

05;11;12

## Эмиссия электронов при импульсной переполаризации сегнетокерамики

© А.Н. Павлов, И.П. Раевский, В.П. Сахненко

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета, 344104 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступило в Редакцию 18 марта 1998 г. В окончательной редакции 19 июня 1998 г.)

Показано, что при импульсной переполаризации поликристаллических сегнетоэлектриков в сильных полях электронная подсистема, связанная с границами кристаллитов, демпфирует внешнее воздействие. Поэтому перестройка сегнетоэлектрической системы с большой плотностью поверхностных состояний на границах кристаллитов не имеет необратимого характера и система после снятия переполаризирующего напряжения возвращается в прежнее состояние. Благодаря этому возможно осуществление эмиссии электронов с поверхности сегнетоэлектрической керамики однополярными импульсами.

### Введение

Эмиссия электронов наблюдается при различного рода внешнем воздействии на сегнетоэлектрики (световом, тепловом, механическом и др.). В последнее время значительное внимание уделяется явлению электронной эмиссии из сегнетоэлектриков при воздействии на них внешним переполаризирующим электрическим полем [1–5]. Установлено, что эту эмиссию можно получить как от кристаллитов, так и от керамики, она носит униполярный характер, длится малое время (порядка десятков наносекунд), при снятии переполаризирующего поля способность к эмиссии может восстанавливаться, величина эмиссионного заряда коррелирует с величиной спонтанной поляризованности  $P_s$ . В работах [1–5] для сегнетоэлектрических кристаллов рассматриваются вопросы формирования эмиссионного потенциала и различные микроскопические механизмы эмиссии. Однако в литературе отсутствуют какие-либо модельные представления, учитывающие специфику процессов эмиссии при переполаризации сегнетоэлектрической керамики, на которой получены перспективные экспериментальные результаты [3]. В то же время наши исследования [6–8] процессов переноса заряда показали, что в сегнетокерамике по сравнению с кристаллами имеется ряд принципиальных, связанных с наличием межкристаллитных границ особенностей образования внутреннего электрического поля, которые скажутся на формировании эмиссионного потенциала.

### Описание модели

Рассмотрим поведение поляризованного поликристаллического сегнетоэлектрика во внешнем переполаризирующем поле (рис. 1). В поликристаллических сегнетоэлектриках имеется ряд взаимодействующих подсистем, которые реагируют на внешнее электрическое поле, среди них 1) сегнетоэлектрическая (ионная), 2) электронная в объеме кристаллитов, 3) электронная, связанная с поверхностью кристаллитов. Последняя обусловлена тем, что на границах раздела кристаллитов при

определенных условиях синтеза и отжига возникают поверхностные локализованные состояния акцепторного типа [6,9]. Экранировка таких заполненных состояний за счет перераспределения электронов в объеме кристаллитов приводит к образованию вблизи границ кристаллитов обедненного электронами приповерхностного слоя типа области Шоттки, заряженного положительно [9] (рис. 2). Значительное электрическое поле, существующее в областях Шоттки, оказывает большое влияние на распределение поляризованности  $P$  [7]. В равновесном состоянии сегнетоэлектрика спонтанная поляризованность  $P_s$  заэкранирована электронной подсистемой. Если вывести сегнетоэлектрическую подсистему из ее прежнего состояния (например, путем внезапной переполаризации), то электронная подсистема будет подстраиваться под новое состояние сегнетоэлектрической

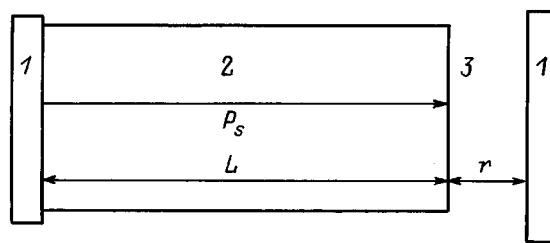


Рис. 1. Рассматриваемая схема расположения объектов: 1 — электроды, 2 — образец, 3 — зазор.

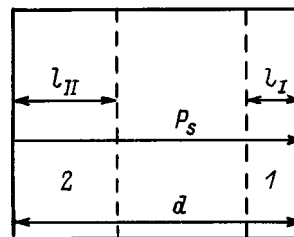


Рис. 2. Схема расположения в кристаллите обедненных электронами приповерхностных слоев: 1 и 2 — области Шоттки I и II.

