

Влияние поляризации на интенсивность аномальной электронной эмиссии в системе $(1 - x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 + x\text{PbTiO}_3$

© А.Т. Козаков, А.В. Никольский, В.П. Сахненко, А.Н. Павлов, В.Г. Смотраков, В.В. Еремкин

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kosakov_a@mail.ru

Исследованы спектры аномальной электронной эмиссии (АЭЭ) с поверхности образцов твердых растворов системы $(1 - x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 + x\text{PbTiO}_3$ с $x = 0.06, 0.1, 0.13, 0.20, 0.25$. При монотонных зависимостях энергетических характеристик спектров АЭЭ от x обнаружена немонотонность в поведении интегральной интенсивности с максимумом в точке $x = 0.1$. Согласно предложенной интерпретации, полученные результаты объяснены влиянием на эмиссию электронов потенциального барьера, зависящего в свою очередь от диэлектрической проницаемости ϵ образцов.

Работа выполнена в рамках бюджетной тематики НИИ физики ЮФУ.

PACS: 68.47.Fg, 77.84.-s, 77.22.-d, 79.60.-i, 79.20.Fv

1. Введение

Сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами интересны как в фундаментальном, так и в прикладном отношении из-за необычных свойств релаксоров и больших значений диэлектрического, пьезоэлектрического и электрострикционного откликов [1,2]. Магнониобат свинца и твердые растворы на его основе с титанатом свинца $(1 - x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 + x\text{PbTiO}_3$ (PMN + xPT) являются на протяжении ряда лет модельными объектами для изучения свойств релаксоров [1–4]. Для целей настоящей работы эта система интересна тем, что при добавлении титаната свинца ее свойства меняются от релаксорных до сегнетоэлектрических. При этом закономерно меняются электретенные, поляризационные и другие характеристики образцов.

Свойства аномальной электронной эмиссии (АЭЭ), как ранее показано нами в [5–7], зависят от величины и длительности сохранения электретенного заряда, поляризации и т.д. Поэтому эта система является хорошим модельным объектом и для изучения свойств АЭЭ.

2. Эксперимент

Были синтезированы керамики твердых растворов системы $(1 - x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 + x\text{PbTiO}_3$ с $x = 0.06, 0.1, 0.13, 0.20, 0.25$, из которых изготавливались образцы в виде таблеток диаметром 10 mm и толщиной 1 mm. Методом накладных электродов [5] на поверхность образцов при напряжении 1 kV в течение 1 h инжектировался электретенный заряд, после чего методом Кельвина [8] измерялась величина электретенного потенциала „отрицательной“ поверхности. После помещения образца в вакуумный объем рентгеновского фотоэлектронного спектрометра по уже ставшей стандартной методике [5–7] получались спектры АЭЭ. Спектры АЭЭ для каждого образца измерялись сериями по 6–10 спектров в день в течение 10–20 дней, после чего образец извлекался

из вакуума, и регистрировался его электретенный потенциал. На рис. 1 приведена зависимость электретенного потенциала φ от времени после поляризации для образца с $x = 0.06$. Необходимо отметить, что неоднократные съемки серий спектров АЭЭ (длительностью более двух недель каждая) никак не сказываются на долговременном изменении электретенного потенциала. Временная зависимость потенциала $\varphi(t)$ имеет экспоненциальный вид $A \exp(-t/\tau_0)$ с характеристическим временем $\tau_0 = (3-8) \cdot 10^6$ s, практически совпадающим с аналогичной величиной для образцов, не подвергавшихся воздействию рентгеновского излучения [9]. Этот факт является очень важным, поскольку означает,

