

# Термостимулированная эмиссия электронов в параэлектрической фазе кристалла ТГС с примесью хрома

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

Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия

(Поступила в Редакцию 27 июня 2002 г.)

Экспериментально зарегистрирована термостимулированная эмиссия электронов из сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата (ТГС) с примесью хрома в температурной области, превышающей точку Кюри на 6 К для образцов, нагреваемых с относительно высокой скоростью. Показано, что увеличение скорости нагрева  $q$  приводит к увеличению плотности эмиссионного тока во всей исследуемой области температур. В кристалле ТГС с примесью хрома температура возникновения эмиссии зависит от скорости  $q$  незначительно и близка к случаю чистого ТГС, а температура исчезновения эмиссии монотонно увеличивается с увеличением  $q$  при относительно низких скоростях нагрева и стабилизируется при высоких  $q$ . В то же время интервал затягивания эмиссии в парафазу здесь примерно в 2 раза меньше, чем для случая чистого ТГС, нагреваемого с той же скоростью. Особенности эмиссии исследуемого кристалла объясняются релаксацией зарядов экранирования спонтанной поляризации. Меньшая температура окончания эмиссии по сравнению с чистым кристаллом ТГС в кристалле с примесью хрома объясняется меньшим временем максвелловской релаксации в примесном кристалле.

Работа выполнена при поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития для независимых государств бывшего Советского Союза (CRDF) (грант VZ-010) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-16828).

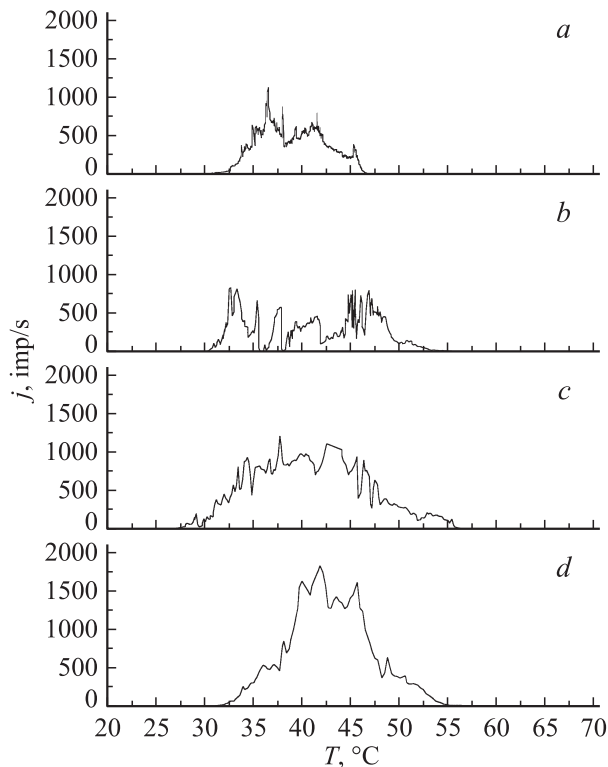
Одним из заметных явлений, сопровождающих процессы изменения макроскопической поляризации в сегнетоэлектриках, является эмиссия электронов. Информативным способом выявления природы наблюдаемой в эксперименте эмиссии электронов является изучение кинетики эмиссионного процесса. Ранее в работе [1] была исследована кинетика эмиссии чистого кристалла триглицинсульфата (ТГС) и показано, что в зависимости от скорости нагрева температурный интервал существования эмиссии может быть различным. В частности, температура, при которой наблюдается исчезновение эмиссии, может существенно превышать точку Кюри, т.е. эмиссия может наблюдаться в неполярной фазе сегнетоэлектрического материала. Указанная эмиссия связывалась в [1] с затягиванием в неполярную фазу зарядов экранирования спонтанной поляризации, поле которых, по нашему мнению, и является причиной наблюдаемой в эксперименте эмиссии.

