

Инфранизкочастотный диэлектрический отклик поликристаллических слоев Pb_3O_4

© В.Т. Аванесян, Е.П. Баранова, Г.И. Грабко

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avanesyan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 31 января 2007 г.
В окончательной редакции 8 июня 2007 г.)

Представлены результаты исследования частотной дисперсии емкости и диэлектрических потерь в конденсаторных структурах на основе оксида Pb_3O_4 . Установлено, что в диапазоне частот $f = 1.50 \cdot 10^{-3} - 0.25$ Hz емкость уменьшается, а тангенс угла диэлектрических потерь возрастает с ростом частоты. Частотная зависимость проводимости в переменном электрическом поле указывает на возможность использования прыжковой модели переноса заряда в нормальных условиях. Обсуждается роль электронов неподеленной пары, принадлежащей катионам Pb^{2+} , в процессе диэлектрической поляризации.

PACS: 77.22.Gm, 72.20.-i

Сочетание таких свойств, как высокое удельное сопротивление и фоточувствительность в видимой области спектра, обусловило применение свинцового сурика Pb_3O_4 в качестве базового материала для создания перспективных носителей оптической информации, элементов фотонных технологий и радиоэлектроники [1,2]. Необычные физические свойства этого фотоприемника сочетаются с уникальной структурой, представляющей также интерес для фундаментальной науки [3].

Изучение процессов диэлектрической поляризации в системе оксидов свинца является актуальным с учетом имеющихся экспериментальных данных по электрическим, фотоэлектрическим и структурным свойствам, указывающих на пиро- и сегнетоактивность рассматриваемых соединений, а также на вероятность формирования в них фотоэлектрического состояния [4]. Так, в области низкотемпературного фазового перехода в слоях Pb_3O_4 наблюдаются аномалии температурных зависимостей диэлектрических параметров, совпадающие с максимумами пироэлектрических токов [5].

Измерение диэлектрических характеристик в области низких и инфранизких частот (ИНЧ) является одним из универсальных и информативных методов изучения структуры и свойств высокоомных полупроводников на микро- и макроскопическом уровнях [6]. Обнаружение структурной поляризации недебаевского типа в Pb_3O_4 , усиливающейся на достаточно низких ($f < 10^3$ Hz) частотах [7], в свою очередь указывает на необходимость расширения частотного интервала исследования диэлектрических свойств исследуемого металлооксидного полупроводника в область ИНЧ.

Целью настоящей работы было изучение частотной зависимости диэлектрических параметров поликристаллических слоев Pb_3O_4 и выявление в них особенностей переноса заряда в переменном электрическом поле ИНЧ-диапазона.

Исследования проводились на слоях Pb_3O_4 со связующим веществом — кремнийорганическим лаком,

сформированных на алюминиевых подложках. Толщина полученных пленок составляла $50 \mu m$. В качестве верхнего прижимного электрода использовалась станиолевая фольга. Инфранизкочастотные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь были получены методом динамических вольт-амперных характеристик при синусоидальном напряжении амплитудой $U = 0.05 - 0.10$ V и последующей компьютерной обработкой полученных данных. Все измерения проводились при комнатной температуре $T = 293$ K.

Расчет составляющих комплексной диэлектрической проницаемости проводился по следующим формулам:

$$\varepsilon' = I_0 d / (\varepsilon_0 \omega U_0 S), \quad (1)$$

$$\varepsilon'' = I_{\pi/2} d / (\varepsilon_0 \omega U_0 S), \quad (2)$$

где S — площадь электродов, d — толщина слоя, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, I_0 и $I_{\pi/2}$ — значения регистрируемого тока в момент, когда фаза подаваемого сигнала равна 0 и $\pi/2$ соответственно. По значениям ε' и ε'' проводился расчет величины тангенса угла диэлектрических потерь по известному соотношению.

