

11;12

## Особенности аномальной электронной эмиссии с поверхности сегнетоэлектрических пленок состава $\text{PbTiO}_3$ и $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$

© А.Т. Козаков, А.В. Никольский, И.В. Новиков,  
Вл.М. Мухортов, С.И. Шевцова

Научно-исследовательский институт физики  
Ростовского-на-Дону государственного университета

Поступило в Редакцию 11 марта 1997 г.

Исследовались возможность получения аномальной электронной эмиссии с тонких пленок сегнетоэлектриков и ее особенности по сравнению с массивными образцами. Приводятся результаты, свидетельствующие о том, что аномальная электронная эмиссия возможна только в нелинейных диэлектриках (т.е. обладающих сегнетоэлектрической неустойчивостью). Обсуждается чувствительность аномальной электронной эмиссии к элементам структуры перовскита в тонких пленках со структурой пирохлора.

В последние годы усилился интерес к явлению электронной эмиссии из сегнетоэлектрических материалов, обусловленной особым электрофизическим состоянием поверхностной области поляризованных сегнетоэлектриков [1–6]. Этот интерес объясняется прикладным аспектом эффекта электронной эмиссии, например, возможностью создания источников электронов на основе сегнетоматериалов (холодные катоды) и плоских экранов для различных целей [5]. В исследованиях такого рода для получения электронной эмиссии на обе стороны образца наносят электроды и подают напряжение различной полярности с частотой от нескольких сотен герц до нескольких килогерц [5]. Такой образец представляет собой очень сложную систему, что затрудняет исследование фундаментальных аспектов явления. Электронная эмиссия была получена как с поверхностей массивных сегнетоэлектрических образцов [1–4], так и тонких сегнетоэлектрических пленок [5].

В работе [6] при облучении свободной от электродов поверхности поляризованного сегнетоэлектрика–электрета  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN)

(размером  $10 \times 10 \times 1$  мм) мягким рентгеновским излучением нами была обнаружена электронная эмиссия, обусловленная наличием ускоряющего потенциала в приповерхностной области. Потенциальный рельеф в приповерхностной области, обуславливающий само появление и форму спектра, формируется в результате взаимодействия поля заряда инжектированных в образец электронов с полем электрической поляризации сегнетоэлектрика, возникающих как отклик сегнетоэлектрика на поле инжектированного заряда [6]. Очевидно, фундаментальной основой наличия в обоих случаях электронной эмиссии является спонтанная поляризация сегнетоэлектрического образца, хотя механизмы ее реализации в обоих случаях могут отличаться [2,6]. Эксперименты [6] являются более предпочтительными для выяснения фундаментальных аспектов электронной эмиссии с поверхностей поляризованных сегнетоэлектриков в связи с отсутствием на эмитирующей поверхности электродов, усложняющих само явление. В [6] электронная эмиссия, стимулированная с отрицательной поверхности сегнетоэлектрика–электрета, была названа аномальной, поскольку механизм ее возникновения отличается от фотоэмиссионного. Там же было показано, что спектр аномальной электронной эмиссии может быть использован для исследования сегнетоэлектричества на микроскопическом уровне.

В связи с перспективами прикладного использования эффекта электронной эмиссии с поверхностей пленочных систем [5] интересно исследовать возможность получения аномальной электронной эмиссии с тонких пленок и сравнить ее особенности с аномальной электронной эмиссией массивных образцов. Это и является целью настоящей работы.

