

# Электронная эмиссия в сегнетоэлектриках с различной величиной коэрцитивного поля

© А.С. Сидоркин, Н.Ю. Пономарёва, С.Д. Миловидова

Воронежский государственный университет,  
394693 Воронеж, Россия

(Поступила в Редакцию 20 января 1999 г.)

Представлены результаты экспериментальных исследований эмиссии электронов из монокристаллов триглицинсульфата, номинально чистых и легированных примесями ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Исследована связь между основными параметрами процессов переключения и эмиссии электронов из сегнетоэлектриков коэрцитивным полем и пороговым полем возникновения эмиссии. Показано, что температурные и концентрационные зависимости порогового поля могут быть объяснены соответствующими зависимостями коэрцитивного поля.

Активные исследования сегнетоэлектриков методом экзоэлектронной эмиссии начались в конце 70-х годов. Несмотря на неослабевающий научный и практический интерес к этой проблеме попытки предложить завершённую картину возникновения эмиссии электронов из сегнетоэлектриков пока не увенчались успехом. В настоящее время имеется довольно устойчивая идея относительно связи процессов переключения в сегнетоэлектриках и эмиссионного эффекта. Она подтверждается множеством фактов. Во-первых, эмиссия наблюдается как правило только в сегнетоэлектрической фазе, где присутствует спонтанная поляризация [1,2]. Во-вторых, она появляется не просто в присутствии полярного состояния в образце, но только при условии "свежести" его формирования [3]. А именно затухание интенсивности эмиссии описывается экспоненциальным законом при условии стабилизации полярного состояния со временем релаксации порядка некоторых секунд или минут в зависимости от материала наблюдения [4,5]. Кроме того, эмиссия всегда наблюдается при переполяризации образца [6] в высокочастотном поле, где условие "свежести" полярного состояния несомненно выполнено.

Принимая во внимание возможность экранирования зарядов спонтанной поляризации на поверхности образца свободными носителями заряда, находящимися в объёме материала или на его поверхности, естественно предположить, что причиной наблюдаемой эмиссии является суммарный нескомпенсированный заряд, который появляется вблизи поверхности материала при изменении полярного состояния образца. Это предположение, сделанное в [3] при выяснении природы термоэмиссии электронов в сегнетоэлектриках, для эмиссии, стимулированной переключением, было доказано в [7] параллельными наблюдениями эмиссионного тока и стимулирующего электрического поля. Было показано, что эмиссионный сигнал наблюдается только в том полупериоде изменения внешнего переменного поля, когда вблизи поверхности образца, активной в эмиссии, появляется отрицательный нескомпенсированный заряд.

Результаты настоящей работы дают новые доказательства связи явлений электронной эмиссии из сегнетоэлектриков с процессами их переключения. А именно

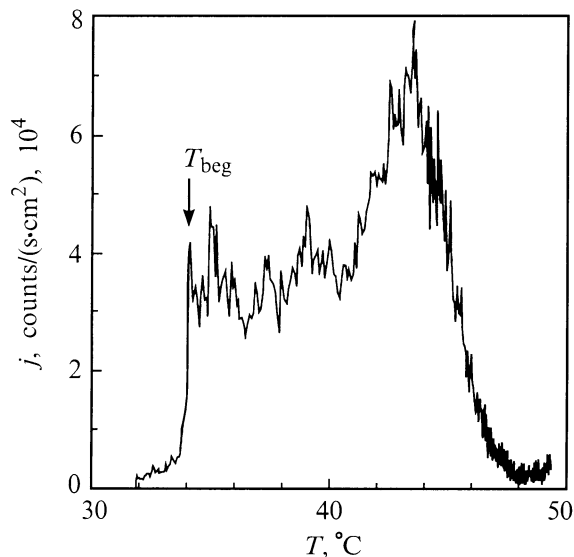
здесь обсуждается корреляция между наиболее важными параметрами этих процессов — коэрцитивным полем образца и пороговым полем возникновения эмиссии.