Очевидно, что, если указанное предположение является верным, регулируя особенности кинетики зарядов экранирования, можно варьировать и температурный интервал существования эмиссии в сегнетоэлектриках. Известно, что в легированных сегнетоэлектриках группы ТГС время релаксации эмиссии может меняться в зависимости от типа легирующей примеси [2], и, следовательно, указанный материал дает хорошую возможность проверки высказанных в [1] предположений о природе наблюдаемой в сегнетоэлектриках эмиссии.

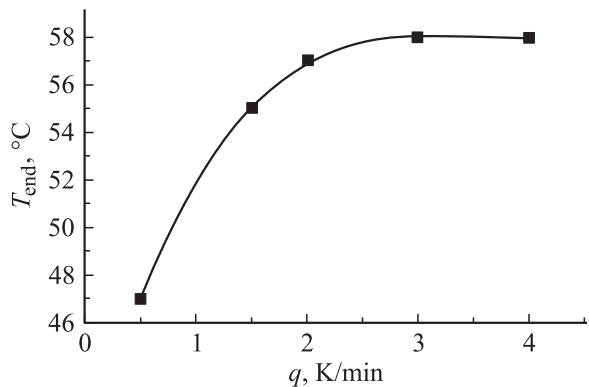
## 1. Методика эксперимента и результаты

Измерения плотности тока электронной эмиссии  $j_{em}$  в настоящей работе, как и ранее, проводились по стандартной методике [3,4] в вакууме  $6.5 \cdot 10^{-3}$  Па. Для измерений использовались образцы полярного  $Y$ -среза кристалла ТГС с примесью хрома (1 mol% в растворе) площадью  $20 \text{ mm}^2$  и толщиной 1 mm. Скорость линейного нагрева образцов  $q = dT/dt$  варьировалась от 0.1 до 4 К/мин. Температура образца измерялась медь-константановой термопарой и контролировалась одновременным измерением емкости другого образца кристалла ТГС с той же концентрацией примеси хрома. Для различных опытов температура образцов менялась в интервале от +20 до +60°C. Точность измерения температуры составляла 5%.

В результате проведенных экспериментов было показано, что, как и в случае чистого ТГС, термостимулированная эмиссия электронов в кристалле ТГС с примесью хрома наблюдается в ограниченном температурном интервале, границы которого зависят от скорости  $q = dT/dt$  нагрева образца. Как и в чистом ТГС, низкотемпературная граница указанного интервала здесь практически не зависит от скорости  $q$  (рис. 1). Высокотемпературная граница интервала, в пределах которого регистрируется эмиссия электронов, при небольших скоростях нагрева, как видно из рис. 1 и 2, с ростом  $q$  также увеличивается приблизительно пропорционально



**Рис. 1.** Зависимость плотности эмиссионного тока от температуры для разных скоростей нагрева монокристалла ТГС с примесью хрома.  $q, \text{K min}^{-1}$ :  $a$  — 0.5;  $b$  — 1.5,  $c$  — 2.0,  $d$  — 4.0.



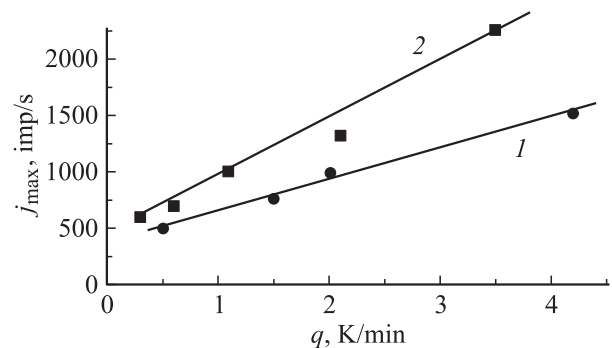
**Рис. 2.** Зависимость температуры исчезновения эмиссии от скорости нагрева для монокристалла ТГС с примесью хрома.

