8 |
| 6,7 | 10^5 | 16 |

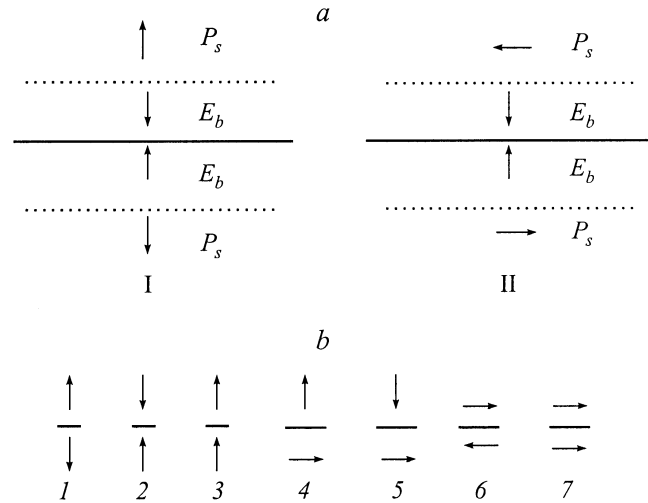


Рис. 2. Схемы расположения P_s и E_b (стрелки) относительно границы раздела кристаллитов (сплошная линия) и границ области Шоттки (пунктирные линии) (*a*) и схемы расположения P_s (стрелки) в объеме граничащих кристаллитов относительно границы раздела кристаллитов (линия) (*b*).

(ρ_c) и растяжения (ρ_t) описываются соответственно выражениями

$$\rho_c^{-1} = \rho^{-1} - A(\rho_1^{-1} + 2\rho_4^{-1})/18, \quad (8)$$

$$\rho_t^{-1} = \rho^{-1} + A(\rho_1^{-1} + 2\rho_4^{-1})/9. \quad (9)$$

В рамках описанной модели использование соотношения $\pi = (\rho_\sigma - \rho)/(\rho \cdot \sigma)$, где ρ_σ и ρ — удельное сопротивление при приложении механических напряжений и в ненапряженном состоянии, приводит к формулам для описания пьезорезистивного эффекта в сегнетоэлектрической тетрагональной фазе при одноосном сжатии

$$\pi_c = \frac{A}{\sigma(K_c - A)}, \quad (10)$$

$$K_c = \frac{\rho_1^{-1} + 8\rho_4^{-1}}{2(\rho_1^{-1} + 2\rho_4^{-1})} \quad (11)$$

и при растяжении в направлении тока

$$\pi_t = -\frac{A}{\sigma(K_t + A)}, \quad (12)$$

$$K_t = \frac{\rho_1^{-1} + 8\rho_4^{-1}}{4(\rho_1^{-1} + 2\rho_4^{-1})}. \quad (13)$$

2. Результаты расчетов

С использованием рентгенографических экспериментальных данных [14] о степени 90° переориентации доменов под давлением в сегнетокерамике титаната бария в тетрагональной фазе вдали от области фазового перехода ($A = 0.2$ при $\sigma \cong 35$ МПа, $t = 20^\circ\text{C}$), а также выражений (10), (11) для ВаТiО₃ была получена величина $\pi_c \sim 190$ см²/МН, которая удовлетворительно

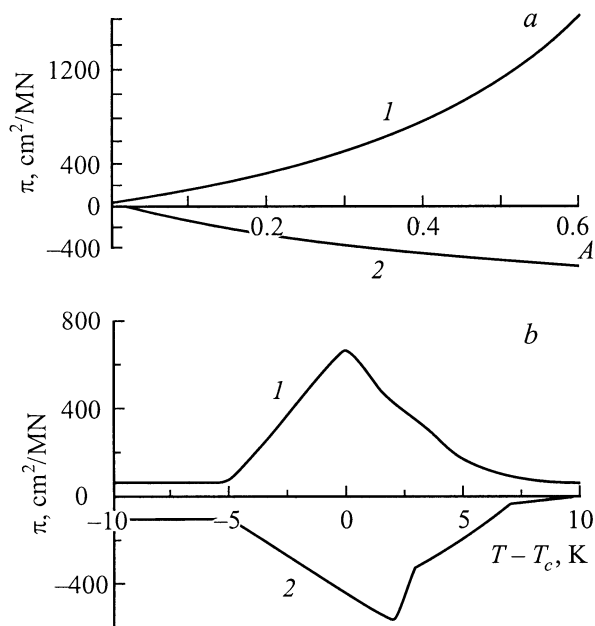


Рис. 3. Расчетные зависимости пьезорезистивных коэффициентов π в случаях одностороннего сжатия (1) и растяжения (2) при $\sigma = 10$ МПа от A при $T = T_c - 5$ (a) и от T (b).

