

Электролюминесценция и внутреннее экранирование доменов при переполаризации сегнетокерамики в импульсном самосогласованном поле

© С.А. Садыков, А.В. Турик*

Дагестанский государственный университет,
367025 Махачкала, Россия

* Ростовский государственный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: ssadyk@mail.dgu.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2003 г.
В окончательной редакции 21 апреля 2003 г.)

Проведены исследования электролюминесценции, возникающей при переполаризации сегнетокерамики в быстро нарастающем электрическом поле. Установлена корреляция между кинетикой переполаризации и свечения. Показано, что туннелирование электронов в зону проводимости и ударная ионизация в концентраторах поля являются основными механизмами генерирования свободных носителей заряда, ответственных за электролюминесценцию и внутреннее экранирование переключающихся доменов.

Интенсивность зародышеобразования и роста доменов в процессе переполаризации сегнетоэлектриков сдерживается деполаризующим полем связанных поляризационных зарядов, действие которого убывает по мере компенсации последних. Экранирование поляризационного заряда существенно влияет на доменную структуру и механизм переполаризации [1]. Эволюция доменной структуры во внешнем электрическом поле протекает в неразрывной связи с процессами экранирования в течение всего времени переключения доменов. Несмотря на значительный интерес к проблеме экранирования, закономерности этого процесса однозначно не установлены. Экспериментально показано, что время переполаризации зависит от условий экранирования спонтанной поляризации P_s , происходящего путем захвата носителей заряда локальными активными центрами в приповерхностном слое сегнетоэлектрика и вблизи доменных границ. В поликристаллических (керамических) материалах компенсация поляризационного заряда может осуществляться как свободными зарядами в объеме кристаллитов, так и зарядами на межкристаллических границах [2]. Экранирование может быть внешним, зависящим от возможностей внешней компенсации связанного заряда, и внутренним, создаваемым объемным зарядом. Для сегнетокерамики (СК) существенны процессы объемного внутреннего экранирования, поскольку из-за наличия приповерхностного диэлектрического зазора внешнее экранирование не является полным [2].

Временные характеристики переполаризации обычно связывают с максвелловской релаксацией неравновесного экранирующего объемного заряда, постоянная времени которой $\tau_d = \varepsilon/\sigma \sim 10^{-1} - 10^5$ с [3,4] зависит от диэлектрической проницаемости образца ε и удельной проводимости σ . При кратковременном (со временем $\tau < \tau_d$) переполаризующем импульсе объемные носители заряда не успевают отреагировать на этот импульс, и остаточное деполаризующее поле может вызвать

самопроизвольное обратное переключение поляризации образца. Однако в работах [5–7] было установлено, что при воздействии на образцы СК быстро нарастающего высоковольтного импульса напряжения равновесное значение внутреннего поля объемных зарядов формируется за времена, значительно меньшие времени максвелловской релаксации, что обеспечивает возможность поляризации СК в микросекундном диапазоне. На временах $\tau \ll \tau_d$ медленные, прежде всего электродиффузионные, механизмы объемного экранирования маловероятны. В связи с этим возникает вопрос о характере поведения доменной структуры в случае сверхбыстрой переполаризации, когда времена отклика ионной и электронной подсистем ($\tau < 10^{-6}$ с) соизмеримы.

В [5] было сделано предположение, что основным механизмом формирования внутреннего поля является ударная ионизация глубоких (с энергиями активации 1.5–3 eV) уровней с появлением короткоживущей твердотельной плазмы. Последующая рекомбинация зарядов, захват на ловушки и межзонные переходы через уровни дефектов сопровождаются излучением в видимом диапазоне, поскольку у большинства образцов наблюдалось люминесцентное свечение во время действия импульса. Однако напряженность приложенного внешнего поля (~ 1 MV/m) была меньше той, которая требуется для ударной ионизации (~ 10 MV/m). Как показано в [8], такие поля могут возникать локально в объеме образца в процессе перестройки доменной структуры вследствие взаимодействия доменных границ с точечными или нелинейными дефектами.

