

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Г.М.Гуро, И.И.Иванчик, Н.Ф.Костюк

Следуя [1], примем, что спонтанная индукция в BaTiO_3 экранируется свободными носителями, натекшими из глубины кристалла. В [1] показано, что в с – доменной пластинке BaTiO_3 распределение спонтанной индукции может быть представлено на рис.1.. Так как плотность заряда свободных носителей определяется из уравнения $\operatorname{div} \mathbf{D} = 4\pi\rho$, распределение свободных носителей по толщине пластинки принимает вид, изображенный на рис.2. Таким образом, рассматриваемый кристалл BaTiO_3 подобен p – n – переходу (см. [2]), в котором области высокой концентрации свободных носителей (n- и p-области) разделены широким диэлектрическим промежутком. Оценим концентрацию свободных носителей в n- и p-областях и распределение свободных носителей и электрического поля по толщине пластинки. Оценки проведем отдельно для идеально чистого кристалла (см. [1]) и для реального кристалла с примесями.

Ширина запрещенной зоны в BaTiO_3 $\Delta \sim 3,2$ эв [3], собственная концентрация свободных носителей [4]

$$n_i = N_c \exp\left(-\frac{\Delta}{2kT}\right), \text{ где } N_c \sim 3 \cdot 10^{19}. \quad (1)$$

Поэтому дебаевский радиус идеально чистого кристалла порядка 10 км. Спонтанная индукция $D_0 \sim 5 \cdot 10^4$ CGSE [3], а коэрцитивное поле, вычисленное по термодинамической теории [5], порядка $5 \cdot 10^2$ CGSE. Используем, кроме того, параметр длины $l \sim 3 \cdot 10^{-7}$ см, совпадающий [1] с толщиной 180° доменной стенки в BaTiO₃. Параметр l пропорционален градиентной энергии сегнетоэлектрика [6] и представляет собой ту длину, на которой спонтанная индукция меняется на величину порядка D_0 . Для полной экранировки спонтанной индукции на 1 см² поверхности пластинки должен приходиться заряд $D_0/4\pi$. Так как спонтанная индукция возрастает от нуля практически до D_0 в слое толщины l , концентрация свободных носителей в этом слое будет порядка

$$n \sim \frac{D_0}{4\pi q l}, \quad (2)$$

где q – заряд электрона. Подставляя значения параметров, получаем $n \sim 10^{19}$. С другой стороны, в условиях термодинамического равновесия должно быть $n = n_i \exp(q\phi/kT)$, где ϕ -значение потенциала внутреннего электрического поля вблизи поверхности пластинки. Отсюда для полной разности потенциалов (полного искривления зон в р-п-переходе) получаем $q \cdot \Delta\phi \sim 2kT \ln(n/n_i)$. Подставляя сюда $n_i = N_C \exp(-\Delta/2kT)$ и замечая, что $n \sim N_C$ приходим к выводу (Δ – ширина запрещенной зоны)

$$q \cdot \Delta\phi \sim \Delta. \quad (3)$$

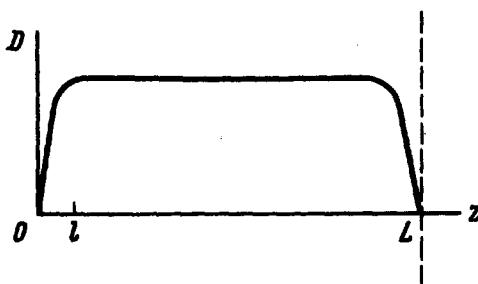


Рис.1. Распределение спонтанной индукции

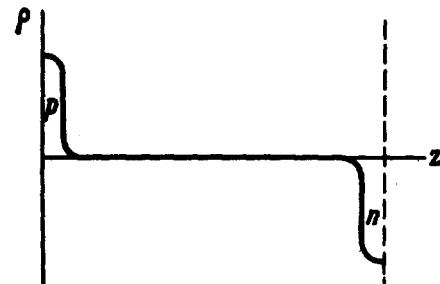


Рис.2. Распределение плотности заряда свободных носителей (широкий р-п-переход)

Для идеально чистого кристалла, его размеры всегда гораздо меньше дебаевского радиуса, поэтому внутри такого кристалла не происходит экранировки электрического поля, которое должно быть практически однородным, исключая малые области $\sim l$ вблизи поверхности пластинки, где высока концентрация свободных носителей, и электрическое поле вместе со спонтанной индукцией обращается в нуль (см.также [1]). Отсюда следует, что в толще кристалла электрическое поле по порядку величины равно

$$E \sim \frac{\Delta}{qL}, \quad (4)$$

где L – толщина пластиинки. В частности, при $L < L_{\min} = \frac{\Delta}{qE_{\text{коэрц}}}$, где

$E_{\text{коэрц}}$ – коэрцитивное поле, сегнетоэлектричество не может существовать [1]. Для идеально чистого кристалла $L_{\min} \sim 10^{-5} \text{ см}$. Итак, рассматриваемая пластиинка BaTiO_3 подобна широкому р–п-переходу, в котором зоны искривлены так, как изображено на рис. 3, а.