Работа была выполнена на пленках состава  $\text{PbTiO}_3$  (ТС) и  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (ЦТС), причем в первом случае пленки обладали структурой перовскита, а во втором — пироклора. Пленки толщиной около 100 нм напылялись на (100)  $\text{MgO}$  с помощью ВЧ–катодного распыления мишеней стехиометрического состава по методике [7]. Поляризация пленок осуществлялась накладными электродами, а измерение электретной разности потенциала  $V_e$  — методом компенсирующего поля [8]. Аномальная электронная эмиссия отрицательных поверхностей пленок (поверхности с инжектированным электронным зарядом) исследовалась на рентгеноэлектронном спектрометре [9] по методу [6]. Для сравнения исследовалась также аномальная электронная эмиссия с поверхности монокристалла ТС (толщиной 300 мкм и размерами поверхности  $10 \times 8$  мм). Состав пленок и монокристалла исследовал-

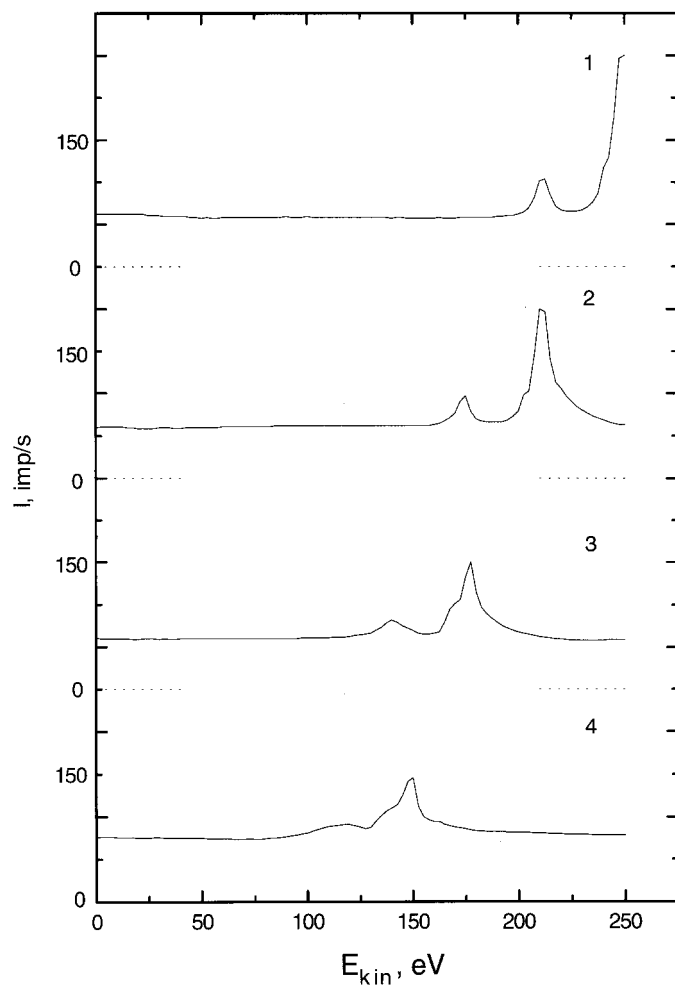
ся методом рентгеноспектрального микроанализа, а структура — с помощью рентгеновского дифрактометра. Поляризация монокристалла также осуществлялась с помощью накладных электродов. Максимальное значение измеряемой электретной разности потенциалов достигала 15 В и уменьшалась до нуля в течение  $8 \div 15$  мин. Этот результат не является неожиданным: слабые электретные свойства монокристаллов и керамики ТС отмечались и в [10,11]. Поэтому с поверхности монокристалла ТС зарегистрировать аномальную электронную эмиссию не удалось.

Напротив, с поверхности пленок ТС на (100) MgO наблюдалась устойчивая аномальная электронная эмиссия, свойства которой и механизм возникновения имели ряд особенностей по сравнению с аномальной электронной эмиссией поверхностного PMN, приведенной в [6].

