

**Павлов Андрей Николаевич**

Ростовский государственный строительный университет

Профессор

Доктор физико-математических наук

*Pavlov Andrej Nikolaevich*

*Rostov State University of civil engineering*

*Professor*

E-Mail: and2562yandex.ru

**Раевский Игорь Павлович**

Южный федеральный университет

Заведующий отделом

Доктор физико-математических наук

*Raevski Igor Pavlovich*

*Southern Federal University*

*Head of the Department*

E-Mail: rip@ip.rsu.ru

05.27.01- Твердотельная электроника

## **Влияние локализованных поверхностных состояний на распределение поляризованности в сегнетоэлектриках-полупроводниках**

Influence of the localized surface states on polarization distribution  
in ferroelectrics-semiconductors

**Аннотация:** Показано, что локальные поля, связанные с реакцией электронной подсистемы сегнетоэлектриков-полупроводников на внешнее поле, могут оказывать решающее влияние на распределение поляризованности между поверхностными слоями сегнетоэлектриков-полупроводников. В рамках этой модели объяснены особенности пирозлектрических свойств, наблюдавшиеся в тонких пленках Sn2P2S6 и кристаллах SbSI0,35Br0,65.

**Abstract:** It is shown, that the local fields connected with reaction of an electronic subsystem of ferroelectrics-semiconductors on an external field, can render decisive influence on polarization distribution in ferroelectrics-semiconductors. Within the limits of this model features of the piroelektric properties, observed in thin films Sn2P2S6 and crystals SbSI0,35Br0,65, are explained.

**Ключевые слова:** Сегнетоэлектрик-полупроводник; поляризованность; поверхностные состояния.

**Key words:** Ferroelectric-semiconductor; polarization; surface states.

\*\*\*

Вблизи поверхности сегнетоэлектриков обнаруживают так называемый «мертвый слой» толщиной  $\sim 1$  nm [1], направление поляризованности  $P$  которого не зависит от внешних электрических полей. Свойства указанного слоя можно объяснить наличием локализованных поверхностных зарядов, создающих в приповерхностных областях Шоттки сегнетоэлектриков-полупроводников (СЭ-ПП) электрические поля. Стабильность поляризации в «мертвом слое» свидетельствует о том, величина поля  $E_{loc}$  в нем не меньше,

чем величина поля деполяризации  $E_d \sim 10^7$  В/см. Такие величины полей могут создаваться локальными заряженными центрами в ограниченной области пространства  $l_{loc} \sim 10^{-7}$  см, что и обуславливает толщину «мертвого слоя». Плотность локальных поверхностных состояний  $\sim 10^{14}$  см<sup>-2</sup>, энергия активации  $\sim 1$  eV, поэтому внешние электрические поля величиной  $\sim 10^4$  В/см обуславливают в «мертвом слое» только определенные, но не радикальные изменения  $P$ . Рассмотрим, как эти приповерхностные эффекты скажутся на формировании интегральной поляризованности в тонких пленках (толщиной  $d \sim 10^{-7}$  м) и кристаллах ( $d \sim 10^{-3}$  м) СЭ-ПП.

Для отрицательного поверхностного заряда область Шоттки с линейными размерами  $l_{sh}$  представим моделью заряженного конденсатора, заряд которого плотностью  $\sigma$  находится на локализованных заряженных состояниях (рис.1). Этот заряд создает макроскопическое поле с напряженностью  $E_{av} = \varepsilon_0^{-1} \sigma$  на расстоянии  $r > a_c$ , где  $a_c$  – расстояние между локальными центрами.

В ближнем окружении каждый заряженный центр обуславливает сильное локальное поле  $E_{loc} > E_{av}$  ( $l_{loc} < a_c$ ), которое создает в области  $r \leq l_{loc}$  участок монополярной поляризованности, близкой к спонтанной  $P_s$ . Этот участок имеет размеры не менее  $\xi$  - линейных размеров области корреляции [2].

