

Распределение заряда в поверхностных слоях поляризованных электретных керамик по данным электронной спектроскопии

© А.Т. Козаков, А.М. Лерер*, В.П. Сахненко, П.В. Махно*, Е.М. Панченко, В.В. Махно*, А.В. Никольский

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

* Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kozakov_a@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 января 2008 г.)

Экспериментально и теоретически исследованы свойства аномальной электронной эмиссии (АЭЭ) с отрицательной поверхности поляризованного образца керамики SrTiO_3 . В рамках модели „кирпичной стены“ (brick-wall-model) дана интерпретация формы низкоэнергетического края и тонкой структуры спектров АЭЭ. Методом функций Грина рассчитаны распределения электрического потенциала по заряженной поверхности в предположении p -типа проводимости межзеренных границ. Показано, что спектры АЭЭ с поверхности керамики SrTiO_3 в основном отражают распределение заряда в поляризованном электретном образце SrTiO_3 .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-02-16345.

PACS: 61.72.Mm, 61.80.Cb, 61.82.Fk, 61.82.Ms, 68.49.Uv

1. Введение

Поликристаллические вещества в поляризованном состоянии находят широкое применение в различных устройствах [1]. В то же время такие материалы относятся к группе сложнейших объектов физических исследований. Неупорядоченная структура различных масштабов, от атомного, мезоскопического до макроскопического на уровне доменов и зерен, обуславливает многообразие электрических явлений, трудно поддающихся истолкованию. Во многом данное обстоятельство связано с тем, что элементный, фазовый состав и кристаллическая структура межзеренных границ даже неполяризованной керамики относятся к неравновесному состоянию [2], тогда как равновесное состояние керамики не может быть описано даже в рамках самых идеализированных моделей. Тем более неравновесным и в лучшем случае метастабильным является поляризованное состояние керамики. Разнообразие электрических поляризаций в сегнетоэлектрических и электретных керамиках во многом обусловлено дефектным строением как объема микрокристаллитов, так и межзеренных границ. Так, например, физической основой так называемой „диэлектрической памяти“ в этих материалах является миграция их собственных дефектов структуры, в том числе во внутреннем самосогласованном поле электретов [3]. Наиболее крупными дефектами кристалла являются межзеренные границы. Поэтому объемную дефектную структуру электретного поляризованного керамического материала можно представить как достаточно крупночислущую сетку из неравновесных дефектов — межзеренных границ и более однородного фона заряженных дефектов структу-

ры тела микрокристаллитов. Являясь наиболее значительными дефектами поликристаллического материала, межзеренные границы определяют целый ряд объемных эксплуатационных параметров материала, например его транспортные свойства или механические характеристики. Для исследования сверхмедленных релаксационных электрических поляризаций в электретных образцах развит целый ряд методов, таких как диэлектрическая спектроскопия [4], метод Кельвина [5], метод токов термостимулированной деполяризации [6] и т.д. Экспериментальные данные, получаемые с помощью этих методов, относятся ко всему исследуемому материалу в целом. В то же время известно, что заряд даже на гладкой поверхности поляризованного образца, тем более в электретной керамике, расположен неоднородно [7].

Ранее нами была обнаружена [8–13] и исследована электронная эмиссия с заряженных поверхностей поляризованных сегнетоэлектрических и электретных материалов (монокристаллов и керамик), параметры которой (интегральная интенсивность, энергетическое положение спектров) коррелируют с электретной разностью потенциалов, обусловленной в свою очередь сочетанием сверхмедленных электрических поляризаций различной физической природы. По этой причине она получила название аномальной электронной эмиссии (АЭЭ).

Целью настоящей работы является дальнейшее изучение свойств АЭЭ применительно к возможности исследования распределения связанного электрического заряда в поляризованной электретной керамике. В качестве модельного образца использовались образцы поляризованной керамики SrTiO_3 .

2. Эксперимент

Образцы SrTiO₃ представляли собой таблетки диаметром 10 mm и толщиной 1 mm. Они поляризовались при температуре 160°C и напряжении 12.5 kV/cm² в течение 1 h. Электретный потенциал поверхности измерялся в помощью метода Кельвина [5] и составлял для разных образцов от 130 до 150 V [14,15]. Спектры АЭЭ регистрировались с отрицательно заряженной поверхности образца согласно методике, описанной в [8]. Спектры АЭЭ записывались последовательно в течение дня, после съемок образцы извлекались из вакуумного объема спектрометра и хранились на воздухе до следующей серии съемок. В результате получались серии спектров, энергетическое положение, интенсивность и форма которых изменялись, отражая изменения электрических условий на поверхности исследуемого образца, связанные с релаксацией электретного потенциала в результате облучения образца мягким рентгеновским излучением во время съемок и проводимостью образца (максвелловская релаксация). Обычная форма электронных спектров, т.е. зависимости интенсивности $I(\varepsilon)$ от кинетической энергии электронов ε с монокристаллической поверхности, представляет собой, как правило, куполообразную кривую со слабоинтенсивной тонкой структурой, которую в редких случаях можно сопоставить протяженным дефектам на поверхности (микротрещины, границы блоков и т.д.) [11–13]. Напротив, для керамических образцов из материалов ПКР-70 (материал на основе PbTiO₃ с добавками около 20 at.% CaTiO₃), SrTiO₃ и CaTiO₃ спектр АЭЭ, как правило, имеет крутой передний фронт (низкоэнергетический склон) и интенсивную, часто протяженную тонкую структуру [14,15]. По мере ослабления электретного заряда на поверхности весь спектр в целом и детали высокоэнергетической тонкой структуры сдвигаются к переднему фронту, и часть ее исчезает. При этом высокоэнергетический край спектра сдвигается в сторону малых энергий быстрее низкоэнергетического, становится более гладким, форма его в целом приближается к экспоненте.

