

## Термостимулированная эмиссия электронов в параэлектрической фазе кристалла триглицинсульфата, нагреваемого с большой скоростью

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

Воронежский государственный университет,  
394693 Воронеж, Россия

E-mail: sidorkin@dom.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 15 мая 2001)

Экспериментально зарегистрирована термостимулированная эмиссия электронов в сегнетоэлектрическом кристалле ТГС в температурной области, превышающей точку Кюри на 10–15 К. Исследованы случаи различной скорости  $q = dT/dt$  линейного нагрева образцов номинально чистого кристалла ТГС и кристалла ТГС с примесью хрома. Показано, что увеличение скорости нагрева приводит к возрастанию плотности эмиссионного тока во всей исследуемой области температур. Температура возникновения эмиссии зависит от скорости  $q$  незначительно. В то же время температура исчезновения эмиссии монотонно увеличивается с ростом  $q$ . При  $q$  меньше 1 К/мин она локализована ниже точки Кюри. При  $q = 4–5$  К/мин указанная температура достигает 60–65°C, т.е. превышает точку Кюри больше чем на 15 градусов. В кристалле ТГС с примесью хрома температура возникновения эмиссии близка к случаю чистого ТГС. При этом интервал затягивания эмиссии в парафазу здесь примерно в 2 раза меньше, чем для случая чистого ТГС, нагреваемого с той же скоростью.

Исчезновение эмиссии ниже точки Кюри в сегнетоэлектрической фазе при малых  $q$  объясняется полным освобождением электронных ловушек при медленном нагревании. Появление эмиссии при температурах выше точки Кюри связывается с сохранением в парафазе в результате медленной релаксации исходного фактора, вызывающего эмиссию, — зарядов, экранирующих спонтанную поляризацию.

Работа выполнена при поддержке гранта Нидерландской организации по научным исследованиям (NWO) "Nonlinear Dielectric Films for Nanotechnology" и гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 01-02-16828.

Одним из информативных способов выявления природы наблюдаемой в эксперименте эмиссии электронов является изучение кинетики эмиссионного процесса. В случае сегнетоэлектриков для термостимулированной электронной эмиссии (ТСЭЭ) такие исследования проводились ранее в [1], где также рассматривалось влияние скорости нагрева образца на ТСЭЭ. При этом основное внимание в [1] было сконцентрировано на изучении величины эмиссионного сигнала. В настоящей работе наряду с указанной зависимостью подробно исследуется влияние скорости нагрева образца сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата (ТГС) на величину и границы температурного интервала, в котором регистрируется ТСЭЭ. Как показано далее, при достаточно высокой скорости нагрева в эксперименте регистрируется эмиссия при температурах, значительно превышающих точку Кюри  $T_c$ .

### Методика эксперимента и результаты

Измерения плотности тока электронной эмиссии  $j_{em}$  в настоящей работе, как и ранее, проводились по стандартной методике [2] в вакууме  $6.5 \cdot 10^{-3}$  Па. При этом использовались образцы полярного  $Y$ -среза номинально чистого кристалла ТГС и кристалла ТГС с примесью хрома (1 mol.% в растворе) площадью  $20 \text{ mm}^2$  и толщиной 1 mm. Скорость линейного нагрева образца  $q = dT/dt$

варьировалась от 0.1 до 0.4 К/мин. Температура образца измерялась медьконтантановой термопарой и контролировалась одновременным измерением емкости другого образца кристалла ТГС. Температура образцов для различных опытов менялась в интервале от 20 до 65°C. Точность измерения температуры составляла 5%.

Проведенные исследования показали следующее. ТСЭЭ наблюдается в ограниченном температурном интервале, границы которого зависят от скорости  $q = dT/dt$  нагрева образца. Низкотемпературная граница практически не зависит от скорости  $q$  (рис. 1,  $a-d$ ). Величина эмиссионного сигнала монотонно увеличивается с ростом  $q$  приблизительно по линейному закону (рис. 2). Наиболее интересный эффект касается положения высокотемпературной границы раздела. Как видно из рис. 1,  $a-d$  и 3, с ростом  $q$  значение указанной температуры также увеличивается приблизительно пропорционально скорости нагрева образца. При этом сама температура исчезновения эмиссии в зависимости от величины  $q$  может быть как больше, так и меньше  $T_c$ . При  $q = 0.5$  К/мин температура исчезновения эмиссии в числом ТГС равна 45–46°C, т.е. локализована ниже точки Кюри. При  $q = 4–5$  К/мин она достигает 60–65°C, т.е. эмиссия электронов регистрируется в температурной области, превышающей точку Кюри на 10–15 градусов.