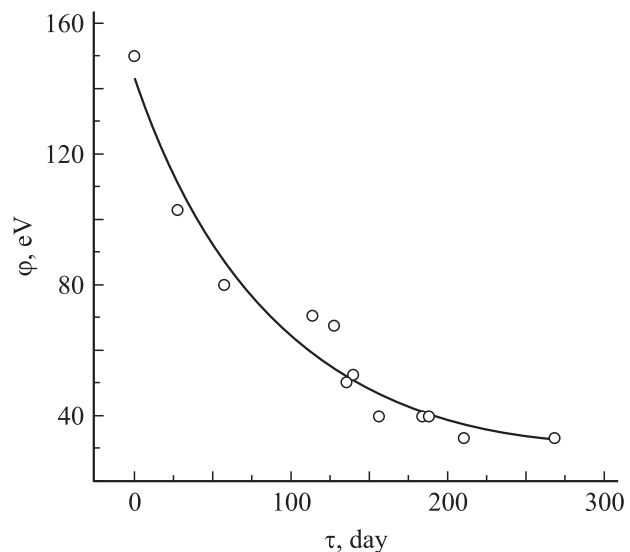


Рис. 1. Зависимость электретенного потенциала φ поляризованного образца PMN + 0.06PT от времени, прошедшего после поляризации. Единицей измерения из-за большой стабильности электретенного эффекта являются сутки. Сплошная линия — аппроксимация экспериментальных точек кривой вида $A \exp(-t/\tau_0)$, $\tau_0 = 8 \cdot 10^6$ s.

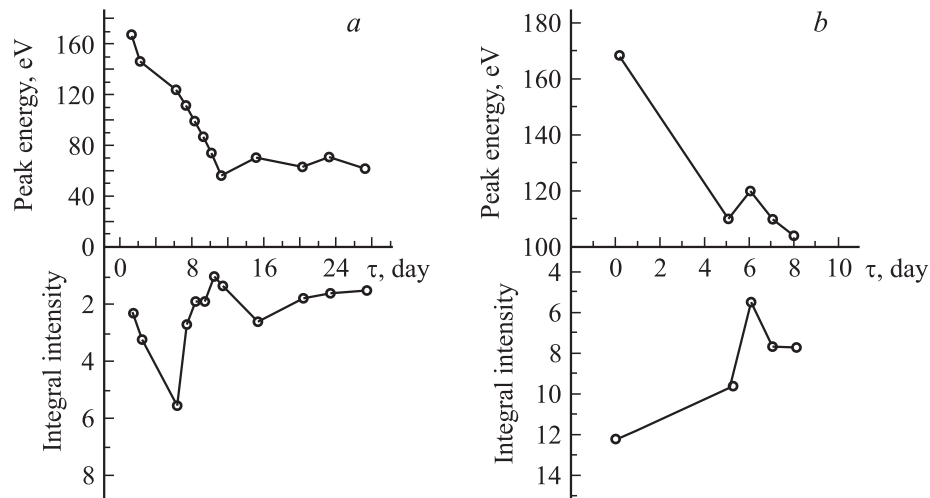


Рис. 2. Зависимость средних (за дневной цикл съемки) значений энергетического положения и интенсивностей спектров АЭЭ от времени нахождения в вакууме для образцов с $x = 0.06$ (a) и 0.13 (b).

что воздействие мягкого рентгеновского излучения на поляризованный образец достаточно мало по величине и имеет обратимый характер. Это позволяет получать объективную информацию об электрофизических характеристиках поляризованных образцов с помощью данных, рассчитанных из спектров АЭЭ. Несмотря на то что рентгеновское излучение с энергией кванта до 3 keV проникает на глубину до $10 \mu\text{m}$ [5–7], состояние поверхностного слоя быстро восстанавливается при прекращении облучения. Сам процесс облучения сопровождается существенными изменениями в электрофизическом состоянии поверхностных слоев образца, что находит отражения в изменениях спектров АЭЭ в течение времени съемки.

На рис. 2, a и b представлены временные зависимости энергетических и токовых характеристик спектров АЭЭ, полученных в двух сериях измерений для образцов с содержанием титаната свинца $x = 0.06$ и 0.13 соответственно. На рис. 2, a в начальной временной области (0–12 дней) при монотонном уменьшении энергии спектра АЭЭ в зависимости от времени наблюдается максимум в токовой зависимости для образца с содержанием титаната свинца $x = 0.06$, в то время как для образца с содержанием титаната свинца $x = 0.13$ (рис. 2, b) обе зависимости достаточно монотонны. Как энергетическое положение, так и интенсивность спектров АЭЭ в последнем случае уменьшаются со временем по мере ослабления электретажного заряда в поверхностном слое из-за облучения его поверхности мягким рентгеновским излучением небольшой интенсивности во время съемки, что характерно для сегнетоэлектриков-электретов [5–7,10]. Наблюдаемые на рис. 2, b отклонения от плавного хода энергетических и токовых зависимостей в точке $t = 6$ мы связываем с некоторой нестабильностью процессов релаксации электретажного заряда. Одновременные небольшие колебания интенсивности и энергии спектров

АЭЭ, наблюдаемые на энергетических и токовых зависимостях на рис. 2, a в области 12–28 дней, мы также относим к явлениям нестабильности. Сравнение рис. 2, a с данными [10] показывает, что наличие максимума на временной зависимости интенсивности спектров АЭЭ при достаточно монотонном уменьшении их энергетического положения характерно для диэлектриков, не имеющих спонтанной поляризации, например для титаната кальция.

