

05

Исследование поверхностной электропроводности керамических диэлектриков

© М.И. Муминов, В.Н. Сандалов

Институт ядерной физики АН Узбекистана, пос. Улугбек, Ташкент
E-mail: sandalov@suninp.tashkent.su

Поступило в Редакцию 11 февраля 2003 г.

Исследовалась поверхностная электропроводность на постоянном токе облученных гамма-квантами (дозами от 10^4 до 10^5 Gy) глиноземистых керамических диэлектриков в области температур 200–400 К. Образцы керамики отличаются как содержанием кристаллофазы (α - Al_2O_3): УФ-46 содержит 72 wt.% α - Al_2O_3 , а ГБ-7 — 86 wt.% α - Al_2O_3 , так и суммарной внутренней границей: 3.40 и 4.56 m^2/kg соответственно. Установлено, что в исследованном температурном интервале электропроводность описывается степенным законом, с показателем степени, зависящим от суммарной площади межзеренных границ и дозы гамма-облучения. Радиация приводит к более существенному уменьшению показателя степени для керамики с большей межзеренной границей. Предполагается, что электропроводность исследованных образцов осуществляется поляронным механизмом с многофононным характером электронных переходов.

Введение. В последнее время в связи с широким использованием тонких диэлектрических пленок и различных покрытий все более актуальным становится выяснение механизмов электропроводности и, в частности, роли границ зерен в суммарном электропереносе по поверхности. Объемная электропроводность промышленных керамик УФ-46 и ГБ-7 в широком температурном интервале до и при воздействии ионизирующего излучения довольно хорошо исследована. В результате этих исследований было обнаружено, что объемная электропроводность в подобных материалах обуславливается разными механизмами: от проводимости, обусловленной миграцией слабосвязанных ионов щелочных металлов (при $T > 420$ К), прыжкового переноса зарядов по нелокализованным состояниям при $300 \text{ К} < T < 420 \text{ К}$ и прыжкам электронов по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми при более низких температурах [1–5]. Установлено, что объемная электропроводность

глиноземистых керамик при низких температурах ($T < 300$ К) обусловлена преимущественно миграцией электронов и удовлетворительно описывается законом Мотта: $\sigma_s = B \exp((A_0/T)^{1/4})$ [3]. При анализе экспериментальных данных отмечалась превалирующая роль границ раздела в электропроводности, особенно в таких многокомпонентных диэлектриках, как керамики [3–5]. При исследовании поверхностной электропроводности при $T > 300$ К в процессе воздействия гамма-облучения установлено, что зависимость $\sigma(T)$ имеет активационный характер и обнаружено изменение энергии активации, обратно пропорциональное мощности дозы гамма-облучения [6]. В данной статье приводятся результаты измерений поверхностной электропроводности при низких температурах ($T < 400$ К) в неупорядоченных диэлектриках до и после воздействия ионизирующего излучения.

Методика измерений. Исследования поверхностной электропроводности проводились на плоских образцах промышленной керамики при изменении температуры от 200 до 440 К до облучения и после набора различных доз гамма-излучения. Доза облучения изменялась от 10^4 до 10^5 Gy. Такая доза выбрана потому, что в подобных материалах в результате инжекции электронов радиацией при дозах $> 10^4$ Gy происходит заполнение мелких ловушек [7]. С повышением температуры они генерируют дополнительные носители зарядов, что увеличивает разрешение эксперимента. Образцы керамики отличаются как содержанием кристаллофазы (α - Al_2O_3): УФ-46 содержит 72 wt. % α - Al_2O_3 , а ГБ-7 — 86 wt. % α - Al_2O_3 , так и суммарной внутренней границей: 3.40 и 4.56 m^2/kg соответственно [4]. Для измерения поверхностного тока была выбрана вольт-амперная методика с трехэлектродной системой измерения. Измерительная ячейка с образцом, на который нанесены серебряные электроды, и электропечью помещалась в герметичную камеру, соединенную с вакуумным насосом. Перед измерением из камеры с образцом откачивался воздух и вместе с тем водяные пары, затем она охлаждалась до 200 К, на образец подавалось постоянное напряжение и при непрерывном подъеме температуры фиксировался ток, протекающий по поверхности образца. Температура измерялась хромель-копелевой термопарой и регулировалась изменением напряжения на электрической печи с помощью автотрансформатора. Скорость нагрева образца поддерживалась постоянной и равной $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Величина постоянного напряжения, подаваемого на образец, составляла 300 V, т.е. измерения проводились в интервале, в котором справедлив закон Ома [1].

