

УДК 537.226.33

В.Л. Борисов, М.Э. Борисова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ

V.L. Borisov, M.E. Borisova

St. Petersburg State Polytechnical University,
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.

THE DETERMINATION OF THE CARRIER MOBILITY IN TRANSPARENT FERROELECTRIC CERAMICS

В работе исследован спад потенциала поверхности прозрачной сегнетоэлектрической керамики ЦТСЛ-9, который определяется процессами релаксации заряда. Экспериментальные результаты проанализированы на основе модели дисперсионного транспорта, предполагающей многократный захват носителей заряда на глубокие ловушки с последующим их термическим освобождением и движением через объем керамики. Зависимость подвижности носителей заряда от времени рассчитана для постоянной температуры.

КЕРАМИКА, ПОТЕНЦИАЛ, РЕЛАКСАЦИЯ ЗАРЯДА, ДИСПЕРСИОННЫЙ ТРАНСПОРТ, ПОДВИЖНОСТЬ, ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ, ЛОВУШКИ ЭЛЕКТРОНОВ.

The surface potential decay in transparent ferroelectric ceramics PLZT-9 determined by charge relaxation processes in ceramics has been studied. The experimental results were analyzed on the basis of dispersive transport model that proposed repeated trapping of charge carriers into deep traps with their consequent thermal releasing and moving through ceramics bulk. The time-dependence of carrier mobility at constant temperature was calculated.

CERAMICS, POTENTIAL, CHARGE RELAXATION, DISPERSIVE TRANSPORT, MOBILITY, ACTIVATION ENERGY, ELECTRON TRAPS.

Сегнетоэлектрическая керамика состава цирконат-титанат свинца, модифицированная лантаном (ЦТСЛ), обладающая электрооптическими свойствами, находит широкое применение в приборах и устройствах оптоэлектроники. Высокая чувствительность к воздействию внешнего электрического поля, хорошая оптическая однородность и большая прозрачность обусловили возможность использования керамики в системах обработки изображений, в светомодулирующих устройствах в качестве электроуправляемой фазовой пластинки, в оптических затворах и линейных транспарантах, для генерации второй оптической гармоники, стабилизации мощности световых потоков и оперативной голографической памяти с большой плотностью записи

информации [1].

Следует отметить, что исследованная в данной работе керамика ЦТСЛ-9/65/35 характеризуется высокой диэлектрической проницаемостью, имеет размытый фазовый переход, и это позволяет ее отнести к классу сегнетоэлектриков-релаксоров [2, 3].

Свойствами керамики можно управлять с помощью электрического поля. Одним из способов создания электрического поля в керамических материалах является облучение их поверхности сфокусированными пучками заряженных частиц. Время сохранения электрического поля и записанной информации зависит от скорости релаксации заряда, нанесенного на керамику в процессе записи информации. Наиболее существенное влияние на длительность со-

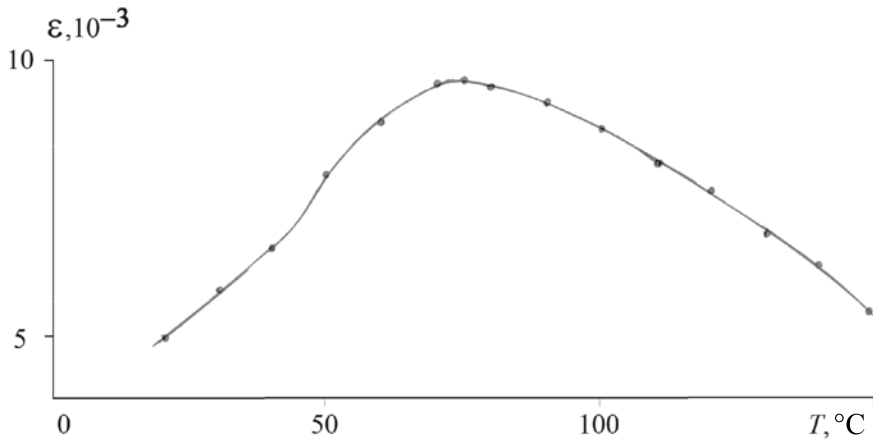


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для керамики ЦТСЛ 9/65/35. Измерения проводились на частоте 1кГц

хранения заряда оказывает электронная проводимость керамики, определяемая концентрацией свободных носителей заряда и их подвижностью μ .

Данная работа посвящена изучению механизма релаксации заряда, созданного на поверхности керамики, и определению оптимального режима работы оптоэлектронных приборов, позволяющего длительное время сохранять электрический заряд на керамике.