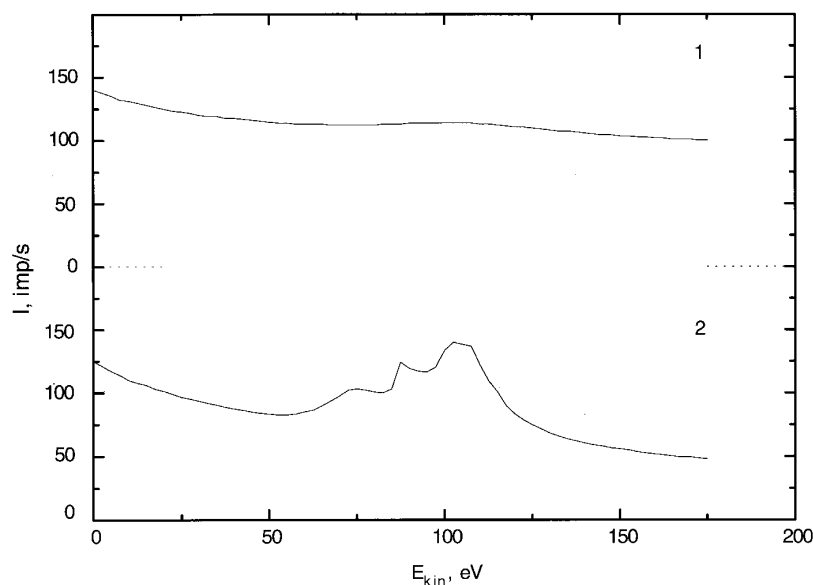
Для того чтобы исключить другие виды электронной эмиссии, которые в разное время наблюдались с поверхности тонких пленок из изолирующих материалов (например, SiO<sub>2</sub>) [12,13], были выполнены следующие исследования. С помощью накладных электродов инжектировали электронный заряд в поверхность (100) MgO и методом компенсирующего поля [8] измеряли зависимость величины электретной разности потенциала от времени. Было установлено, что MgO является достаточно хорошим электретом. Максимальное значение электретной разности потенциала  $V_e$  превышало 300 В и сохранялось в течение нескольких часов. При возбуждении электронов с этой поверхности мягким рентгеновским излучением по методу [6] аномальная электронная эмиссия не наблюдалась.

На скол (100) Mg методом низкотемпературного осаждения (пиролит тетраэтоксилана в парах аргона) наносилась пленка SiO<sub>2</sub> толщиной 100 нм. С помощью накладных электродов в нее инжектировались электроны, которые захватывались на ловушках. Электретная разность потенциала  $V_e$  в пленке достигала 300 В и устойчиво держалась в течение нескольких часов. Несмотря на наличие электретного состояния аномальная электронная эмиссия с пленки SiO также не наблюдалась.

После поляризации эпитаксиальной пленки ТС толщиной 100 нм и структурой перовскита и ее последующем облучении мягким рентгеновским излучением устойчиво регистрировались электронные спектры, имеющие все признаки аномальной электронной эмиссии [6]: начало спектра совпадало со значением электретной разности потенциала  $V_e$ ; эмиссия обуславливалась наличием максимума в распределении потенциала на глубине формирования и выхода спектра аномальной



**Рис. 1.** Изменение спектров аномальной электронной эмиссии с поверхности поляризованной пленки ТС в зависимости от времени облучения. Спектры 1–4 получены последовательно с интервалом 30 мин каждый.



**Рис. 2.** Изменение спектров аномальной электронной эмиссии с поверхности однократно (1) и двукратно (2) поляризованной пленки ЦТС.

электронной эмиссии, численное значение которого совпадало с энергетическим положением высокоэнергетического склона спектра. При длительном облучении рентгеновским излучением спектр смещался в сторону меньших кинетических энергий, уменьшалась интенсивность спектра и его ширина на половине высоты (ПШПВ), т. е. происходила релаксация спектра, что типично и для аномальной электронной эмиссии с поверхности PMN [6]. Однако для пленок ТС в ряде случаев наблюдалась релаксация спектра, сопровождаемая увеличением ПШПВ. Пример такой релаксации спектра аномальной электронной эмиссии с поверхности пленок ТС со структурой перовскита приведен на рис. 1.

