

Павлов Андрей Николаевич
Pavlov Andrej Nikolaevich
Ростовский государственный строительный университет
Rostov State University of civil engineering
Профессор/professor

Козаков Алексей Титович
Kozakov Aleksej Titovich
Южный федеральный университет
Southern Federal University
заведующий лабораторией/head of laboratory

Сахненко Владимир Павлович
Sakhnenko Vladimir Pavlovich
Южный федеральный университет
Southern Federal University
заведующий кафедрой/head of the Chair

Панченко Евгений Михайлович
Panchenko Evgenij Mikhajlovich
Южный федеральный университет
Southern Federal University
заведующий отделом/head of the Department
E-Mail: and2562yandex.ru

Влияние поляризации на формирование спектров аномальной электронной эмиссии в ниобате лития

Influence of polarization on the formation of the spectra of anomalous electron emission in niobate lithium

Аннотация: Предложен механизм влияния направленности спонтанной поляризованности на эмиссию электронов при облучении мягким рентгеновским излучением сегнетоэлектриков–электретов LiNbO₃. Показано, что плотность тока эмиссии немонотонно зависит от плотности электретного заряда, который в свою очередь определяется взаимной направленностью электризирующего поля и спонтанной поляризованности.

The Abstract: Mechanism of effect of orientation of spontaneous polarization on emission electron irradiation of soft x-ray radiation ferroelectric – electret LiNbO₃ is obtained. Shown that the emission current density no monotonically depends on the density of the electret charge, which in turn is determined by the mutual orientation of electric field and spontaneous polarization.

Ключевые слова: Эмиссия, электрет, сегнетоэлектрик, спонтанная поляризованность.

Keywords: Emission, electret, ferroelectricity, spontaneous polarization.

Облучение мягким рентгеновским излучением диэлектрика приводит электронную систему вещества к неравновесному состоянию, сопровождаемому эмиссией электронов. Экспериментально было показано, что аномально высокая электронная эмиссия (АЭЭ) обуславливается электретным зарядом на облучаемой поверхности. Два метастабильных состояния (электретный заряд и неравновесные электроны, созданные рентгеновским излучением) релаксируют к новому метастабильному состоянию с испусканием электронов. Эффект АЭЭ определяется состоянием поверхности и приповерхностного слоя вещества, поэтому информативен для исследования физики поверхности. Для одноосного сегнетоэлектрика LiNbO_3 обнаружено, что на АЭЭ влияет также направление спонтанной поляризованности по отношению к облучаемой поверхности. АЭЭ наблюдается, когда на облучаемую поверхность выходят отрицательные связанные заряды P_s , то есть $\sigma = P_s^n < 0$, где P_s^n - проекция спонтанной поляризованности P_s на направление нормали к облучаемой поверхности. Однако АЭЭ отсутствует, когда на облучаемую поверхность выходят положительные связанные заряды P_s или когда облучаемая поверхность параллельна направлению вектора P_s , хотя в этих случаях электретный заряд удается создать. Рассмотрим модель, описывающую влияние направления P_s на создание электретного заряда и формирование АЭЭ.

Электретный заряд (ЭЗ) в рассматриваемом случае обуславливается инжекцией электронов на поверхность вещества, а также смещением объемного заряда в возникающем при электризации электрическом поле. Начальная поверхностная плотность σ_{el}^0 суммарного ЭЗ определяется напряженностью электризующего поля E_{ext} и зависит от свойств как поверхности, так и объема материала [3]. $\sigma_{el}^0 = \sigma_{gom}^0 - (P_s^n - \sigma_{get}^0) = E_{ext}2\varepsilon_0$, где σ_{gom}^0 - начальная плотность гомозаряда на локальных поверхностных состояниях, σ_{get}^0 - начальная плотность гетерозаряда, равная приведенной к единице поверхности плотности объемного заряда. Величины σ_{gom} и σ_{get} могут достигать предельных значений, обусловленных атомным строением вещества: $\sigma_{gom}^{max} \sim \sigma_{get}^{max} \sim 10^{-5} \text{ C/cm}^2 \gg \sigma_{el}$.