согласуется с $\pi_{c,\text{exp}} \sim 200 \text{ cm}^2/\text{MN}$ (экспериментальной величиной π_c для сегнетокерамики титаната бария при $t = 20^\circ\text{C}$ [1]). В соответствии с формулами (10)–(13) $\pi_c > 0$, $\pi_t < 0$, $\pi_c > |\pi_t|$, что также согласуется с экспериментом [3] (рис. 1, a). Сопоставление с экспериментальными данными при $\sigma = 10$ МПа приводит к оценке $A \approx 0.3\text{--}0.4$ для $T = T_c$ и $A \approx 0.06$ для $T = T_c - 5$. Графики, соответствующие численным расчетам зависимости π от A для BaTiO_3 при $\sigma = 10$ МПа, $T = T_c - 5$, показаны на рис. 3, a. На рис. 3, b приведены результаты расчетов зависимости π от температуры при $\sigma = 10$ МПа. При $T = T_c$ полагалось $A = 0.4$, а ниже T_c использовалось значение $A = 0.06$. Расчеты π в параэлектрической области температур проводились с использованием выражений (1)–(5). Имеется качественное согласие полученных теоретических результатов (рис. 3, b) с экспериментальными данными (рис. 1, a), что позволяет использовать предложенную модель для более детального анализа факторов, определяющих пьезорезистивный эффект.

Рассмотрим зависимость электросопротивления от одностороннего сжатия и растяжения в направлении тока для сегнетоэлектрической тетрагональной фазы. При сжатии вследствие поворотов под давлением на 90° направления P_s в доменах на границе, определяющей барьер для тока, уменьшается доля конфигураций 1, 4 (рис. 2, b). В то же время доля конфигураций 6, 7 увеличивается. Поэтому $\rho_c > \rho$ и $\pi_c > 0$ (кривые 1 на рис. 1, a, 3, b) так как конфигурациям 1, 4 соответствуют малые значения $q\varphi_0$ (см. таблицу), а конфигурациям 6, 7 — большие $q\varphi_0$. При одностороннем растяжении

в направлении тока ситуация обратная, поэтому $\rho_t < \rho$ и $\pi_t < 0$ (кривые 2 на рис. 1, a и 3, b). Такой же эффект наблюдается и при одностороннем сжатии в направлении, перпендикулярном направлению тока. Теперь рассмотрим роль одностороннего сжатия и растяжения в направлении тока при формировании электросопротивления параэлектрической фазы. В парафазе в объеме кристаллита $P_s = 0$, но возможна сегнетоэлектрическая поляризованность, индуцированная в области Шоттки полем границ кристаллитов при $E > E_{pi}$ (участки $A_i B_i$ на рис. 4, $i = 1, 2, 3$). Эта индуцированная поляризованность способствует экранированию потенциального барьера. При сжатии индуцирование поляризации в направлении сжатия полем границы кристаллита становится более затруднительным, так как поле E_{p3} , при котором происходит переход к индуцированному сегнетоэлектрическому состоянию (кривая 3 на рис. 4) увеличивается по сравнению соответствующим полем E_{p2} при отсутствии механических напряжений (кривая 2 на рис. 4). Поэтому при сжатии степень экранирования барьера уменьшается, что приводит к $\pi_c > 0$ (кривая 1 на рис. 1, a). При растяжении в парафазе индуцирование поляризации полем границ кристаллитов в направлении растяжения облегчено, так как поле E_{p1} , при котором происходит переход к индуцированному сегнетоэлектрическому состоянию, уменьшается (кривая 1 на рис. 4) по сравнению E_{p2} . Поэтому при растяжении экранирование барьеров в направлении тока увеличивается, что приводит к $\pi_t < 0$ (кривые 2 на рис. 1, a, 3, b).