Результаты измерения выявляют наличие частотной дисперсии диэлектрических параметров релаксационного характера в диапазоне $f = 1.50 \cdot 10^{-3} - 0.25$ Hz (рис. 1), усиливающейся в области низких частот. С увеличением частоты значения ε' уменьшаются, а $\tan \delta$ возрастают. Как показывают полученные результаты, амплитуда измерительного напряжения не оказывает существенного влияния на характер процесса. Частотная дисперсия проводимости в переменном электрическом поле может объясняться как неоднородностями проводимости в объеме, так и другими факторами, в частности пироэлектродными процессами. Вид полученных дуговых диаграмм в координатах $\varepsilon''(\varepsilon')$ (рис. 2) указывает на достаточно малую роль приконтактных явлений в исследуемой конденсаторной структуре, более

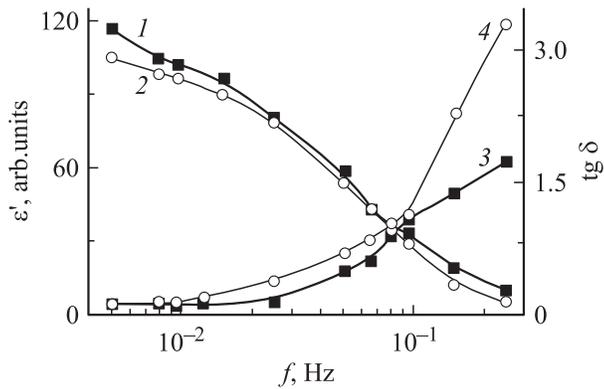


Рис. 1. Частотная зависимость ε' (1, 2) и $\operatorname{tg} \delta$ (3, 4) слоя Pb_3O_4 при амплитуде измерительного напряжения 0.05 (1, 3) и 0.10 В (2, 4).

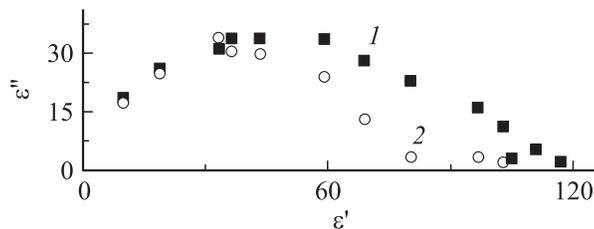


Рис. 2. Диаграмма Коул-Коула слоя Pb_3O_4 при амплитуде измерительного напряжения 0.05 (1) и 0.10 В (2).

заметных при увеличении амплитуды измерительного напряжения. В слабых полях оказывается существенным наличие объемных неоднородностей исследуемого поликристаллического образца, что определяет недебаевский тип релаксации составляющих комплексной диэлектрической проницаемости. Поляризационный процесс характеризуется большими временами релаксации и тем самым соответствует классической модели миграционной поляризации [8]. В данном случае макроскопическую неоднородность исследуемых поликристаллических слоев Pb_3O_4 обуславливает наличие границы раздела между зернами поликристаллической структуры, а также присутствие связующего материала.

Активные исследования широкозонных фотопроводящих оксидов в системе Pb–O совпадали с тенденцией в развитии структурного анализа этой группы материалов, связанной с идеей о стереохимическом влиянии неподеленных пар $6s^2$ -электронов, принадлежащих катионам Pb^{2+} [9]. Наличие состояний неподеленных пар приводит к несимметричной конфигурации электронного облака, что в свою очередь обуславливает высокую электронную поляризуемость ионов Pb^{2+} и стимулирует формирование спонтанного поляризационного состояния с достаточно высоким значением температуры Кюри в свинецсодержащих металлооксидных полупроводниках [10].

В качестве релаксаторов в исследуемых образцах могут выступать достаточно крупные полярные образо-

вания — „мотивы“ [11], которые включают структурные элементы Pb_3O_4 , в частности ионы Pb^{2+} , и приводит к слоистости или неоднородности материала. С такого типа упругосвязанными релаксаторами, обладающими значительными временами диэлектрической релаксации, могут быть также связаны процессы поляризации в ИНЧ-диапазоне.