Не являются исключением и спектры АЭЭ с поверхности исследуемой поляризованной керамики SrTiO₃. Пример эволюции спектров АЭЭ приведен на рис. 1. Эти спектры были получены с отрицательной поверхности керамики SrTiO₃ с интервалом около 6 h. Спектр 1 на рис. 1, *a* получен в начале измерений, а спектр 1 на рис. 1, *b* — в конце измерений. Спектры приведены на рис. 1 в следующих координатах. По оси ординат отложена интенсивность в относительных единицах, а по оси абсцисс — энергия регистрируемых электронов в безразмерных единицах E_{kin}/γ . E_{kin} — кинетическая энергия в электрон-вольтах, а $\gamma = 10$ eV; γ — параметр, представляющий собой ширину на половине высоты экспериментального спектра электронов в начале общего энергетического спектра электронов, возбужденных с поверхности нейтрального образца, фигурирует в теории расчета спектров АЭЭ из одиночных экстремумов в

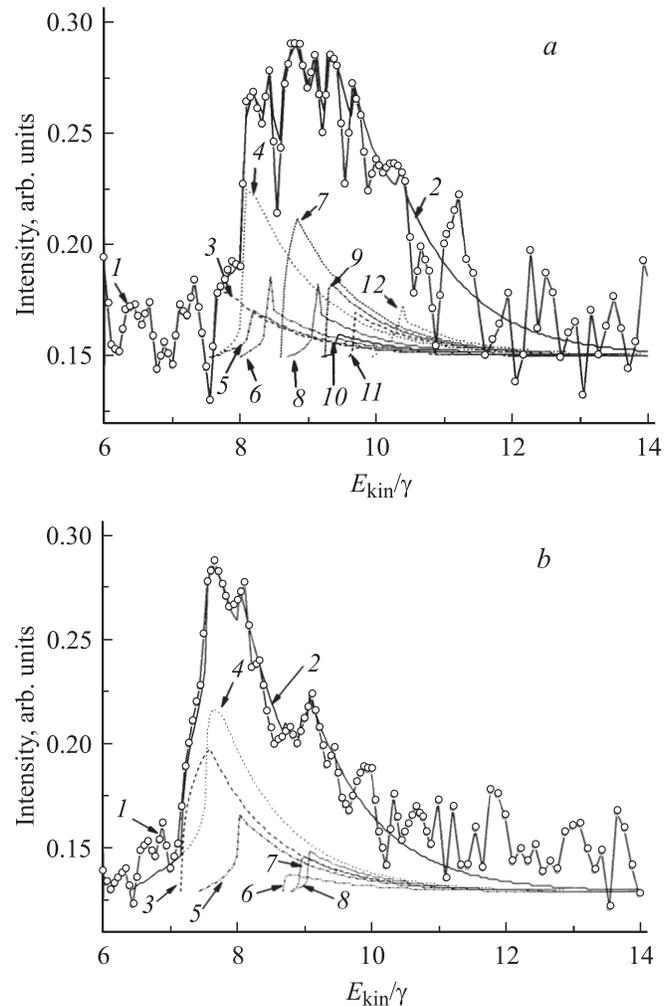


Рис. 1. Спектры АЭЭ с поверхности поляризованного электретного материала SrTiO₃, полученные в начале (*a*) и в конце измерений (*b*) (после 5 h облучения). 1 — экспериментальный спектр, 2 — суммарная кривая. Показаны компоненты разложения, соответствующие экстремумам в распределении потенциала по поверхности поляризованного образца: *a*) 3, 7, 9 — минимумы, 4, 5, 10, 11 — перегибы, 6, 8, 12 — максимумы; *b*) 3, 6 — минимумы, 4, 7 — перегибы, 5, 8 — максимумы.

распределении потенциала по поверхности образца [16]. Эти единицы были выбраны для построения спектров для того, чтобы обеспечить возможность сопоставления экспериментального спектра с параметрами разложения экспериментального спектра на компоненты с использованием теоретических представлений [16,17]. Из выполненных и представленных на рис. 1 под каждым из экспериментальных спектров разложений видно, что в спектрах присутствуют компоненты из минимумов, максимумов и перегибов в распределении потенциала по поверхности поляризованного образца. Все они пронумерованы, и пояснения к рис. 1 приведены в подписях к нему. Можно отметить, что эволюция тонкой структуры и общей формы экспериментальных спектров

хорошо согласуется с общей тенденцией, описанной выше для спектров АЭЭ образцов других материалов. Высокоэнергетический край спектров и достаточно протяженный максимум испытывают большие изменения по мере спада электретного заряда, в то время как низкоэнергетический край спектра меняется незначительно, сохраняя свои отличительные признаки — обрывистость и крутизну.