В кристаллите с областями Шоттки описанному распределению полей (рис.1) соответствует распределение поляризованностей, представленное на рис.2, где  $E_{ext}$  – напряженность внешнего поля,  $P_v$  – поляризованность в объеме кристаллита,  $P_{sh}$  – поляризованность в области Шоттки,  $P_{loc1}$  – обусловленная поверхностными зарядами локальная поляризованность,  $P_{loc3}$  – обусловленная объемными зарядами области Шоттки локальная поляризованность в полупространстве, ограниченном объемом кристаллита,  $P_{loc2}$  – обусловленная объемными зарядами области Шоттки локальная поляризованность в полупространстве, ограниченном ближайшей поверхностью кристаллита, вертикальными стрелками отмечены поляризованности в областях, прилегающих к разным поверхностям кристаллита (рис.2). Поляризованность всего кристаллита  $P_{tot}$  описывается соотношениями (1)–(5).

$$P_{tot} = \frac{d - 2l_{sh} - 2\xi}{d} P_v + \frac{l_{sh} - 2\xi}{d} (P_{sh}^{\uparrow} + P_{sh}^{\downarrow}) + \frac{\xi}{d} (P_{s1}^{\uparrow} + P_{s2}^{\uparrow} + P_{s3}^{\uparrow} + P_{s1}^{\downarrow} + P_{s2}^{\downarrow} + P_{s3}^{\downarrow}) \quad (1)$$

$$P_{s1}^{\uparrow(\downarrow)} = \frac{\sigma_{ss}^{\uparrow(\downarrow)}}{q} \xi^2 P_{loc1}^{\uparrow(\downarrow)} + (1 - \frac{\sigma_{ss}^{\uparrow(\downarrow)}}{q} \xi^2) P_{sh}^{\uparrow(\downarrow)} \quad (2)$$

$$P_{s2}^{\uparrow(\downarrow)} = \frac{\sigma_{sv}^{\uparrow(\downarrow)}}{q} \xi^2 P_{loc2}^{\uparrow(\downarrow)} + (1 - \frac{\sigma_{sv}^{\uparrow(\downarrow)}}{q} \xi^2) P_{sh}^{\uparrow(\downarrow)} \quad (3)$$

$$P_{s3}^{\uparrow(\downarrow)} = \frac{\sigma_{sv}^{\uparrow(\downarrow)}}{q} \xi^2 P_{loc3}^{\uparrow(\downarrow)} + (1 - \frac{\sigma_{sv}^{\uparrow(\downarrow)}}{q} \xi^2) P_v \quad (4)$$

$$P_{loc1}^{\uparrow} = -P_{loc1}^{\downarrow} = P_{loc1}; P_{loc2}^{\uparrow} = -P_{loc2}^{\downarrow} = P_{loc2}; P_{loc3}^{\uparrow} = -P_{loc3}^{\downarrow} = -P_{loc3}; P_{loc1} \approx P_{loc2} = P_{loc} \approx P_s \quad (5)$$

Здесь  $\sigma_{ss}$  - плотность локальных поверхностных зарядов,  $\sigma_{sv}$  – эффективная (в расчете на единицу площади поверхности) плотность локальных зарядов в области Шоттки, вертикальными стрелками отмечены плотности заряда в областях, прилегающих к разным поверхностям кристаллита (рис.2),  $q$  – элементарный электрический заряд. Вследствие обеднения области Шоттки подвижными носителями заряда локальные поля в объеме лучше экранируются электронной подсистемой, чем в области Шоттки, и поэтому ионные

поляризованности связаны соотношением  $P_{loc3} < P_{loc2}$ . Наличие как внутриобъемных, так и приповерхностных вкладов в  $P_{tot}$  обусловит большое разнообразие эффектов, связанных с этой величиной.

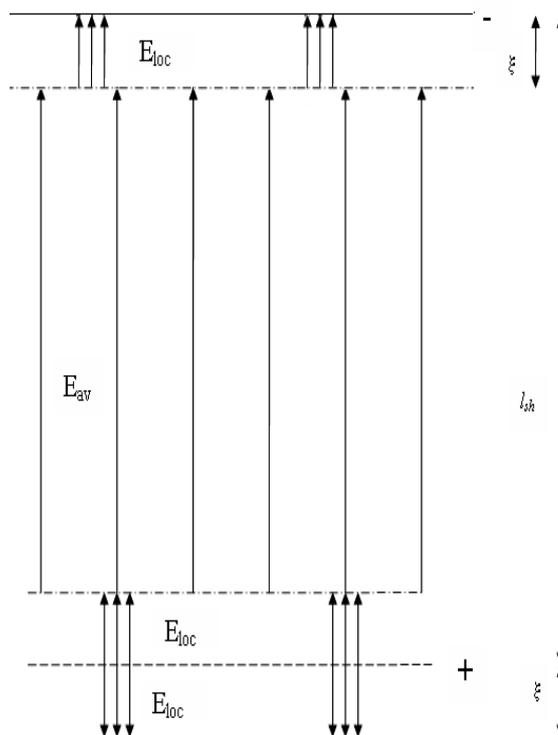


Рис. 1. Схема распределения электрических полей в пределах отдельной области Шоттки

