

5. Бурсиан Э. В., Зайковский О. И., Макаров К. В. Поляризация сегнетоэлектрической пластины изгибом // Изв. АН СССР. Сер. «Физика». 1969. Т. 33. № 7. С. 1098–1101.
6. Бурсиан Э. В., Трунов Н. Н. Нелокальный пьезоэффект // Физика твердого тела. 1974. Т. 16. № 4. С. 1187.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Изд. 4-е. Т. 7. Теория упругости. М., 1987.
8. Коган Ш. М. // Физика твердого тела. 1974. Т. 16. № 4. С. 1187.
9. Meyer R. B. Phys. Rev. Lett. 1969. Vol. 22. № 18. P. 918–921.
10. Бурсиан Э. В., Рычгорский В. В. Автосинхронизация волн при генерации второй гармоники в сегнетоэлектрике // Изв. РАН. Сер. «Физика». 2000. Т. 64. С. 1129.

V. Rychgorskii

THE ROLE OF SURFACE AT SECOND HARMONIC GENERATION IN BARIUM AND LEAD TITANATE CRYSTALS

While raying barium and lead titanate crystals with a powerful laser beam the second harmonic generation takes place as a collinear to the falling one central beam and side beams at the angle typical for the specific substance. One of the mechanisms explaining the side beams appearance is supposed to be the distortion effect leading to the appearance of the periodical structure on the crystal surface. That allows realizing the condition of quasi-synchronism as a result of which the radiation of the second harmonic at the certain angle to the initial beam appears.

A. A. Рычков, Д. А. Рычков

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯЖЕННЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Разработан новый экспериментальный метод определения энергетического спектра локализованных состояний, удерживающих электретный гомозаряд на поверхности неполярных диэлектриков. Основная идея предложенной методики состоит в том, что для корректного восстановления параметров распределения поверхностных ловушек по энергиям активации необходимо и достаточно выполнить две экспериментальные процедуры. А именно — зарегистрировать при некоторой фиксированной температуре T_1 кинетику изотермического спада потенциала электрета и, кроме того, при заданной скорости нагрева β получить зависимость спада потенциала идентичного образца от температуры. При помощи компьютерного моделирования показано, что в рамках предложенной методики существует возможность обеспечить сочетание точности, присущей методу изотермической релаксации, с экспрессностью получения результатов, свойственной методу термостимулированной релаксации потенциала.

В результате облучения диэлектриков потоками заряженных частиц (ионы, электроны) в них происходит формирование электретного состояния [1–5]. Если диэлектрик является неполярным и энергия заряженных частиц не превышает 1–2 кэВ, то электретные свойства такого диэлектрика будут практически полностью обусловлены гомозарядом, локализованным на поверхностных состояниях (ловушках). Например, именно такая ситуация реализуется при получении короноэлектретов на основе неполярных фторполимеров [2], обладаю-

щих на сегодняшний день наиболее высокими электретными характеристиками. В этой связи очевидно, что для выяснения молекулярной природы электретного состояния в таких объектах необходима информация о микроскопических параметрах поверхностных ловушек, удерживающих электретный гомозаряд.

В практике современных исследований для получения экспериментальных данных об энергетическом спектре поверхностных состояний наиболее широко используются методы изотермической и термоактивационной спектроскопии [1–3, 6–8]. В изотермических исследованиях экспериментальная процедура предполагает получение кинетики релаксации потенциала электрета, как минимум, при двух различных температурах разрядки. В случае термоактивационного эксперимента для определения спектра ловушек необходимо получить зависимости спада потенциала от температуры при разных скоростях нагрева. Несмотря на различия в технологии эксперимента, указанные методы эквивалентны. В том смысле, что если модель релаксации гомозаряда выбрана верно, то параметры спектра ловушек, определяемые из эксперимента по изотермической (ИТРПП) и термостимулированной (ТСРПП) релаксации поверхностного потенциала, обязательно должны совпадать. Однако до сих пор это положение не было использовано.

В нашей работе поставлена цель разработать экспериментальную методику определения спектра локализованных состояний на поверхности заряженных диэлектриков, сочетающую в себе как метод ИТРПП, так и метод ТСРПП.