В поликристаллических сегнетоэлектриках влияние одностороннего сжатия на объем кристаллита приводит к увеличению T_c на величину ΔT_c . Поэтому в ограниченной области температур $T \in (T_c, T_c + \Delta T_c)$ величина ρ_c (кривая 2, на рис. 5, a) оказывается меньше значения ρ (кривая 1 на рис. 5, a) парафазы в ненапряженном

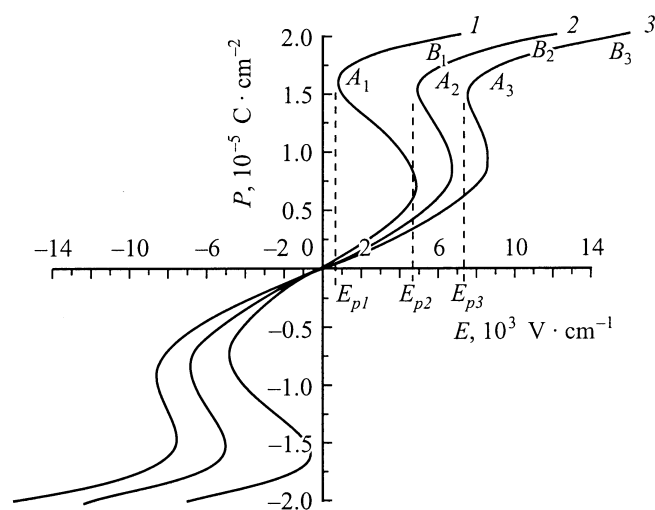


Рис. 4. Зависимости поляризованности P от величины электрического поля E для напряженного состояния (2) и в случаях одностороннего сжатия (3) и растяжения (1) при $\sigma = 10$ МПа, $T = T_c + 5$.

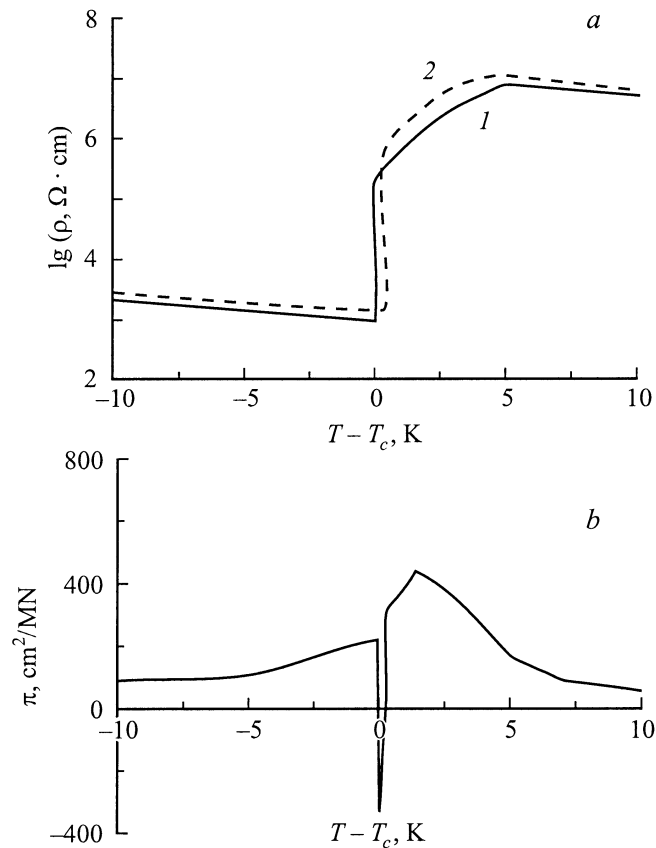


Рис. 5. Расчетные температурные зависимости ρ для ненапряженного состояния (1) и в случае одностороннего сжатия при $\sigma = 30$ МПа (2) (a) и расчетная температурная зависимость π в случае одностороннего сжатия при $\sigma = 30$ МПа (b).

