

УДК: 537.226

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛООВОГО ОТЖИГА НА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННУЮ ЭМИССИЮ ЭЛЕКТРОНОВ С ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ТГС

© 2004 О. В. Рогозинская, А. Б. Плаксицкий, С. Д. Миловидова, А. С. Сидоркин,
А. Ю. Божков, А. Н. Юрьев, П. В. Логинов

Воронежский государственный университет

Установлено, что величина эмиссионного сигнала как в номинально чистых, так и примесных кристаллах ТГС зависит от типа доменной структуры.

Показано, что независимо от того, каким образом получена доменная структура: отжигом образцов кристаллов ТГС в пара- или сегнетоэлектрической фазах, или специальным введением дефектов в процессе роста в образцах с большим числом доменных стенок эмиссия электронов очень мала или совсем отсутствует.

ВВЕДЕНИЕ

Применение сегнетоэлектриков в качестве эмиттеров связано с использованием полярного состояния их поверхности, существенное влияние на которую оказывает доменная структура этих кристаллов, характер и параметры которой в свою очередь определяются условиями ее формирования – введением различного рода примесей в кристалл при его выращивании, радиационным облучением или температурным отжигом.

В работах [1–3] показано, что термостимулированный эмиссионный ток из сегнетоэлектрического триглицинсульфата (ТГС) достигает нескольких тысяч импульсов в секунду в диапазоне температур от комнатной до фазового перехода. Однако при повторном нагреве эмиссия электронов полностью отсутствует. Это связывается с резким уменьшением концентрации электронов, активных в эмиссии, и для появления эмиссии необходима выдержка образцов от 500 часов до нескольких месяцев.

С нашей точки зрения нельзя исключить при этом уменьшения величины поля, активного в эмиссии за счет увеличения числа доменных стенок и уменьшения размеров доменов после теплового отжига, как в параэлектрической, так и в сегнетофазе.

Поэтому целью настоящей работы явилось исследование влияния теплового отжига на эмиссионные спектры кристаллов ТГС.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ОПИСАНИЕ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Измерения тока термостимулированной эмиссии электронов проводились в вакууме порядка 10^{-5} мм. рт. ст. В качестве детектора эмиссии электронов использовался вторичный электронный умножитель ВЭУ-6 (рис. 1). Чувствительность ВЭУ-6 позволяет регистрировать единичные электроны, попадающие в его входное окошко, то есть токи, начиная с $1,6 \cdot 10^{-19}$ А (при собственном фоне, равном 0,3 электрон/с). Питание ВЭУ осуществлялось от высоковольтного источника питания ВС-22. Возникающий сигнал регистрировался электронно-счетным частотомером ЧЗ-54 и наблюдался на экране осциллографа С1-68. Исследования проводились в диапазоне температур от комнатных до температур, превышающих точку Кюри на 5 ± 15 °С. Температура измерялась медь-константановой термопарой, эдс которой подавалась на цифровой вольтметр В7-23, и контролировалась одновременным измерением емкости другого образца. Погрешность измерения температуры не превышала 5 %. Сосуд Дьюара позволял проводить исследование, начиная с отрицательных температур. Кроме этого, наличие дополнительных частотомера и вольтметра предполагает возможность исследования электростимулированной эмиссии при разных амплитудах и частотах внешнего электрического поля.

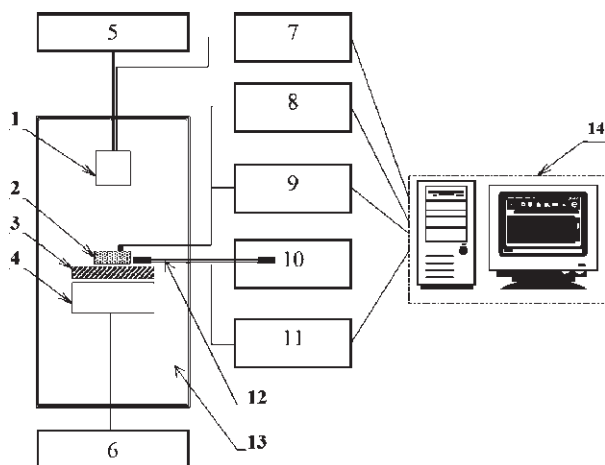


Рис 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования электронной эмиссии: 1 — вторично-электронный умножитель ВЭУ-6; 2 — исследуемый образец; 3 — держатель; 4 — нагреватель; 5 — высоковольтный источник питания ВС-22; 6 — источник питания ИП-БП-47; 7 — частотомер электронно-счетный ЧЗ-54; 8 — частотомер электронно-счетный ЧЗ-07-02; 9 — вольтметр универсальный цифровой В7-23; 10 — сосуд Дьюара; 11 — вольтметр универсальный цифровой В7-23; 12 — термомпара; 13 — вакуумная камера; 14 — IBM совместимый компьютер