Теоретическая основа предлагаемого подхода состоит в том, что точность определения параметров спектра поверхностных ловушек тем выше, чем больше разность температур при ИТРПП, а в случае ТСРПП возрастает с увеличением разности скоростей нагрева. Однако при использовании какой-либо одной из названных методик возникают существенные трудности. Например, в методе ИТРПП значительная разница в температурах разрядки приводит к более чем существенному увеличению времени на проведение эксперимента. Напомним, что характерные времена релаксационных процессов зависят от температуры экспоненциально [1, 3, 7]. Метод ТСРПП более экспрессен, но увеличение скорости нагрева β ограничено сверху условием квазистационарности Адировича [6]. На практике это означает, что β не должна быть более 10 К/мин. Таким образом, внутренняя логика при анализе проблемы ставит задачу разработки экспериментальной методики, объединяющей в себе методы ИТРПП и ТСРПП электретов.

Теоретическое обоснование метода

В наиболее общем виде модель релаксации поверхностного гомозаряда в электретах из неполярных диэлектриков определяется выражениями [2], полученными на основе теории Симмонса [9, 10]. А именно в случае ИТРПП:

$$\frac{V(t)}{V_0} = 1 - kT \int_0^t \frac{1}{t} f_0^*(E) N^*(E) dt', \quad (1)$$

где

$$E = kT \ln(\omega t). \quad (2)$$

Если же используется метод ТСРПП, то:

$$\frac{V(T)}{V_0} = 1 - \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T D f_0^*(E) N^*(E) dT', \quad (3)$$

где

$$E = T \left[\lg \frac{\omega}{\beta} + a_1 \right] a_2 - a_3. \quad (4)$$

В формулах (1) – (4) приняты следующие обозначения:

$f_0^*(E)N^*(E)$ — произвольная функция распределения заполненных поверхностных ловушек по энергиям активации;

ω — их частотный фактор;

$D = 1,2 \beta E T^{-1}$ — слабо зависящий от температуры коэффициент;

V_0 и V — начальное и текущее значения величины поверхностного потенциала соответственно;

k — постоянная Больцмана.

Если использовать единицы Международной системы (СИ), то:

$$a_1 = 1,66, \quad a_2 = 1,9210^{-4}, \quad a_3 = 0,015.$$

Из уравнений (1) и (2) видно, что при ИТРПП релаксация электретного состояния согласно принятой модели полностью определяется параметрами энергетического спектра поверхностных ловушек. При этом зависимость $t \cdot dV/dt$ от $\lg t$ отображает распределение ловушек по энергиям. Таким образом, для восстановления функции распределения заполненных поверхностных ловушек по энергиям активации необходимо определить частотный фактор ω и при помощи формулы (2) преобразовать шкалу $\lg t$ в шкалу энергий.

Формулы (3) и (4) показывают, что в случае ТСРПП экспериментальная кривая, перестроенная в координатах dV/dT от T , также является прямым образом распределения ловушек по энергиям активации. Однако для получения спектра необходимо трансформировать шкалу температур в шкалу энергий. Такое преобразование возможно при помощи формулы (4), если значение ω известно.

Таким образом, задача восстановления спектра поверхностных состояний сводится к определению частотного фактора поверхностных ловушек. Экспериментально данная задача может быть решена следующим образом. Необходимо при некоторой температуре T_1 зарегистрировать кривую ИТРПП и определить время t^* , при котором зависимость $t \cdot dV/dt$ от $\lg t$ имеет особенность, например максимум. Далее следует выполнить эксперимент по ТСРПП с известной скоростью нагрева β и найти температуру T^* , при которой зависимость dV/dT от T имеет аналогичную особенность (максимум). Тогда, исходя из формул (2) и (4), можно показать, что значение частотного фактора ω может быть найдено по формуле

$$\ln \omega = \frac{T^* A - G - T_1 \ln(t^* \beta^{\frac{T^* B}{T_1}})}{T_1 - B T^*} . \quad (5)$$

В формуле (5) при использовании единиц СИ коэффициенты имеют следующие числовые значения: $A = a_1 a_2 e / k = 3,6953$; $B = 0,4343 a_2 e / k = 0,9668$; $G = a_3 e / k = 173,9132$, где e — заряд электрона.