В кристалле ТГС с примесью хрома наблюдаемая картина качественно аналогична случаю номинально чистого кристалла, с той разницей, что интервал затягивания

эмиссии в парафазу здесь меньше и, в частности, для  $q = 4.5 \text{ K/min}$  составляет 4–5 К.

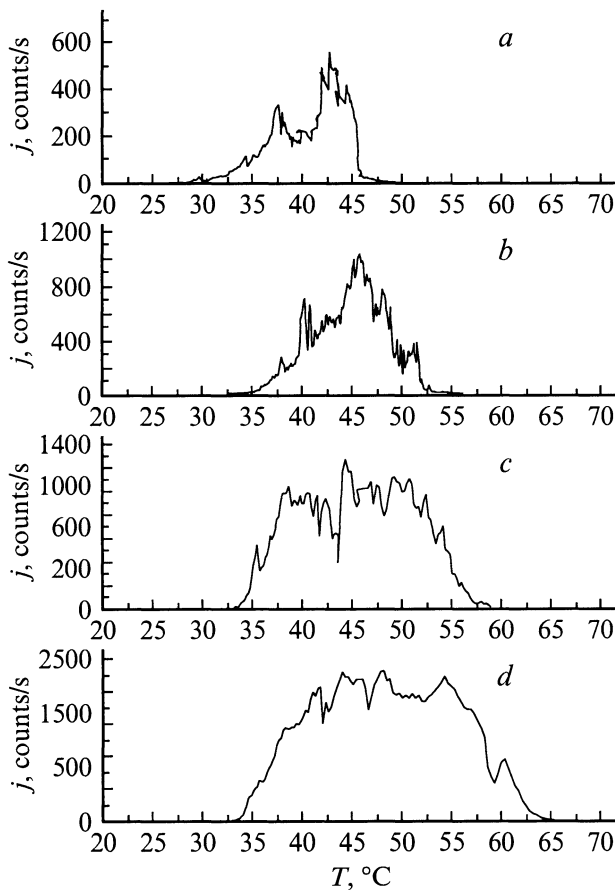
Как для образцов номинально чистого, так и для образцов примесного ТГС зарегистрировано уменьшение суммарного числа эмитируемых электронов с ростом скорости нагрева образца (рис. 4).

Наблюдаемая термоэмиссионная активность исследуемых сегнетоэлектриков может быть объяснена автоэлектронной эмиссией из поверхностных электронных состояний в суммарном поле зарядов экранирования спонтанной поляризации и компенсирующих их зарядов. Нарушение компенсированности указанных полей за счет уменьшения спонтанной поляризации при приближении к точке Кюри приводит к появлению отличного от нуля суммарного поля, которое и является фактором, приводящим к выбросу электронов из ловушек на поверхностных электронных состояниях [2].

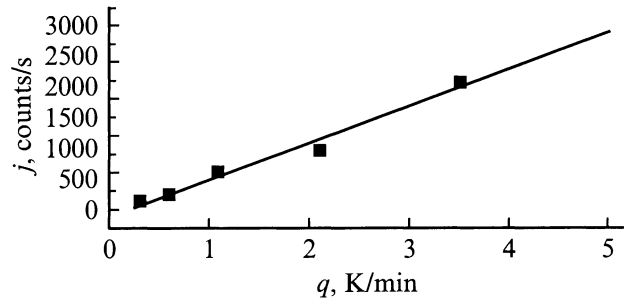
В рамках такого рассмотрения плотность эмиссионного тока равна

