

**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

### **Аномальная эмиссия электронов при мягком рентгеновском облучении поверхности электретов**

Anomalous emission of electrons during the soft X-ray irradiation of the surface of the electrets

**Аннотация:** Построена теоретическая модель аномальной эмиссии электронов при мягком рентгеновском облучении поверхности электретов, объясняющая разный характер корреляции между энергией и интенсивностью эмиссии электронов сегнетоэлектрической керамикой на основе твердого раствора  $\text{PbTiO}_3$  -  $\text{CaTiO}_3$  и несегнетоэлектрической керамикой  $\text{CaTiO}_3$ . Показано, что при облучении электрета за счет эмиссии электронов возникает обедненная неравновесными носителями заряда область Шоттки.

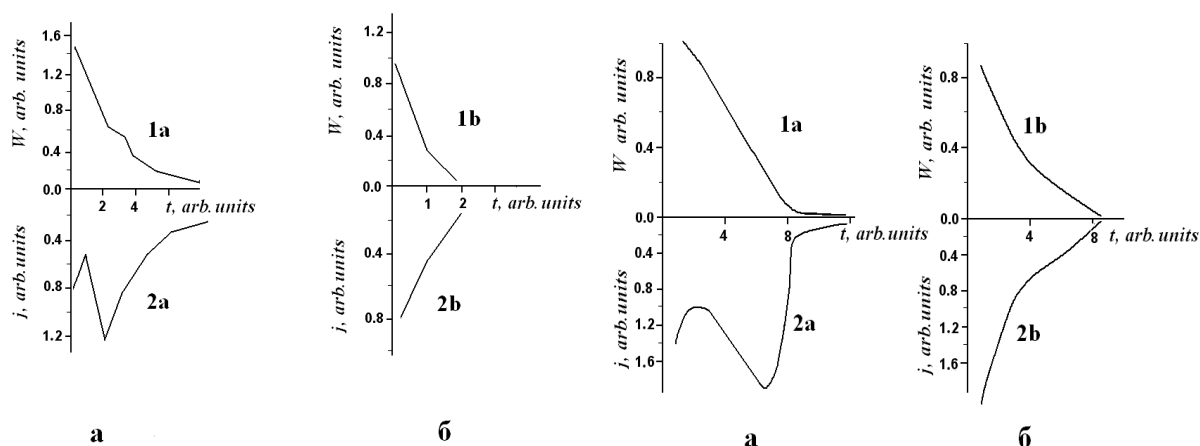
**The Abstract:** Theoretical model of anomalous electron emission has built for an soft x-ray irradiation of surface elektrets, explaining the different character of correlation between energy and emission intensity of ferroelectric solid solution  $\text{PbTiO}_3$  -  $\text{CaTiO}_3$  and nonferroelectric ceramics  $\text{CaTiO}_3$ . Shown that due electret surface irradiation the Schottky area is depleted by nonequilibrium charge carriers.

**Ключевые слова:** Эмиссия, электрет, сегнетоэлектрик, область Шоттки

**Keywords:** Emission, electret, ferroelectricity, Schottky area

\*\*\*

При рентгеновском облучении с энергией кванта порядка  $3\text{ keV}$  поверхности электретов был обнаружен эффект эмиссии электронов, на несколько порядков большей по сравнению с нейтральными объектами. Оказалось, что характер корреляции между энергией и плотностью потока эмиссионных электронов из сегнетоэлектрической керамики ПКР-70 [4] на основе твердого раствора  $0,8\text{PbTiO}_3 - 0,2\text{CaTiO}_3$  и из несегнетоэлектрической керамики  $\text{CaTiO}_3$  разный (рис.1).