Для пленок ЦТС со структурой пироклора при однократной поляризации аномальная электронная эмиссия отсутствовала, однако появлялась после второй и последующих поляризаций (рис. 2). Это явление интересно, так как пленки ЦТС являются линейными диэлектриками,

подобно MgO и SiO<sub>2</sub>, но на последних эффект аномальной электронной эмиссии не наблюдался, несмотря на неоднократную поляризацию. Создается впечатление, что в результате нескольких поляризаций в линейном диэлектрике ЦТС, со структурой пирохлора, удастся сформулировать потенциальный рельеф, способствующий аномальной электронной эмиссии, и который согласно теоретическим представлениям [6], должен возникать в результате нелинейного отклика сегнетоэлектрика на внесенный в поверхность электростатический заряд. Это противоречие можно разрешить, если предположить, что в пленке присутствует небольшая область со структурой перовскита, которая не обнаруживается по рентгенографическим данным. Можно предположить, что аномальная электронная эмиссия является более чувствительной к элементам структуры перовскита в тонких пленках, чем метод рентгеновской дифракции.

Таким образом, удалось наблюдать аномальную электронную эмиссию с пленок ТС и ЦТС, обладающих, соответственно, структурой перовскита и пирохлора по данным рентгеновской дифракции, в то время как аномальная электронная эмиссия не наблюдалась с поверхности монокристалла ТС. Последнее является очень интересным, так как в [4], наоборот, теория предсказывает резкое уменьшение электронной эмиссии при уменьшении толщины сегнетоэлектрика.

Приведенные в настоящей работе эксперименты с линейными диэлектриками MgO и SiO<sub>2</sub> свидетельствуют, что аномальная электронная эмиссия возможна только в нелинейных диэлектриках (т.е. обладающих сегнетоэлектрической неустойчивостью). В этой связи аномальная электронная эмиссия, обнаруженная с поверхности пленок ЦТС со структурой пирохлора (по данным рентгеновской дифракции), может быть объяснена чувствительностью эффекта аномальной электронной эмиссии к небольшому количеству областей со структурой перовскита, которые еще не регистрируются методом рентгеноструктурного анализа.

## Список литературы

- [1] *Biedrzycki K.* // Phys. Stat. Sol. 1986. V. A93. № 2. P. 503–508.
- [2] *Беляев Л.М., Бендрикова Г.Х.* // ФТТ. 1964. Т. 6. № 2. С. 645–647.
- [3] *Rosenblum B., Bräunlich P., Carrico J.P.* // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. № 1. P. 17–19.
- [4] *Rosenman G., Rez I.J.* // Appl. Phys. 1993. V. 73. № 4. P. 1904–1908.

- [5] *Auciello O., Ray M.A., Palmer D., Duarte J., McGuire G.E., Temple D.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. № 17. P. 2183–2185.
- [6] *Козаков А.Т., Колесников В.В., Сахненко В.П., Никольский А.В., Новиков И.В., Панченко Е.М., Емельянов С.М.* // ФТТ. 1996. Т. 38. № 8. С. 2524–2536.
- [7] *Мухортов В.М., Головки Ю.И., Мухортов В.М., Дудкевич В.П.* // Известия вузов. Физика. 1981. Т. 24. № 2. С. 7–11.
- [8] *Губкин А.Н.* Электреты. М.: Мир, 1978. 190 с.
- [9] *Евдокимов Ю.А., Колесников В.И., Козаков А.Т., Кравченко В.Н., Никольский А.В.* // Вестник машиностроения. 1985. № 2. С. 33–35.
- [10] *Прокопало С.И., Панченко Е.М., Трусов Ю.И., Загоруйко В.А.* // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3120–3122.
- [11] *Панченко Е.М., Трусов Ю.И., Загоруйко В.А., Дудкина С.И., Разумовская О.Н., Сервули В.А.* // Изв. АН СССР. Неорганические мат. 1991. Т. 27. № 7. С. 1497–1500.
- [12] *Fitting H.J.* // Experimentelle Technik der Physik. 1976. V. 24. № 5. P. 459–466.
- [13] *Fitting H.J., Glaefcke H., Wild W., Franke M.* // Experimentelle Technik der Physik. 1979. V. 27. № 5. P. 13–24.