В настоящей работе предлагается новый метод нахождения подвижности свободных носителей заряда в керамике ЦТСЛ-9/65/35, сохраняющей сегнетоэлектрические свойства в широком диапазоне температур (рис. 1).

Из рисунка видно, что в температурном интервале от 20 до 150 °C в керамике имеет место размытый фазовый переход.

Микроскопические исследования показали, что керамика ЦТСЛ имеет неупорядоченную мелкокристаллическую структуру с большой концентрацией точечных и плоскостных дефектов [4, 5]. В запрещенной зоне (ее ширина равна примерно 3,15 эВ) находится целый спектр локальных квантовых состояний, созданных донорными и акцепторными дефектами. Доноры образуются при введении в решетку керамики ионов лантана вместо ионов свинца и ввиду наличия кислородных вакансий. Акцепторы возникают вследствие образования вакансий

ионов свинца. Концентрации доноров и акцепторов приблизительно равны, то есть керамика ЦТСЛ представляет собой сильно легированный компенсированный высокоомный полупроводник [6]. Как показали измерения электропроводности керамики ЦТСЛ-9/65/35 [4], для нее характерна проводимость p -типа, что может быть обусловлено некоторым превышением концентрации акцепторов (вакансий ионов свинца) над концентрацией доноров (ионы лантана, заместившие ионы свинца). Такая структура керамики обеспечивает наличие свободных ловушек носителей заряда с различной глубиной залегания. Это предполагает неравновесное заполнение ловушек, которые имеют некоторое распределение по энергии. Захваченные ловушками электроны за счет приобретаемой от решетки энергии могут покинуть ловушки и дрейфовать под действием электрического поля. Следовательно, падение поверхностного потенциала с течением времени может быть обусловлено дрейфом носителей заряда от поверхности к подложке в условиях сильного перезахвата; последний заключается в их захвате в ловушки и последующем освобождении из них. Такой механизм переноса носителей заряда называется дисперсионным транспортом [7, 8]. В этом случае эффективная подвижность носителей заряда уменьшается с течением времени, что приводит к нелинейной зависимости $\lg(U_s) = f(t)$.

Экспериментальные данные

Образцы керамики толщиной 400 мкм заряжались в коронном разряде, который создавался в триодной конструкции, состоящей из игольчатого электрода, сетки и заземленного металлического диска. Керамика размещалась на диске, и ее зарядка до отрицательного потенциала в 200–300 В достигалась приложением к игле напряжения –6 кВ, а к сетке – напряжения –300 В в течение 80 с. Между ионами газового разряда и поверхностью керамики происходил обмен зарядами по механизму Оже-нейтрализации [9]. Носители заряда проникали в керамику и локализовались в тонком приповерхностном слое.

В результате образовывался электрет с гомозарядом, свойства которого характеризовались электретным поверхностным потенциалом. Электретный потенциал различных образцов измерялся методом компенсации с использованием вибрирующего электрода. В этом случае предполагалось, что заряд концентрируется в тонком приповерхностном слое образца вблизи границы раздела керамика – воздух. Максимальная напряженность электрического поля в керамике была приблизительно равна 6 кВ/см. Соотношение между плотностью поверхностного заряда Q и электретной разностью потенциалов U_s определяется выражением

$$U_s = Qh/\varepsilon_0\varepsilon,$$

где h – толщина керамики, $\varepsilon_0\varepsilon$ – ее абсолютная диэлектрическая проницаемость.

Результаты и их обсуждение

Зависимости приведенного к максимальному значению электретного потенциала от времени для разных образцов керамики ЦТСЛ-9/65/35 при температуре 18 °С показаны на рис. 2.

Погрешность при измерении потенциала составляла примерно 10 %. Анализ кривых на рис. 2 показал, что невозможно описать эти зависимости кинетикой первого порядка с одним временем релаксации. Мы связываем такой характер зависимостей с релаксацией заряда за счет многократных

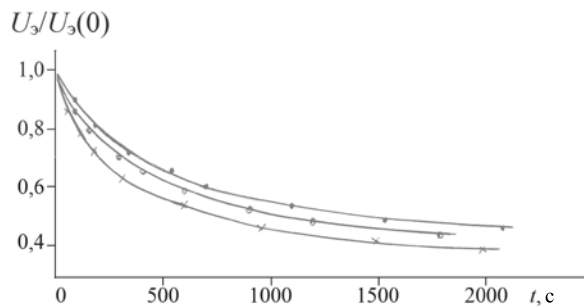


Рис. 2. Зависимости электретной разности потенциалов от времени релаксации для трех образцов керамики при температуре 18 °С. $U_s(0) \approx 200$ В

захватов и освобождений носителей заряда из ловушек при их движении через объем керамики. Предполагается, что ловушки имеют широкий энергетический спектр.