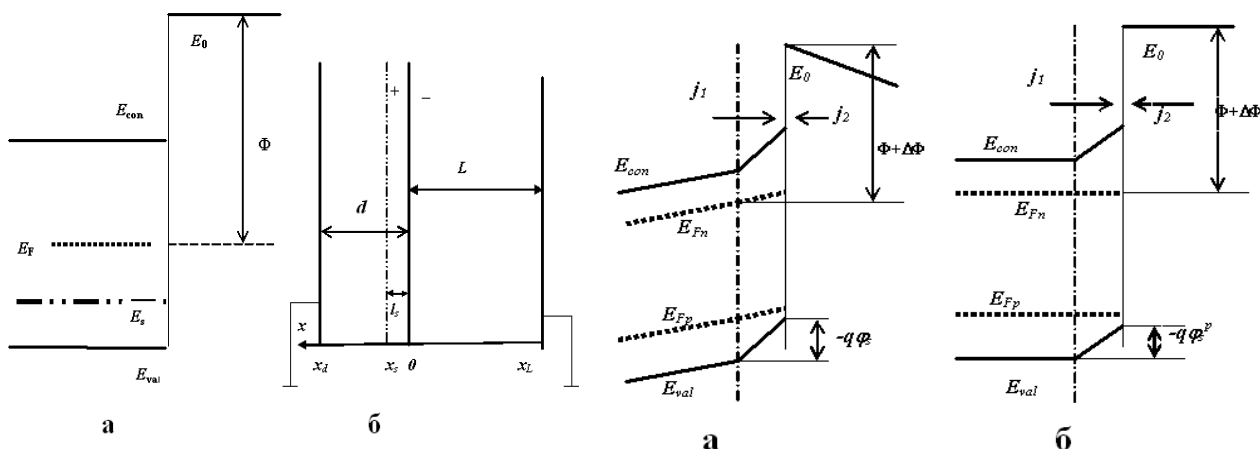
**Рис. 1.** Экспериментальные временные зависимости энергии эмиссионных электронов (1) и плотности тока эмиссии  $j$  (2) для несегнетоэлектрической керамики  $\text{CaTiO}_3$  (а) и для сегнетоэлектрической керамики на основе твердого раствора  $0,8\text{PbTiO}_3 - 0,2\text{CaTiO}_3$  (б).

**Рис. 2.** Расчетные временные зависимости энергии эмиссионных электронов (1) и плотности тока эмиссии  $j$  (2) для несегнетоэлектрической керамики  $\text{CaTiO}_3$  (а) и для сегнетоэлектрической керамики на основе твердого раствора  $0,8\text{PbTiO}_3 - 0,2\text{CaTiO}_3$  (б).

Рассмотрим модель [5], в которой повышенная эмиссия связывается с наличием электретного заряда, нарушающего мезоскопическую электронейтральность вблизи поверхности. При этом различия в аномальной эмиссии между сегнетоэлектрической керамикой на основе твердого раствора  $\text{PbTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$  (СКТСК) и несегнетоэлектрической керамикой  $\text{CaTiO}_3$  (НКТК) и обусловлены разной величиной подвижности электронов в этих материалах.

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 (рис.3а, где  $E_F$  – уровень электрохимического потенциала,  $E_s$  – энергия акцепторного состояния,  $E_{con}$  – энергия дна зоны проводимости,  $E_{val}$  – энергия потолка валентной зоны,  $\Phi = E_0 - E_F$  – работа выхода электрона,  $E_0$  – энергия свободного электрона в вакууме.  $E_F - E_s \gg kT$ ). Свободные электроны из зоны проводимости испаряются и под действием поля электрета уносятся от объекта (эмиттера), что фиксируется в виде эмиссии электронов. При этом возникает обедненная электронами область Шоттки с объемным положительным зарядом, обусловленным дырками в валентной зоне (рис.3б, где  $L$  – линейные размеры зазора между эмиттером и коллектором,  $d$  – линейные размеры объекта,  $l_s$  – толщина слоя объемного заряда). Точка  $x_d$  нахо-

дится на электроде, ограничивающем объект, являющийся эмиттером. Точка  $x_L$  находится на электроде - коллекторе. Точки  $x_d$  эмиттера и  $x_L$  коллектора имеют один и тот же потенциал.



**Рис. 3.** Схема распределения энергетических уровней в объекте (а). Схема эксперимента (б).

**Рис. 4.** Схема распределения энергетических уровней в объекте при рентгеновском облучении с учетом электретажного заряда: в процессе формирования неравновесной области Шоттки (а), после формирования неравновесной области Шоттки (б).