## 1. Методика измерений и экспериментальные результаты

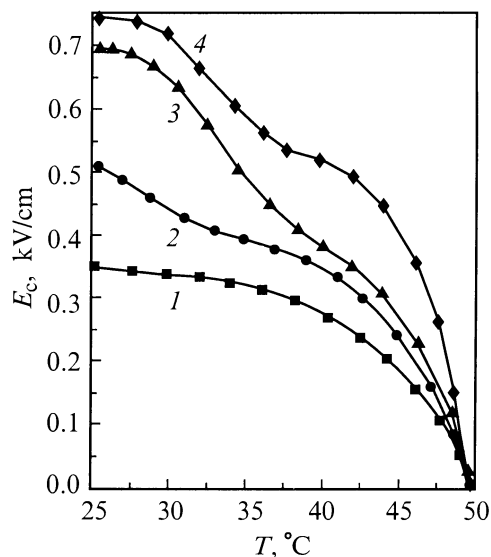
Экспериментальные исследования эмиссии в настоящей работе были выполнены на монокристаллах номинально чистого триглицинсульфата (ТГС) и кристалла ТГС, легированного примесями хрома четырёх различных концентраций. Указанные примесные кристаллы были выращены из растворов с добавками ионов  $\text{Cr}^{3+}$  — 0.1; 0.3; 0.6 и 1 молярный процент в растворе.

Измерения плотности тока эмиссии  $j_{em}$  в работе выполнялись стандартным методом в вакууме  $6.5 \cdot 10^{-3}$  Па на образцах полярного среза площадью 20–30  $\text{mm}^2$  и толщиной 1  $\text{mm}$  с электродами из сусального золота. Эмиссия электронов измерялась в области зазора в одном из электродов. Величина зазора составляла приблизительно 1  $\text{mm}$ . В качестве стимулирующего поля использовалось синусоидальное электрическое поле с частотой 50  $\text{Hz}$ . Исследования проводились в режимах нагревания (переход точки Кюри  $T_c$  со стороны сегнетоэлектрической фазы), и охлаждения (переход  $T_c$  со стороны параэлектрической фазы) в температурном интервале 25–55°C, при этом в обоих случаях скорость изменения температуры составляла приблизительно 0.5°C/min.

Проведённые исследования дали следующие результаты. На всех исследованных образцах эмиссия электронов была зарегистрирована непосредственно в сегнетоэлектрической фазе в температурном интервале от температуры возникновения эмиссии  $T_{beg}$  до точки Кюри  $T_c$  (рис. 1). При этом независимо от величины внешнего переменного поля, стимулирующего переключение образца, положение высокотемпературной границы температурного интервала, в котором наблюдалась эмиссия, оставалось неизменным и совпадающим приблизительно с точкой Кюри в чистом материале. В то же время, как и в образцах слабого сегнетоэлектрика гептагерманата лития [5], положение низкотемпературной границы  $T_{beg}$



**Рис. 1.** Температурная зависимость плотности тока электронной эмиссии, стимулированной переключением монокристалла ТГС.  $E = 780$  V/cm.



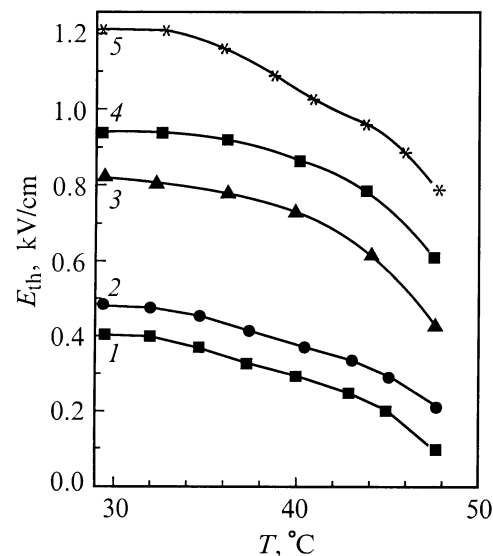
**Рис. 2.** Температурная зависимость коэрцитивного поля  $E_c$  монокристаллов ТГС с различной концентрацией примеси хрома: 1, 2, 3, 4 — 0; 0.1; 0.3; 0.6 mol.% в растворе.

в исследуемых кристаллах существенно зависело от амплитуды стимулирующего поля, понижаясь с ростом последней.