3. Модель заряженной поверхности керамического образца с p -типом проводимости межзеренных границ

Рассмотренные выше особенности тонкой структуры спектров АЭЭ и их эволюция при ослаблении электретного потенциала находят свое объяснение в рамках модели, в которой низкоэнергетический край спектров АЭЭ с поверхности поляризованного керамического образца определяется зарядовым состоянием тонких слоев вблизи границ зерен. Основные положения этой модели основываются на целом ряде экспериментальных и теоретических результатов, указывающих на важную роль межзеренных границ поляризованной электретной керамики в формировании АЭЭ [11,12,15,18,19].

Так, интенсивная тонкая структура в спектрах монокристаллических образцов магнониобата свинца появляется только при разбиении монокристалла на кристаллитные блоки, т. е. когда на поверхности поляризованного образца появляется система заряженных межблочных границ [11,12].

Исследованные в работе [18] глубинные зависимости интенсивности АЭЭ монокристаллов (ниобата и танталата лития, магнониобата свинца) и керамик (ПКР-70) позволяют сделать вывод о преимущественном излучении спектров АЭЭ с межзеренных границ.

В работе [15] на основе анализа экспериментальных зависимостей интегральных интенсивностей спектров АЭЭ от величины отношения электретного заряда к поляризации образца и модельных представлений о размерах зерен в исследуемых керамических образцах систем твердых растворов $PbTiO_3-CaTiO_3$ и $PbTiO_3-PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ также был сделан вывод, что в этих керамиках спектры АЭЭ в основном излучаются межзеренными границами.

В работе [19] был рассчитан потенциальный рельеф на поверхности полярных диэлектриков для различных видов одиночных зарядовых неоднородностей и теоретически показано, что на границах зерен с p -типом проводимости формируется минимум в распределении потенциала по поверхности, а на границах зерен с n -типом проводимости следует ожидать максимума в потенциальном распределении при условии, что исследуется отрицательно заряженная поверхность поляризованного керамического образца.

Сравнение формы обрывистого низкоэнергетического края экспериментального спектра АЭЭ с поверхности

поляризованных перовскитных керамик (см., например, рис. 1) с формой низкоэнергетического края теоретического спектра АЭЭ, происходящего от минимума в распределении потенциала [19], позволяет высказать предположение, что обрывистый низкоэнергетический край в спектрах АЭЭ с отрицательно заряженных поверхностей керамик $SrTiO_3$ может свидетельствовать о p -типе проводимости границ в этой керамике.

Обычно, когда исследуются электрические характеристики межзеренных границ, например методом импедансной спектроскопии [20,21], для интерпретации результатов используется так называемая модель „кирпичной стены“ (brick-wall-model) или более простая модель „кирпичного слоя“ (brick-layer-model) [22]. В этой модели все зерна имеют идентичную кубическую форму с характерной длиной грани, а все межзеренные границы обладают идентичными свойствами. Свойства границ зерен отличаются от объема, причем все объемы также характеризуются идентичными свойствами. Границы зерен имеют одинаковую ширину. Свойства границ одинаковы по всей ширине границы, свойства объемов одинаковы по всему остальному телу зерна. Поверхность такой модельной керамики представляет собой систему квадратов с определенными размером грани и толщиной межзеренных границ. Учитывая небольшую глубину, на которой формируются спектры АЭЭ [8,11,12], в нашем случае достаточно ограничиться поверхностью.

В рамках модели [22] на межзеренной границе керамики с p -типом проводимости расположены донорные состояния, которые полностью ионизованы. Полностью ионизованные акцепторные состояния расположены в теле зерна. Для сохранения локальной электронейтральности положительный заряд на границе зерна экранируется от остального тела зерна областью отрицательного заряда.

Следует отметить, что в настоящее время для описания зарядового состояния межзеренных границ и связанного с этим распределения потенциала наряду с моделью в приближении Шоттки используется модель с экранировкой по Томасу–Ферми [23]. В [23] детально рассмотрены достоинства и недостатки обоих подходов в описании зарядового состояния межзеренных границ в $SrTiO_3$. Согласно [23], основной недостаток модели Шоттки по сравнению с моделью с экранировкой по Томасу–Ферми состоит в том, что она не может описать угловую зависимость потенциала на границах зерен, т. е. потенциал получается одинаковым для мало- и большеугловых границ. Таким образом, потенциал на границах зерен, рассчитываемый в обоих модельных подходах, различается только по величине и ширине его распределения, в то время как его общая форма в обоих случаях получается одинаковой. Однако модельный подход [22] уже широкого используется для описания транспортных свойств границ керамик [20,22], в то время как в [23] это намерение только декларируется.