Тестирование метода на модели

Для оценки эффективности предлагаемого метода определения параметров спектра поверхностных ловушек заряженных диэлектриков мы использовали методику компьютерного моделирования релаксационных процессов в электретах. Суть данной методики состоит в следующем. Задаваясь заранее известным спектром распределения поверхностных ловушек по энергиям, можно, используя формулы (3), (4) и (1), (2), получить кривые, моделирующие ТСРПП и ИТРПП при заданных значениях β и T_1 . Эти кривые могут быть обработаны согласно предложенной методике, что дает возможность найти t^* и T^* . Подставив эти значения в формулу (5), мы найдем частотный фактор ω и, следовательно, получим возможность определить спектр ловушек. Для этого можно использовать как формулы (1), (2) и данные ИТРПП, так и формулы (3), (4) и данные ТСРПП. Сопоставив полученные спектры с функцией распределения, заложенной в расчеты при моделировании ТСРПП и ИТРПП, можно оценить достоверность и точность предлагаемой методики.

В наших расчетах для задания «экспериментальных кривых» мы воспользовались моделью, предложенной в работах [2, 11]. В этих работах было показано, что спад потенциала электретов из неполярных диэлектриков может с высокой точностью быть аппроксимирован следующими выражениями для ТСРПП и ИТРПП:

$$\frac{V(T)}{V_0} = \left[1 + \frac{(b-1) \cdot \omega}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E^*}{kT'}\right) dT' \right]^{\frac{1}{1-b}} ; \quad (6)$$

$$\frac{V(t)}{V_0} = \left[1 + \omega \exp\left(-\frac{E^*}{kT_1}\right) (b-1) t \right]^{\frac{1}{1-b}} . \quad (7)$$

В общем случае в формулах (6) и (7) ω и E^* представляют собой эффективные значения частотного фактора и энергии активации, а b — подгоночный параметр, характеризующий немонотонность релаксационного процесса ($b \neq 1$). Если же функция распределения заполненных поверхностных ловушек $f_0^*(E) N^*(E)$ имеет квазигауссовский вид, то, как было показано в работе [11], E^* совпадает с энергией ловушек в максимуме распределения, ω является

частотным фактором этих ловушек, а параметр b задает дисперсию и асимметрию энергетического спектра.

В наших расчетах в качестве примера, без значительного ущерба для общности, мы положили, что $E^* = 0,92$ эВ, $\omega = 2 \cdot 10^{12}$ Гц, $b = 1,5$. На рис. 1, а приведена кривая, моделирующая ТСРПП и рассчитанная по формуле (6) для скорости нагрева $\beta = 5,65$ К/мин. На рис. 1, б данная кривая путем численного дифференцирования перестроена в координатах dV/dT от T . Температурное положение максимума этой кривой оказалось равным $T^* = 324$ К. Кроме того, по рис. 1, б можно качественно определиться с выбором температуры T_1 изотермического эксперимента. А именно: T_1 должна приходиться на начальный участок нарастающей ветви кривой dV/dT от T . В нашем случае была выбрана тем-