Для измерений использовались номинально чистые кристаллы ТГС с высокой степенью униполярности площадью 25 мм^2 и толщиной 1 мм и кристаллы ТГС с примесями ионов европия (1 мол. % в растворе) и ионов хрома (1 мол. % в растворе). Скорость линейного нагрева $q = dT/dt$ варьировалась от 0,1 до 5 К/мин.

Считывающие информацию и контролирующую информацию цифровые приборы подключались цифровыми выходами к специально сделанному параллельному интерфейсу IBM-совместимого компьютера.

Программное обеспечение, реализованное на языках Турбо Паскаль и Ассемблер, позволяло синхронно считывать экспериментальные данные, соответствующим образом обрабатывать и записывать в файл полную информацию об измеряемых величинах (о токе эмиссии, температуре образца, частоте и амплитуде приложенного электрического поля, их временной зависимости и т.д.).

Доменная структура выявлялась методом травления, оценивалась как визуально, так и с помощью микроскопа типа «МЕТ-3»,

фотографировалась зеркальным фотоаппаратом типа «Зенит».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [4], нагрев чистых кристаллов ТГС выше точки Кюри (T_C) и последующее охлаждение приводит к изменению доменной структуры и возникновению неуполярного состояния, т.е. появляется большее число длинных вытянутых доменов, так называемая полосатая доменная структура.

В первой серии экспериментов после отжига выше T_C охлаждение образцов проводилось с разными скоростями: быстрое (8 К/мин) и медленное (0,5 К/мин). И в том, и другом случаях доменная структура из униполярной с крупными доменами превращалась в полосатую доменную структуру с большим числом доменных стенок, причем ширина доменов в первом случае была приблизительно в два раза меньше по сравнению со вторым.

Эмиссия электронов из таких образцов чистого кристалла ТГС после отжига или полностью отсутствовала, или не превышала нескольких единиц импульсов в секунду в виде отдельных всплесков эмиссионного тока.

Величину эмиссионного тока можно значительно увеличить и расширить температурный интервал существования эмиссии увеличением скорости нагрева образцов кристалла ТГС. Однако, для отожженных кристаллов ТГС в случае медленного охлаждения образцов увеличение скорости нагрева не приводит к появлению эмиссионного тока, что ранее отмечалось в работах [2, 3, 5]. В случае же быстро охлажденных образцов происходит небольшое увеличение тока эмиссии электронов до 200 импульсов в секунду и затягивание эмиссии в параэлектрическую фазу до $+55 \text{ }^\circ\text{C}$ (температура фазового перехода кристалла ТГС — $+49 \text{ }^\circ\text{C}$).

В следующей серии экспериментов температурный отжиг проводился при разных температурах ниже точки Кюри для того, чтобы проследить за постепенным изменением доменной структуры и эмиссионных спектров. Исследуемые образцы нагревались до необходимых температур и сразу же охлаждались до комнатной.

Следует отметить, что, как и в первом случае, исследования проводились на образцах зеркального скола кристаллов ТГС таким образом, что на одной поверхности скола изучалась доменная структура, а на другой — электронная эмиссия.

После отжига образцов при 30 и 35 °С доменная структура кристаллов оставалась неизменной (вставка рис. 2, а, б), после отжига при 40 °С характер доменной структуры изменялся мало, но появлялись незначительные вкрапления точечных доменов противоположного знака. Отжиг при 45 °С приводит к появлению линзовидных доменов, но еще малых размеров. После отжига при 48 °С эти домены удлинялись и увеличивались в размерах. Отмеченные перестройки доменной структуры сопровождаются изменениями эмиссионных спектров. На рис. 2 показаны характерные температурные зависимости эмиссионного тока для образцов, отожженных при различных температурах ниже точки Кюри. Для образца, отожженного при 30 °С, максимальные значения эмиссионного тока достигают ~1500 counts/s (рис. 2, а). Последовательное увеличение температуры предварительного отжига до 35 и 40 °С приводило к уменьшению тока эмиссии во всем температурном интервале (рис. 2, б, с). После отжига при 45 °С значения эмиссионного тока уменьшались в сотни раз (рис. 2, д), а отжиг при 48 °С приводил к полному отсутствию эмиссионного тока (рис. 2, е).