скорости нагрева образца и стабилизируется (выходит на насыщение) при достаточно высоких  $q$ . При этом в зависимости от величины  $q$  температура исчезновения эмиссии может быть как больше, так и меньше  $T_C$ . В частности, при  $q = 0.5 \text{ K/min}$  температура исчезновения эмиссии в кристалле ТГС с примесью хрома, как и в чистом ТГС, равна  $+45\text{--}46^\circ\text{C}$ , т. е. локализована ниже точки Кюри. При  $q = 3\text{--}4.5 \text{ K/min}$  она достигает примерно  $55^\circ\text{C}$ , т. е. эмиссия электронов регистрируется в температурной области, превышающей точку Кюри

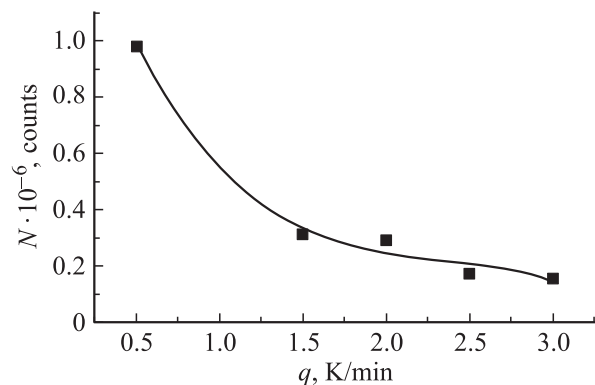
на 6 К. При этом во всем температурном интервале, где регистрируется указанная эмиссия, величина эмиссионного сигнала монотонно растет с ростом  $q$  приблизительно по линейному закону (рис. 3). Одновременно наблюдается уменьшение суммарного числа эмитируемых электронов с ростом скорости нагрева образца (рис. 4).

Как видно из сравнения температурных зависимостей плотности эмиссионного тока для чистого ТГС и кристалла ТГС с хромом, приведенных на рис. 5, при одной и той же скорости нагрева образца в случае кристалла с примесью хрома температура затягивания эмиссии в парафазу примерно в 2 раза меньше, чем в случае чистого ТГС. Для скорости нагрева около  $4 \text{ K/min}$  температура окончания эмиссии в ТГС с хромом составляет  $55^\circ\text{C}$ , в то время как в чистом ТГС для данного значения  $q$  температура окончания эмиссии составляет соответственно  $65^\circ\text{C}$ .

Скорость роста максимального значения эмиссионного тока с ростом  $q$ , характеризуемая тангенсом угла наклона кривых на рис. 3, в кристалле ТГС с хромом (кривая 1) также оказывается меньше, чем в чистом ТГС (кривая 2). Зависимости суммарного заряда, вылетевшего с поверхности, от скорости нагрева образца для кристалла ТГС с примесью хрома и чистого кристалла ТГС являются качественно аналогичными.



**Рис. 3.** Зависимость максимального значения плотности эмиссионного тока от скорости нагрева для монокристалла ТГС с примесью хрома (1) и чистого ТГС (2).



**Рис. 4.** Зависимость полного числа импульсов эмиссии от скорости нагрева для монокристалла ТГС с примесью хрома.

Как отмечалось в [1], наблюдаемая термоэмиссионная активность исследуемых сегнетоэлектриков может быть объяснена автоэлектронной эмиссией электронов 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 [3–5].

Согласно [3], в общем случае кинетика эмиссии помимо релаксации доменной структуры определяется действием процесса опустошения электронных ловушек и конкурирующим с ним процессом максвелловской релаксации зарядов экранирования спонтанной поляризации. В предельных случаях для оценки характерных величин действие указанных факторов можно рассматривать отдельно. В частности, если время прохождения активного в эмиссии температурного интервала  $(T_l - T_{\text{end}})/q$  гораздо меньше времени максвелловской релаксации зарядов экранирования  $\tau$ , можно рассматривать кинетику эмиссии, определяемую ионизацией поверхностных дефектных центров. В этом случае плотность эмиссионного тока [3–5]

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

где  $n(T)$  — поверхностная плотность занятых поверхностных электронных состояний при данной температуре,

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

— 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

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

Согласно (3) с учетом  $dt = dT/q$  и начальных условий  $n(T = T_l) = n_0$   $T_l$  — температура начала нагрева, при которой  $E(T = T_l) = 0$ , для  $q = \text{const}$