Индукцированная переполаризацией электролюминесценция является одним из чувствительных методов изучения механизмов изменения доменной структуры сегнетоэлектриков и связанных с этим механизмом особенностей электронного экранирования. В настоящей работе с целью выяснения механизмов переполаризации в быстро нарастающих сильных электрических полях

и роли в этих процессах объемного экранирования поляризации исследованы кинетические характеристики переполаризации СК и возникающей при этом люминесценции.

1. Эксперимент

Исследовалась принадлежащая к системе многокомпонентных твердых растворов $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3\text{--PbB}_{1/2}\text{V}_{1/2}\text{O}_3$ СК ПКР-1 с температурой Кюри $T_c = 628\text{ K}$ и относительно малой величиной коэрцитивного поля $E_c \approx 1.0\text{ kV/mm}$ [9]. Образцы в виде дисков диаметром 10 mm и толщиной 1 mm изготавливались методом горячего прессования. На торцевые поверхности дисков наносились серебряные электроды без закраин.

Испытания проводились на высоковольтной установке при скоростях нарастания электрического поля $\dot{E} = 0.1\text{--}80\text{ kV}/(\text{mm}\cdot\mu\text{s})$ по методике, описанной в [10]. Принципиальная особенность этой методики состоит в том, что для формирования импульсных полей с заданной величиной \dot{E} последовательно с исследуемым образцом СК в электрическую цепь включается сосредоточенная индуктивность. При воздействии поля в переполаризующем направлении (векторы напряженности поля и поляризации образца антипараллельны) через образец наряду с емкостной составляющей тока течет существенно превосходящий ее по величине ток переключения поляризации. В этом случае на осциллограмме напряжения $V(t)$ появляется характерное плато, отвечающее процессу интенсивного переключения доменов. Этот процесс протекает при одном и том же уровне напряжения (рис. 1, *a*), при котором в объеме образца СК устанавливается постоянное электрическое поле, играющее роль динамического коэрцитивного поля $E'_c > E_c$.

В исследованном диапазоне скоростей нарастания поля E'_c монотонно увеличивается с ростом \dot{E} [10]. Интервал времени от момента, когда поле в образце достигает E'_c , до момента окончания процесса переполаризации, т.е. длительность плато, можно интерпретировать как время переключения поляризации τ_s . После завершения основной части переполаризации ток убывает, а ЭДС индукции изменяет знак, что приводит к повторному росту напряженности поля, когда она достигает величины $(2\text{--}3)E'_c$. Токи переключения имеют характерный асимметричный вид с плавным „горбом“ и резким спадом на „хвосте“ (рис. 1, *b*). Таким образом, напряжение на образце СК во время переполаризации регулируется переходным током, а процессы переключения протекают в самосогласованном электрическом поле.

Импульсы излучения, индуцированные переполаризацией СК, регистрировались с боковых поверхностей образца фотоумножителями, охватывающими область спектрального диапазона $300\text{--}1200\text{ nm}$. Для исключения