$$j_{em}(T) = en(T)W(T), \quad (1)$$

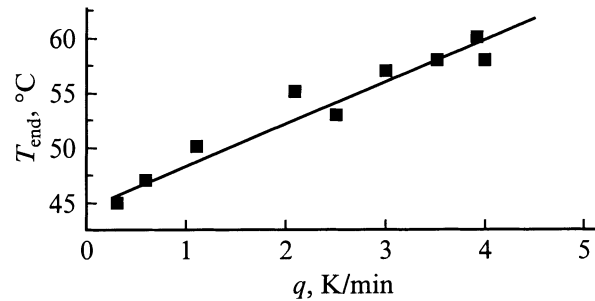
где  $n(T)$  — поверхностная плотность занятых поверхностных электронных состояний при данной тем-



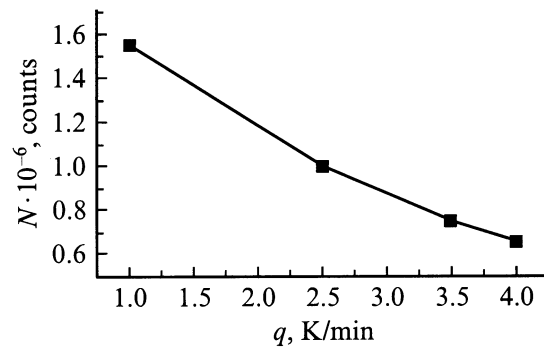
**Рис. 1.** Зависимость плотности эмиссионного тока от температуры для скоростей нагрева чистого монокристалла ТГС:  $q = 0.3$  (a), 1.1 (b), 2.1 (c) и 3.5 K/min (d).



**Рис. 2.** Зависимость максимального значения плотности эмиссионного тока от скорости нагрева для чистого монокристалла ТГС.



**Рис. 3.** Зависимость температуры исчезновения эмиссии от скорости нагрева для чистого монокристалла ТГС.



**Рис. 4.** Зависимость полного числа импульсов эмиссии от скорости нагрева для чистого монокристалла ТГС.

пературе,

$$W(T) = \frac{2\sqrt{2mA}\xi}{mS} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2mA}^{3/2}}{\hbar e E}\right) \quad (2)$$

— вероятность ионизации в единицу времени поверхностного центра глубиной  $A$  в поле  $E$ ,  $\xi$  — ширина потенциальной ямы, соответствующей электронной ловушке,  $S$  — площадь поверхности сегнетоэлектрика, активной в эмиссии.

Зависимость  $n(T)$  определяется уравнением

$$dn = -nWdt. \quad (3)$$

Заменяя здесь  $dt = dT/q$  с учетом начальных условий  $n(T = T_0) = n_0$  ( $T_0$  — температура начала нагрева, где  $E(T = T_0) = 0$ ), при  $q = \text{const}$  получим

$$n = n_0 \exp \left\{ -\frac{1}{q} \int_{T_0}^T W dT \right\}. \quad (4)$$

Положение максимума эмиссионного тока определяется условием  $\partial j_{\text{em}}/\partial T = 0$ , которое с учетом конкретных выражений (1)–(4) приводит к соотношению

$$W(T_m) = q \frac{E^*}{E^2(T_m)} \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{T=T_m}, \quad (5)$$

где  $T_m$  — температура максимума эмиссионного тока,  $E(T)$  — температурная зависимость суммарного поля, вызывающего автоионизацию примесных центров,

$$E^* = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2mA}^{3/2}}{\hbar e}. \quad (6)$$

Как видно из (5),  $W(T_m)$  пропорциональна  $q$ . Для простоты при интегрировании в (4) величину  $W$  можно положить постоянной и равной  $W(T_m)$ , в результате зависимость  $n$  от  $q$  исчезает. Таким образом, зависимость величины максимума эмиссионного тока от скорости нагрева образца  $q$

$$j_{\text{max}}^{\text{em}} = en(T_m) \frac{E^*}{E^2(T_m)} \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{T=T_m} q \quad (7)$$

в первом приближении действительно оказывается линейной в соответствии с экспериментальными данными рис. 2.