С точки зрения целей настоящей работы, обе модели имеют одно и то же ограничение: они описывают

свойства поликристаллического материала, предполагая, что межзеренные границы обладают одинаковыми характеристиками. Этого в большинстве случаев оказывается достаточно для интерпретации данных импедансной спектроскопии [20]. В то же время АЭЭ более чувствительна к реально существующей разнице в характеристиках межзеренных границ, выходящих на исследуемую поверхность керамики. Для интерпретации спектров АЭЭ, как показано далее, необходимо рассчитать распределение потенциала уже не на одной, а на нескольких границах, включая и его распределение по поверхности зерен. С учетом всего заявленного выше в качестве основы рассматриваемой модели для расчета распределения потенциала по поверхности керамики мы используем модель двойного зарядового слоя Шоттки [22]. В то же время рассчитанные в [22,23] потенциальные распределения на межзеренной границе будут нами использованы для сравнения. Для расчетов потенциальных распределений по поверхности образца в настоящей работе мы используем модифицированную brick-wall-модель, в которой сохраняем все особенности исходной модели, однако форму зерен берем круговой. Такой выбор продиктован несколькими обстоятельствами. В первую очередь расчеты потенциальных распределений над одиночными зарядовыми неоднородностями [19] показали, что зарядовые неоднородности в виде квадрата и круга одинаковых площадей приводят к идентичным потенциальным распределениям над ними. В то же время такая модель (с формой зерен в виде круга) позволяет рассматривать более реалистичный модельный вариант поверхности керамики, в которой имеют место направления с разным распределением потенциала вдоль них и различной формой в экстремальных точках при эволюции заряда на межзеренных границах. В отличие от [22] нас интересуют не транспортные свойства границ, а распределения потенциала по поверхности, создаваемые зарядами, расположенными на границах. В силу дальнего действия кулоновских сил, потенциал в данной точке поверхности будет определяться не только зарядом на ней, но и зарядами, расположенными в других местах. Поэтому для расчета потенциального распределения по поверхности недостаточно рассматривать только зарядовые неоднородности на одной границе. Следует учитывать и вклад других границ. В рамках модифицированной модели вместо одной границы можем рассмотреть вклад целого ряда границ, который может быть разным по различным направлениям по поверхности. Кроме того, такая модель позволяет рассмотреть и вклад в спектр АЭЭ дефектов, расположенных на поверхности тела зерна.

Модифицированная brick-wall-модель, используемая нами для расчета потенциала на отрицательной поверхности поляризованной керамики с p -типом проводимости межзеренных границ, изображена на рис. 2. Она имеет периодическую структуру повторяющихся больших и малых кругов, соответствующих зернам разных размеров. На границе каждого круга имеется область

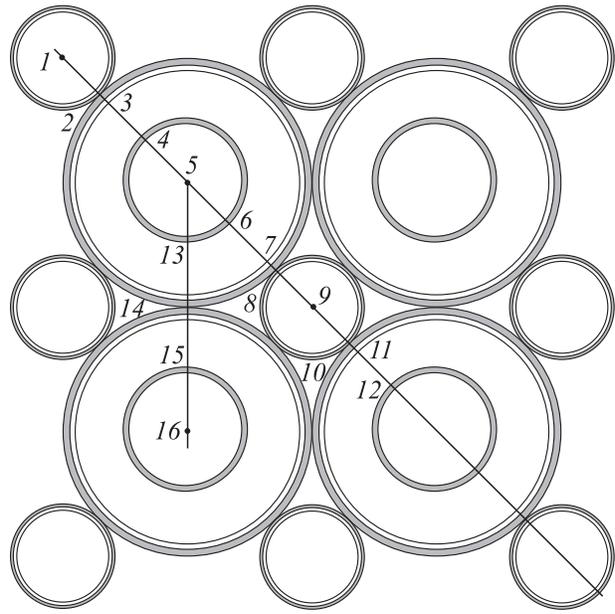


Рис. 2. Модельная поверхность керамики с двумя типами размеров зерен и распределение положительного и отрицательного зарядов по межзеренным границам и дефектам на поверхности зерен. Потенциал рассчитывался по двум направлениям на поверхности модельного образца: „диагональному“, задаваемому прямой, проходящей через точки 1–12, и „поперечному“, определяемому прямой, проходящей через точки 5–16. Во всех точках, обозначенных цифрами, находятся экстремумы в потенциальных распределениях.

положительного заряда (зачерненная) и экранирующего отрицательного (незачерненная круговая область), которые предполагаются постоянными по всей ширине колец. По сравнению с микроструктурой реальной керамики эта модель представляется достаточно простой. Тем не менее она позволяет ввести два типа размеров зерен и рассчитывать потенциал по двум различающимся направлениям на поверхности. Это дает возможность объяснить основные особенности формы спектров АЭЭ, наблюдаемые на рис. 1, *a* и *b*.

4. Расчет распределения потенциала

Для расчета распределения потенциала по поверхности поляризованной керамики можно использовать модифицированные выражения, полученные в [19]. Потенциал на поверхности поляризованной керамики представляется в [19] в виде суммы двух членов:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi_0(x, y, z) + \varphi_1(x, y, z), \quad (1)$$

где φ — общий потенциал, φ_0 — потенциал, создаваемый поляризацией образца P_0 , и φ_1 — потенциал, создаваемый неоднородностями заряда на отрицательной поверхности поляризованного электретного образца. Согласно геометрии эксперимента, детально описанной в [8–11], входная щель энергоанализатора заземлена.