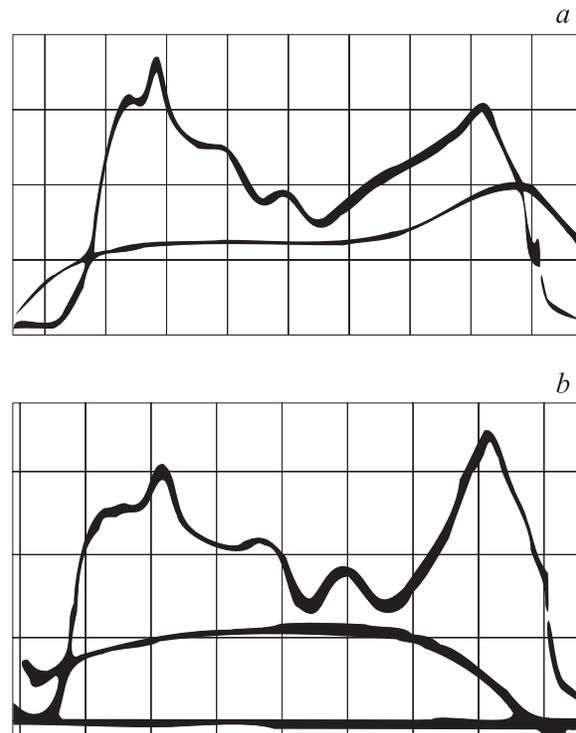


Рис. 1. Корреляция импульсов люминесценции (верхние кривые) с поляризующим напряжением (*a*) и током переключения (*b*) для образца СК ПКР-1. Цена деления: по времени — $1\ \mu\text{s}/\text{div}$, по напряжению — $1.5\text{ kV}/\text{div}$, по току переключения — $6\text{ A}/\text{div}$. $T = 293\text{ K}$.

свечения, связанного с микроразрядами в приэлектродных областях, образцы помещались в силиконовое масло. Исследовались временные и температурные зависимости интенсивности I_{irrad} и энергии E_{irrad} электролюминесценции СК, а также их связь с интегральными характеристиками переключения поляризации (временем τ_s , током j_s и коэрцитивным полем E'_c). Интенсивность I_{irrad} определялась по амплитуде, а интегральная энергия излучения E_{irrad} — по площади осциллограммы фотоимпульса свечения.

2. Результаты измерений

Наблюдается четкая корреляция между кинетикой переключения СК и кинетикой электролюминесценции (рис. 1). Свечение возникает на всех этапах переключения и характеризуется несколькими (чаще всего двумя) ярко выраженными пиками, сливающимися по мере увеличения скорости нарастания поля. Принципиальные особенности физических механизмов эволюции доменной структуры в самосогласованном электрическом поле отражаются не только на форме импульса тока переключения, но и на кинетике люминесценции.

Интенсивность люминесценции, возрастающая с увеличением \dot{E} , достигает максимума не на завершающей стадии переключения, как это имеет место в импульсных

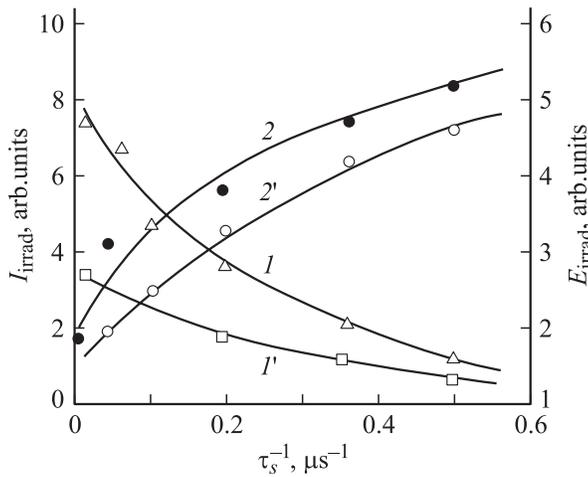


Рис. 2. Зависимости энергии E_{irrad} (I, I') и интенсивности излучения I_{irrad} ($2, 2'$) отожженных ($I, 2$) и неотожженных ($I', 2'$) образцов СК ПКР-1 от обратного времени переключения τ_s^{-1} . $T = 293$ К.

полях прямоугольной формы [11,12], а вследствие изменения условий зародышеобразования и роста доменов смещается в сторону нарастающей ветви тока переключения. В самосогласованном поле даже при большой скорости нарастания поля \dot{E} отчетливо проявляются отдельные пики люминесценции. При этом чем меньше время переключения поляризации τ_s , тем больше первый пик свечения, приходящийся на стадию роста тока. При малых временах переключения ($\tau_s \leq 1 \mu\text{s}$) излучение продолжается и после того, как ток переключения достигает нулевой отметки, что указывает на незавершенность процессов экранирования и закрепления доменных границ на дефектах. По мере уменьшения времени переключения поляризации τ_s интенсивность излучения I_{irrad} возрастает вследствие интенсивности доменных переключений (рис. 2).