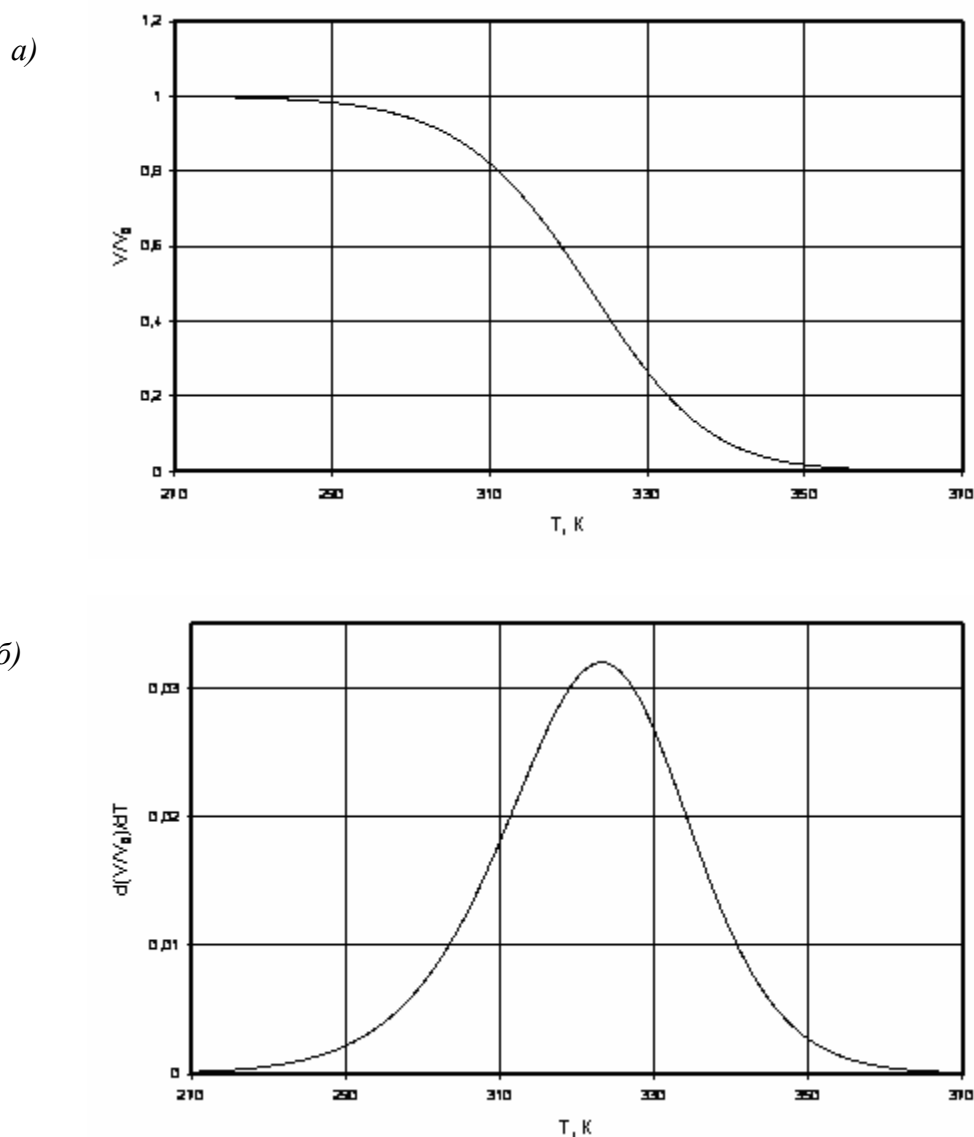


Рис. 1. Моделирование термостимулированной релаксации поверхностного потенциала электрета: а — спад потенциала при скорости нагрева $\beta = 5,65$ К/мин; б — кривая а, перестроенная путем численного дифференцирования в координатах dV/dT от T

пература $T_1 = 300$ К. На рис. 2, а представлена кривая, моделирующая ИТРПП и рассчитанная по формуле (7), а на рис. 2, б данная кривая после численного дифференцирования перестроена в координатах $t \cdot dV/dt$ от $\lg t$. Максимум на этой кривой соответствует времени $t^* = 1265$ с. Таким образом, все численные значения, необходимые для определения частотного фактора по формуле (5),