Зависимости $U_s(t)$ были проанализированы на основе модели дисперсионного транспорта. Модель релаксации предполагает дрейф избыточных носителей заряда, в данном случае электронов, от поверхности к заземленному металлическому электроду в созданном ими электрическом поле. При этом считается, что собственная проводимость керамики много меньше проводимости, обусловленной дисперсионным транспортом, и постоянная времени Максвелла $\tau_M = \varepsilon_0\varepsilon/\gamma$ (γ – удельная электропроводность керамики) много больше постоянных времени релаксации заряда. Измеренное нами значение γ при температуре 18 °С оказалось равным $5 \cdot 10^{-12}$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$. Из рис. 1 следует, что при этой температуре $\varepsilon = 5 \cdot 10^3$. Таким образом, $\tau_M = 10^4$ с, что во много раз превышает время релаксации заряда при данной температуре. Процесс релаксации заряда в условиях открытой цепи описывается системой из двух уравнений:

$$j = \mu\rho E + \varepsilon_0\varepsilon \frac{\partial E}{\partial t} = 0; \tag{1}$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon},$$

где j – плотность тока разрядки; ρ – плотность объемного заряда; ε – относительная диэлектрическая проницаемость; μ – эффективная подвижность носителей заряда; E – напряженность электрического поля.

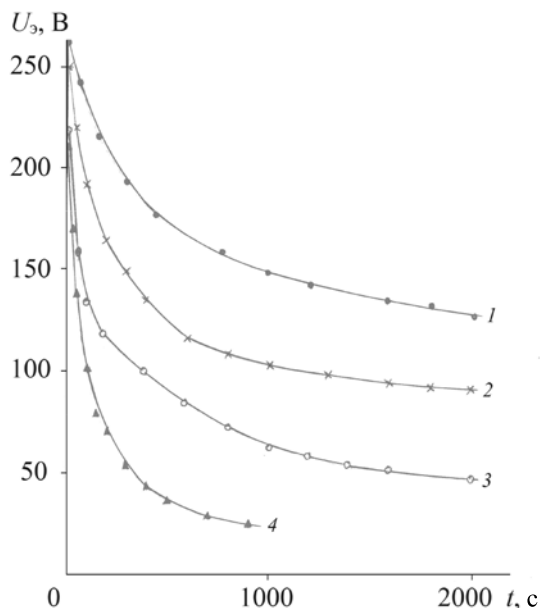


Рис. 3. Зависимость электретной разности потенциалов от времени релаксации для четырех температур T , °C: 18(1), 30(2), 40(3), 50(4)

Исключив ρ из системы (1), получаем следующее уравнение:

$$\mu E \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\partial E}{\partial t}. \quad (2)$$

После интегрирования этого уравнения по координате x от $x = 0$ до $x = h$ получаем следующее выражение:

$$\mu(t) = \frac{2}{E_h^2 - E_0^2} \cdot \frac{dU_3}{dt}. \quad (3)$$

Во время разрядки в условиях открытой цепи напряженность электрического поля $E_0 = 0$, и E_h можно определить из формулы

$$E_h = Q/\epsilon_0\epsilon, \quad (4)$$

где Q — плотность поверхностного заряда.

В начальный момент, когда весь заряд сконцентрирован в тонком поверхностном слое, мы имеем равенство

$$U_3(0) = Q_0 h / \epsilon_0 \epsilon = E_h h. \quad (5)$$

Подставляя $E_0 = 0$ и $E_h = U_3(0)/h$ в (3), получаем выражение для $\mu(t)$:

$$\mu(t) = \frac{2h^2}{U_3^2(0)} \cdot \frac{dU_3(t)}{dt} \quad (6)$$

для $t \leq t_0$, которое позволяет определить зависимость $\mu(t)$ при указанных значениях времени релаксации.

Можно рассчитать $\mu(t)$ из формулы (6) в интервале времени от 0 до $t = t_0$, пока передний фронт зарядного облака движется от свободной поверхности керамики до нижнего электрода. В момент $t = t_0$ фронт зарядного облака достигнет нижнего электрода.

Мы полагаем, что в момент $t = t_0$ заряд Q_0 равномерно распределится в объеме образца, и тогда

$$U_3(t_0) = U_3(0)/2, \quad E_h(t) = Q(t)/\epsilon_0\epsilon;$$

$$U_3(t) = E_h(t) \cdot (h/2)$$

для $t \geq t_0$.