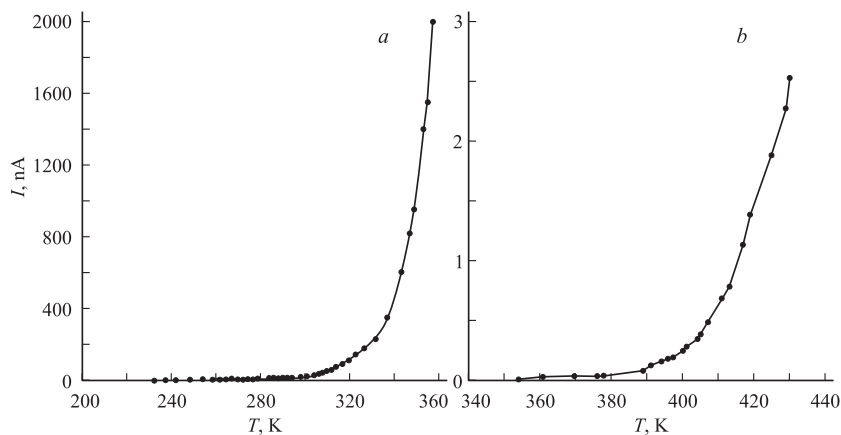


Рис. 1. Температурные зависимости поверхностного тока необлученной керамики: *a* — УФ-46; *b* — ГБ-7.

Поверхностное электрическое сопротивление плоского образца равно

$$R_s = \frac{1}{\sigma_s} \int_{D/2}^{d/2} \frac{dr}{2\pi r} = \frac{1}{\sigma_s} \ln \frac{d}{D}, \quad (1)$$

где D — диаметр измерительного электрода, d — внутренний диаметр охранного электрода. Раскладывая $\ln d/D$ в ряд, получаем

$$\sigma_s = \frac{(D+d)}{(d-D)} \frac{J}{\pi U}; \quad (2)$$

здесь J — ток, протекающий в приповерхностном слое; U — напряжение постоянного тока, приложенного к образцу.

Экспериментальные результаты. Результаты измерения тока, протекающего по поверхности необлученной керамики УФ-46 и ГБ-7, представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что до температуры 280 К значения тока для керамики УФ-46 постоянны (*a*), затем с повышением температуры ток нелинейно увеличивается. Для образца ГБ-7 увеличение тока начинается при $T > 380$ К, но величина поверхностного тока намного (на три порядка) меньше (*b*). Из графиков видно, что в области

Таблица 1. Значения энергии активации для керамики УФ-46 в зависимости от дозы гамма-облучения

Материал	Энергия активации, eV			
	До обл.	10^4 , Gy	$5 \cdot 10^4$, Gy	10^5 , Gy
УФ-46	1.21	1.07	0.87	0.74

Таблица 2. Значения показателя степени n в зависимости от дозы гамма-облучения

Материал	Величина n			
	До обл.	10^4 , Gy	$5 \cdot 10^4$, Gy	10^5 , Gy
УФ-46	30	28	20	13
ГБ-7	33	26	18	12

температур 280–440 К зависимости $\sigma_s(T)$ исследованных образцов нелинейные, перестроив графики в координатах $\sigma_s \sim (1/T)^{1/4}$, мы обнаружили, что они также нелинейные. Следовательно, зависимости $\sigma_s(T)$ не подчиняются закону Мотта–Девиса. При более детальном анализе температурной зависимости σ_s выяснилось, что она удовлетворительно описывается степенным законом вида

$$\sigma = \sigma_0 \cdot T^n. \quad (3)$$

Энергия активации процесса объемной проводимости УФ-46, вычисленная в этом же температурном интервале, имеет меньшее значение (примерно в 2 раза), чем энергия активации поверхностного электропереноса [3,5]. Эти соотношения соблюдаются и для керамики ГБ-7.

Радиация приводит к увеличению электропроводности для обоих образцов керамики. Однако относительное изменение величины σ_s более заметно для УФ-46, чем для ГБ-7. С увеличением дозы облучения энергия активации процесса электропереноса уменьшается (табл. 1).

Изменение энергии активации электропереноса в объеме керамики при температурах ниже комнатных наблюдалось ранее [6] и объяснялось возрастанием концентрации свободных носителей зарядов вслед-

ствии инъекции электронов, наводимых ионизирующим излучением. Из табл. 2 видно, что величина показателя степени обоих образцов керамики уменьшается с дозой облучения. Это уменьшение коррелирует с уменьшением энергии активации процесса электропереноса.