Таким образом, результаты исследований образцов твердых растворов $\text{PNM} + x\text{PT}$ по спектрам АЭЭ указывают на усиление их сегнетоэлектрических свойств при увеличении содержания титаната свинца x , что коррелирует с многочисленными экспериментальными данными [1–5].

На рис. 3 представлена зависимость начального энергетического положения АЭЭ спектров образцов $\text{PNM} + x\text{PT}$ от x , т.е. $\varphi(x)$, обычно коррелирующая с начальным электретажным потенциалом [5–7]. Видно,

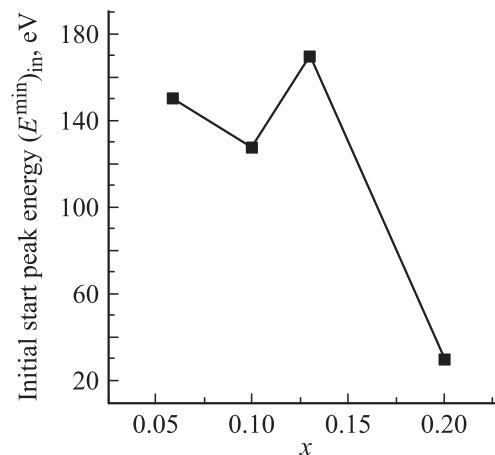


Рис. 3. Зависимость энергетического положения спектров АЭЭ после поляризации от концентрации PT x .

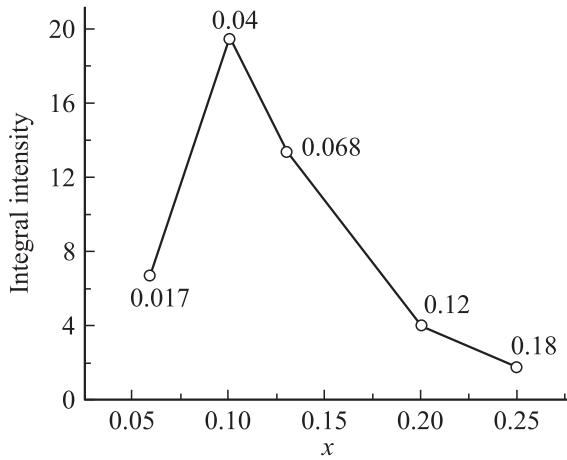


Рис. 4. Зависимость усредненных за цикл съемки интегральных интенсивностей спектров АЭЭ от концентрации РТ x .

что с увеличением x , т.е. с увеличением в образцах содержания титаната свинца, энергетическое положение спектров АЭЭ понижается. Электретный потенциал (не представленный на рисунках) также уменьшается при увеличении концентрации титаната свинца, что хорошо согласуется с данными [5–7]. В [5] показано, что магнониобат свинца обладает хорошими электретными характеристиками (электретный потенциал φ достигает 500 V и спадает около двух месяцев), а электретный потенциал титаната свинца составляет до 15 V и быстро спадает в течение нескольких минут [6,7]. Таким образом, электретные характеристики образцов и соответствующие им энергетические положения спектров АЭЭ, как это следует из рис. 1,3, в зависимости от увеличения содержания в образце титаната свинца являются монотонными. Иначе ведут себя интенсивности спектров АЭЭ.

На рис. 4 представлена концентрационная зависимость средних значений интегральной интенсивности спектров АЭЭ (измеренные нами для каждого образца значения поляризации приведены на графике около соответствующей экспериментальной точки). Видно, что зависимость $I(x)$ немонотонная и имеет максимум в точке $x = 0.1$. Для проверки того, влияет ли механическая обработка поверхности на полученные зависимости по интенсивности, образцы были отполированы до 14-го класса точности (известно, что механическая обработка влияет на электретный эффект [11]). Полученные зависимости интенсивностей также имеют максимум, но уже в точке с $x = 0.13$. Однако в обоих случаях интенсивность образцов с $x = 0.06$ была меньше, чем в образцах с $x = 0.1$ и 0.13 , и, пройдя через максимум в точках с $x = 0.1$ или 0.13 , она монотонно убывала с возрастанием поляризации (рис. 4).