состоянии, что обуславливает $\pi_c < 0$ для этого температурного интервала (рис. 5, b). Теоретическая оценка на основе термодинамического потенциала (5) приводит для одностороннего сжатия при больших давлениях ($\sigma = 30$ МПа) к значению $\Delta T_c = 21$ К, что гораздо больше величины $\Delta T_c = 0.5$ К, которую дает соотношение $\Delta T_c = 3.31 \cdot 10^{-16} \sigma$, полученное экспериментально [1]. Такое различие можно объяснить механическим зажиганием доменов, которое не учитывалось при получении теоретической оценки. В наших расчетах ρ_c и π_c для одностороннего сжатия при $\sigma = 30$ МПа, результаты которых представлены на рис. 5, была использована экспериментальная величина ΔT_c . Поведение π_c в зависимости от T при больших давлениях (≥ 30 МПа) оказывается сложным (рис. 1, b, рис. 5, b). В сегнетообласти (далеко от T_c) за счет изменения направления P_s под давлением $\pi_c > 0$. В области фазового перехода из-за повышения T_c под давлением $\pi_c < 0$. В парафазе за счет того, что давление сжатия противодействует поляризации и тем самым экранированию барьеров в направлении тока, $\pi_c > 0$. Вследствие малости ΔT_c при давлениях ≤ 10 МПа и плавном нарастании R в области T_c инверсия знака π_c обнаруживаться не будет,

и на всем температурном интервале $\pi_c > 0$ (кривые 1 на рис. 1, a, 3, b). Влияние растяжения на объем кристаллита приводит к росту T_c для конфигурации 1 на рис. 2, b, обеспечивающей наилучшее экранирование барьеров в направлении тока, что обуславливает $\rho_t < \rho$. В результате получается, что при растяжении для всей области температур и давлений $\pi_t < 0$ (кривые 2 на рис. 1, a, 3, b).

Таким образом, на удельное сопротивление поликристаллических СЭПП влияют те же факторы, которые оказывают воздействие на параметр порядка (P_s), поскольку экранирование потенциальных барьеров, создаваемых заряженными границами раздела кристаллитов, в значительной степени определяется локальными возмущениями P_s [12]. Поэтому удельное сопротивление оказывается чувствительным к внешним механическим напряжениям как вследствие перестройки доменной структуры под действием напряжений, так и вследствие изменения температурной области существования параметра порядка. Величины потенциальных барьеров в том случае, когда направление P_s в граничных кристаллитах противоположно направлению электрического поля границ раздела в этих кристаллитах, меньше, чем в случае, когда указанные направления перпендикулярны. Поэтому происходящие под действием односторонних внешних механических напряжений 90° повороты P_s в части доменов приводят к увеличению R вдоль оси сжатия и к его уменьшению вдоль оси растяжения, а величина пьезорезистивного коэффициента оказывается зависящей от степени перестройки доменной структуры.

Список литературы

- [1] О. Сабури, К. Вакино, Н. Фудзикава. Полупроводники на основе титаната бария. Энергоиздат, М. (1982). С. 13.
- [2] К. Зеегер. Физика полупроводников. Мир, М. (1977). 615 с.
- [3] J.S. Capurro, W.A. Schulze. J. Am. Cer. Soc. **81**, 2, 337 (1998).
- [4] M. Guntersdorfer, W. Heywang. Solid State Electron. **10**, 1117 (1967).
- [5] В.М. Гуревич. Электропроводность сегнетоэлектриков. Изд-во Комитета стандартов. М. (1969). 383 с.
- [6] A. Amin. Phys. Rev. **B40**, 17, 11 603 (1989).
- [7] A.B. Alles, M.W. Murphy, J.J. Symanski, C.L. Tremper, W.A. Schulze. J. Appl. Phys. **77**, 10, 5322 (1995).
- [8] J.S. Capurro, W.A. Schulze. J. Am. Cer. Soc. **87**, 2, 347 (1998).
- [9] W. Heywang. J. Am. Cer. Soc. **47**, 10, 484 (1964).
- [10] 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.
- [11] И.П. Раевский, Е.И. Бондаренко, А.Н. Павлов, О.И. Прокопало, П.Ф. Тарасенко. ФТТ **26**, 4, 1219 (1984).
- [12] А.Н. Павлов, И.П. Раевский, В.П. Сахненко. ФТТ **42**, 11, 2060 (2000).
- [13] З.М. Лехцер, Э.В. Бурсиан. Сегнетоэлектрики. ЛГПИ, Л. (1978). С. 89–110.
- [14] E.C. Subbarao, M.C. McQuarry, W.R. Buessem. J. Appl. Phys. **28**, 10, 1194 (1957).