Анализ полученных результатов указывает на уменьшение как общего числа вылетевших электронов, так и уменьшение значений эмиссионного тока в максимумах при увеличении температуры отжига.

Полученные результаты подтверждают исследования электронной эмиссии образцов кристалла ТГС с различными примесями. Введение примеси ионов европия приводит к созданию в кристалле ТГС устойчивого монодоменного состояния, что подтверждается неоднократными измерениями зависимости пирозлектрического коэффициента, отмеченными в работе [6]. Значения тока эмиссии при этом достаточно велики и при повторном измерении эмиссионная активность этих кристаллов не исчезает.

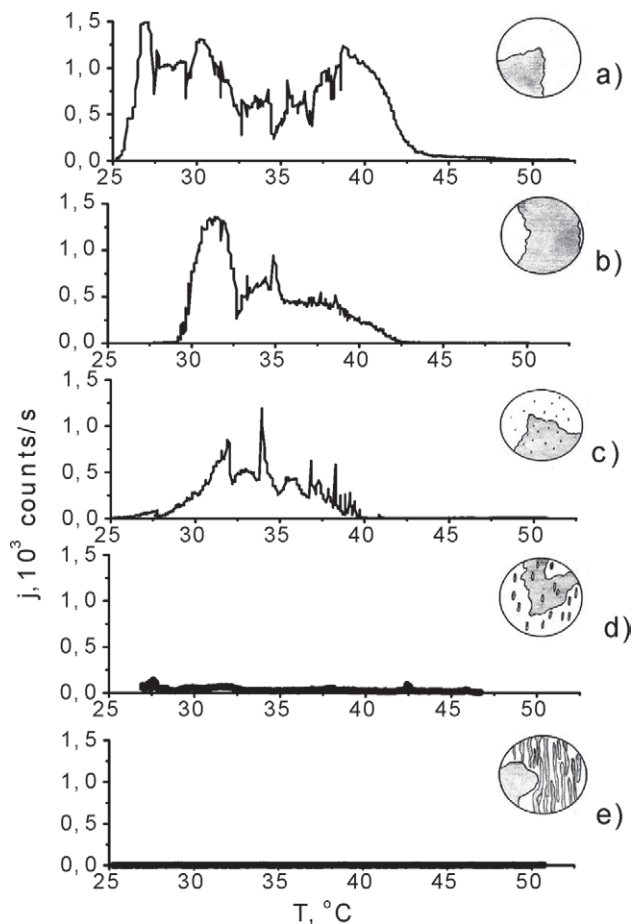


Рис. 2. Зависимость эмиссионного тока от температуры для образцов кристалла ТГС, предварительно отожженных при разных температурах ниже T_c : а — 30; б — 35; с — 40; д — 45; е — 48 °С. На вставках соответствующая тем же образцам доменная структура

Как известно [7], введение в растущий кристалл ТГС ионов хрома приводит к стабилизации униполярного состояния. Однако, из-за неоднородного вхождения в кристалл ионов хрома наряду с монодоменными участками, наблюдаются участки с большим числом доменов с искривленными стенками. В отличие от кристалла ТГС с европием это может быть связано с меньшим ионным радиусом хрома. Проведенные исследования эмиссионных спектров показали зависимость термостимулированной эмиссии от характера доменной структуры. Для образцов кристалла ТГС с ионами хрома с большим числом доменов характерны меньшие значения тока эмиссии во всем исследованном интервале температур по сравнению с монодоменными образцами. Повторные измерения показывают полное отсутствие тока в пер-

вых образцах. Для монодоменных же образцов с хромом эмиссионная активность при повторных измерениях не исчезает полностью, как и для кристаллов ТГС с европием [6].