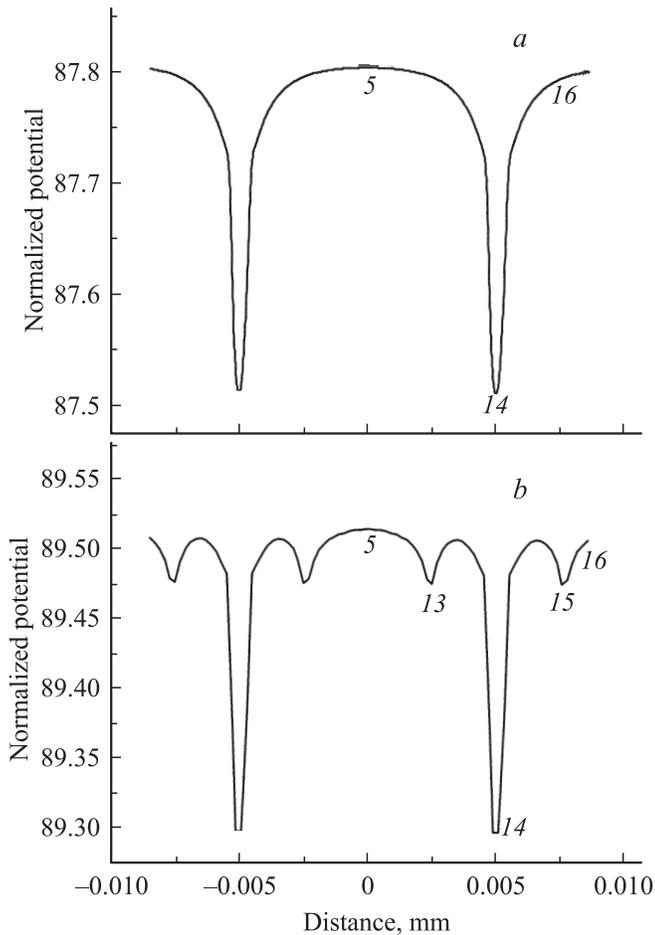


Рис. 3. Распределение потенциала между точками 5 и 16 (поперечное направление) на модельной поверхности без учета (а) и с учетом (б) положительно заряженного дефекта в объеме зерна.

При отрицательной зарядке поверхности электрическое поле между поверхностью образца и заземленной входной щелью ускоряет электроны так, что кинетическая энергия электронов численно совпадает с потенциалом образца. Поэтому за величину потенциала для удобства сравнения с экспериментом в настоящей работе, как и в [16], принимается кинетическая энергия электрона. Вследствие этого на рис. 3 и 4 потенциал положителен. Его минимальная и максимальная величины совпадают с энергетическими значениями соответствующих экстремальных точек (минимума и максимума) в распределении потенциала по поверхности. Согласно [19], величина φ_1 над неоднородностью заряда на поверхности образца, выраженная через функцию Грина $G(x, x', y, y')$, равна

$$\varphi_1(x, y, z) = \frac{1}{\varepsilon_0} \iint_S \sigma(x', y') G(x, x', y, y', z) dx' dy', \quad (2)$$

где

$$G(x, x', y, y', z) = \frac{1}{4\pi^2} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\rho) f(z, \rho) \frac{e^{i\alpha(x-x')} e^{i\beta(y-y')}}{\rho} d\alpha d\beta,$$

$\sigma(x', y')$ — плотность поверхностного заряда,

$$g(\rho) = \frac{1}{\varepsilon_1 \operatorname{cth} \rho d_1 + \varepsilon_2 \operatorname{cth} \rho d_2},$$

$$f(z, \rho) = \begin{cases} \operatorname{sh} \rho(d_2 - d) / \operatorname{sh} \rho d_2, & z \geq 0, \\ \operatorname{sh} \rho(d_1 + z) / \operatorname{sh} \rho d_1, & z \leq 0, \end{cases}$$

d_1 — расстояние поверхности образца до входной щели, d_2 — толщина образца, ε_1 и ε_2 — соответственно диэлектрические проницаемости образца и среды, в которой находится образец (вакуума), $\rho^2 = \alpha^2 + \beta^2$, α и β — переменные интегрирования (их появление связано с преобразованиями Фурье-функции $\varphi_1(x, y, z)$, необходимыми для решения уравнения Лапласа [19]).