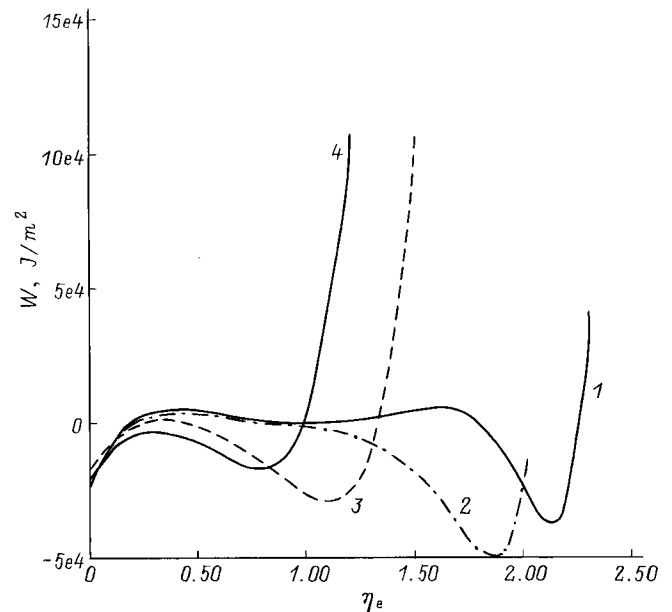
подсистемы, т.е. будет происходить переэкранировка, которая может осуществляться за счет движения зарядов как по внутренней, так и по внешней цепи. Переэкранировка, связанная с движением зарядов по внешней цепи, может сопровождаться вылетом электронов с открытой поверхности сегнетоэлектрика, т.е. эмиссией. Время отклика электронных (поверхностной и объемной) и ионной подсистем на внешнее воздействие разное. Если провести внезапную переполаризацию полем  $E \geq E_c$  ( $E$  — величина напряженности внешнего электрического поля;  $E_c$  — величина коэрцитивного поля, например, для  $\text{BaTiO}_3$  теоретическое значение  $E_c \sim 10^7 \text{ V/m}$ ), то сегнетоэлектрическая подсистема подстроится за  $\tau_{c0} \sim 10^{-12} \text{ s}$ . При  $E < E_c$  время переключения сегнетосистемы увеличивается  $\tau_c \sim \tau_{c0} \exp(E_c/E)$  [10]. Так, для  $E \sim 10^6 \text{ V/m}$  [3] получим  $\tau_c \sim 10^{-8} \text{ s}$ . Чтобы наблюдать какой-либо эффект переключения, нужно обеспечить выполнение условия  $\tau_c < \tau_i$ , где  $\tau_i$  — время внешнего переполаризующего импульса. Время отклика электронной объемной подсистемы на внешнее воздействие можно оценить исходя из максвелловского времени релаксации  $\tau_r = \varepsilon_0 \varepsilon \rho \sim 10^{-1} \text{ s}$  ( $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\varepsilon \sim 10^4$  — диэлектрическая проницаемость,  $\rho \sim 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{м}$  [11] — удельное электропроводление). Благодаря большой диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика внешнее напряжение, поданное на электроды, формирует в зазоре значительное электрическое поле [2]. Чтобы электрон покинул поверхность сегнетоэлектрика, ему нужно из некоторого поверхностного состояния перейти в свободное. При напряженности среднего внешнего электрического поля  $E_{av} \sim 10^6 \text{ V/m}$ ,  $\varepsilon \sim 10^4$ , толщине образца  $L \sim 10^{-3} \text{ м}$ , толщине зазора  $r \sim 10^{-6} \text{ м}$  (рис. 2) напряженность поля в зазоре будет  $\sim 10^9 \text{ V/m}$  [5], что обеспечивает [4] эмиссию электронов из поверхностных энергетических состояний со значительной ( $\sim 0.5 \text{ eV}$ ) энергией активации за время  $\sim 10^{-12} \text{ s}$ , нужное для перемещения электрона под действием внешнего поля на расстояние порядка постоянной решетки. Интегральная величина эмиссионного заряда ограничена плотностью поверхностных состояний, которая может достигать  $\sim 10^{18} \text{ м}^2$ .