На рис. 3 представлены частотные зависимости проводимости слоев Pb_3O_4 при разных значениях измерительного напряжения. В исследуемой области частот проводимость аппроксимируется возрастающей степенной зависимостью $G \sim f^s$ с показателем степени $s < 1$ ($s \sim 0.60$), характерной для прыжкового механизма переноса носителей заряда [6]. Установленная ранее для широкозонного фотопроводника Pb_3O_4 низкая концентрация носителей заряда, их малая подвижность и ее экспоненциальный рост при увеличении температуры указывают на вероятность реализации прыжковой модели электротранспорта. Для переноса заряда через образец требуется образование микроскопической цепочки из центров локализации, между которыми электроны могут совершать прыжки. Величина электропроводности определяется в данном случае вероятностью возникновения цепочки, в которой оптимальным образом сочетаются расстояния между центрами локализации и значения энергии активации. Анализ структурных особенностей исследуемого высокоомного полупроводника указывает на значительную роль, которую играют неподдельные электронные пары, принадлежащие катионам Pb^{2+} , в формировании дефектных центров и соответствующих локальных состояний в запрещенной зоне.

Таким образом, в поликристаллических слоях свинцового сурика Pb_3O_4 установлена значительная частотная дисперсия емкости и диэлектрических потерь в инфранизком диапазоне частот измерительного поля, отвечающая недебаевскому характеру диэлектрической поляризации. Для интерпретации процесса поляризации привлечена модель с участием нового типа ре-

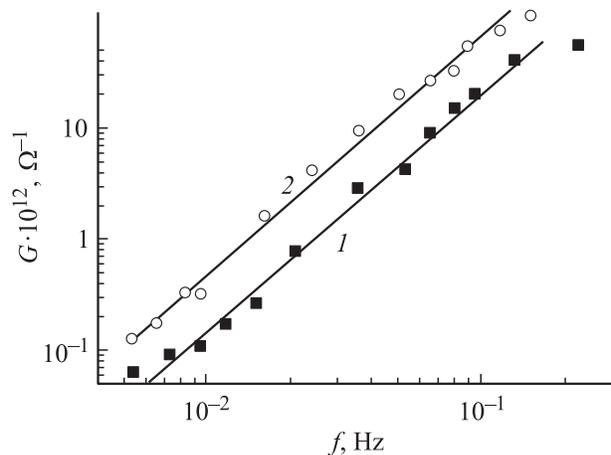


Рис. 3. Частотная зависимость проводимости слоя Pb_3O_4 при амплитуде измерительного напряжения 0.05 (1) и 0.10 В (2).

лаксаторов, включающих катионы Pb^{2+} с неподеленной электронной парой. Установленная инфранизкочастотная дисперсия проводимости предполагает прыжковый механизм переноса заряда в исследуемой поликристаллической структуре.

Список литературы

- [1] В.А. Извозчиков, О.А. Тимофеев. Фотопроводящие окислы свинца в электронике. Энергия, Л. (1979).
- [2] H.E. Brown. Lead oxide. Properties and applications. ILZRO, N.Y. (1985).
- [3] V.T. Avanesyan, V.A. Bordovskii, S.A. Potachov. J. Non-Cryst. Sol. **305**, 136 (2002).
- [4] V.T. Avanesyan, V.A. Bordovskii, S.A. Potachov. Proc. of 9th Int. Symp. on Electrets. Shanghai (1996). P. 193.
- [5] V.T. Avanesyan, V.A. Bordovskii. J. Non-Cryst. Sol. **351**, 33 (2005).
- [6] A.K. Jonscher. Universal relaxation law. Dielectric relaxation in solids. Chelsea Dielectric Press, London (1996). 415 p.
- [7] В.Т. Аванесян, Е.П. Баранова. Письма в ЖТФ **33**, 10 (2007).
- [8] Е.В. Харитонов. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. Радио и связь, М. (1983).
- [9] Р. Гиллеспи, И. Харгитаи. Модель отгалкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. Мир, М. (1992).
- [10] А.А. Боков, И.П. Раевский, М.А. Малицкая, С.М. Емельянов. ФТТ **40**, 109 (1998).
- [11] P.J.R. Gavarri, D. Weigel. Acta Cryst. **38** A, 195 (1982).