05

Моделирование динамики переноса зарядов и распределения электрического поля при поляризации и электростимулированной диффузии в стеклах

© *А.А. Липовский, А.В. Омельченко, М.И. Петров*

Санкт-Петербургский академический университет РАН
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
E-mail: trisha.petrov@gmail.com

Поступило в Редакцию 29 июня 2010 г.

На основе совместного решения уравнений диффузии и Пуассона рассмотрена обобщенная задача о переносе положительных ионов в диэлектриках под действием электрического поля при наличии диффузии и потока входящих в среду положительных носителей с другой подвижностью. Получены строгая система уравнений и ее численное решение для случаев существенного отличия подвижностей носителей заряда, что соответствует поляризации стекол, и несущественного отличия, соответствующего электростимулированному ионному обмену. Полученные в нормированных координатах временные зависимости глубины модифицированной области и электрического поля хорошо соответствуют известным частным случаям.

Задача о переносе и разделении зарядов под действием электрического поля возникает при изучении процессов электростимулированной диффузии и поляризации стекол и кристаллов, исследовании механизма электрического пробоя диэлектриков, анализе ряда процессов, протекающих в плазме, и др. В простейшем случае участия в процессе переноса зарядов только одного типа для решения этой задачи необходимо рассмотреть совместно уравнение движения зарядов под действием электрического поля и уравнение Пуассона. Такой анализ был выполнен в работе von Hippel и др. [1] при моделировании зарядки F-центров и фотостимулированных процессов в щелочно-галоидных кристаллах. Позднее при исследовании поляризованных стекол было обнаружено [2], что в случае многокомпонентных стекол с высоким содержанием щелочных ионов имеет место существенное несовпадение оценок, полученных при использовании модели [1], с экспериментальными данными. Проведенные исследования состава приповерхностной области поляризованных многокомпонентных стекол показали, что в этих областях в высокой концентрации, соизмеримой с исходной концентрацией щелочных ионов, содержится водород, источником которого, по-видимому, являются разлагающиеся вблизи анодного электрода водяные пары, содержащиеся в атмосферном воздухе. Это определило необходимость рассматривать движение более чем одного носителя заряда при моделировании процесса поляризации. Решение задачи о дрейфе в стекле положительно заряженных ионов с различными подвижностями было впервые исследовано Prieto и Linares [3] применительно к задаче стимулированного электрическим полем ионного обмена. Позднее поляризация стекол при замещении атмосферным водородом (или водородсодержащими ионами) подвижных ионов кварцевого стекла была проанализирована Doremus [4] и Quiquempos [5]. В двух последних случаях использовались приближенные решения рассматриваемой задачи. Целью настоящей работы является строгое исследование задачи о поляризации при участии двух типов носителей заряда одного знака.

Будем рассматривать одномерную задачу, соответствующую реализуемым на практике методам поляризации электретов, кристаллов и стекол. При этом будем считать, что к образцу с диэлектрической проницаемостью ε и толщиной l приложено электрическое напряжение U. В случае стекол и кристаллов подвижными обычно являются ионы щелочных металлов, несущие положительные заряды, равные заряду электрона e, в то время как отрицательные заряды (как правило, связанные с немостиковыми атомами кислорода) в первом приближении неподвижны. Концентрации этих зарядов в первоначально нейтральном образце совпадают и равны C_0. При инжекции ионов водорода в материале, помимо щелочных ионов с текущей концентрацией C_1, появится второй тип положительных носителей заряда с концентрацией C_2. Подвижность ионов μ связана с коэффициентом их самодиффузии D модифицированным соотношением Нернста–Эйнштейна [6] $\mu = \frac{De}{HkT}$, где D — коэффициент диффузии, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, H — постоянная Хавена, которая принимает значение $H = 1$ для идеальных газов и составляет величину порядка 0.3 для щелочно-силикатных стекол [7].