В кристалле экранировочные процессы, происходящие по внешней цепи, связанные с эмиссией поверхностных электронов, могут привести к закреплению нового состояния сегнетоэлектрической системы. Однако в поликристаллическом материале при кратковременном ( $\sim 10^{-7} \text{ s}$ ) переполаризующем импульсе электроны в объеме кристаллитов не успевают на этот импульс, вследствие чего обусловленные данной электронной подсистемой электрические поля в областях Шоттки остаются такими же, какими они были до подачи переполаризующего напряжения. Таким образом, после выключения импульса переполаризации сегнетоэлектрическая система в керамике находится под действием двух конкурирующих факторов: поля перестроившейся вследствие эмиссии электронной системы, связанной с открытой поверхностью образца, которое стремится стабилизировать новое направление поляризации, и сохранившихся

полей областей Шоттки, которые стремятся восстановить прежнее состояние. Восстановление исходного состояния сегнетоэлектрической системы крайне важно для организации эффективного эмиссионного процесса. В этом случае можно будет, подав новый переполаризующий импульс прежней полярности, повторить весь цикл заново. Поэтому время переполаризующего импульса должно быть меньше времени перестройки областей Шоттки на междузеренных границах  $\tau_r$ . Итак, чтобы эмиссионный ток был большим и было обратное переключение при снятии переполаризующего поля, нужно достичь выполнения соотношения  $\tau_r > \tau_i > \tau_c > \tau_s$  и обеспечить преобладание эффектов восстановления, связанных с областями Шоттки, над эффектами закрепления нового состояния, связанными с эмиссией. Наиболее важно рассмотреть роль в рассматриваемых процессах  $N_s$  — плотности поверхностных состояний на границах кристаллитов, поскольку величина полей в областях Шоттки прежде всего зависит от этой величины.

## Результаты расчетов

Численные модельные оценки будем производить для титаната бария  $\text{BaTiO}_3$ , поскольку для этого соединения наблюдается эмиссия электронов при переполаризации [1] и параметры термодинамического потенциала хорошо определены. Чтобы проследить влияние на эмиссионные процессы плотности глубоких поверхностных состояний акцепторного типа на границах кристаллитов  $N_s$ , мы провели модельные расчеты исходя из термодинамических параметров для  $\text{BaTiO}_3$ , определенных на основе



**Рис. 3.** Зависимость полной энергии  $W$  от степени эмиссии  $\eta_e$  при отсутствии внешнего напряжения  $u = 0$  для кристалла (1) и сегнетокерамики при  $N_s = 3 \cdot 10^{18}$  (2),  $4 \cdot 10^{18}$  (3),  $5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$  (4).

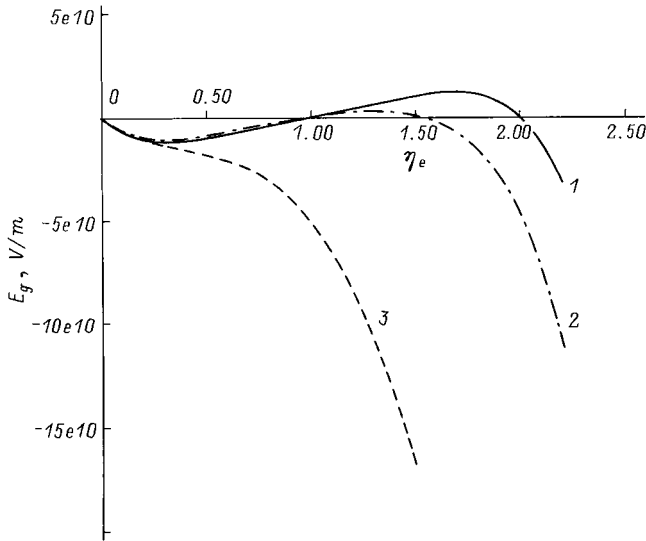


Рис. 4. Зависимость поля в зазоре  $E_g$  от степени эмиссии  $\eta_e$  при  $u = 0$  и  $N_s$ :  $3 \cdot 10^{18}$  (2),  $5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$  (3).