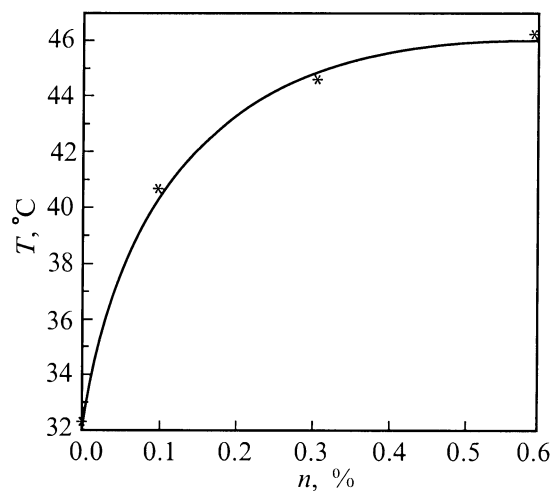
Температурные зависимости коэрцитивного поля, рассчитанные по петлям диэлектрического гистерезиса, представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, увеличение концентрации примеси хрома приводит к пропорциональному росту численного значения коэрцитивного поля для всех дефектных кристаллов. Аналогичные экспериментальные кривые получены и для порогового поля  $E_{th}$  возникновения эмиссии. Согласно рис. 3, пороговое

поле  $E_{th}$  также является убывающей функцией температуры в диапазоне, соответствующем сегнетоэлектрической фазе. При этом повторяя форму зависимости коэрцитивного поля, пороговое поле несколько превышает значение  $E_c$ . Помимо этого и концентрационная зависимость  $E_{th}$  оказывается аналогичной подобной зависимости для коэрцитивного поля, тем самым подтверждая наше предположение о корреляции между пороговым и коэрцитивным полями материала.

Увеличение концентрации примеси в образцах ТГС, легированных хромом, при данном значении амплитуды стимулирующего поля приводит к сдвигу низкотемпературной границы области существования эмиссии  $T_{beg}$  в сторону высоких температур (рис. 4).



**Рис. 3.** Температурная зависимость порогового поля  $E_{th}$  монокристаллов ТГС с различной концентрацией примеси хрома: 1, 2, 3, 4, 5 — 0; 0.1; 0.3; 0.6; 1.0 mol.% в растворе.



**Рис. 4.** Изменение низкотемпературной границы эмиссионного интервала в монокристалле ТГС в зависимости от концентрации примеси хрома.

## 2. Обсуждение результатов

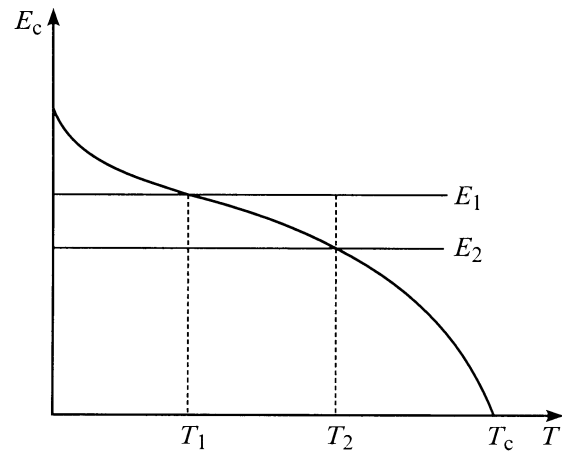
Объяснение полученных результатов хорошо согласуется с предлагаемой выше схемой. Наличие эмиссии электронов только в полярной фазе является еще одним подтверждением ее связи со спонтанной поляризацией. В обычном состоянии связанные заряды, образующиеся в результате обрыва вектора спонтанной поляризации на поверхности материала, скомпенсированы свободными зарядами на поверхностных состояниях. Нарушение по той или иной причине баланса зарядов вблизи поверхности образца приводит к возникновению электрического поля результирующего заряда, которое при благоприятном его направлении и вызывает эмиссию электронов из образца.

Один из способов создания некомпенсированных зарядов на поверхности сегнетоэлектрика — его переполаризация. Как было показано прямыми измерениями в работе [5], посвященной исследованию слабого сегнетоэлектрика гептагерманата лития, эмиссионный эффект при переключении сегнетоэлектрика появляется в случае, если прикладываемое поле превышает коэрцитивное и, значит, начинается процесс переключения образца. Это положение, на наш взгляд, убедительно подтверждается новыми экспериментальными данными, представленными выше, по изучению пороговых полей эмиссии из сегнетоэлектриков.

Действительно, как следует из эксперимента, возрастание концентрации примеси ионов  $\text{Cr}^{3+}$  вместе с ростом коэрцитивного поля  $E_c$  (рис. 2) приводит параллельно и к соответствующему увеличению значений пороговых полей  $E_{th}$  (рис. 3) во всем температурном интервале сегнетофазы для всех исследованных кристаллов.