Из равенства (3) получаем следующее выражение:

$$\mu(t) = \frac{h^2}{2U_3^2(t)} \cdot \frac{dU_3(t)}{dt} \quad (7)$$

для $t \geq t_0$.

Таким образом, зависимость подвижности носителей заряда от времени может быть найдена из выражений (6) и (7) на основе модели дисперсионного транспорта. Время t_0 соответствует моменту, когда $U_3(t) = U_3(0)/2$ [7]. Формулы (6) и (7) хорошо согласуются с выражениями для μ , по-

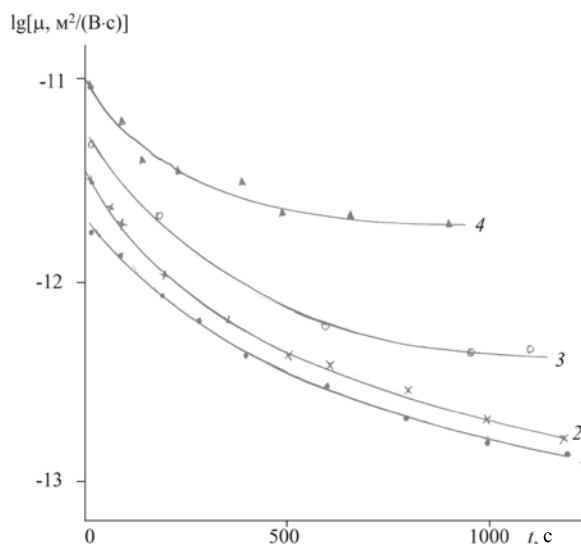


Рис. 4. Зависимость эффективной подвижности носителей заряда (электронов) в керамике от времени для четырех температур T , °C: 18(1), 30(2), 40(3), 50(4)

лученными на основе теории дисперсионного транспорта [7, 8].

Чтобы изучить влияние температуры на процесс релаксации, проводились измерения зависимости электрретного потенциала от времени при четырех значениях температуры (рис. 3). Кроме того, для больших значений величины t дополнительные измерения были проведены при температуре $T = 85^\circ\text{C}$.

Зависимость эффективной подвижности носителей заряда от времени для четырех значений температуры, рассчитанная из экспериментальных данных с помощью формул (6), (7), показана на рис. 4. Видно, что подвижность уменьшается со временем на один-два порядка в зависимости от значения температуры. Такой характер зависимости соответствует теории дисперсионного транспорта [7, 8]. С ростом температуры эффективная подвижность носителей заряда увеличивается.

Приведенная на рис. 5 зависимость $\lg(\mu)$ от обратной температуры $5040/T$ позволяет определить энергию активации W_a для ловушек, вносящих основной вклад в транспорт носителей заряда. Расчет дает величину $W_a = 0,5$ эВ независимо от времени релаксации заряда.

Таким образом, в работе было изучено снижение поверхностного потенциала керамики ЦТСЛ-9, заряженной в отрицательной короне, с течением времени в изотермиче-

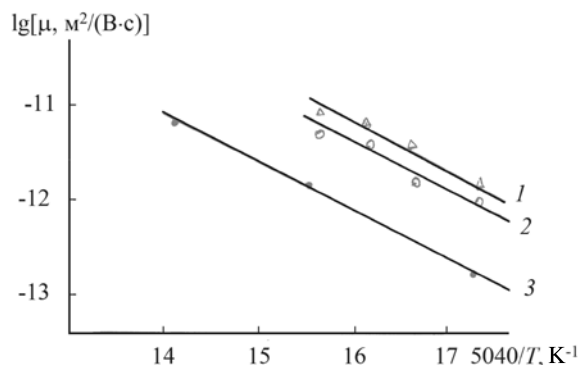


Рис. 5. Зависимость подвижности электронов в керамике от температуры для различных времен релаксации избыточного заряда t , с: 50(1), 100(2), 900(3)

ском режиме, при значениях температуры в интервале от 18 до 85°C . Полученные данные были проанализированы на основе модели дисперсионного транспорта в предположении, что собственная проводимость керамики меньше, чем проводимость, обусловленная дрейфом носителей заряда. Из полученных экспериментальных результатов рассчитана зависимость эффективной подвижности носителей заряда от времени. Установившееся значение подвижности при $T = 18^\circ\text{C}$ составляет приблизительно $10^{-13} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и растет с повышением температуры.