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

Положение максимума эмиссионного тока определяется условием  $\partial j_{\text{em}}/\partial T = 0$ , которое с учетом (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, а

$$E(T) = \frac{2\pi}{\varepsilon_S} (P_l - \sqrt{\alpha_0(T_C - T)/\beta}) \quad (6)$$

— зависящее от температуры суммарное поле зарядов спонтанной поляризации и компенсирующих их зарядов, вызывающее автоионизацию примесных центров ( $P_l$  — поляризация насыщения,  $\varepsilon_S$  — диэлектрическая проницаемость поверхностного несегнетоэлектрического слоя) и

$$E^* = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2mA}^{3/2}}{\hbar e}. \quad (7)$$

Величина эмитируемого заряда

$$Q = \int_{T_l}^{T_{\text{end}}} j(T)dt/q. \quad (8)$$

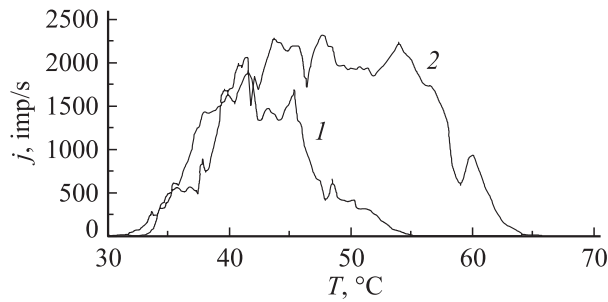
Как видно из (5), вероятность  $W(T_m)$  пропорциональна  $q$ . Полагая для простоты, что при интегрировании в (4) величину  $W$  можно положить постоянной и равной  $W(T_m)$ , получим сокращение зависимости от  $q$  в  $n$ . Таким образом, зависимость величины максимума эмиссионного тока от скорости нагрева образца  $q$  имеет следующий вид:

$$j_{\text{max}}^{\text{em}} = en(T_m) \frac{E^*}{E^2(T_m)} \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{T=T_m} q. \quad (9)$$

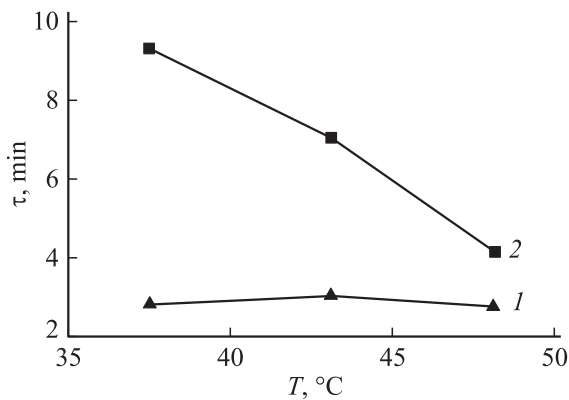
Ограничение температурного интервала, в котором существует эмиссия электронов, со стороны высоких температур может быть обусловлено либо полным опустошением здесь занятых электронных состояний, либо ликвидацией вызывающего эмиссию суммарного поля зарядов спонтанной поляризации и компенсирующих их зарядов.

При исчезновении эмиссии до точки Кюри, очевидно, реализуется первая ситуация, поскольку поле компенсирующих зарядов может исчезнуть только при полном исчезновении спонтанной поляризации в точке Кюри. В пользу предположения о полном опустошении ловушек в случае, соответствующем рис. 1, *a*, очевидно, указывает и демонстрируемое на рис. 3 уменьшение величины заряда, освобождаемого при больших скоростях нагрева.