В этом случае система уравнений, описывающих задачу, имеет вид

$$\frac{\partial C_1}{\partial \tau} + \frac{D_1 e}{HkT}\frac{\partial E C_1}{\partial x} = \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial C_2}{\partial \tau} + \frac{D_2 e}{HkT}\frac{\partial E C_2}{\partial x} = \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{(C_0 - C_1 - C_2)e}{\varepsilon_0 \varepsilon}. \tag{1}$$

Первые два уравнения системы (1) описывают диффузию с дрейфом, а третье отражает формирование заряда системы с учетом постоянного количества отрицательно заряженных немостиковых атомов кислорода, т.е. числа химических связей, фиксирующих носители положительного заряда. При отсутствии правой части в первом из этих уравнений и участии только одного типа носителей заряда система совпадает с решенной в работе [1].

Для анализа системы уравнений (1) перейдем к безразмерным координатам $s = x/d_0$, $t = \tau/\tau_0$ и функциям $p_1 = C_1/C_0$, $p_2 = C_2/C_0$, $f = E/E_0$, где $d_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon U}{C_0 e}}$, $E_0 = \frac{U}{d_0}$, $\tau_0 = \frac{d_0}{\mu E_0}$. Отношение коэффициентов при диффузионном и дрейфовом члене в обезразмеренных уравнениях (1) оказывается равным $\nu = \frac{HkT}{eU}$. Эта величина представляет собой отношение тепловой энергии и потенциальной энергии заряда в электрическом поле и для реальных параметров ($H = 0.3$, $T = 500\,\mathrm{K}$) равна $\nu = \frac{1.3}{U} \cdot 10^{-2}$, что позволяет сделать вывод: практически при любом разумном напряжении влияние диффузионного члена может проявляться только в несущественном „размазывании“ области зарядового фронта. Как следствие, при оценке значений электрического поля и распределения ионов по глубине можно рассматривать упрощенную систему уравнений, в которой мы пренебрегаем диффузионными слагаемыми в правых частях уравнений:

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial s}(p_1 f) = 0,$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial t} + \gamma \frac{\partial}{\partial s}(p_2 f) = 0,$$

$$\frac{\partial f}{\partial s} = p_1 + p_2 - 1. \tag{2}$$

Здесь коэффициент $\gamma = \mu_2/\mu_1$ представляет собой отношение подвижностей носителей. Поставим для этой системы задачу Коши, дополнив (2) начальными условиями

$$p_1|_{t=0} = \theta(s), \quad p_2|_{t=0} = 1 - \theta(s), \quad f|_{t=0} = \frac{1}{L}, \quad s \in (-\infty, +\infty), \quad (3)$$

$$\int_0^L f\,ds = 1, \quad 0 < t \leqslant T, \quad (4)$$

заданными на всей оси, где θ — функция Хевисайда.

Разрыв в начальных данных и отсутствие диссипативного члена ($\nu \ll 1$) приводят к сохранению разрывов функций p_1 и p_2 во все моменты времени $t > 0$. Для получения аналитического решения задачи предположим, что вид функций $p_1(s)$ и $p_2(s)$ со временем не меняется, а именно: они представляют собой единичные ступеньки $p_1(t, s) = \theta\big(d_1(t)\big)$, $p_2(t, s) = 1 - \theta\big(d_2(t)\big)$, где $d_1(t)$ и $d_2(t)$ — траектории этих разрывов. Можно показать, что при этом функция $f(t, s)$ является кусочно-линейной, а функции $d_1(t)$ и описывающая область объемного заряда $\Delta(t) = d_1(t) - d_2(t)$ определяются из решения следующей системы обыкновенных дифференциальных уравнений с начальными условиями:

$$d_1' = \frac{1}{L}\left(1 + \frac{\Delta^2}{2} - \Delta d_1\right), \quad \Delta' = \frac{(1-\gamma)}{L}\left(1 + \frac{\Delta^2}{2} - \Delta d_1\right) - \gamma\Delta, \quad (5)$$

$$d_1(0) = \Delta(0) = 0. \quad (6)$$

Результаты численного решения системы (5) для случая значительного отличия ($\gamma = 10^{-4}$–10^{-2}) подвижностей ионов первого и второго типа представлены на рис. 1, а для случая несущественного отличия подвижностей ($\gamma = 0.1$–0.5) — на рис. 2 и 3. Первый случай соответствует случаю поляризации стекол с инжекцией протонов [2,4,5], подвижность которых отличается от подвижности щелочных ионов в стеклах на 3–4 порядка [4], в то время как второй — электростимулированному ионному обмену [3]. В последнем случае такое отличие подвижностей обеспечивается при замене меньших ионов на большие той же валентности, например ионов натрия на ионы серебра, калия или рубидия.

