

# Термостимулированная электронная эмиссия полярного скола кристалла триглицинсульфата

© О.В. Погазинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, А.А. Сидоркин

Воронежский государственный университет,

394693 Воронеж, Россия

E-mail: sidorkin@dom.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 19 декабря 2000 г.)

Приводятся результаты экспериментальных исследований термостимулированной электронной эмиссии с положительной (" + ") и отрицательной (" - ") поверхностей сколов сегнетоэлектрического кристалла ТГС. Показано, что плотность эмиссионного тока  $j$  с " - " поверхности всегда больше по сравнению с током с " + " поверхности во всем исследованном интервале от комнатных температур до температуры Кюри. Характер зависимостей  $j(T)$  существенно зависит от степени естественной униполярности образцов. Полученные результаты обсуждаются в рамках механизма автоэлектронной эмиссии электронов из поверхностных электронных состояний.

Работа выполнена при поддержке гранта Нидерландской организации по научным исследованиям (NWO) "Nonlinear dielectric films for nanotechnology".

Эмиссия электронов продолжает оставаться широко применяемым на практике методом контроля состояния поверхности различных материалов, что связано в первую очередь с высокой чувствительностью данного метода. В сегнетоэлектриках указанная эмиссия может быть стимулирована любым воздействием, меняющим полярное состояние поверхности материала: приложением электрического поля, изменением температуры или механическим воздействием на образец. Традиционно в литературе рассматриваются два первых способа стимуляции [1–4]. Эмиссия электронов из сегнетоэлектриков, стимулированная механической деформацией, исследована в гораздо меньшей степени. В частности, в работе [5] показано, что величина тока эмиссии электронов высоких энергий, зарегистрированного сразу после раскалывания кристалла в вакууме при комнатной температуре, зависит от знака полярной поверхности скола сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата (ТГС).

Проведенные нами ранее исследования [6–8] показали, что эмиссионные свойства сегнетоэлектрических кристаллов в значительной степени определяются различного рода дефектами. Это могут быть как ростовые дефекты, так и радиационные нарушения материала. Их влияние может проявляться через создание центров, активных в эмиссии, и блокировку доменных границ, осуществляющих переполяризацию сегнетоэлектрического материала [6,7], а также через формирование униполярного состояния в материале [9], которое характеризуется наличием так называемого внутреннего поля [10].

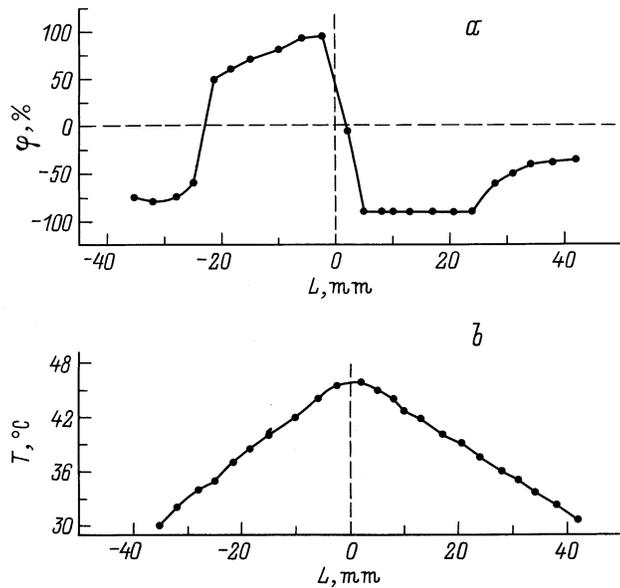
В настоящей работе приводятся результаты исследований термостимулированной электронной эмиссии с положительно и отрицательно заряженных поверхностей образцов кристалла ТГС, полученных путем скалывания (" + " и " - " сколов). В работе устанавливается и анали-

зируется зависимость величины тока эмиссии от степени исходной униполярности образца, которая определяется концентрацией дефектов в материале.

## 1. Методика исследований и результаты

Исследования электронной эмиссии в настоящей работе проводились на образцах номинально чистого кристалла ТГС, выращенного в сегнетоэлектрической фазе путем понижения температуры насыщения раствора. Из выращенного кристалла выпиливался прямоугольный брусок с наибольшим размером вдоль полярного направления, который затем раскалывался в воздушной атмосфере по плоскостям спайности на образцы по схеме, описанной в [10]. Толщина образцов была порядка 1.5 mm, площадь  $\sim 50 \text{ mm}^2$ . Для всех исследуемых образцов и до, и после эмиссионных измерений, которые заканчивались после удаления от точки Кюри в парафазу, изучалась доменная структура и по соотношению площадей доменов разного знака оценивалась степень естественной униполярности образцов [10]. Для каждой пары образцов, представляющих собой зеркальный скол, контролировался знак доменов, выходящих на поверхность материала.