Гетерозаряд принимает участие в процессах экранирования внешнего поля, поля гомозаряда, а также деполяризующего поля, обусловленного спонтанной поляризованностью. После электризации изменение поверхностных и объемных зарядов происходит с разной скоростью. Уравнение релаксации гомозаряда может быть записано в виде:

$$\frac{d\sigma_{gom}}{dt} = -\frac{1}{\tau_{gom}}\sigma_{gom}, \text{ где } \tau_{gom} = \omega^{-1} \exp(E_s/kT) - \text{ время релаксации гомозаряда [5];}$$

$\omega = N_c S_t \vartheta_t$ - частотный фактор приповерхностных центров захвата; N_c - плотность состояний в зоне проводимости; S_t - сечение захвата приповерхностных центров; E_s - энергия активации приповерхностных центров захвата, ϑ_t - скорость теплового движения электронов.

Уравнение релаксации гетерозаряда [5], обусловленного в LiNbO_3 ионно-вакансионной миграцией, имеет вид: $\frac{d\sigma_{get}}{dt} = -\frac{1}{\tau_{get}}\sigma_{el}$, где $\tau_{get} = \varepsilon\varepsilon_0/q\mu_{get}N_{get}$ - время релаксации гетерозаряда; ε - диэлектрическая проницаемость, q - элементарный электрический заряд, μ_{get} - подвижность гетерозаряда, N_{get} - плотность гетерозаряда.

Пусть $\sigma_{gom}^{max} > \sigma_{get}^{max}$, $q\sigma_{get}^{max} < E_{dep} = P_s/(\varepsilon\varepsilon_0)$. Если $\vec{E}_{ext} \uparrow \vec{E}_{dep} \uparrow \vec{P}_s$, то

поскольку экранирующий P_s гетерозаряд вошел в состояние насыщения, он не принимает участия в экранировании нанесенного гомозаряда. Тогда $\sigma_{el}^{0I} = \sigma_{gom}^{0I} = E_{ext}2\varepsilon_0$

Релаксация заряда $\sigma_{el}^I = \sigma_{gom}$ после снятия \vec{E}_{ext} будет определяться временем релаксации гомозаряда. Таким образом, в режиме электризации при $\vec{E}_{ext} \uparrow \downarrow \vec{P}_s$, что соответствует выходу на электризуемую поверхность отрицательного торца \vec{P}_s , электретный заряд является долгоживущим и стабильным (рис.1, кривая 1)

Если $\vec{E}_{ext} \uparrow \downarrow \vec{E}_{dep}$, то экранировавший спонтанную поляризацию гетерозаряд рассасывается, и в экранировании гомозаряда принимает участие спонтанная поляризованность: $\sigma_{el}^{0II} = \sigma_{gom}^{0II} - (P_s - \sigma_{get}^{0II}) = E_{ext} 2\epsilon_0$.

При $P_s \sim \sigma_{gom}^{max}$ при электризации устанавливается состояние, описываемое соотношением:

$\sigma_{gom}^{0II} = \sigma_{gom}^{max} \gg \sigma_{get}^{0II}$, $E_{ext} 2\epsilon_0$. Релаксация заряда $\sigma_{el}^{II} = \sigma_{gom} - (P_s - \sigma_{get})$ после снятия \vec{E}_{ext} будет определяться временем релаксации гетерозаряда (рис.1, кривая 2).