Показано, что стабильность заряда существенно зависит от температуры и при ее повышении от 18 до 30°C электрретный потенциал уменьшается примерно в два раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Алексеев, В.Н.** Двухкоординатное управление диаграммой направленности химического нецепного электроразрядного DF-лазера с помощью пространственно-временных модуляторов света [Текст] / В.Н. Алексеев, В.Н. Костылев, В.Н. Либер // Квантовая электроника. – 2008. – Т. 38. – № 7. – С. 670–672.
2. **Богомолов, А.А.** Инициирование поляризованного состояния в релаксорной керамике ЦТСЛ-10 [Текст] / А.А. Богомолов, А.В. Солнышкин, А.Ю. Лазарев [и др.] // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2008. – № 2. – С. 57–60.
3. **Bogomolov, A.A.** Polarization of surface layers in PLZT relaxor ceramics [Text] / A.A. Bogomolov, A.V. Solnyshkin, A.Yu. Lazarev [et al.] // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 374. – P. 1–6.

4. **Димза, В.И.** Физические явления в сегнетоэлектриках [Текст] / В.И. Димза. – Рига: Изд-во ЛГУ им. П. Стучки, 1979. – 107 с.
5. **Солнышкин, А.В.** Пирозлектрический и фотовольтаический эффекты в неоднородных сегнетоэлектрических структурах [Текст] / А.В. Солнышкин // Автореферат дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2012. – 34 с.
6. **Яффе, Б.** Пьезоэлектрическая керамика [Текст] / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе; Пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 287 с.
7. **Электреты** [Текст]: Коллективная монография; Пер. с англ. под ред. Г. Сесслера. – М.: Мир, 1983. – 487 с.
8. **Архипов, В.И.** Релаксация электрретного состояния вещества в режиме дисперсионного



транспорта [Текст] / В.И. Архипов, А.И. Руденко, Д.В. Храмченков // Физика и техника полупроводников. – 1987. – Т. 21 – № 12. – С. 2121–2124.

9. Vance, D.W. Surface charging of insulators by ion irradiation [Text]/ D.W. Vance // J. Appl. Phys. – 1971. – Vol. 42. – № 13. – P. 5430–5443.

REFERENCES

1. Alekseev V.N., Kostylev V.N., Liber V.N. Dvukhkoordinatnoe upravlenie diagrammoi napravlenosti khimicheskogo netsepnogo elektrozravnogo DF-lazera s pomoshch'iu prostanstvenno-vremennykh modulatorov sveta. Kvantovaya elektronika. – 2008. – Т. 38. – № 7. – S. 670–672. (rus)

2. Bogomolov A.A., Solnyshkin A.V., Lazarev A.Yu., Kiselev D.A., Kholkin A.L. Initsirovanie polarizovannogo sostoianiia v relaksornoj keramike TsTSL-10. Izvestiia vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki. – 2008. – № 2. – S. 57–60. (rus)

3. Bogomolov A.A., Solnyshkin A.V., Lazarev A.Yu., Kiselev D.A., Kholkin A.L. Polarization of surface layers in PLZT relaxor ceramics. Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 374. – P. 1–6.

4. Dimza V.I. Fizicheskie iavleniia v segnetoelektrikakh. – Riga: Izd-vo LGU im. P. Stuchki,

1979. – 107 s. (rus)

5. Solnyshkin A.V. Piroelektricheskii i fotovol'taicheskii efekty v neodnorodnykh segnetoelektricheskikh strukturakh. Diss. kand. fiz.–mat. nauk. – Tver': Izd-vo Tverskogo gos. un-ta, 2012. – 34 s. (rus)

6. Iaffe B., Kuk U., Iaffe G. P'ezoelektricheskaia keramika. – Moscow: Mir, 1974. – 287 s. (rus)

7. Elektrety: Kollektivnaia monografiia. – Moscow: Mir, 1983. – 487 s. (rus)

8. Arkhipov V.I., Rudenko A.I., Khranchenkov D.V. Relaksatsiia elektretnogo sostoianiia veshchestva v rezhime dispersionnogo transporta. Fizika i tekhnika poluprovodnikov. – 1987. – Т. 21. – № 12. – S. 2121–2124. (rus)

9. Vance D.W. Surface charging of insulators by ion irradiation. J. Appl. Phys, 1971. – Vol. 42. – № 13. – P. 5430–5443. (rus)

БОРИСОВ Владимир Леонидович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул. 29. vladimirl.borisov@gmail.com

БОРИСОВА Маргарита Эдуардовна – доктор технических наук, профессор кафедры техники высоких напряжений, электроизоляционной и кабельной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29 vladimirl.borisov@gmail.com