Полученные зависимости интенсивности от концентрации титаната свинца (или от поляризации) объяснены нами в рамках следующей модели.

3. Обсуждение результатов

В рамках этой модели эмиссии движение порождаемых рентгеновским облучением неравновесных электронов из объема к поверхности можно описать в диффузионно-дрейфовом приближении. На поверхности электроны из зоны проводимости испаряются и под действием поля электрета уносятся от объекта, что фиксируется как эмиссия электронов. При этом возникает обедненная электронами область Шоттки с объемным положительным зарядом, обусловленным неравновесными дырками в валентной зоне. Преодоление потенциального барьера, формируемого электретным зарядом на поверхности, имеет термоактивационный характер. В этой модели энергия эмиссионных электронов описывается следующим выражением:

$$W = q \frac{d}{\varepsilon \varepsilon_0} (\sigma_{el} - \sigma_h), \quad (1)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость объекта, σ_{el} — плотность отрицательного электретного заряда, d — линейные размеры объекта, q — величина элементарного электрического заряда, ε_0 — электрическая постоянная, σ_h — плотность объемного положительного заряда области Шоттки, приведенная к поверхности с использованием выражения (2), в котором p — плотность дырок в валентной зоне,

$$\sigma_h = q \int_0^{l_s} p dx. \quad (2)$$

Плотность электронов и дырок области Шоттки в отсутствие вырождения описывается следующими соотношениями:

$$n = N_c \exp \frac{-E_{con} + q\varphi + E_{Fn}}{kT} = n_0 \exp \frac{q\varphi}{kT}, \quad (3)$$

$$p = N_v \exp \frac{E_{val} - q\varphi - E_{Fp}}{kT} = p_0 \exp \frac{-q\varphi}{kT}, \quad (4)$$

$$n_0 = N_c \exp \frac{-E_{con} + E_{Fn}}{kT}, \quad (5)$$

$$p_0 = N_v \exp \frac{E_{val} - E_{Fp}}{kT}, \quad (6)$$

где E_{Fn} , E_{Fp} — квазиуровни Ферми [12] для электронов и дырок, φ — потенциал, N_c , N_v — плотности состояний соответственно в зоне проводимости и валентной зоне, E_{con} — энергия дна зоны проводимости, E_{val} — энергия потолка валентной зоны.

При $\sigma_h < \sigma_{el}$ между образцом и коллектором возникает разность потенциалов, появится ток эмиссии, описываемый выражениями (7), (8),

$$j = q n_v v_{kL}, \quad (7)$$

$$v_{kL} = \sqrt{\frac{2W}{m}}. \quad (8)$$

Здесь v_{kL} — дрейфовая скорость электронов в области коллектора, m — масса электрона, n_v — плотность