Измерения плотности тока электронной эмиссии осуществлялись по стандартной методике [1] в вакууме  $\sim 10^{-5} \text{ mm Hg}$ . Исследования проводились в интервале температур от комнатных до температуры Кюри. Температура образца измерялась медьконстантановой термопарой и контролировалась одновременным измерением емкости другого образца чистого кристалла ТГС. Погрешность измерения температуры не превышала 5%. Скорость нагрева составляла  $\sim 1\text{--}1.2 \text{ K/min}$ . Вся поступающая информация записывалась и обрабатывалась с помощью компьютера.



**Рис. 1.** *a* — изменение униполярности образцов кристалла ТГС в зависимости от их положения и расстояния от затравки. *b* — соответствующие образцам температуры роста.

Графические зависимости, приведенные на рис. 1, *a*, иллюстрируют изменение степени исходной униполярности  $\varphi$  в образцах, расположенных на разных расстояниях от затравки. На рис. 1, *b* указаны температуры роста, соответствующие расположению каждого образца в выращенном кристалле.

Обращает на себя внимание то, что по одну сторону от затравки степень униполярности для большинства образцов достаточно высока ( $\sim 90\%$ ) и резко убывает до практически неуниполярного состояния ( $\sim 40\text{--}50\%$ ) после перехода температуры роста кристалла через  $37^\circ\text{C}$ , т. е. через температуру перестройки доменной структуры кристалла ТГС [11]. По другую сторону от затравки степень униполярности вблизи затравки также велика ( $+95\%$ ), но имеет другой знак, что коррелирует с экспериментальными результатами измерений внутреннего смещающего поля [10]. По мере удаления от затравки униполярность  $\varphi$  плавно уменьшается и при той же температуре перестройки доменной структуры ( $37^\circ\text{C}$ ) меняет знак на противоположный.

Отметим, что все указанные значения униполярности соответствуют начальной (комнатной) температуре измерений. После даже однократных измерений, оканчивающихся переводом исследуемого образца в парафазу, все изучаемые образцы становились полностью неуниполярными.

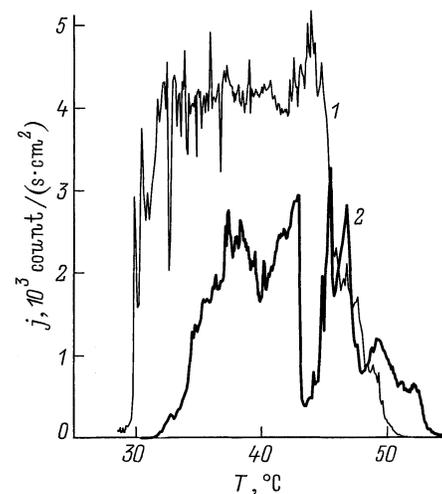
Для образцов, расположенных по разные стороны от затравки, характерно также различие их доменных структур. Для группы образцов, расположение которых соответствует положительному направлению полярной оси на рис. 1, характерна линзовидная доменная струк-

тура с доменами, равномерно разбросанными по всей изучаемой поверхности. Для образцов, расположенных с противоположной стороны от затравки, наблюдаются полосатые вытянутые домены. Различие в доменной структуре указанных образцов коррелирует с различием температур их формирования. Температура, при которой в процессе роста формировалась доменная структура первой группы образцов, составляла около  $38^\circ\text{C}$ , т. е. была расположена в области перестройки доменной структуры. Температура формирования униполярности второй группы образцов была значительно ниже:  $32^\circ\text{C}$ .

Проведенные в работе измерения тока электронной эмиссии из кристалла ТГС показали, что по мере удаления от затравки меняются величина и характер указанной эмиссии. При этом во всем исследованном температурном интервале плотность эмиссионного тока  $j_{\text{em}}$  с отрицательно заряженной поверхности скола всегда больше, чем  $j_{\text{em}}$  с исходно положительно заряженной поверхности.

На рис. 2 представлены типичные зависимости  $j_{\text{em}}(T)$  для образцов зеркального скола с высокой степенью униполярности. Обращает на себя внимание то, что начало эмиссии с ”+” скола (кривая 2 на рис. 2) происходит при температурах на  $3\text{--}5$  градусов выше по сравнению с началом эмиссии с ”-” скола (кривая 1 на рис. 2).

Уменьшение униполярности по мере удаления образца от затравки приводит к меньшим средним значениям плотности эмиссионного тока: от  $(4\text{--}5) \cdot 10^3 \text{ count}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$  для образцов с  $\varphi = 80\text{--}90\%$  до  $(2.5\text{--}3.5) \cdot 10^3 \text{ count}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$  для образцов с  $\varphi = 60\%$ . Характерно, что для поверхности ”-” скола образцов с малой степенью униполярности высота максимума эмиссионного тока в области перестройки доменной структуры всегда больше, чем в области фазового перехода.



**Рис. 2.** Температурная зависимость плотности эмиссионного тока с ”-” (1) и ”+” (2) поверхностей образцов чистого кристалла ТГС с коэффициентом униполярности  $\varphi = 90\%$ .