В случае периодической системы неоднородностей с периодом d_x и d_y по осям x и y соответственно функция

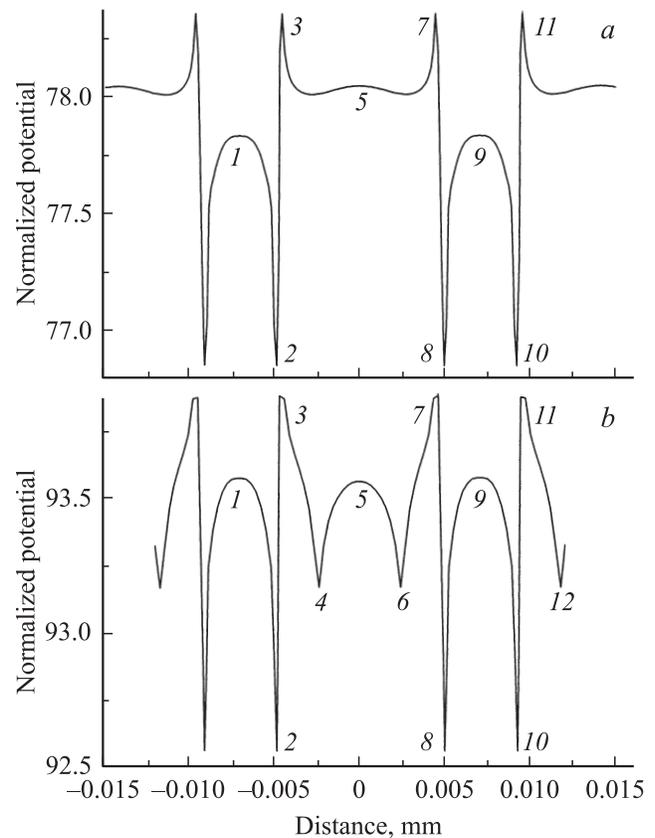


Рис. 4. Распределение потенциала между точками 1 и 12 (диагональное направление) на модельной поверхности без учета (а) и с учетом (б) положительно заряженного дефекта в объеме зерна.

Грина будет иметь следующий вид:

$$G(x, x', y, y', z) = \frac{4}{d_x d_y} \sum_{m=-\infty}^{\infty} v_m \sum_{n=-\infty}^{\infty} v_n g(\rho_{mn}) f(z, \rho_{mn}) \times \frac{e^{i\alpha_m(x-x')} e^{i\beta_n(y-y')}}{\rho_{mn}} + \frac{1}{d_x d_y} g_0, \quad (3)$$

где

$$\alpha_m = \frac{2m\pi}{d_x}, \quad \beta_n = \frac{2n\pi}{d_y}, \quad v_{m,n} = \begin{cases} 1/2, & m, n = 0, \\ 1, & m, n \neq 0, \end{cases}$$

$$g_0 = \lim_{\rho_{mn} \rightarrow 0} \frac{1}{\rho_{mn}} g(\rho_{mn}) f(z, \rho_{mn}) = \frac{d_2 - z}{d_2} \frac{1}{\varepsilon_1/d_1 + \varepsilon_2/d_2}. \quad (4)$$

Функция Грина (3) вычисляется численно и подставляется в выражение для потенциала (2).

С помощью формул (1), (3), (4) были рассчитаны распределения нормированного потенциала на поверхности модельного образца керамики, состоящего из повторяющихся ячеек (представленных на рис. 2), в двух направлениях: между точками 5 и 16 (поперечное направление) и от точки 1 до точки 12 (диагональное направление). Рассчитанные в поперечном и диагональном направлениях распределения потенциала представлены соответственно на рис. 3 и 4. Под нормированным потенциалом понимается величина

$$\bar{\varphi} = \frac{\varphi \varepsilon_0}{\sigma_0},$$

где φ — истинный потенциал, $\sigma_0 = 1C/m^2$. Тогда в дальнейшем плотность поверхностного заряда σ — величина безразмерная.

Рис. 3, а и 4, а рассчитывались без заряженного дефекта на поверхности зерна, рис. 3, б и 4, б — с заряженным дефектом на поверхности зерна. Дефект моделировался кольцом из поверхностного положительного заряда (на рис. 2 также зачернен, точки 6, 12, 13 и 15 относятся к дефекту на поверхности зерна). Поперечное направление позволяет описывать поведение потенциала на поверхности керамики, состоящей только из зерен одного размера. Диагональное направление учитывает наличие в керамике зерен двух размеров. В реальной керамике имеет место распределение по размерам с максимумом для преобладающего размера зерен [24]. В работе [24] показано, что для PZT-керамик диаметр зерна в основном находится в диапазоне 5–10 мкм. Обычно имеется несколько размытых максимумов. Поэтому диаметр большего зерна в модели на рис. 2 выбран равным 10 мкм, а меньшего — 5 мкм. Конечно, представление керамики в виде периодической структуры только с двумя размерами зерен оправдано лишь настолько, насколько этот подход позволяет объяснить особенности спектров АЭЭ. Числа на рис. 3 и 4 соответствуют точкам на рис. 2, в которых рассчитывался потенциал.

5. Обсуждение результатов

Из рис. 3, а видно, что если на поверхности имеются только зерна одинакового размера, с одинаковым положительным зарядом (и соответственно одинаковым экранирующим отрицательным зарядом) на межзеренных границах, то потенциал отрицательной поверхности на межзеренных границах представлен минимумами, перегибами и очень размытыми максимумами, расположенными в центре зерен. Эти данные согласуются с результатами расчетов [19, 22, 23].