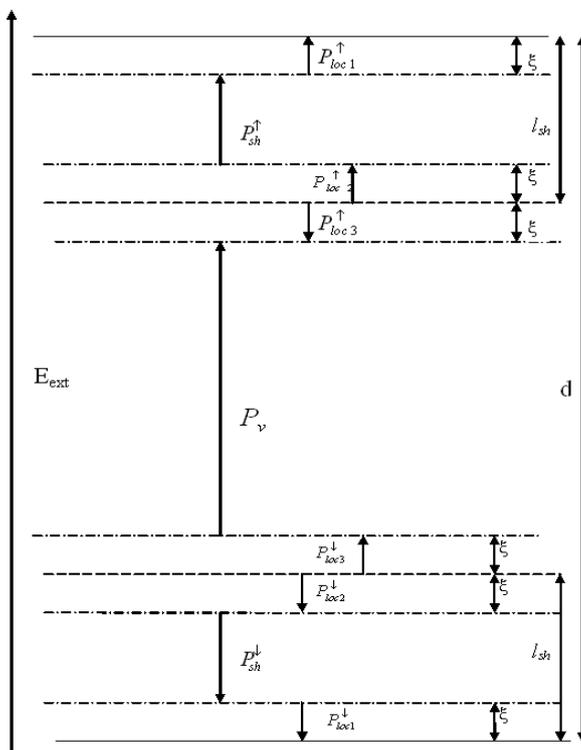


Рис. 2. Схема распределения поляризованностей в пределах отдельного кристаллита

Применим описанную выше модель распределения поляризованностей для интерпретации результатов (рис. 3) исследования отклика предварительно поляризованной внешним полем тонкой сегнетоэлектрической пленки  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  под воздействием фокусированного и нефокусированного лазерного излучения [3]. Отклик при фокусированном излучении обусловлен направленной вдоль внешнего поляризующего поля поляризованностью, однако имеющий противоположную фазу отклик при нефокусированном излучении требует объяснения. С нашей точки зрения различие между откликами можно объяснить тем, что нефокусированное лазерное излучение нагревает приповерхностную область и обнаруживает роль  $P_{loc1}$ , а фокусированное излучение более прогревает объем образца и обнаруживает соответственно роль  $P_{tot}$ .

Под действием внешнего электрического поля в тонкой пленке, которую считаем монокристаллической по толщине, происходит перераспределение электрических зарядов, появляется внутреннее поле с напряженностью  $E_{int}$ , частично экранирующее внешнее поле, поскольку  $\mathbf{E}_{ext} \uparrow \downarrow \mathbf{E}_{int}$ . Внутреннее поле создается локализованными зарядами с плотностью  $\Delta\sigma$ , которая формируется за счет перезарядки части поверхностных состояний при неизменности заряда области Шоттки. Произведем учет влияния перезарядки поверхностных состояний под действием внешнего поля на формирование  $P_{tot}$ , подставляя в (1)-(4) соотношения (6).

$$\sigma_{ss}^{\uparrow(\downarrow)} = \sigma_0 \mp \Delta\sigma; \sigma_{sv}^{\uparrow} = \sigma_{sv}^{\downarrow} = -\sigma_0; P_{sh}^{\uparrow(\downarrow)} = \pm (P_{0sh} \pm \Delta P_{sh}); P_{0sh}^{\uparrow} = -P_{0sh}^{\downarrow} = P_{0sh}; \Delta P_{sh} = P_v \quad (6)$$

При  $\sigma_0 \gg \Delta\sigma$ ,  $d \gg l_{sh} + \xi$  с учетом [6] величина  $P_{tot}$  определится выражением (7).

$$P_{tot} = P_v - 2 \frac{\xi}{d} \frac{\Delta\sigma}{q} P_s \xi^2 \quad (7)$$

В выражении (7) слагаемые имеют различные знаки, поскольку первое слагаемое обусловлено обнаруживаемым при воздействии фокусированного лазерного излучения влиянием внешнего поля на объем, а второе слагаемое связано с локальным воздействием внутреннего поля на приповерхностную часть кристаллита, которое обнаруживается при воздействии нефокусированного лазерного излучения. Описанные выше экспериментальные факты находят объяснение при условии преобладания объемной поляризованности над приповерхностной, однако можно проанализировать и другую возможность.