$\Delta\varphi_{elkL}$  – потенциал, равный разности потенциалов между поверхностью объекта, на которой находится электретажный заряд, и коллектором. Электроны, пройдя от объекта к коллектору, получают в поле электретажного заряда энергию  $W$ , описываемую выражениями (1), (2), где  $q$  – величина элементарного электрического заряда,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная.

$$W = q\Delta\varphi_{elkL} \quad (1)$$

$$\Delta\varphi_{elkL} = \frac{L}{2\epsilon_0}(\sigma_{el} - \sigma_h + \sigma_{kL} - \sigma_{ed}) \quad (2)$$

Здесь  $\sigma_{el}$  – плотность отрицательного электретажного заряда;  $\sigma_{kL}$  – плотность положительного заряда коллектора;  $\sigma_{ed}$  – плотность положительного заряда на электроде объекта, являющегося эмиттером;  $\sigma_h$  – плотность объемного положительного заряда области Шоттки, приведенная к поверхности с использованием выражения (3), в котором  $p$  – плотность дырок в валентной зоне.

$$\sigma_h = q \int_0^{l_s} p dx \quad (3)$$

По условию электронейтральности всей системы выполняется соотношение (4).

$$\sigma_{el} - \sigma_h - \sigma_{kL} - \sigma_{ed} = 0 \quad (4)$$

Учет соотношения (4), а также условия  $l_s \ll d \ll L$  обеспечивает выполнение равенства (5), где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость объекта.

$$W = q \frac{d}{\epsilon\epsilon_0}(\sigma_{el} - \sigma_h) \quad (5)$$

При воздействии рентгеновского излучения создаются неравновесные электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне объекта. Плотность электронов и дырок области

Шоттки в отсутствие вырождения описывается соотношениями (6)-(9), где  $E_{Fn}$ ,  $E_{Fp}$  – квазиуровни Ферми [1] для электронов и дырок (рис.4),  $\varphi$  – потенциал,  $N_c$ ,  $N_v$  – плотности состояний соответственно в зоне проводимости и валентной зоне.

$$n = N_c \exp \frac{-E_{con} + q\varphi + E_{Fn}}{kT} = n_0 \exp \frac{q\varphi}{kT} = N_c \exp \frac{-E_{con} + E_{Fn}}{kT} \exp \frac{q\varphi}{kT} \quad (6)$$

$$p = N_v \exp \frac{E_{val} - q\varphi - E_{Fp}}{kT} = p_0 \exp \frac{-q\varphi}{kT} = N_v \exp \frac{E_{val} - E_{Fp}}{kT} \exp \frac{-q\varphi}{kT} \quad (7)$$

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, что описывается выражениями (8), (9).

$$j = j_1 - j_2 = 0 \quad (8)$$

$$j_1 = j_2 = j_s = qn_v \mu E(0) \quad (9)$$

$E(0)$  – напряженность электрического поля на границе вещества и вакуума.

$n_v$  – плотность электронов, способных преодолеть потенциальный барьер для выхода из вещества в вакуум,  $\mu$  – подвижность электронов.

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 выражениями (10), (11).

$$j = j_1 - j_2 = j_s - (j_s - j_{elKL}) = j_{elKL} = qn_v v_{kL} \quad (10)$$

$$v_{kL} = \sqrt{\frac{2W}{m}} \quad (11)$$

Здесь  $v_{kL}$  – дрейфовая скорость электронов в области коллектора,  $m$  – масса электрона.

Отрицательный поверхностный заряд и экранирующий его объемный положительный заряд создают потенциальный барьер  $\Delta\Phi$  для выхода электронов из объема вещества. Поскольку вблизи поверхности взаимное расположение  $E_0$  и  $E_{con}$  не изменится по отношению к объему образца, работа выхода из объема  $\Phi$  увеличится на величину  $\Delta\Phi$ , что определит выражения (12), (13) для  $n_v$ .

$$n_v = N_c \exp \left( -\frac{\Phi + \Delta\Phi}{kT} \right) \quad (12)$$

$$\Phi = E_0 - E_{Fn} \quad (13)$$

Эмиссия электронов из вещества и тем самым разрастание области Шоттки продолжается до полной компенсации электростатического 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  $\Delta\Phi$  (14) формируется как областью Шоттки, так и областью инжекции.

$$\Delta\Phi = -q\varphi_s - q\varphi_i \quad (14)$$

Здесь  $q\varphi_s = q [\varphi(0) - \varphi(x_s)]$  - вклад области Шоттки,  $q\varphi_i = ql_n \frac{\sigma_{el} - \sigma_h}{2\epsilon\epsilon_0}$  - вклад области

инъекции, определяемый однородным полем некомпенсированного электретоного заряда.

В ходе эмиссии величина  $\sigma_h$  стремится к величине  $\sigma_{el}$ , поэтому поток и энергия эмиссионных электронов уменьшаются, что приводит к исчезновению эмиссии при  $l_s = l_s^p$  и  $\varphi_s = \varphi_s^p$ . Однако способность объекта к эмиссии восстанавливается при прекращении облучения, когда в отсутствие неравновесного заряда экранирующая электретоный заряд область Шоттки уменьшается.