## 2. Обсуждение полученных результатов

Возможные причины возникновения внутреннего поля смещения и униполярного состояния сегнетоэлектриков были рассмотрены в [10]. Благодаря разнице в коэффициенте захвата примесей и их подвижности, связанных с их размерами фронт кристаллизации представляет собой поверхность, эффективно разделяющую заряды разного знака. В результате указанного разделения в направлении, перпендикулярном фронту кристаллизации, возникает эффективное электрическое поле, которое является ориентирующим фактором для вновь захватываемых составных дипольных комплексов, состоящих из заряженных примесей разного знака. Разница в энергии таких ориентированных полярных дефектов в доменах разного знака создает предпочтительное направление поляризации, т.е. формирует униполярную доменную структуру [12].

Описанный механизм возникновения внутреннего смещающего поля, очевидно, действует не только при выращивании кристаллов, легированных специальными добавками, но и в случае так называемых номинально чистых кристаллов, которые всегда содержат определенное количество неконтролируемых примесей.

Все полученные результаты демонстрируют существенную зависимость наблюдаемого эмиссионного эффекта от степени естественной униполярности образцов. Как уже отмечалось, плотность эмиссионного тока всегда больше для "–" поверхности, чем для "+" поверхности скола. Эти данные коррелируют с экспериментальными результатами работы [4], в которой эмиссия, стимулированная внешним электрическим полем, наблюдается только в тот полупериод внешнего переменного поля, когда на активной поверхности образуется отрицательный заряд. Кроме того, это соответствует и данным [5], согласно которым большая эмиссия электронов высоких энергий на свежем сколе в вакууме наблюдается на отрицательно заряженной поверхности сегнетоэлектрического материала.

Наблюдаемая термоэмиссионная активность исследуемых сегнетоэлектриков, как и совокупность других экспериментальных результатов [1–4], может быть объяснена автоэлектронной эмиссией электронов из поверхностных электронных состояний в поле зарядов экранирования спонтанной поляризации. В состоянии равновесия поле зарядов спонтанной поляризации обычно скомпенсировано, например зарядами, осаждающимися из атмосферы, так что поверхность сегнетоэлектрика не обнаруживает электрической активности. Нарушение скомпенсированности указанных полей за счет уменьшения спонтанной поляризации при приближении к точке Кюри приведет к появлению отличного от нуля суммарного поля, направление которого определяется уже полем компенсирующих зарядов. Данное поле и является тем фактором, который приводит к выбросу электронов из ловушек на поверхностных электронных состояниях.

В рамках указанного механизма очевидно, что только суммарный отрицательный заряд поверхности материала способствует выбросу электронов за поверхность образца. При этом также очевидно, что чем выше униполярность образца, тем больше величина поля  $E$ , активного в эмиссии, и тем, следовательно, больше величина плотности эмиссионного тока  $j$ , наблюдаемого в эксперименте.

Наблюдение эмиссии с поверхности образцов "+" скола может быть объяснено следующими причинами. Униполярность означает наличие преимущественной ориентации вектора спонтанной поляризации в соответствующих доменах и, следовательно, наличие преимущественного заряда на поверхности образца. В то же время очевидно, что локально и на поверхности "+" скола существуют области, несущие отрицательный заряд, который также может быть активным в эмиссии. С увеличением степени униполярности доля таких участков уменьшается, что и приводит к снижению эмиссии.

Сдвиг температуры начала возникновения эмиссии в образцах "+" скола в сторону высоких температур может быть связан с тем, что для вылета электронов с положительно заряженной поверхности требуется большая стартовая энергия, что и приводит к увеличению температуры начала эмиссии электронов у таких образцов.

## Список литературы

- [1] А.М. Косцов, А.С. Сидоркин, В.С. Зальцберг, С.П. Грибков. ФТТ **24**, 11, 3436 (1982).
- [2] А.С. Сидоркин, А.М. Косцов, В.С. Зальцберг. ФТТ **27**, 7, 2200 (1985).
- [3] А.С. Сидоркин, П.В. Логинов, А.М. Саввинов, А.Ю. Кудзин, Н.Ю. Короткова. ФТТ **38**, 2, 624 (1996).
- [4] K. Biedrzycki. Phys. Stat. Sol. (a) **109**, K79 (1988).
- [5] Е.В. Минакова, Н.А. Тихомирова, Ю.А. Хрусталева. ПФХМ **7**, 135 (1986).
- [6] А.С. Сидоркин, А.М. Косцов. ФТТ **33**, 8, 2458 (1991).
- [7] A.S. Sidorkin, V.M. Darinskii. Appl. Surf. Sci. **111**, 325 (1997).
- [8] А.А. Сидоркин, С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская, А.С. Сидоркин. ФТТ **42**, 4, 725 (2000).
- [9] А.С. Сидоркин, А.М. Косцов. В кн.: Эмиссия и рассеивание электронов твердым телом. ЛГПИ, Л. (1988). С. 19.
- [10] V.M. Darinskii, A.S. Sidorkin, S.D. Milovidova. Ferroelectrics **142**, 45 (1993).
- [11] V.A. Kopsik, N.D. Gavrilova, V.K. Novik. J. Phys. Soc. Jap. **28**, Suppl., 382 (1970).
- [12] А.П. Леванюк, В.В. Осипов, А.С. Сигов, А.А. Собянин. ЖЭТФ **76**, 345 (1979).