Увеличение скорости движения доменных границ может приводить к росту интенсивности процессов излучательной рекомбинации зарядов, освобождаемых при перестройке доменной структуры. Несмотря на это, энергия излучения E_{irrad} убывает. Предварительный отжиг образцов при температуре выше температуры Кюри ($t = 5$ h, $T = 770$ К) приводит к увеличению как энергии E_{irrad} , так и интенсивности I_{irrad} излучения (рис. 2), по-видимому из-за рассасывания объемных зарядов, имеющих на доменных границах. При нагреве значительно выше температуры Кюри распределение дефектов в образце становится статистически равномерным по объему, в результате чего теряется „дефектная память“ вещества. Метастабильность такого состояния определяет большую подвижность доменных границ и связанное с ней увеличение энергетического выхода СК при электролюминесценции. У отожженных образцов по сравнению с неотожженными усиливается второй пик свечения.

Температурные зависимости интенсивности I_{irrad} и энергии E_{irrad} электролюминесценции в целом аналогичны температурным зависимостям интегральных характеристик переключения: времени τ_s , тока j_s и коэрцитивного поля E'_c . Характер зависимостей $I_{\text{irrad}}(T)$ и $E_{\text{irrad}}(T)$ определяется особенностями переполяризующего импульса напряжения, зависящими от температуры, при которой осуществляется переполяризация (рис. 3, а). По мере приближения температуры T к точке Кюри T_c уменьшаются как коэрцитивное поле E'_c , так и время переключения τ_s (рис. 3, б). Уменьшение времени τ_s равносильно увеличению скорости рекомбинации зарядов экранирования, ставших неравновесными после отрыва доменных границ от дефектов, в результате чего наблюдается рост интенсивности излучения. Заметим, что если при нагреве образца СК интенсификация перестройки доменной структуры обусловлена повышением

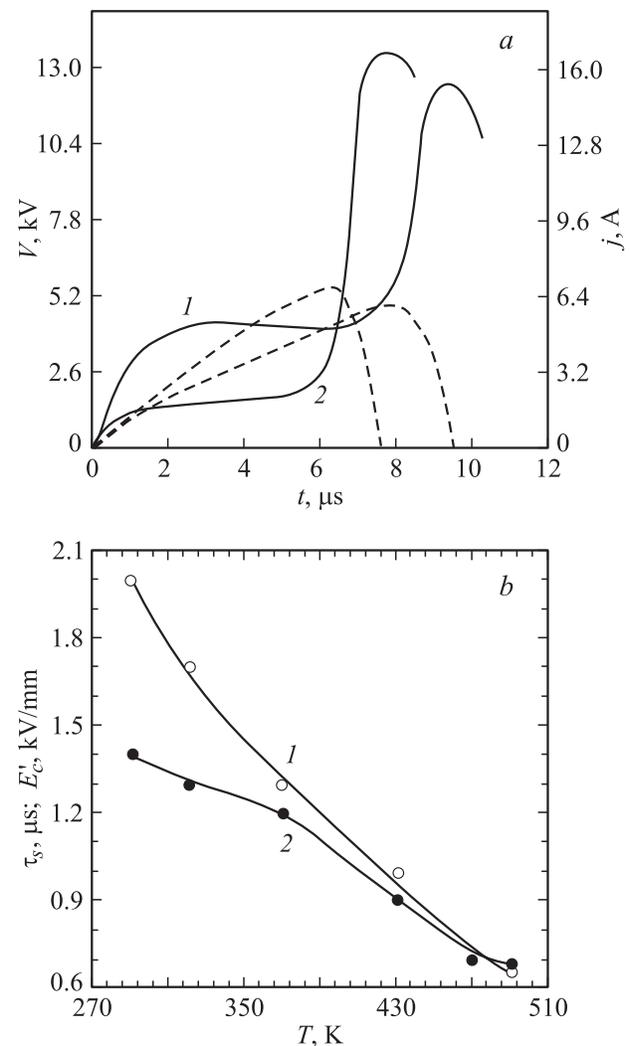


Рис. 3. а) Осциллограммы напряжения $V(t)$ (сплошные кривые) и тока $j(t)$ (штриховые кривые) переполяризации СК ПКР-1: $T = 293$ (1) и 423 К (2). б) Температурные зависимости времени переполяризации τ_s (1) и коэрцитивного поля E'_c (2).