На рис. 2 отражены результаты модельных расчетов зависимости плотности тока эмиссии  $j$  и энергии эмиссионных электронов  $W$  от времени  $t$ , полученные с использованием формул (5) и (10).

Численное моделирование процесса эмиссии произведено при  $\sigma_{el} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\epsilon = 10^2$ ,  $p_0 = n_0 = 5 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{cm}^3}$ ,  $T = 300\text{K}$ ,  $L = 1 \text{ cm}$ ,  $d = 10^{-1} \text{ cm}$ . В этом случае  $\sigma_{el} = \sigma_h$ , когда предельная толщина области Шоттки  $l_s^p \sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ . В предположении зонного характера переноса неравновесных электронов в НКТК оценку величины  $l_n$  получим, используя соотношение  $l_n \sim 5 \cdot 10^{-9} \mu$  [1], где  $\mu$  измеряется в  $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , а  $l_n$  - в  $\text{cm}$ . При  $\mu \sim 200 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$  [3] для НКТК получаем  $l_n \sim 10^{-6} \text{ cm}$ . Поскольку для СКТСК с температурой Кюри  $T_c = 597 \text{ K}$  величина  $\mu \sim 10^{-1} \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$  [2], оценка величины  $l_n$  показывает, что в СКТСК перенос подвижных носителей заряда имеет прыжковый, поляронный характер с  $l_n \sim a$ , где  $a$  - постоянная решетки ( $a \sim 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ).

Характер зависимости потенциалов  $\varphi_s$  и  $\varphi_i$  от  $\sigma_h$  различен, что и обуславливает для НКТК при выполнении соотношения  $l_n \sim l_s^p$  немонотонную зависимость высоты барьера  $\Delta\Phi$  и величины  $j$  от времени эмиссии (рис. 2а). Однако энергия электронов эмиссии со временем монотонно уменьшается (рис. 3а), таким образом рассчитанные теоретически временные зависимости плотности тока эмиссии и энергии эмиссии для НКТК согласуются с экспериментом (рис. 1а).

Для СКТСК вследствие малости в отличие от НКТК длины свободного пробега, роль области инжекции в формировании барьерного потенциала незначительна, поэтому рассчитанные величины  $j$  и  $W$  в полном согласии с экспериментом монотонно убывают со временем (рис. 2б).

Таким образом, основным результатом рентгеновского облучения электретов является восстановление мезоскопической электронейтральности за счет создания области Шоттки, что сопровождается эмиссией неравновесного заряда, возникшего при облучении. Энергия эмиссионных электронов определяется только величиной полного заряда, равного сумме электретоного заряда и заряда области Шоттки, Однако на интенсивности эмиссии сказываются как величина полного заряда, так и величина потенциального барьера. Поэтому характер корреляции между энергией и плотностью тока эмиссии для сегнетоэлектрической керамики ПКР-70 на основе твердого раствора  $0,8\text{PbTiO}_3 - 0,2\text{CaTiO}_3$  и несегнетоэлектрической кера-

мики  $\text{CaTiO}_3$  оказывается разным, поскольку в сегнетоэлектрике существенная для формирования потенциального барьера подвижность неравновесных электронов меньше по сравнению с несегнетоэлектриком. Рост области Шоттки приводит к уменьшению эмиссии, поскольку уменьшается величина полного заряда. Образовавшаяся при эмиссии область Шоттки является неравновесной и исчезает при прекращении облучения, при этом способность электрета к эмиссии восстанавливается.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г.. Физика полупроводников // М.: Наука, 1977. 672 с.
2. Бурсиан Э.В., Гиршберг Я.Г.. Когерентные эффекты в сегнетоэлектриках // М.: МГПИ, 1989. 197 с.
3. Гуревич В. М.. Электропроводность сегнетоэлектриков // М.: Изд. Комитета Стандартов, 1969. 384 с.
4. Данцигер Н.Л., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. Высокоэффективные керамические материалы. (Справочник) // Ростов-на-Дону: АО “Книга”, 1994. 32 с.
5. Павлов А.Н., Козаков А.Т., Никольский А.В. Влияние поляризованности на интенсивность аномальной электронной эмиссии в системе  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3+x\text{PbTiO}_3$  // ФТТ Т.51, №7, 2009.- Р.1310-1314