Сравнивая распределения потенциала, представленные на рис. 4, а и б, с периодической структурой на рис. 2, содержащей зерна различных диаметров, можно видеть, что здесь также наблюдается корреляция между местами расположения положительных (на межзеренных границах) и отрицательных зарядов (экранирующий заряд) и соответственно минимумов и максимумов в потенциальном рельефе. Перегибы находятся между максимумами и минимумами. Наличие дополнительной границы, связанной с зерном меньшего размера, приводит к появлению дополнительной триады экстремумов. Кроме того, максимумы становятся острее. Меняется также распределение потенциала по объему зерна. Наконец, появление положительного дефекта на поверхности зерна еще радикальнее, судя по форме потенциала, меняет его рельеф. На распределении потенциала на рис. 3, б появляются минимумы 13 и 15, а на рис. 4, б — минимумы 4, 6, 12. Вкладом положительно заряженного дефекта внутри зерна в форму спектра АЭЭ является еще один набор, состоящий из максимума, перегиба и минимума. Обсуждаемые выше результаты расчета показывают, что добавление любой заряженной неоднородности (границы зерна, дефекта на поверхности зерна) сопровождается возникновением новой группы связанных между собой экстремумов (минимум, максимум и перегиб). Таким образом, можно полагать, что спектр АЭЭ представляет собой сумму эмиссионных вкладов от заряженных неоднородностей керамики, соответствующих излучающей триаде (максимуму, минимуму и перегибу между ними). Сравнивая этот вывод с данными разложения экспериментальных спектров, представленных на рис. 1, можно видеть, что он в основном верен. Наличие двух перегибов (4 и 5) между минимумом 3 и максимумом 6 (рис. 1, а) вместо обсуждаемого одного, так же как и его отсутствие в разложении спектра между минимумом 7 и максимумом (8), может быть объяснено влиянием вклада реальных неэквивалентных границ зерен.

На рис. 5 представлены фрагменты потенциального распределения рис. 4, б, рассчитанные от точки 1 до точки 5 по диагональному направлению на рис. 2. Именно электронная эмиссия из этого фрагмента и будет формировать спектр АЭЭ в диагональном направлении периодической структуры модельной поверхности. Фрагменты потенциального распределения рассчитаны для четырех