Наблюдаемая термоэмиссионная активность исследуемых сегнетоэлектриков 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 (рис. 3, а). Нарушение скомпенсированности указанных полей за счет уменьшения спонтанной поляризации при приближении к точке Кюри приводит к появлению отличного от нуля суммарного поля E_x , направление которого определяется уже полем компенсирующих зарядов (рис. 3, б). Данное поле и является тем фактором, который приводит к выбросу электронов из ловушек на поверхностных электронных состояниях. При большом числе доменов происходит компенсация зарядов, экранирующих спонтанную поляризацию, возникают короткозамкнутые токи на поверхности образца (рис. 3, с), что приводит к уменьшению поля E_x и эмиссионного тока вплоть до нуля.

Оценить плотность эмиссионного тока в рамках указанного механизма автоэлектронной эмиссии можно по формуле: $J = enw(E_x)$, где n — поверхностная плотность занятых поверхностных состояний, а $w(E_x)$ — вероятность их возбуждения в поле E_x . E_x — поле, активное в эмиссии. В работе [8] показано, что $E_x \sim d^{1/2}$, где d — ширина домена. Если ширина доменов мала, то таких доменов на

единицу длины поверхности скола должно быть много, а это значит, что поле, активное в эмиссии, уменьшается, что приводит к отсутствию эмиссионного тока, что и наблюдается в эксперименте.

Обобщая полученные результаты можно отметить, что в неуниполярных образцах сегнетоэлектрических кристаллов с большим числом доменных стенок эмиссия электронов очень мала или совсем отсутствует независимо от того, получена доменная структура предварительным отжигом выше или ниже точки Кюри или специальным введением примесей.

Работа выполнена при поддержке совместного гранта VZ-010 Американского фонда гражданских исследований и развития и Минобразования и науки РФ по программе «Фундаментальные исследования и высшее образование».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоркин А.С., Косцов А.М., Зальцберг В.С. // Физика твердого тела, 1985, Т. 27, С. 2200.
2. Сидоркин А.С., Розазинская О.В., Миловидова С.Д., Пономарева Н.Ю., Сидоркин А.А. // Изв. РАН, Сер. физ., 2000, Т. 64, С. 1763.
3. Косцов А.М., Сидоркин А.С., Зальцберг В.С., Грибков С.П. // Физика твердого тела, 1982, Т. 24, С. 3436.
4. Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М. Физматлит, 2000, 239 с.
5. Бойкова Е.И., Розенман Г.И. В сб.: Физические свойства металлов и сплавов. Свердловск: Изд-во УПИ, 1978, 148 с.
6. Rogazinskaya O.V., Milovidova S.D., Sidorkin A.S., Plaksizkii A.B., Sidorkin A.A., Vorobzhanskaya T.V. // Ferroelectrics, 2004, V. 307, P. 251.
7. Лайнс М. Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы М. Мир, 1981, 736 с.
8. Sidorkin A.S., Darinskii B.M. // Applied Surface Science, 1997. Т. 111, С. 325.

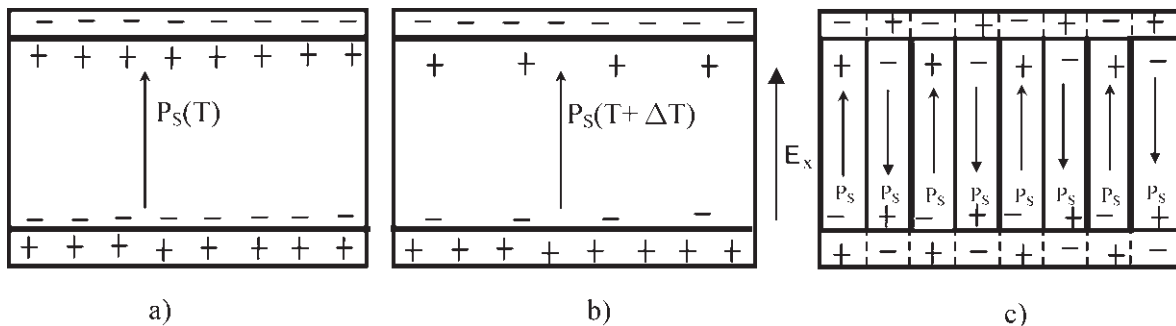


Рис. 3. Распределение зарядов спонтанной поляризации и компенсирующих зарядов для монодоменного: а — в состоянии теплового равновесия; б — при нагреве; с — полидоменного образцов