Наличие эмиссии выше  $T_C$  подтверждает предположение о природе зарядов, активных в эмиссии (компенсирующие заряды, а не заряды спонтанной поляризации). Как показано в [1], наличие эмиссии в неполярной фазе может быть связано с затягиванием компенсирующих зарядов до данных температур в связи с достаточно большим временем их максвелловской релаксации  $\tau$ . Указанное предположение подтверждают и численные оценки. Действительно, в области фазового перехода удельное сопротивление номинально чистого кристалла ТГС составляет  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  [6], диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  здесь порядка  $10^3$ , что дает время максвелловской релаксации компенсирующих зарядов



**Рис. 5.** Зависимость плотности эмиссионного тока от температуры для кристалла ТГС с примесью хрома (1) и чистого ТГС (2) для одной и той же скорости нагрева образца  $q = 4 \text{ K/min}$ .



**Рис. 6.** Температурная зависимость времени релаксации электронной эмиссии для кристалла ТГС с примесью хрома (1) и чистого кристалла ТГС (2).

$\tau = \varepsilon/4\pi\sigma$  порядка  $10^3 \text{ s}$  или несколько минут [2]. Умножая скорость нагрева  $3.5 \text{ K/min}$  на данное время  $\tau$ , получим температурный интервал существования этих зарядов порядка десяти градусов, что вполне соответствует следующему из рис. 5 интервалу затягивания эмиссии в парафазу на  $10 \text{ K}$  в номинально чистом кристалле ТГС.

Уменьшение интервала затягивания эмиссии в параэлектрическую фазу в кристалле ТГС с примесью хрома в рамках данной схемы может быть объяснено уменьшением времени максвелловской релаксации компенсирующих зарядов в данном материале по сравнению с чистым кристаллом ТГС ввиду зарегистрированного в эксперименте увеличения проводимости в дефектном материале триглицинсульфата [6].

Экспериментально наблюдаемое уменьшение времени релаксации эмиссии в примесном материале по сравнению с чистым кристаллом ТГС можно также наблюдать на рис. 6. Как видно из данного рисунка, в примесном кристалле значение времени релаксации эмиссии гораздо меньше и составляет 2–3 минуты. Меньшая величина указанного времени в примесном материале по сравнению с чистым ТГС позволяет ожидать здесь

пропорциональное уменьшение интервала затягивания эмиссии в параэлектрическую фазу в легированном материале при той же скорости нагрева образца.

В соответствии с рис. 6 в сегнетоэлектрической фазе в чистом кристалле ТГС время релаксации эмиссии уменьшается при приближении к точке Кюри, что, в частности в полевой модели, может быть объяснено ростом суммарного поля, вызывающего эмиссию. Отсутствие температурной зависимости для времени релаксации эмиссии в примесном кристалле ТГС, по-видимому, связано с тем, что здесь уже в сегнетофазе начинают сказываться процессы экранирования, ослабляющие активное в эмиссии поле.

Таким образом, как следует из полученных результатов, температура исчезновения эмиссии электронов из сегнетоэлектриков не совпадает в обязательном порядке с точкой Кюри  $T_C$ . Она может быть как меньше, так и больше  $T_C$ . Величина затягивания эмиссии в параэлектрическую фазу зависит от времени максвелловской релаксации зарядов экранирования спонтанной поляризации и может регулироваться, в частности, легированием сегнетоэлектрического материала.

## Список литературы

- [1] А.А. Сидоркин, А.С. Сидоркин, О.В. Рогозинская, С.Д. Миловидова. ФТТ **44**, 2, 344 (2002).
- [2] А.С. Сидоркин, О.В. Рогозинская, С.Д. Миловидова, Н.Ю. Пономарева, А.А. Сидоркин. Изв. РАН. Сер. физ. **64**, 9, 1763 (2000).
- [3] А.С. Сидоркин, А.М. Косцов, В.С. Зальцберг. ФТТ **27**, 7, 2200 (1985).
- [4] А.М. Косцов, А.С. Сидоркин, В.С. Зальцберг, С.П. Грибков. ФТТ **24**, 3436 (1982).
- [5] А.А. Сидоркин, С.Д. Миловидова, О.В. Рогозинская, А.С. Сидоркин. ФТТ **42**, 4, 725 (2000).
- [6] М.С. Цедрик. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. Наука и техника, Минск (1986). 216 с.