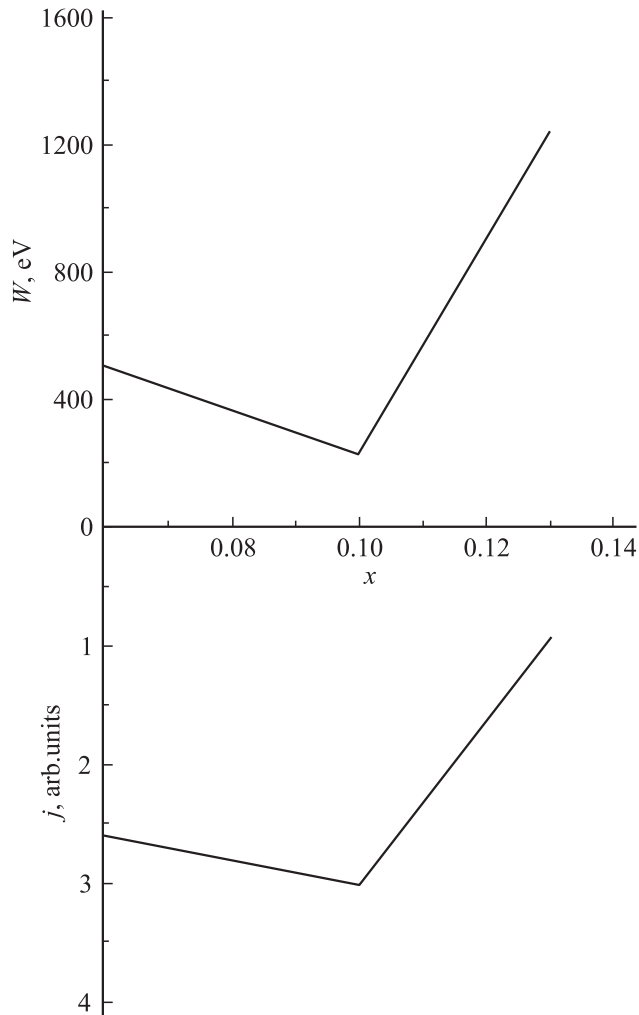


Рис. 5. Расчетные зависимости W и j от x .

электронов, способных преодолеть потенциальный барьер для выхода из вещества в вакуум, Φ — работа выхода электрона, E_0 — энергия свободного электрона в вакууме, $\Delta\Phi$ — величина потенциального барьера,

$$n_v = N_c \exp\left(-\frac{\Phi + \Delta\Phi}{kT}\right), \quad (9)$$

$$\Phi = E_0 - E_{Fn}. \quad (10)$$

Эмиссия электронов из вещества и тем самым разрастание области Шоттки продолжают до полной компенсации электрентного заряда объемным зарядом области Шоттки. Увеличение области Шоттки осуществляется за счет примыкающей к ней области инжекции заряда, которой является слой вещества толщиной порядка длины свободного пробега l_n . Величина $\Delta\Phi$ формируется как областью Шоттки, так и областью инжекции

$$\Delta\Phi = -q\varphi_s - q\varphi_i. \quad (11)$$

Здесь $q\varphi_s$ — вклад области Шоттки, $q\varphi_i$ — вклад области инжекции, определяемый однородным полем

некомпенсированного электрентного заряда,

$$q\varphi_s = q[\varphi(0) - \varphi(x_s)], \quad (12)$$

$$q\varphi_i = ql_n \frac{\sigma_{el} - \sigma_h}{2\epsilon\epsilon_0}. \quad (13)$$

На рис. 5 отражены результаты модельных расчетов зависимости плотности тока эмиссии j и энергии эмиссионных электронов W от x для твердых растворов PNM + xPT, полученные с использованием формул (1) и (7). Численное моделирование процесса эмиссии произведено при значениях $\epsilon(x)$ из работы [13] (рис. 6), $\sigma_{el} = 10^{-5} \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$, $p_0 = n_0 = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $T = 300 \text{ K}$, $l_n = 10^{-5} \text{ cm}$, $d = 10^{-1} \text{ cm}$.

Сравнение попарно рис. 3, 4 и соответствующих кривых на рис. 5 показывает, что расчет качественно правильно передает особенности в зависимостях энергии и интенсивности АЭЭ от содержания титаната свинца в образце. Более того, расчет предсказывает максимальное значение интенсивности для x около 0.1, что согласуется с экспериментальным значением. Следует отметить, что для специально полированных образцов эксперимент дает положение максимума на концентрационной зависимости интегральной интенсивности в точке $x = 0.13$. В любом случае наличие максимума на концентрационной зависимости интенсивности спектров АЭЭ является экспериментально надежно установленным. В рамках рассмотренной модели на интенсивность спектров АЭЭ влияет величина потенциального барьера $\Delta\Phi$, определяемая выражениями (11)–(13). В знаменатель (13) входит диэлектрическая проницаемость ϵ , концентрационная зависимость которой, определенная по данным [13], приведена на рис. 6. Из рис. 6 видно, что ϵ максимальна для $x = 0.1$. Это в свою очередь означает минимум потенциального барьера в этой точке, что должно приводить к наибольшему значению интенсивности в ней.

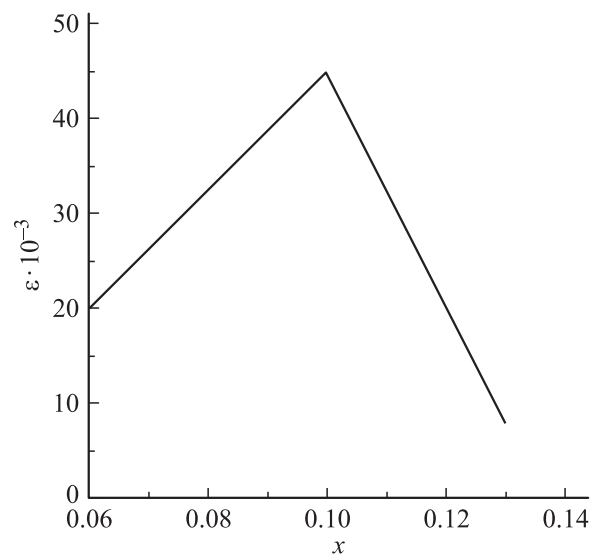


Рис. 6. Экспериментальная зависимость ϵ от x [13].