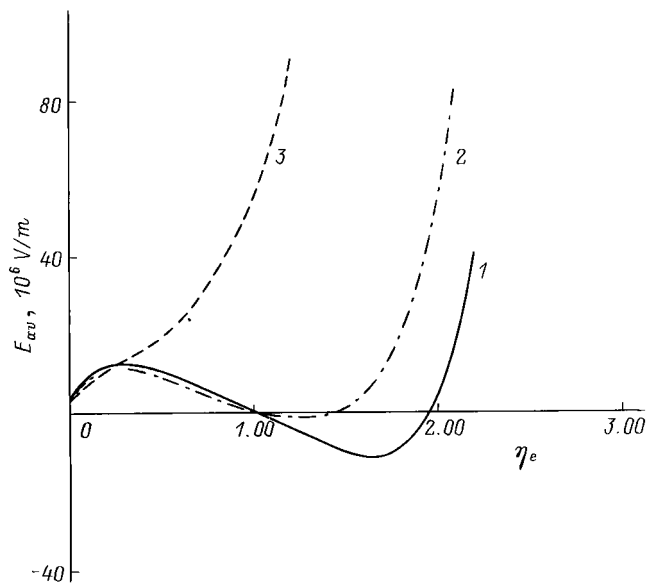


Рис. 5. Зависимость среднего поля  $E_{av}$  от  $\eta_e$  при поле в зазоре  $E_g = 10^9 \text{ V/m}$  для кристалла (1) и сегнетокерамики при  $N_s$ :  $3 \cdot 10^{18}$  (2),  $5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$  (3).

данных работы [12]. При расчетах использовались следующие значения величин: температура  $T = 300 \text{ K}$ , плотность примесных состояний донорного типа в объеме кристаллитов  $N_d = 2 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ , энергия активации этих донорных состояний  $E_d = 0.5 \text{ eV}$ , энергия активации поверхностных состояний  $E_s = 1.2 \text{ eV}$ , толщина кристаллита  $d = 10^{-6} \text{ m}$ . При этом проводимость объема кристаллита получается равной  $\rho \sim 10^3 \text{ Ohm}\cdot\text{m}$ , что обеспечивает выполнение соотношения  $\tau_r > \tau_i > \tau_c > \tau_s$ . Поэтому при переполяризации и сопровождающей ее эмиссии электронов с открытой поверхности сегнетоэлектрика распределение электронной плотности и области Шот-

тки в кристаллитах, находящихся внутри сегнетоэлектрика, остаются прежними. На рис. 3,4 представлены результаты расчетов зависимости ряда параметров от степени эмиссии, которая характеризуется величиной  $\eta_e$ , связанной с величиной заряда  $\Delta Q$ , ушедшего с поверхности образца, соотношением  $\eta_e = \Delta Q/P_s$ . Считаем, что  $qN_{s,fr} > P_s$  ( $q$  — элементарный электрический заряд,  $N_{s,fr}$  — плотность поверхностных состояний на свободной поверхности сегнетоэлектрического образца). Поэтому поверхностный заряд  $Q = qN_{s,fr}$  вместе с прилегающей областью Шоттки полностью обеспечивают экранировку  $P_s$  в основном состоянии. При эмиссии изменяется поверхностный заряд на свободной поверхности, поэтому изменяется поле в объеме кристаллита и устанавливается новая поляризация  $P = P_s(1 - \eta_e)$ . Представленная на рис. 3 полная энергия образца вместе с зазором отнесена к единице площади, рассчитана

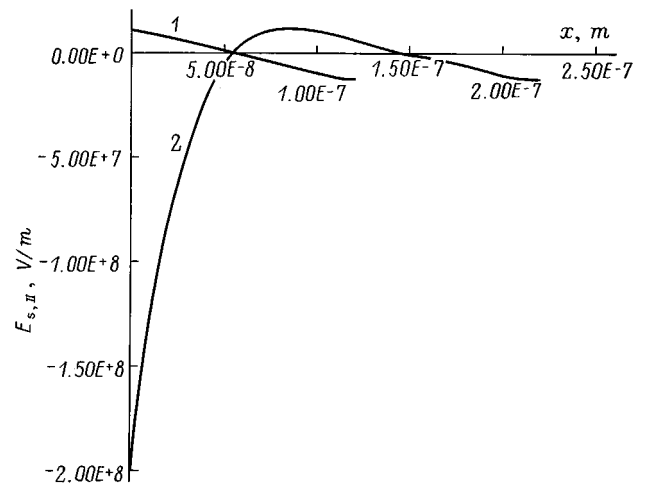


Рис. 6. Распределение поля  $E_{s,II}$  в области Шоттки II при среднем поле  $E_{av} = 14 \cdot 10^6 \text{ V/m}$  и  $N_s$ :  $3 \cdot 10^{18}$  (1),  $5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$  (2).