Исчезновение эмиссии может быть обусловлено либо полным опустошением занятых электронных состояний, либо ликвидацией фактора, вызывающего эмиссию, — в данном случае суммарного поля зарядов спонтанной поляризации и компенсирующих их зарядов. При исчезновении эмиссии до точки Кюри более вероятно первая ситуация. При любом сколь угодно медленном нагреве компенсирующие заряды могут исчезнуть только тогда, когда полностью исчезнут заряды спонтанной поляризации, которые существуют вплоть до  $T_c$ , а способность компенсирующих зарядов быстро реагировать на изменяющиеся заряды спонтанной поляризации и, значит, уменьшать суммарное поле, потенциально активное в эмиссии, до величины, меньшей критической, ограничена временем их максвелловской релаксации.

Проверкой предположения о полном опустошении ловушек в случае, приведенном рис. 1, а, очевидно, является сравнение полного освобождаемого здесь заряда  $Q$  с аналогичным зарядом на других частях данного рисунка. Для того чтобы найти величину  $Q$ , необходимо заменить температурную шкалу на рис. 1 на временную и затем найти площадь под соответствующей кривой или просто разделить площадь под кривой на рис. 1 на скорость нагрева. Как видно из сравнения рис. 1, а

и  $d$ , а также рис. 4, заряд, освобождаемый при больших скоростях нагрева, всегда оказывается меньшим, чем при малых скоростях, что свидетельствует в пользу данного предположения.

Наличие эмиссии выше  $T_c$  еще раз подтверждает предположение о природе зарядов, активных в эмиссии (компенсирующие заряды, а не заряды спонтанной поляризации). Кроме того, возрастание температуры исчезновения эмиссии в парафазе с ростом скорости нагрева можно связать с затягиванием компенсирующих зарядов до данных температур в связи с достаточно большим временем их максвелловской релаксации  $\tau$ .

В области фазового перехода удельное сопротивление кристалла ТГС составляет  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  здесь порядка  $10^3$ , что дает время максвелловской релаксации компенсирующих зарядов  $\tau = \epsilon/4\pi\sigma$  порядка  $10^3 \text{ s}$  [3]. Умножая скорость нагрева  $3.5 \text{ K/min}$  на  $\tau$ , получим температурный интервал существования данных зарядов порядка  $10$  градусов, что вполне соответствует следующему из рис. 1,  $d$  интервалу затягивания эмиссии в парафазу на  $10$ – $15$  градусов.

Уменьшение интервала затягивания эмиссии в парафазу в кристалле ТГС с примесью хрома объясняется в этом случае уменьшением времени максвелловской релаксации компенсирующих зарядов, которое обнаружено в [4] и связывается с увеличением проводимости дефектного материала [5].

Как следует из полученных результатов, температура исчезновения эмиссии электронов из сегнетоэлектриков в противоположность ранее существовавшим представлениям не является постоянной величиной и не совпадает в обязательном порядке с точкой Кюри  $T_c$ . Она может быть как меньше, так и больше  $T_c$ , при этом в случае ТГС затягивание эмиссии в парафазу может достигать полутора десятка градусов и более. Исчезновение эмиссии ниже  $T_c$  обусловлено полным опустошением активных в эмиссии центров при относительно медленном нагреве образца. Наличие эмиссии в неполярной фазе подтверждает активность в эмиссии компенсирующих спонтанную поляризацию зарядов и связано с достаточно большим временем максвелловской релаксации этих зарядов.

## Список литературы

- [1] А.С. Сидоркин, А.М. Косцов, В.С. Зальцберг. ФТТ **27**, 7, 2200 (1985).
- [2] А.М. Косцов, А.С. Сидоркин, В.С. Зальцберг, С.П. Грибков. ФТТ **24**, 3436 (1982).
- [3] А.А. Сидоркин, С.Д. Миловидова, О.В. Рогазинская, А.С. Сидоркин. ФТТ **42**, 4, 725 (2000).
- [4] А.С. Сидоркин, О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова, Н.Ю. Пономарева, А.А. Сидоркин. Изв. РАН. Сер. физ. **64**, 9, 1763 (2000).
- [5] М.С. Цедрик. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. Наука и техника, Минск (1986). 216 с.