Обсуждение результатов. Технология изготовления керамики отличается тем, что материал представляет собой кристаллиты или кластеры кристаллитов, равномерно распределенные в аморфной матрице. Эти кристаллиты в керамике сильно различаются по размерам: от единиц нанометров для „зародышей“ кристаллитов в стеклофазе до десятков микрометров для кристаллофазы. Поэтому или благодаря этому электрические свойства керамических материалов при температурах выше комнатных внешне очень похожи на свойства стекол [5]. В частности, температурная зависимость керамик в аррениусовых координатах ($\ln \sigma_s \sim 1/T$) по виду мало отличается от температурной зависимости проводимости стекол. В обоих случаях она имеет вид кривой с энергией активации, плавно меняющейся при изменении температуры. Вследствие этого анализ процесса электропереноса в подобных материалах представляет определенные трудности. При анализе температурного хода σ приходится привлекать разные механизмы проводимости, в зависимости от достаточно узкого температурного интервала. В частности, электропроводность керамических диэлектриков описывают аррениусовским соотношением, законом Мотта, обратным аррениусовским законом и т.д. [1–7]. Еще сложнее обстоит дело с объяснением поверхностной электропроводности, для которой могут одновременно соблюдаться все эти соотношения. В работах [7–9] предлагается механизм проводимости, общий для всех разупорядоченных материалов. Предлагаемый механизм электропереноса описывает экспериментально наблюдаемые закономерности для $\sigma(T)$ и основан на следующем предположении. Для материалов, в которых преобладающим является многофононный процесс перехода полярона из одного состояния в другое, вероятность перехода (при не очень больших температурах) зависит от температуры как $W \sim [kT/h\omega]^n$, где n зависит от числа фононов [5]. В этом случае наблюдается степенной закон для температурной зависимости проводимости: $\sigma = \sigma_0 T^n$, с показателем степени $n \gg 1$. Величина параметра n в данном случае зависит от состава и технологии приготовления образцов. Следовательно, если построить температурную зависимость электропроводности в координатах $\ln \sigma_s \sim T$, то мы должны получить отрезки прямых

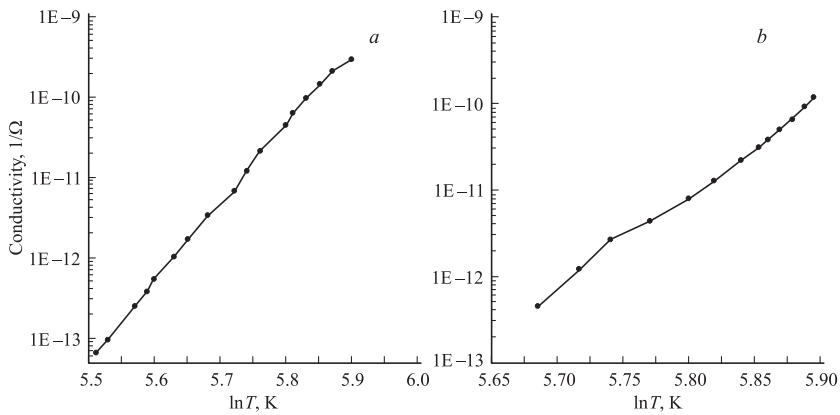


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности облученной керамики УФ-46: *a* — доза 10^4 Gy; *b* — $5 \cdot 10^4$ Gy.

с наклоном, причем наклон прямой определяет показатель степени. Вычисленные значения показателя n помещены в табл. 2, а на рис. 2 представлены степенные зависимости электропроводности облученной керамики УФ-46. Определяющим механизмом электропроводности в этом случае является миграция носителей по уровню протекания, который соответствует перколяционному кластеру, находящемуся в области хвоста плотности состояний, экспоненциально спадающего в глубь запрещенной зоны. Степенной закон наблюдается прежде всего для неупорядоченных материалов, в которых электронные переходы, сопровождаемые фоннными взаимодействиями, имеют большую вероятность [7–9]. Однако, как показали эксперименты, многофоннные переходы возможны и в том случае, если радиус локализованного состояния велик, как это имеет место для переходов между состояниями в области хвостов зон, например, для поверхностной проводимости сильно разупорядоченных диэлектриков. Полярные эффекты в проводимости следует также ожидать в материалах с ионным или частично ионным типом связи, так как в них величина электрон-фоннного взаимодействия существенно выше, чем в материалах с ковалентными связями.

По химическому содержанию исследуемые образцы больше чем на 70 wt.% состоят из кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, т.е. из кристаллов с преимущественно ионной связью. Кристаллы корунда сильно легированы как технологическими, контролируруемыми примесями, так и неконтролируемыми. Атомы и ионы металлов (Ca, Mg, Na, Ti и т.д.), замещая ион Al^{3+} , образуют как точечные дефекты, так и дефектные области, модифицируя границы кристаллитов. Подобные разупорядоченные области являются активными стоками радиационно-наведенных дефектов. В процессе облучения непрерывно происходят перезарядка имеющихся дефектов, изменение их заряда, образование новых заряженных областей. Поэтому вероятность появления поляронов в таких материалах особенно высока. С другой стороны, вероятность появления поляронной проводимости обуславливается тогда, когда время диэлектрической релаксации поляризованных ионов в поле электронов такое, что при скорости его дрейфа и данной величине электрон-фононного взаимодействия вокруг электрона успевает произойти структурная перестройка, т.е. при достаточно низких температурах.