Таким образом, в исследованном ряду образцов с содержанием титаната свинца в интервале $0.06 < x < 0.25$ интегральная интенсивность спектров АЭЭ коррелирует с их диэлектрической проницаемостью. Теоретическая связь аномальной электронной эмиссии с диэлектрической проницаемостью образцов была установлена также в работе [14]. Она определяла длительность АЭЭ. В настоящей работе зависимость длительности АЭЭ от x и ϵ еще не анализировалась именно из-за большой величины последней. Влияние потенциального барьера на интенсивность, энергию и форму спектров медленных электронов существенно и в случае незаряженных поверхностей [15]. Обнаруженная в настоящей работе зависимость интенсивности спектров АЭЭ от высоты потенциального барьера интересна в нескольких отношениях. С точки зрения физики поверхности тем, что одна из составляющих существенной характеристики поверхности — потенциального барьера — определяется объемной характеристикой: диэлектрической проницаемостью. Последняя может управляться как электрическим полем, так и изменением содержания титаната свинца в рассматриваемом ряду образцов. С другой стороны, концентрационная зависимость ϵ для исследованного ряда образцов определяется еще не полностью исследованными закономерностями физики релаксорных свойств в диэлектриках

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе экспериментально исследованы спектры АЭЭ с поверхности керамических образцов системы $(1-x)\text{PMN} + x\text{PT}$ для $x = 0.06, 0.1, 0.13, 0.20, 0.25$. Экспериментально полученные концентрационные зависимости энергии и интенсивности АЭЭ объяснены в рамках обсуждаемой в работе модели АЭЭ.

Список литературы

- [1] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).
- [2] Z.G. Ye. *Ferroelectrics* **184**, 193 (1996).
- [3] S.M. Emelyanov, F.I. Savenko, Ya.A. Trusov, V.I. Torgashev, P.N. Timonin. *Phase Trans.* **45**, 251 (1993).
- [4] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Emelyanov, E.V. Colla, J.L. Dellis, M.E. Marssi, S.P. Kapphan, L. Jastrabik. *Ferroelectrics* **317**, 53 (2005).
- [5] А.Т. Козаков, В.В. Колесников, В.П. Сахненко, А.В. Никольский, И.В. Новиков, Е.М. Панченко, С.М. Емельянов. *ФТТ* **38**, 2524 (1996).
- [6] A.T. Kozakov, V.P. Sakhnenko, I.V. Novikov. *J. Electron Spectrosc.* **142**, 59 (2005).
- [7] A.T. Kozakov, V.P. Sakhnenko, I.V. Novikov. *J. Electron Spectrosc.* **142**, 67 (2005).
- [8] В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. *Основы физики поверхности твердого тела*. Изд-во МГУ, М. (1999). 284 с.
- [9] А.В. Никольский, А.Т. Козаков. *ФТТ* **39**, 1446 (1997).

- [10] А.Т. Козаков, А.В. Никольский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков. *Нано- и микросистемная техника* **12**, 29 (2006).
- [11] О.И. Прокопало, В.А. Загоруйко, Е.М. Панченко. *Кристаллизация и свойства кристаллов*. Межвуз. сб. Отв. ред. В.Н. Лозовский. Новочеркасск (1981). С. 66.
- [12] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников*. Наука, М. (1977). 672 с.
- [13] А.Н. Емельянов. Автореф. канд. дис. Южный федеральный ун-т, Ростов н/Д (2007). 25 с.
- [14] А.Т. Козаков, В.В. Колесников, А.В. Никольский, В.П. Сахненко. *ФТТ* **39**, 679 (1996).
- [15] V.V. Kolesnikov, A.T. Kozakov, A.V. Nikolskii, V.P. Sakhnenko. *J. Electron Spectrosc.* **120**, 77 (2001).