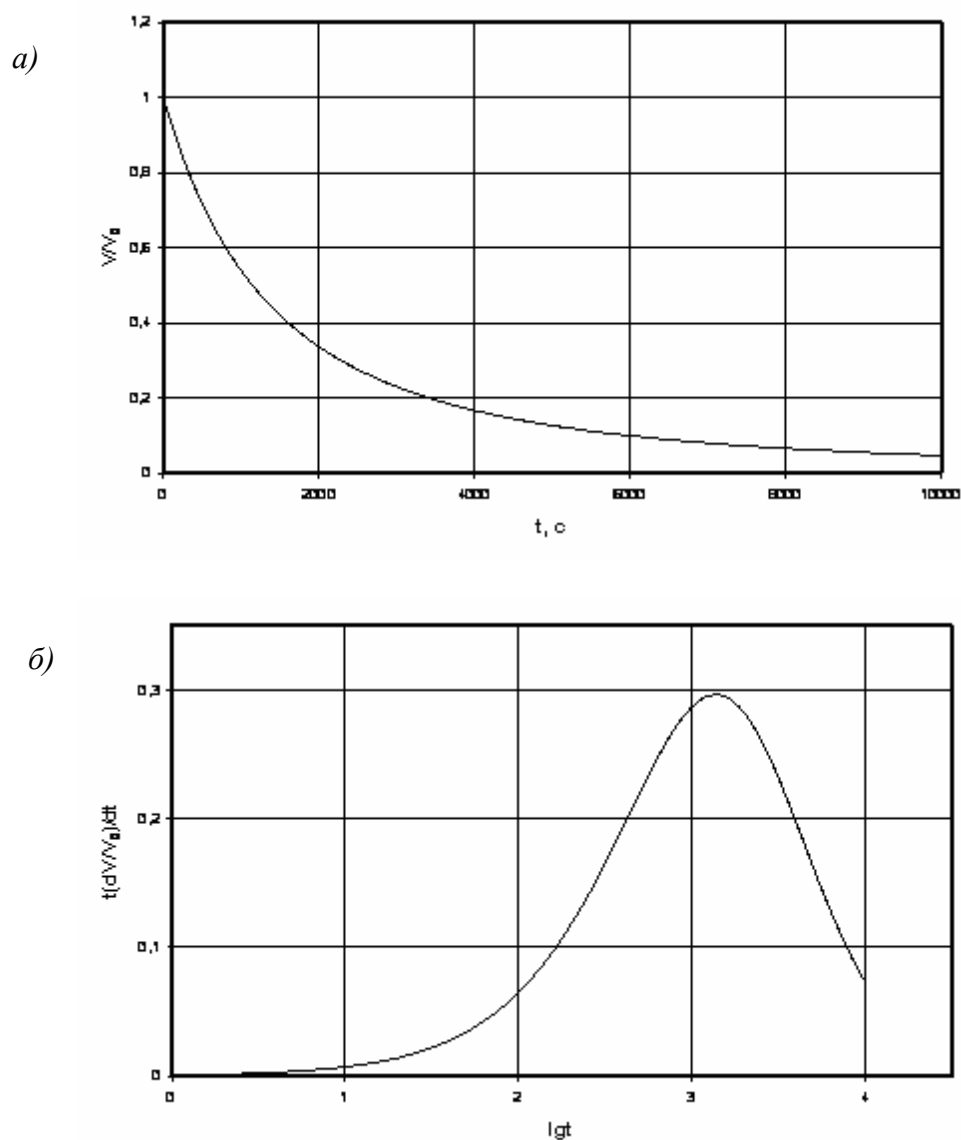


Рис. 2. Моделирование изотермической релаксации поверхностного потенциала электрета: а — спад потенциала при фиксированной температуре $T_1 = 300$ К; б — кривая а, после численного дифференцирования перестроенная в координатах $t \cdot dV/dt$ от $\lg t$

были определены. В результате расчета получено значение $\omega = 2,8 \cdot 10^{12}$ Гц, что удовлетворительно согласуется со значением частотного фактора, заложенным в модельные кривые. Используя это значение ω и данные, приведенные на рис. 1, б и 2, б был выполнен расчет соответствующих спектров распределения ловушек по энергиям (рис. 3). Видно, что спектры, восстановленные по данным

ТСРПП (кривая 1) и ИТРПП (кривая 2) различаются незначительно. Например, энергии в максимумах распределений, полученные из данных ТСРПП и ИТРПП, составили 0,924 эВ и 0,928 эВ соответственно. Необходимо отметить, что такое различие значительно меньше точности определения энергии активации в реальных экспериментах. Если же сравнивать полученные значения энергии активации с величиной $E^* = 0,92$ эВ, заложенной в модельные кривые, то можно отметить их хорошее соответствие.