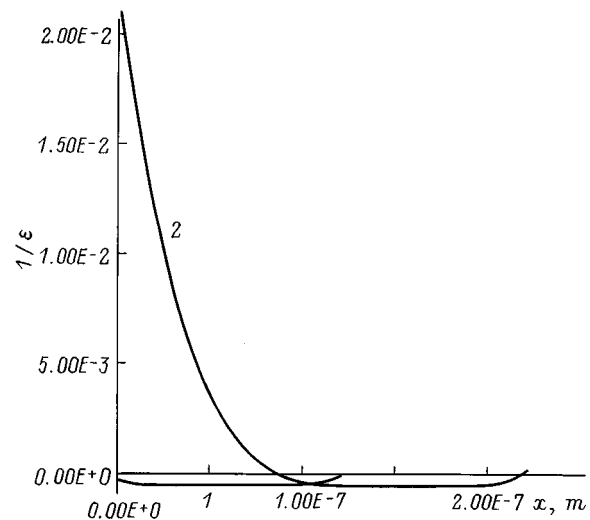


Рис. 7. Распределение обратной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^{-1}$  в области Шоттки II при среднем поле  $E_{av} = 14 \cdot 10^6 \text{ V/m}$  и  $N_s$ :  $3 \cdot 10^{18}$  (1) и  $5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$  (2).

для разной степени эмиссии при отсутствии внешнего напряжения и включает энергию сегнетоэлектрической и электронной подсистем, а также энергию их взаимодействия. Из рис. 3 следует, что для кристалла и керамики с малой  $N_s$  переполяризация, сопровождающаяся эмиссией, приводит к устойчивому новому состоянию системы, т.е. является необратимой, так как полная энергия нового состояния меньше, чем исходного. В то же время рис. 3 показывает, что для керамики с большой  $N_s$  переполяризация, сопровождающаяся эмиссией, приводит к неустойчивому новому состоянию и исходное состояние энергетически более выгодно. Рис. 4, где представлена расчетная зависимость напряженности электрического поля  $E_g$  в зазоре, показывает, что при отключении внешнего поля (разность потенциалов на электродах равна нулю) для керамики с большой плотностью поверхностных состояний (кривая 3) в зазоре возникает такое направление электрического поля ( $E_g < 0$ ), когда восстанавливается первоначальный поверхностный заряд, что способствует обратимости переполяризационного процесса. Таким образом расчеты, результаты которых представлены на рис. 3,4, позволяют сделать вывод, что при большой плотности поверхностных состояний процесс переполяризации является обратимым при такой степени эмиссии ( $\eta_e > 1$ ), когда для кристалла и керамики при малой плотности поверхностных состояний уже достигнута область необратимых процессов. При меньшей степени эмиссии ( $\eta_e < 1$ ), когда в соответствии с рис. 4 для кристалла и керамики с малой плотностью поверхностных состояний имеется тенденция к восстановлению исходного состояния при выключении внешнего переполяризующего напряжения, для керамики с большой  $N_s$  эта тенденция слабее.