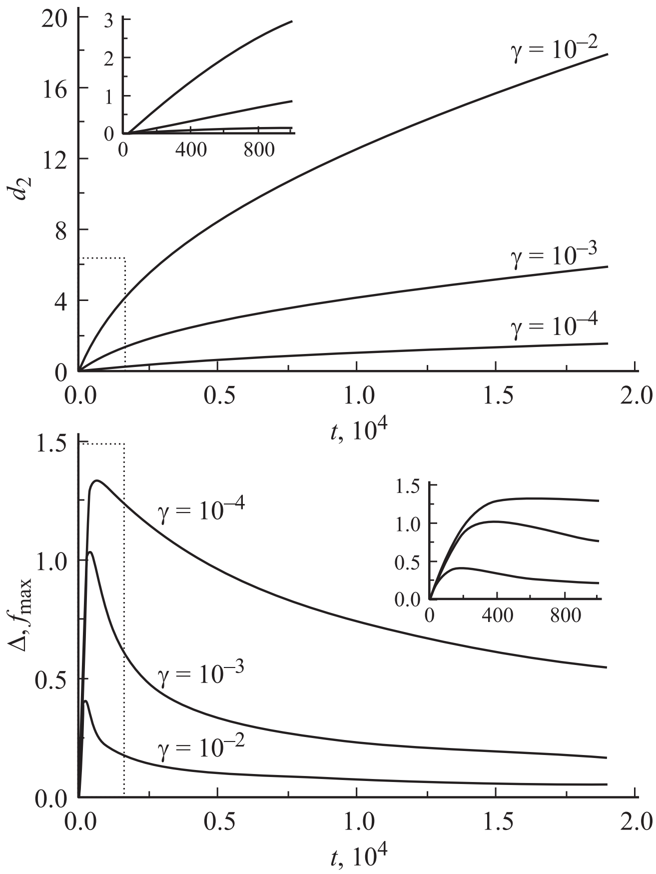

Рис. 1. Временны́е зависимости нормированных глубины модифицированной области d_2 (вверху), толщины области объемного заряда Δ и максимального значения электрического поля (внизу) для случая значительных отличий γ подвижностей вовлеченных в процесс носителей положительного заряда. На вставках показаны начальные участки зависимостей.

Из рисунков видно, что на начальном участке временно́й зависимости электрическое поле достигает своего максимума, соответствующего формированию обедненной положительными зарядами области тем