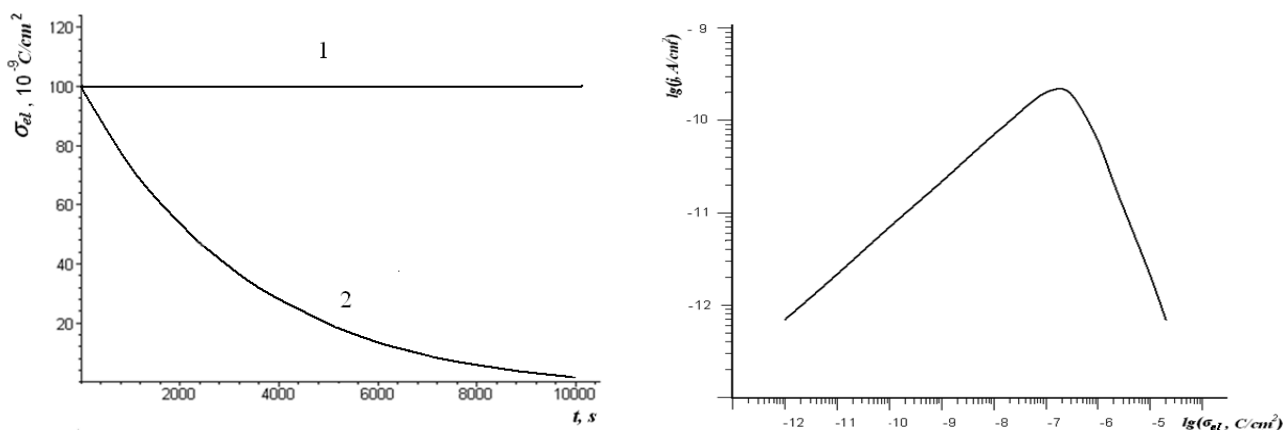


Рис. 1. Расчетный график временной зависимости электретного заряда при $\vec{E}_{ext} \uparrow \downarrow \vec{P}_s$ (1) и $\vec{E}_{ext} \uparrow \uparrow \vec{P}_s$ (2).

Рис. 2. Расчетный график зависимости плотности тока эмиссии от плотности электретного заряда при $\sigma_h / \sigma_{el} = 0,5$.

Если \vec{E}_{ext} перпендикулярно \vec{E}_{dep} , то состояние насыщения гетерозаряда нарушается, и он принимает участие в экранировании гомозаряда.

$$\sigma_{el}^{0III} = \sigma_{gom}^{0III} - \sigma_{get}^{0III} = E_{ext} 2\epsilon_0 \ll \sigma_{gom}^{0III} \sim \sigma_{get}^{0III}$$

Релаксация заряда $\sigma_{el}^{III} = \sigma_{gom} - \sigma_{get}$ после снятия \vec{E}_{ext} будет определяться временем релаксации гетерозаряда (рис.1, кривая 2). Результаты, представленные на рис. 1, получены при следующих значениях параметров $\tau_{gom} = 10^8$ s, $\tau_{get} = 3 \cdot 10^3$ s, $\sigma_{gom}^{0I} = 10^{-7}$ C · cm⁻², $\sigma_{gom}^{0III} = \sigma_{get}^{0III} = 10^{-4}$ C · cm⁻². Поскольку $\tau_{get} \ll \tau_{gom}$, то $\sigma_{el}^I \gg \sigma_{el}^{II}$, σ_{el}^{III} (рис.1).

Образование электрета путем инжекции извне электронов на поверхность образца приводит к нарушению электронейтральности объекта исследования и появлению макроскопического поля с напряженностью E_{el} . Пусть электретный заряд обусловлен отрицательным зарядом на глубоких локализованных поверхностных состояниях акцепторного типа. Свободные электроны из зоны проводимости испаряются и под действием поля электрета уносятся от объекта (эмиттера) к коллектору, что фиксируется в

виде эмиссии электронов. При этом возникает обедненная электронами область Шоттки с объемным положительным зарядом, обусловленным дырками в валентной зоне. Электроны, пройдя от объекта к коллектору, получают в поле электрретного заряда энергию W . При воздействии рентгеновского излучения создаются неравновесные электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне объекта.