Корреляция между коэрцитивным полем и пороговым полем эмиссии существует и на уровне численных значений. Известно, в частности, что в слабых сегнетоэлектриках коэрцитивное поле очень высоко ( $\sim 5\text{--}25\text{ kV/cm}$  вблизи  $T_c$ ), что приблизительно на 1–2 порядка выше значений данного поля, измеренных в аналогичных условиях, для классических сегнетоэлектриков, в частности для монокристаллов триглицинсульфата. Как было показано в [5], значения пороговых полей возникновения эмиссии для слабого сегнетоэлектрика также очень высоки и достигают порядка нескольких  $\text{kV/cm}$  даже вблизи температуры фазового перехода. Тогда как по данным настоящей работы для чистого ТГС, а также кристаллов ТГС, легированных ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , аналогичные величины  $E_{th}$  и  $E_c$  согласованно уменьшаются по сравнению со слабыми сегнетоэлектриками по крайней мере на 1 порядок ниже.

Хорошо известно, что коэрцитивное поле растет при удалении от точки Кюри в область низких температур. Очевидно, что при некотором удалении от  $T_c$  электрическое поле, прикладываемое к образцу, оказывается уже недостаточным для переключения образца и, следовательно, для возбуждения эмиссионного эффекта. В результате интервал температур существования эмиссии в



**Рис. 5.** Изменение низкотемпературной границы эмиссионного интервала в зависимости от амплитуды стимулирующего поля.

сегнетофазе должен быть ограничен диапазоном от  $T_c$  приблизительно до температуры, где коэрцитивное поле  $E_c$  равно прикладываемому (рис. 5).

Исследование реальных численных значений и температурных зависимостей  $E_c(T)$  для слабого сегнетоэлектрика гептагерманата лития, а также для номинально чистых и примесных монокристаллов триглицинсульфата показывает, что это объяснение вполне приемлемо для понимания ограниченности интервала температур в сегнетоэлектрической фазе, в котором существует эмиссия. Дело в том, что с увеличением амплитуды переключающего поля до значений, превышающих коэрцитивное, согласно температурной зависимости  $E_c$  появляется возможность переключать образец в области более низких температур, что и ведет к расширению температурного интервала существования эмиссии в область низких температур (рис. 5).

Другим способом изменения коэрцитивного поля в образце является изменение количества содержащейся в нем примеси. Как следует из эксперимента, увеличение концентрации примесей приводит к росту коэрцитивного поля по сравнению с его величиной в бездефектном материале во всем температурном интервале существования сегнетоэлектрической фазы. В результате при том же самом значении внешнего переключающего поля диапазон температур, где образец может быть переключен данным прикладываемым полем, очевидно, будет сужен с ростом концентрации примесей из-за сдвига его низкотемпературной границы в сторону более высоких температур (рис. 2).

Результаты настоящей работы показывают наличие явно выраженной корреляции между коэрцитивным полем образца и пороговым полем эмиссии. И то и другое поле могут быть изменены различными способами: изменением самого типа сегнетоэлектрического материала (слабый или обычный сегнетоэлектрик), изменением

температуры образца и, наконец, изменением степени дефектности материала. Наличие сразу нескольких таких факторов создает возможность целенаправленного изменения температурного интервала существования эмиссии при переключении сегнетоэлектриков, что, очевидно, важно для практического применения этого эффекта.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта № 2801 по программе "Университеты России — фундаментальные исследования".

## Список литературы

- [1] K. Biedrzycki. *Phys. Stat. Sol. (a)* **109**, K79 (1988).
- [2] H. Gundel, J. Handerek, H. Riege. *J. Appl. Phys.* **69** 2, 975 (1991).
- [3] А.М. Косцов, А.С. Сидоркин, В.С. Зальцберг, С.П. Грибков. *ФТТ* **24**, 11, 3436 (1982).
- [4] А.С. Сидоркин, А.М. Косцов, В.С. Зальцберг, С.П. Грибков. *ФТТ* **27**, 7, 2200 (1985).
- [5] А.С. Сидоркин, П.В. Логинов, А.М. Саввинов, А.Ю. Кудзин, Н.Ю. Короткова. *ФТТ* **38**, 2, 624 (1996).
- [6] Г.И. Розенман, В.А. Охапкин, Ю.Л. Чепелев, В.Я. Шур. *Письма в ЖЭТФ* **39**, 397 (1984).
- [7] K. Biedrzycki, B. Bihan. *Ferroelectrics* **124**, 1201 (1992).