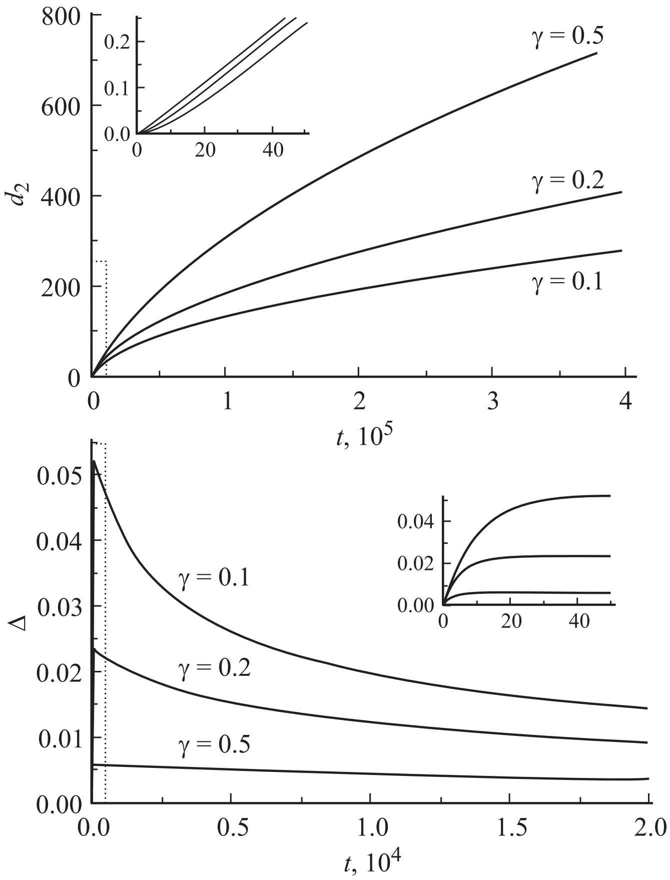

Рис. 2. Временны́е зависимости нормированных глубины модифицированной области d_2 (вверху) и толщины области объемного заряда Δ (внизу) для случая незначительных отличий γ подвижностей вовлеченных в процесс носителей положительного заряда. На вставках показаны начальные участки зависимостей.

позже, чем больше отличие подвижностей собственных ионов материала и инжектируемых ионов. При этом большим отличиям подвижностей соответствует больший максимум электрического поля. Далее монотонный рост глубины области, содержащей инжектированные в

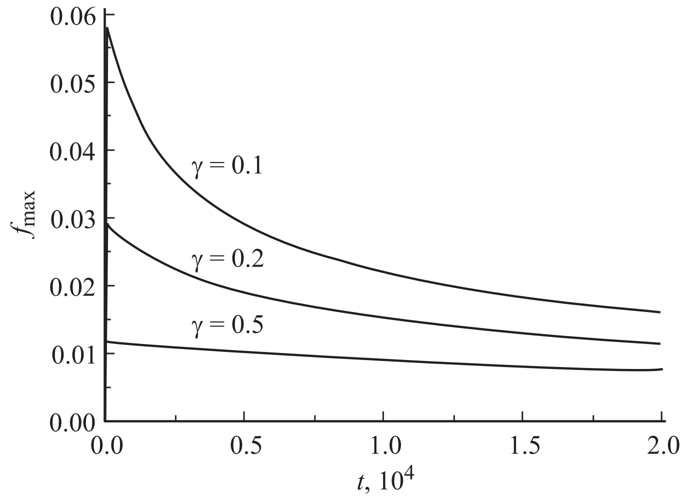

Рис. 3. Временны́е зависимости нормированного максимального значения электрического поля в модифицированной области для случая незначительных отличий γ подвижностей вовлеченных в процесс носителей положительного заряда.

материл заряды, сопровождается монотонным убыванием поля. Толщина обедненной положительными носителями заряда области (области отрицательного объемного заряда, в которой электрическое поле падает от максимума до значения, соответствующего полю в глубине образца) со временем спадает за счет термодиффузии носителей заряда. В случае малого отличия подвижностей толщина области объемного заряда, как и максимальное значение электрического поля, существенно меньше, и поле начинает спадать раньше.

Таким образом, полученные численные решения рассматриваемой задачи позволяют моделировать временны́е зависимости глубины модифицированной в результате процесса зарядопереноса области, величины электрического поля и толщины области объемного отрицательного заряда при поляризации и электростимулированной диффузии. Зависимости размерных глубин и распределений электрического поля от времени могут быть получены при численном решении системы с учетом нормировочных множителей d_0, τ_0 и e_0.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект 2.1.1/988, госконтракт № 02.740.11.0799) и РФФИ (проекты 08-02-00522-а и 10-02-91755-АФ_а).

Список литературы

[1] *Von Hippel A., Gross E.P., Jelatis J.G., Geller M.* // Phys. Rev. 1953. V. 91 (3). P. 568.
[2] *Lepienski C.M., Giacometti J.A., Ferreira G.F.L., Freire F.L., Achete C.A.* // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 159. P. 204.
[3] *Prieto X., Linares J.* // Opt. Lett. 1996. V. 21. P. 1363.
[4] *Doremus R.H.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 232904-1.
[5] *Quiquempois Y., Kudlinski A., Martonelli G.* et al. // Opt. Express. 2006. V. 14. P. 12984.
[6] *Lupasku A., Kevorkian A., Boudet Y., Saint-Andre F., Persegol D., Levy M.* // Optical Engineering. 1996. V. 35. P. 1603.
[7] *Isard J.O.* // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 246. P. 16.