Рассмотрим эмиссию, когда движение электронов из объема к поверхности можно описать в диффузионно-дрейфовом приближении [1]. При наличии отрицательного поверхностного заряда и полностью экранирующего его объемного положительного заряда плотности тока j_1 и j_2 по разные стороны границы раздела объект-вакуум одинаковы. Суммарная плотность тока j через границу раздела при этом равна нулю.

Пусть σ_{el} – плотность отрицательного электрретного заряда; σ_h – плотность объемного положительного заряда области Шоттки. При $\sigma_h < \sigma_{el}$ между образцом и коллектором возникнет разность потенциалов $\Delta\varphi_{elKL}$, равенство токов нарушится, появится дополнительный ток, который идентифицируется в виде тока эмиссии. Плотность тока эмиссии j_{elKL} описывается выражением (1).

$$j = j_1 - j_2 = j_s - (j_s - j_{elKL}) = j_{elKL} = qn_v v_{kL} = qn_v \sqrt{\frac{2W}{m}} \quad (1)$$

Здесь v_{kL} – дрейфовая скорость электронов в области коллектора, m – масса электрона, q – величина элементарного электрического заряда.

Эмиссия электронов из вещества и тем самым разрастание области Шоттки продолжается до полной компенсации электрретного заряда объемным зарядом области Шоттки. Увеличение области Шоттки осуществляется за счет примыкающей к ней области инжекции заряда, которой является слой вещества толщиной порядка длины свободного пробега l_n . Потенциальный барьер $\Delta\Phi$ формируется как областью Шоттки, так и областью инжекции. Поскольку вблизи поверхности взаимное расположение энергии свободного электрона в вакууме и энергии дна зоны проводимости не изменится по отношению к объему образца, работа выхода из объема Φ увеличится на величину $\Delta\Phi$, что определит выражение (2) для n_v .

$$n_v = N_c \exp\left(-\frac{\Phi + \Delta\Phi}{kT}\right) = N_c \exp\left(-\frac{\Phi - q\varphi_s - q\varphi_i}{kT}\right) \quad (2)$$

Здесь $q\varphi_s = q[\varphi(0) - \varphi(x_s)]$ – вклад области Шоттки, определяемый уравнением Пуассона для потенциала, $q\varphi_i = ql_n \frac{\sigma_{el} - \sigma_h}{2\varepsilon\varepsilon_0}$ – вклад области инжекции, определяемый однородным полем некомпенсированного электрретного заряда.

Электрретный заряд влияет на ток эмиссии неоднозначным образом. Увеличение ЭЗ приводит к росту потенциала $\Delta\varphi_{elKL}$ и потенциального барьера $\Delta\Phi$ внутри образца. Эти две тенденции различным образом сказываются на АЭЭ. Поэтому численное моделирование при $\sigma_h = 0,5 \sigma_{el}$ дает немонотонную зависимость плотности тока эмиссии от плотности электрретного заряда (рис.2). Расчеты процесса эмиссии произведены при $N_c = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $\Phi = 1,2 \text{ eV}$, $\varepsilon = 10^2$, $T = 300 \text{ K}$, Поскольку для LiNbO_3 величина подвижности электронов $\mu \sim 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{c}}$

[2], оценка величины $l_n \sim 5 \cdot 10^{-9} \mu$ [1] показывает, что в LiNbO_3 перенос подвижных

носителей заряда имеет прыжковый, поляронный характер [4] с $l_n \sim a$, где a - постоянная решетки ($a \sim 5 \cdot 10^{-8}$ см).

При малых плотностях ЭЗ плотность тока эмиссии уменьшается при уменьшении ЭЗ. В этом случае, когда $\sigma_{el}^I \gg \sigma_{el}^{II}, \sigma_{el}^{III}$, эмиссия при выходе на облучаемую поверхность отрицательного торца P_s существенно больше эмиссии для других ситуаций (рис. 2), что и наблюдается в эксперименте. Если имеющиеся значения плотности ЭЗ соответствуют ниспадающей части графика зависимости тока от ЭЗ, то должно проявиться падение тока при росте энергии (рис. 3), поскольку энергия растет с ростом ЭЗ, что также находится в согласии с экспериментом (рис. 3, вставка). Отмеченные корреляционные соотношения должны сохраняться продолжительное время на участке формирования области Шоттки $\sigma_h > 0,2 \sigma_{el}$ (рис. 5) плавного спада тока эмиссии (рис. 4, вставка).