Уменьшение величины E_s после воздействия гамма-облучения можно объяснить тем, что гамма-кванты создают множество дополнительных носителей зарядов, которые кроме непосредственного участия в электропереносе заполняют мелкие ловушки, имеющиеся на поверхности [1,4]. Общей чертой керамических материалов является отсутствие ориентации во взаимном расположении зерен. Особенно ярко эта особенность проявляется на их поверхности. На поверхности твердого тела всегда существуют локальные электронные состояния, которые образуют суммарное энергетическое состояние поверхности [4,5]. Эти локальные состояния вызываются следующими основными причинами: 1) нарушениями периодичности решетки вследствие обрыва ее на поверхности; 2) наличием некомпенсированных валентных связей для атомов поверхности; 3) возникновением локальных электронных состояний при адсорбции атомов внешней среды. В подобных структурах нарушение порядка происходит преимущественно на межзеренных границах. Поверхность в данном случае обладает более высокой плотностью границ по сравнению с объемом. При этом чаще всего взаимная ориентация зерен и их границ является случайной. И хотя средняя плотность атомов поверхности равна средней плотности атомов объема, при наложении решеток двух зерен в их граничном слое остается заполненной примерно половина несовпадающих узлов [10]. Таким образом, ловушки

границ зерен на поверхности являются ненасыщенными, а плотность их так велика, что они вполне обеспечивают быструю аннигиляцию дефектов, образующихся под облучением, которая проявляется прежде всего в понижении энергии активации. Сильное, стимулированное излучением увеличение числа заполненных мелких ловушек неизбежно должно сопровождаться усилением электрон-фононного взаимодействия [6,9]. Поэтому приповерхностные слои материала в результате диссипации получаемой энергии гамма-квантов должны неизбежно перестраивать свою структуру. Вследствие такой структурной перестройки могут изменяться также и механические свойства поверхности. Действительно, радиация довольно значительно изменяет электрические характеристики предположительно за счет электрон-фононного взаимодействия, т.е. за счет изменения упругих характеристик, которые непосредственно связаны с механическими параметрами. Уменьшение энергии активации электропереноса — это следствие того, что радиация увеличивает концентрацию мелких ловушек, уменьшает время жизни носителей и перестраивает потенциальный рельеф в первую очередь приповерхностных слоев как наиболее разупорядоченных [11]. Следовательно, изменение упругих микрохарактеристик приповерхностного слоя может модифицировать макрохарактеристики облученного материала.

Выводы.

1. Исследована поверхностная электропроводность на постоянном токе облученных гамма-квантами (дозами от 10^4 до 10^5 Gy) глиноземистых керамических диэлектриков УФ-46 (76 wt.% Al_2O_3) и ГБ-7 (87 wt.% Al_2O_3), отличающихся суммарной внутренней границей, в области температур 200–400 К.

2. Установлено, что в исследованном температурном интервале электропроводность описывается степенным законом, с показателем степени, зависящим от суммарной площади межзеренных границ и дозы гамма-облучения.

3. Предполагается, что электроперенос исследованных образцов осуществляется поляронным механизмом с многофононным характером электронных переходов.

4. Радиация приводит к уменьшению показателя степени, более существенному для керамики с большей площадью межзеренной границы.

Список литературы

- [1] *Костюков Н.С., Муминов М.И., Атраш С.М.* и др. Радиационная электропроводность. Кн. 1. М.: Наука, 2001. 253 с.
- [2] *Костюков Н.С., Муминов М.И., Атраш С.М.* и др. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери. Кн. 2. М.: Наука, 2001. 248 с.
- [3] *Астапова, Пивченко Е.Б., Ванина Е.А.* // ДАН. 2001. Т. 376. № 5. С. 611–614.
- [4] *Сандалов В.Н., Мухамеджанов М.А.* // Материалы XI Международного совещания „Радиационная физика твердого тела“. МГИЭМ-6. 25–30 июня 2001, Севастополь. С. 23–25.
- [5] *Muminov M.I., Sandalov V.N.* // The 4 Inter. Conf. „Modern problems of nuclear physics“. MPNP-4. Tashkent, September 24–29, 2001. P. 190–191.
- [6] *Stesmans, Afanasev V.V.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. N 11. P. 1957–1959.
- [7] *Гудаев О.А., Малиновский В.К.* // ФТТ. 1992. Т. 34. № 2. С. 548–553.
- [8] *Гудаев О.А., Малиновский В.К.* // ФТТ. 1995. Т. 37. № 1. С. 79–90.
- [9] *Гудаев О.А., Малиновский В.К.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 5. С. 805–810.
- [10] *Бакай О.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 9. В. 24. С. 1477–1479.
- [11] *Перевезенцев О.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 11. С. 136–138.