Пусть внешнее поле, величина которого меньше коэрцитивного, в основном экранируется за счет перезарядки поверхностных состояний, а отклик ионной подсистемы на внешнее воздействие является линейным, тогда выполняются соотношения (8), (9), (10), где  $E_{tot}$  – напряженность электрического поля в объеме кристаллита с учетом внешнего поля и поля поверхностных состояний,  $\eta_i$  – восприимчивость ионной подсистемы.

$$\Delta\sigma \approx \varepsilon_0 E_{ext} \quad (8)$$

$$P_v = \varepsilon_0 E_{tot} \frac{\eta_i}{1 + \eta_i} \quad (9)$$

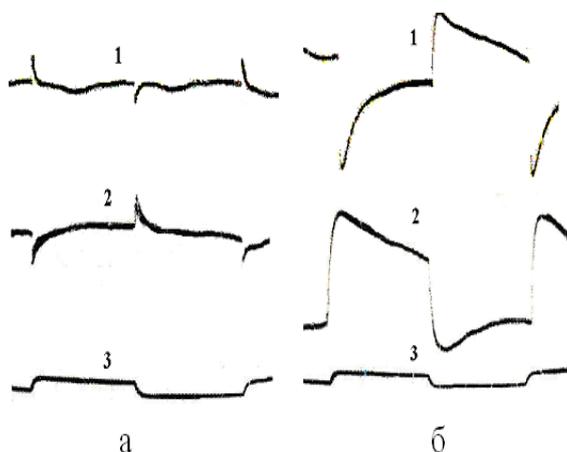
$$P_{tot} = \varepsilon_0 E_{ext} \left( \frac{E_{tot}}{E_{ext}} \frac{\eta_i}{1 + \eta_i} - 2 \frac{\xi}{d} \frac{P_s}{q} \xi^2 \right) \quad (10)$$

Второе слагаемое в выражении (10) обусловлено формированием антипараллельной направлению внешнего электрического поля поляризованности. При полном экранировании внешнего поля заряженными поверхностными состояниями ( $\Delta\sigma = \varepsilon_0 E_{ext}$ ) или при полном механическом зажатии ионной подсистемы объема кристаллита ( $\eta_i = 0$ ) реализуется  $\mathbf{P}_{tot} \uparrow \downarrow \mathbf{E}_{ext}$ .

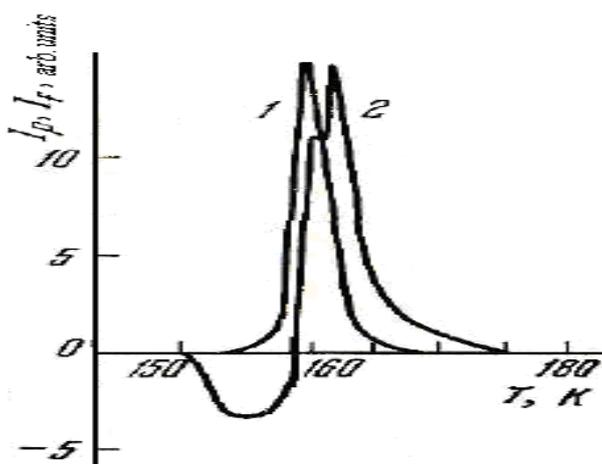
Такая ситуация возможна и для тонких пленок. Например, при  $d=10^{-5}$  см,  $\xi=5 \cdot 10^{-7}$  см,  $P_s \sim 10^{-5}$  С/см<sup>2</sup> получаем соотношение (11).

$$P_{tot} \approx \varepsilon_0 E_{ext} \left( \frac{E_{tot}}{E_{ext}} \frac{\eta_i}{1 + \eta_i} - 1 \right) < 0 \quad (11)$$

Представление о наличии локальной поляризованности, обусловленной сильным полем локализованных зарядов, можно привлечь для объяснения необычной знакопеременной зависимости от температуры  $T$  пиротока  $I_f$  (рис.4, кривая 2 [4]) при нагреве кристаллов ( $d \sim 10^{-3}$  м)  $SbSI_{0,35}Br_{0,65}$ , предварительно освещенных под полем в парафазе, а затем переведенных в сегнетофазу. Пироток  $I_p$  (кривая 1 рис. 4) после поляризации сегнетофазы  $SbSI_{0,35}Br_{0,65}$  внешним полем в темноте свидетельствует только об обусловленной этим полем поляризованности. Пироток  $I_f$  (кривая 2 рис. 4) свидетельствует о поляризованности, обусловленной полем фотоэлектрета, возникающего при освещении во внешнем электрическом поле кристаллов, находящихся в параэлектрической фазе.