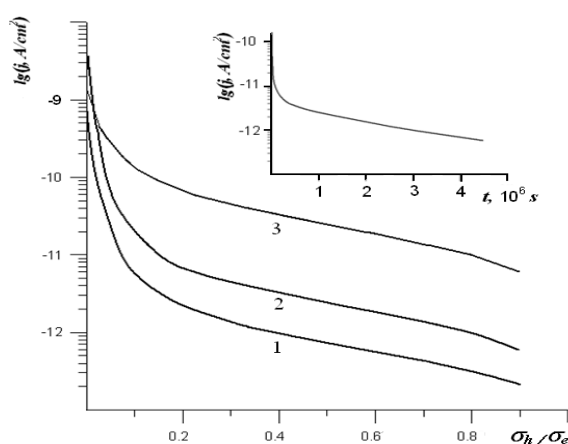
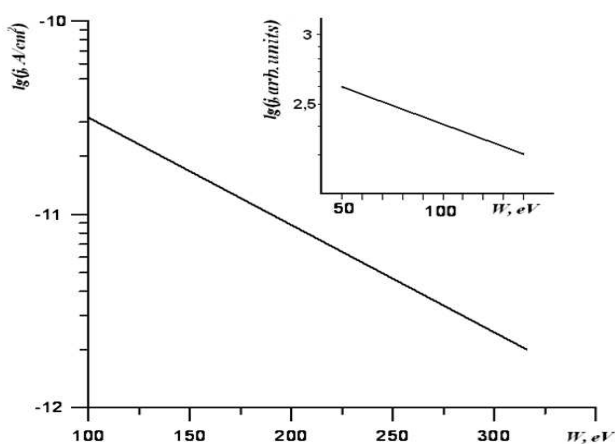


Рис. 3. Расчетный график зависимости плотности тока эмиссии j от энергии эмиссионных электронов W при $\sigma_h/\sigma_{el} = 0,9$. На вставке экспериментальная зависимость $j(W)$.

Рис. 4. Расчетный график зависимости плотности тока эмиссии от степени формирования области Шоттки для разных величин электретного заряда $\sigma_{el} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ (1), $10^{-5} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ (2), $2 \cdot 10^{-6} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ (3).

Таким образом, зависимость плотности тока эмиссии от величины электретного заряда не является монотонной, проявляя наличие максимума. Поэтому можно проводить оптимизацию величины АЭЭ за счет варьирования электретного заряда. В одноосных сегнетоэлектриках ниобата лития одним из способов управления электретным зарядом является электризация при разных взаимных направлениях спонтанной поляризованности \vec{P}_s , и внешнего электризирующего поля \vec{E}_{ext} . При $\vec{E}_{ext} \uparrow \downarrow \vec{P}_s$, формируется только стабильный во времени гомозаряд, при других взаимных направлениях \vec{E}_{ext} и \vec{P}_s электретный заряд после электризации быстро спадает, так как, кроме гомозаряда, формируется гетерозаряд с малым временем релаксации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников // М.: Наука, 1977.
2. 672 с.
3. Бурсиан Э.В., Гиршберг Я.Г. Когерентные эффекты в сегнетоэлектриках // М.:
4. МГПИ, 1989. 197 с.
5. Павлов А.Н., Трусков Ю.М., Панченко Е.М. Релаксация электретного потенциала в области фазовых переходов в скандониобате свинца // Изв.РАН. Сер. Физич. Т.60, №10, 1996. –Р.136-141.
6. Поляроны // Под ред. Фирсова Ю.А. М.: Наука, 1975. 424 с.
7. Электреты // Под ред. Сесслера Г. М.:Мир, 1983. 486 с.