подвижности доменных стенок, то при комнатной температуре этот процесс инициируется относительно высокими значениями динамического коэрцитивного поля E'_c . Согласно [10], при комнатной температуре увеличение скорости нарастания поля \dot{E} , а следовательно, и E'_c сопровождается уменьшением времени переключения τ_s , и наоборот. В полях свыше 2–2.5 MV/m время переполяризации обратно пропорционально величине поля, в котором протекает процесс: $\tau_s = \text{const} \cdot E'_c{}^{-1}$. В более слабых полях зависимость τ_s от E'_c лучше описывается экспоненциальным законом.

Из рис. 3, *b* видно, что полная энергия излучения E_{irrad} имеет явную тенденцию к снижению с ростом T , а ее температурная зависимость подобна температурной зависимости остаточной поляризации СК $P_r(T)$. На зависимости $I_{\text{irrad}}(T)$ обнаруживается максимум излучения. Полученные результаты свидетельствуют о том, что по мере повышения температуры наряду с уменьшением E'_c , в результате чего должен увеличиваться переключаемый объем СК, происходит термическая деполяризация образцов. Уменьшение переключаемого заряда является основной причиной уменьшения величины полной энергии излучения при некотором росте его интенсивности.

3. Обсуждение

Эффект излучения света при переполяризации объяснен в [13] в рамках представлений о полупроводниковых свойствах BaTiO₃. Предполагалось, что внутреннее деполяризующее поле $E_i \approx 4\pi P_s$ (для BaTiO₃ по оценкам [14] $E_i \sim 3 \cdot 10^8$ V/m) искривляет зоны, вызывая рождение электронно-дырочных пар до тех пор, пока не наступает термодинамическое равновесие, при котором поле E_i оказывается экранированным избыточными носителями. Таким образом, экранирование осуществляется не носителями, стянутыми из зоны проводимости, а электронами, генерированными из валентной зоны путем автоэлектронной эмиссии. Такого же мнения придерживаются и авторы работы [15]. По их мнению, в результате эффекта Зинера валентная зона беспрепятственно поставляет электроны для экранирования связанного заряда на торцах растущих зародышей. Следовательно, при быстром переключении рост и экранирование поляризации зародышей являются одновременными процессами.

В соответствии с изложенным выше представленные на рис. 1 и 2 результаты можно интерпретировать следующим образом. Динамика зародышеобразования такова, что в образце непрерывно зарождаются и уничтожаются зародыши, не достигшие критического размера. Они достигают критического размера, когда поле в образце приближается к динамическому коэрцитивному полю E'_c . К этому времени на осциллограмме напряжения появляется характерное плато, указывающее на начало интенсивной перестройки доменной структуры. На фронте

импульса напряжения имеет место дестабилизация 180° доменных стенок и рост их подвижности без изменения исходной доменной структуры. Затем со временем происходит возникновение и прямое прорастание 180° клиновидных доменов, ориентированных по полю.

Можно предположить, что свечение СК на начальных стадиях переполяризации обусловлено увеличением как числа доменов, участвующих в переключении, так и подвижности доменных границ. Эти процессы одновременно приводят к росту действительной части ϵ' реверсивной диэлектрической проницаемости образца [7], наблюдаемому на фронте нарастания импульса напряжения.

Неоднородность электрического поля в объеме сегнетоэлектрика, особенно резко выраженная на торцах развивающихся игловидных доменов, непосредственно связана с вероятностью туннелирования электронов в зону проводимости. Процессы экранирования будут усиливаться преимущественно в непосредственной близости от прорастающих игловидных доменов и, следовательно, приводить к ослаблению в этой области деполяризующего поля. Поэтому процессы зародышеобразования идут здесь значительно более интенсивно, чем в непременном пространстве, что приводит к усилению процессов пристеночного зародышеобразования.