Рассмотрим рис. 5, который соответствует внешнему полю  $10^9$  В/м, т.е. такому полю, когда в зазоре будет достигнуто условие для эмиссии. По вертикальной оси отложена  $E_{av}$  — средняя напряженность внешнего электрического поля. По горизонтальной оси отложена характеристика степени эмиссии  $\eta_e$ . Рисунок показывает, какая требуется  $E_{av}$ , чтобы продолжать эмиссию при данной  $\eta_e$ . Отрицательные  $E_{av}$  для кристалла и для керамики с малым  $N_s$  указывают на то, что при переполяризации на том ее этапе, который соответствует метастабильному участку петли гистерезиса, образец сам становится источником напряжения. Эта тенденция выражена слабее для керамики с малым  $N_s$  и такого вообще нет для керамики с большим  $N_s$ . Дело в том, что в керамике значительная часть потенциала падает на неперестроившихся областях Шоттки, где имеется область большого поля (рис. 6) из-за малой  $\varepsilon$  (рис. 7). Локальное  $\varepsilon$  определяется выражением  $\varepsilon_0(\varepsilon - 1) = (\alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4)^{-1}$ . Здесь  $\alpha, \beta, \gamma$  — параметры термодинамического потенциала сегнетоэлектрика;  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная. Отрицательные значения  $\varepsilon$  соответствуют метастабильным участкам петли гистерезиса [7]. Чем больше  $N_s$ , тем больше та часть области Шоттки, которая соответствует участкам насыщения петли гистерезиса, где  $\varepsilon$  мал. Поскольку линейные размеры  $l_I$  и  $l_{II}$  областей Шоттки I

и II в районах выхода на поверхность кристаллита положительного и отрицательного связанных зарядов, обусловленных  $P_s$ , существенно разные ( $l_I < l_{II}$ ), так как разной является диэлектрическая проницаемость этих областей [8], то мы привели на рис. 6,7 данные для области Шоттки II, размеры которой больше. Рис. 5 показывает, что для кристалла и для керамики с малой  $N_s$  зависимость  $E_{av}$  от  $\eta_e$  является неоднозначной, поэтому, даже когда среднее поле меньше, чем коэрцитивное ( $E_{av} < E_c$ ), при достаточном времени подачи переполяризующего напряжения возможен переход к состояниям, где переполяризация становится необратимой (область больших  $\eta_e$ ). Для керамики с большой  $N_s$  даже при больших переполяризующих полях ( $E_{av} > E_c$ ) необратимых переполяризационных процессов не происходит.

## Выводы

Сегнетоэлектрические материалы, обладая большой диэлектрической проницаемостью, формируют при переполяризации электрические поля, способные обусловить эмиссию электронов с поверхности сегнетоэлектрика. В поликристаллических сегнетоэлектриках на границах кристаллитов в приповерхностных областях кристаллитов имеются области с малой величиной диэлектрической проницаемости, влияющие на формирование внутренних полей и способствующие восстановлению исходного состояния после выключения переполяризующего напряжения. Благодаря этому при большой плотности поверхностных состояний можно добиться более значительной степени эмиссии, еще находясь в области обратимых переполяризационных явлений, чем для кристаллического и для поликристаллического с малой плотностью поверхностных состояний сегнетоэлектрика.

## Список литературы

- [1] *Biedrzycki K., Le Bihan R.* // *Ferroelectrics*. 1992. Vol. 126. P. 253–261.
- [2] *Ivanchik I.I.* // *Ferroelectrics*. 1990. Vol. 111. P. 147–153.
- [3] *Gundel H.W.* *Electron Emission from Ferroelectrics: a New Generation of Pulsed Electron Beam Sources*. Aachen: Shaker, 1996. 120 p.
- [4] *Rosenman G.I.* // *Ferroelectrics*. 1992. Vol. 133. P. 235–240.
- [5] *Shur D., Rosenman G.* // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 80. N 6. P. 3446–3450.
- [6] *Raevskii I.P., Bondarenko E.I., Pavlov A.N., Prokopalo O.I.* // *Ferroelectrics*. 1987. Vol. 76. N 1–2. P. 55–60.
- [7] *Павлов А.Н.* // *ФТТ*. 1994. Т. 36. Вып. 3. С. 579–585.
- [8] *Павлов А.Н., Раевский И.П.* // *ЖТФ*. 1997. Т. 67. Вып. 12. С. 21–25.
- [9] *Heywang W.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1964. Vol. 47. N 10. P. 484–490.
- [10] *Смоленский Г.А., Боков И.А.* и др. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Л.: Наука, 1971. 476 с.
- [11] *Gundel H., Handerek J., Riege H.* // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 69. N 2. P. 975–982.
- [12] *Wang D.Y., Umeya K.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1990. Vol. 73. N 6. P. 1574–1581.