**Рис. 3.** Схематическое изображение тока короткого замыкания (1,2) пленки  $Sn_2P_2S_6$ , предварительно поляризованной полем, направленным к подложке (1) и от подложки (2), при воздействии фокусированного (а) и нефокусированного (б) лазерного излучения импульсами прямоугольной формы (3)



**Рис. 4.** Пироток  $I_p$  (1) после поляризации сегнетофазы  $SbSI_{0,35}Br_{0,65}$  внешним полем в темноте. Пироток  $I_f$  (2) при нагреве образца  $SbSI_{0,35}Br_{0,65}$ , предварительно освещенного под полем в парафазе, а затем переведенного в сегнетофазу

Пусть фотоэлектрет формируется за счет перезарядки областей Шоттки при неизменности заряда поверхностных состояний ( $\sigma_{ss}^{\uparrow} = \sigma_{ss}^{\downarrow} = \sigma_0$ ,  $\sigma_0 \gg \Delta\sigma$ ), что приводит к соотношениям (12-16).

$$\sigma_{sv}^{\uparrow\downarrow} = \sigma_0 \pm \Delta\sigma \quad (12)$$

$$P_{sh}^{\uparrow} = -P_{sh}^{\downarrow} = P_{0sh} \quad (13)$$

$$P_{s1}^{\uparrow\downarrow} = \pm \frac{\sigma_0}{q} \xi^2 P_{loc1} + (1 - \frac{\sigma_0}{q} \xi^2)(\pm P_{0sh}) \quad (14)$$

$$P_{s2}^{\uparrow\downarrow} = \pm \frac{\sigma_0 \pm \Delta\sigma}{q} \xi^2 P_{loc2} + (1 - \frac{\sigma_0 \pm \Delta\sigma}{q} \xi^2)(\pm P_{0sh}) \quad (15)$$

$$P_{s3}^{\uparrow\downarrow} = \mp \frac{\sigma_0 \pm \Delta\sigma}{q} \xi^2 P_{loc3} + (1 - \frac{\sigma_0 \pm \Delta\sigma}{q} \xi^2) P_v \quad (16)$$

Величину  $P_{tot}$  определяют при этом выражения (7) и (10).

Участок  $I_f > 0$  кривой 2 на рис. 4 можно объяснить локальной поляризованностью, создаваемой в областях Шоттки зарядом фотоэлектрета и описываемой вторым слагаемым в выражениях (7) и (10). Области сильных локальных полей будет соответствовать более высокая температура фазового перехода, при которой участок  $I_f > 0$  кривой 2 на рис. 4 обнаруживает максимум. Поскольку направления обусловленных фотоэлектретным зарядом поля в объеме кристалла и локального поля в области Шоттки противоположны, поляризованность области макроскопического поля заряда фотоэлектрета противоположна по направлению поляризованности областей сильных локальных полей фотоэлектрета, что и приводит к появлению на температурной зависимости пиротока  $I_f$  двух максимумов различной полярности.

Поляризованности области объема кристаллита, обусловленной макроскопическим полем заряда фотоэлектрета и описываемой первым слагаемым в выражениях (7) и (10), соответствует более низкая температура фазового перехода и соответственно участок  $I_f < 0$  кривой 2 на рис. 4.

Таким образом наблюдаемые в пленках и кристаллах СЭ-ПП особенности пирозлектрического отклика могут быть объяснены в рамках модели, учитывающей возникновение в прилегающих к локализованным заряженным состояниям областях с размером порядка корреляционной длины ( $\sim 1$  nm) поляризованности, близкой к спонтанной. Внешние электрические поля, величина которых меньше коэрцитивного поля, влияют на поляризованность этих областей в основном опосредствованно, путем изменения степени заполнения локализованных состояний носителями заряда.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Waser R. Dielectric Analysis of Integrated Ceramic Thin Film Capacitors // Integrated Ferroelectrics, 1997. V. 15. P. 39-51.
2. Смоленский Г.А., Боков И.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики // Наука, Л. 1971. 476 с.
3. Богомолов А.А, Солнышкин А.В., Киселев Д.А., Раевский И.П., Проценко Н.П., Санджиев Д.Н.. Температурное поведение фотовольтаического и пироэлектрического отклика пленок сегнетоэлектрика-полупроводника  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // Поверхность. 2008, № 6. С. 98 – 104. 4. Фридкин. В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники // М.: Наука, 1976. 408 с

**Рецензент:** Харабаев Николай Николаевич, ведущий научный сотрудник, доктор химических наук института физической и органической химии.