Одновременно протекающие процессы рекомбинации электронов определяют квазиравновесное состояние электронной подсистемы, концентрация носителей в которой остается достаточно высокой. Возникающее в процессе рекомбинации свечение, обладающее той особенностью, что интенсивность люминесценции, появляющейся в начале процесса переключения сегнетоэлектрика, непропорционально возрастает с ростом напряжения (рис. 1), подтверждает предположение об автоэлектронной природе внутреннего экранирования, по крайней мере на начальных стадиях переключения.

Экранирование свободной доменной стенки приводит к закреплению 180° доменов вследствие образования связанных объемных зарядов. Экранированные доменные границы обладают значительно меньшей подвижностью, чем свободные. Это приводит к уменьшению подвижности доменов и, как следствие, к ослаблению переключения. Поэтому интенсивность люминесценции I_{irrad} уменьшается в процессе экранирования. Участие 90° доменной структуры на завершающей стадии переключения приводит к повторному росту I_{irrad} . Электронно-микроскопические исследования доменной структуры частично поляризованных в самосогласованном поле образцов СК показывают, что процессы перестройки подвижных 90° доменных стенок начинаются практически одновременно с появлением второго пика свечения.

Таким образом, в нашей модели предполагается, что в результате прорастания антипараллельных игловидных доменов в объеме сегнетоэлектрика возникают локально неоднородные электрические поля, в области которых реализуются условия для интенсивной генерации электронов, туннелирующих в зону проводимости благодаря

сильному изгибу зон. Возникает неоднородная электронная жидкость, сконцентрированная преимущественно у торцов растущих доменов. Представленная картина квазичастична, т.е. сохраняется на протяжении всего процесса переключения, определяя особенности динамики быстро переключающейся доменной структуры.

Туннелирование электронов в зону проводимости и ударная ионизация в концентраторах поля являются основными механизмами генерирования свободных носителей заряда, ответственных за электролюминесценцию и внутреннее экранирование доменной структуры в сегнетоэлектриках при сверхбыстром переключении поляризации в самосогласованном электрическом поле.

Список литературы

- [1] В.М. Фридкин. Сегнетоэлектрики-полупроводники. Наука, М. (1976). 408 с.
- [2] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [3] В.Я. Шур, Е.Л. Румянцев, Е.В. Николаева, Е.И. Шишкин, И.С. Батулин. ФТТ **44**, 11, 2049 (2002).
- [4] H. Gundel, J. Handerek, H. Riege. J. Appl. Phys. **69**, 2, 975 (1991).
- [5] С.А. Садыков, А.Ш. Агаларов. Письма в ЖТФ **16**, 17, 32 (1990).
- [6] С.А. Садыков, Е.И. Бондаренко, А.Ш. Агаларов. ЖТФ **63**, 11, 60 (1993).
- [7] С.А. Садыков, В.З. Бородин, А.Ш. Агаларов. ЖТФ **70**, 6, 108 (2000).
- [8] Б.М. Даринский, А.С. Сидоркин. ФТТ **26**, 6, 1634 (1984).
- [9] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Пайк, Ростов-на-Дону (1995). 96 с.
- [10] Е.Г. Новицкий, В.Д. Садунов, С.А. Садыков, Т.В. Трищенко, А.Д. Феров, З.М. Пучкова. ЖТФ **54**, 2, 348 (1984).
- [11] С.А. Флерова. Изв. АН СССР. Сер. физ. **48**, 6, 1233 (1984).
- [12] Н.Н. Крайник, С.А. Попов, С.А. Флерова. ФТТ **39**, 2, 341 (1997).
- [13] Г.М. Гуро, И.И. Иванчик, Н.Ф. Ковтонок. Титанат бария. Наука, М. (1973). С. 71.
- [14] R.C. Miller, A. Savage. J. Appl. Phys. **31**, 4, 662 (1960).
- [15] А.Ш. Айрапетов, И.И. Иванчик, А.Н. Лебедев, И.В. Левшин, Н.А. Тихомирова. ДАН СССР **311**, 3, 594 (1990).