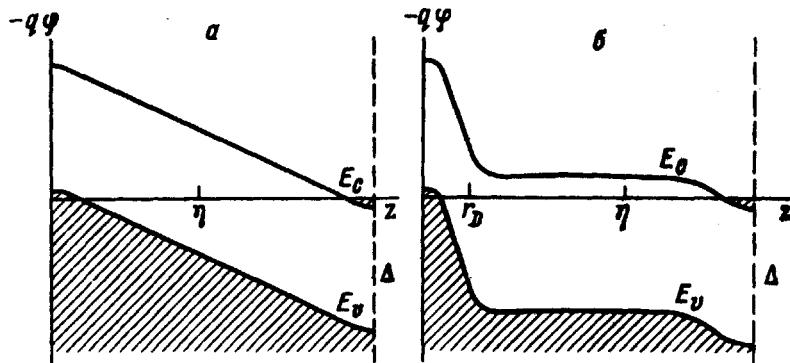


Рис.3. Зонная картина р–п-перехода а – в идеально чистом BaTiO_3 ($r_D \gg L$), б – в примесном BaTiO_3 ($r_D \gg L$, легирование п-типа)

Определим теперь, в какой мере эта картина нарушается из-за наличия примесей. Рассмотрим для определенности легирование п-типа. Благодаря примесям увеличивается концентрация n_0 свободных электронов в зоне проводимости выше точки Кюри (когда внутри кристалла нет электрического поля). Благодаря этому уменьшается дебаевский радиус, который теперь становится меньше толщины кристалла. Отсюда следует, что электрическое поле в толще кристалла не будет однородным, а будет отлично от нуля только на расстояниях от поверхности порядка дебаевского радиуса. Кроме того, при легировании п-типа точка $\rho = 0$ сместится в сторону легирующей примеси, т.е. к "электронной" поверхности кристалла. Однако, если легирование не очень сильное, полное искривление зон по-прежнему будет даваться формулой (3). Действительно, полный заряд свободных носителей, приходящийся на 1 см^2 поверхности пластиинки, есть $q n_0 L$. Поэтому если $q n_0 L \ll D_0 / 4\pi$, примесные электроны не способны заземлить спонтанную индукцию. Основная масса необходимых для экранировки электронов должна быть по-прежнему почертнута из валентной зоны, а для этого полное искривление зон должно быть по-прежнему равно ширине запрещенной зоны, то есть формула (3) остается справедливой. В обратном предельном случае сильного легирования, когда $n_0 \sim D_0 / 4\pi q l$ (см. формулу (2)), полное искривление зон будет мало. Итак, если образец легирован не слишком сильно, описанная выше структура р–п-перехода меняется только в том отношении, что электрическое поле в толще кристалла заземлено, и распределение потенциала ста-

новится несимметричным относительно центра образца. Искривление зон в реальном кристалле BaTiO_3 изображено на рисунке 3, б. Плотность свободных носителей вблизи поверхности по-прежнему дается формулой (2), поскольку эта плотность определяется только условиями экранировки спонтанной индукции и не зависит от заполнения зоны проводимости.

Остановимся теперь на основных следствиях рассмотренной картины $p-n$ -перехода.

1) Кристалл BaTiO_3 , включенный в электрическую цепь, будет вести себя подобно $p-n$ -переходу с симметричной вольтамперной характеристикой. Симметрия характеристики достигается за счет переполяризации, благодаря чему ток относительно $p-n$ -перехода течет в одном направлении.

2) При переполяризации сквозь кристалл прорастают зародыши противоположной фазы, на концах которых, в областях порядка 1, концентрируются неравновесные свободные носители с плотностью, определяемой формулой (2). В момент встречи противоположных концов зародышей будет происходить рекомбинация, сопровождаемая излучением света. Частота такого излучения может быть порядка ширины запрещенной зоны, что для BaTiO_3 соответствует фиолетовому цвету. Излучение должно происходить по всему объему кристалла и иметь вспышечный характер. В настоящее время проводится работа по обнаружению этого излучения.

3) Вблизи поверхностей кристаллов, не имеющих электродов, должны быть расположены тонкие слои с аномально высокой концентрацией свободных носителей. Таким образом, электропроводность вдоль поверхности должна быть гораздо больше электропроводности в направлении, перпендикулярном к поверхности.

Авторы благодарны Б.М.Вулу, В.А.Рассушину и Н.А.Пенину за обсуждение результатов.

Физический институт
им.П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
29 сентября 1966 г.

Литература

- [1] И.И.Иванчик. ФТТ, 3, 3731, 1961.
- [2] W.Shocley. Bell Syst. techn. J., 28, 344, 1949.
- [3] Д.Ширэнэ, Ф.Иона. Сегнетоэлектрические кристаллы. Изд-во "Мир", М., 1965.
- [4] В.Шокли. Теория электронных полупроводников. Изд. Иностр.лит., М., 1963.
- [5] A.F.Devonshire. Phil. Mag., 40, 1040, 1949.
- [6] В.А.Жирнов. ЖЭТФ, 5, 1175, 1958.