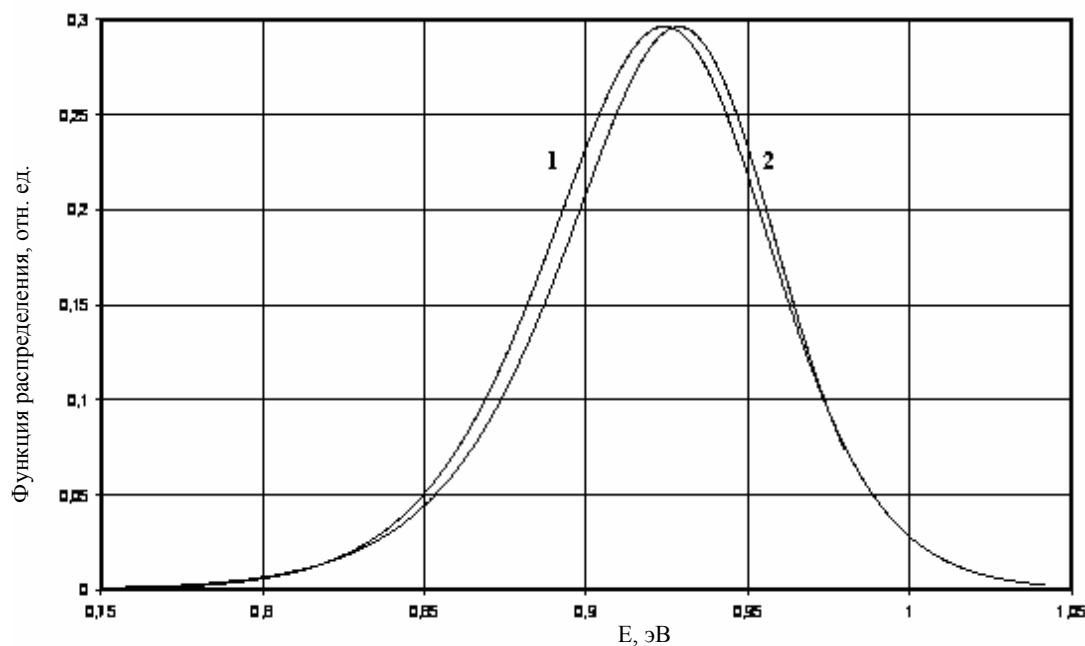


Рис. 3. Спектры распределения поверхностных ловушек по энергиям активации, восстановленные по данным ТСРПП (кривая 1) и ИТРПП (кривая 2)

Таким образом, можно сделать вывод, что предлагаемый метод определения энергетического спектра локализованных состояний на поверхности заряженных диэлектриков обладает достаточной возможностью, чтобы обеспечить сочетание точности, присущей методу изотермической релаксации, с экспрессностью получения результатов, свойственной методу термостимулированной релаксации потенциала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Лущейкин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984.
2. Рычков А. А., Бойцов В. Г. Электретный эффект в структурах полимер—металл: Монография. СПб., 2000.
3. Сесслер Г. Основы физики электретов // Электреты. М., 1983. С. 25–104.
4. Kressman R., Sessler G. M., Gunter P. Space-Charge Electrets // Electrets / Third edition. V. 2. Laplacian Press. California, 1999. P. 1–40.
5. Тютнев А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д., Костюков Н. С. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М., 2005.
6. Горюховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М., 1991.

7. Тюрнхаут И. Термически стимулированный разряд электретов // Электреты. М., 1983. С. 105–270.
8. Watson P. K. The energy distribution of localized states in polystyrene, based on isothermal discharge measurements // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1990. V. 23. P. 1479–1484.
9. Simmons J. G., Tam M. C. Theory of Isothermal Currents and Direct Determination of Trap Parameters in Semiconductors and Insulators Containing Arbitrary Trap Distributions // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. № 8. P. 3706–3713.
10. Simmons J. G., Taylor G. W., Tam M. C. Thermally Stimulated Currents in Semiconductors and Insulators Having Arbitrary Trap Distributions // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. № 8. P. 3714–3719.
11. Рычков А. А., Бойцов В. Г. Моделирование механизмов релаксации электретного состояния в структурах полимер—металл // Мат-лы Международной НТК «Полимерматериалы-2001». М., 2001. С. 23–26.

A. Rychkov, D. Rychkov

A METHOD FOR DETERMINING ENERGY DISTRIBUTION SPECTRUM OF LOCALIZED STATES ON THE SURFACE OF CHARGED DIELECTRICS

A new experimental method for determining energy spectrum of localized states that hold an electret homocharge on the surface of non-polar dielectrics was developed. The main idea of the proposed method rests within the fact that for the correct determination of surface traps energy distribution spectrum it is sufficient to carry out two experimental procedures, that is to register the electret surface potential decay at a certain fixed temperature T_1 as well as the surface potential decay at a fixed heating rate β . It has been shown by means of computer modeling that within the framework of the proposed method there is a possibility to provide a combination of accuracy proper to isothermal relaxation method with rapidity of thermally stimulated potential decay method.