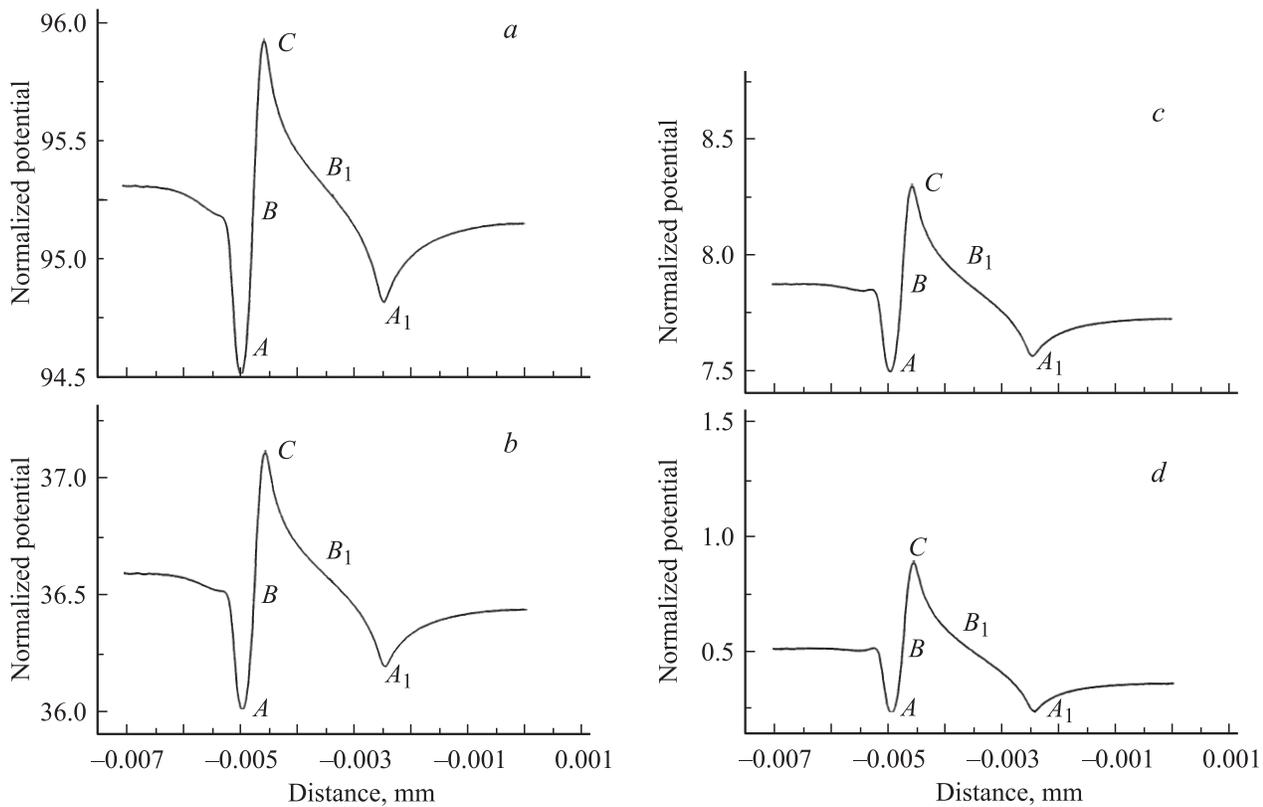


Рис. 5. Эволюция распределения потенциала между точками 1 и 5 (рис. 4) при уменьшении зарядов на границах зерен. Распределения потенциалов рассчитаны для различных зарядов. *a* — (+1, -0.9), *b* — (+0.9, -0.8), *c* — (+0.8, -0.7), *d* — (+0.7, -0.6).

комбинаций постепенно уменьшающихся величин положительного и отрицательного зарядов вблизи межзеренных границ в керамике с *p*-типом проводимости. Они приведены в подписи к рис. 5. Модельные расчеты также показали, что форма потенциального распределения однозначно определяется отношением величин положительного и отрицательного зарядов на границах зерен. В рамках настоящей работы исследуются форма потенциального распределения и его влияние на форму спектра АЭЭ.

Это постепенное попарное уменьшение зарядов соответствует их убыванию в реальной керамике за счет различных причин (облучение образца зондирующим рентгеновским излучением, собственная проводимость образца и т.д.). Из рис. 5 видно, что распределение потенциала для различных величин зарядов принципиально не меняется, однако наблюдается постепенное приближение перегиба *B*₁ и минимума *A*₁ соответственно к перегибу *B* и минимуму *A* (диагональное направление). Одновременно уменьшается энергетическое расстояние между минимумом *A* и максимумом *C*, определяющее энергетическую протяженность спектра АЭЭ с участка поверхности керамики между точками 1–5. Поэтому по мере уменьшения электрического заряда спектр АЭЭ будет сужаться. При этом элементы высокоэнергетической тонкой структуры спектра АЭЭ,

происходящие от перегиба *B*₁ и минимума *A*₁, будут приближаться к его низкоэнергетическому краю, что и наблюдается в реальном эксперименте (ср. рис. 1, *a* и *b*). Добавление в спектр АЭЭ излучения от других границ (например, в поперечном направлении) принципиально не меняет эмиссионную ситуацию. Если представить, что все участки модельной поверхности, которым соответствуют представленные на рис. 3 и 4 фрагменты потенциальных рельефов, будут вносить вклад в спектр АЭЭ, то следует ожидать, что передний склон спектра АЭЭ будет формироваться группой экстремумов 1–3 на рис. 4, *a*; середина — группой экстремумов, соответствующих экстремумам 5, 13–16 на рис. 3, *a, b*. Высокоэнергетический край спектра АЭЭ представлен „хвостами“ спектров эмиссии из всех предыдущих экстремумов и излучением из экстремумов 1–5 потенциального распределения на рис. 4, *b*. По мере облучения должны уменьшаться заряды вблизи границ и ускоряющий потенциал поверхности. Это приведет к уменьшению ширины спектров АЭЭ от каждого фрагмента в отдельности и к сближению отдельных спектров от каждого фрагмента между собой. В целом ширина спектра уменьшится, высокоэнергетический край будет придвигаться к низкоэнергетическому, но последний по-прежнему останется обрывистым, свидетельствуя о наличии минимума потенциала на межзеренных границах.

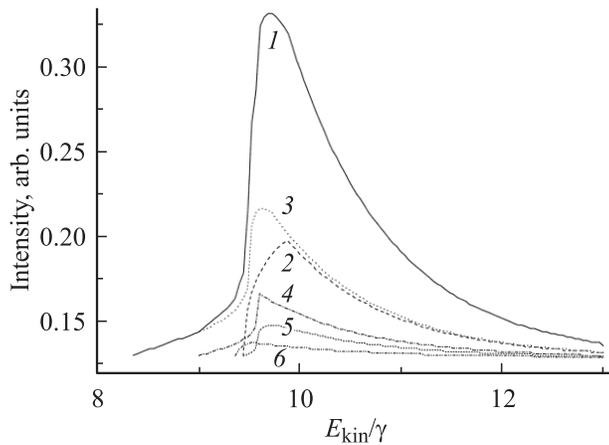


Рис. 6. Модельный спектр АЭЭ, сформированный излучением из экстремумов потенциала по диагональному направлению на участке между точками 1–5. 1 — суммарный спектр АЭЭ, соответствующий распределению потенциала на рис. 5; 2–6 — рассчитанные отдельные спектры АЭЭ, соответствующие экстремумам A , B , C , B_1 и A_1 в распределении потенциала на рис. 5.

Описанная картина иллюстрируется на рис. 6. Здесь показан модельный спектр АЭЭ, соответствующий фрагменту потенциального распределения, представленному на рис. 5. Спектр построен из одиночных спектров (компонент) АЭЭ, отвечающих экстремумам A , B , C , B_1 и A_1 , в соответствии с методикой [16,17]. Расстояния между компонентами были выбраны равными по энергетике между соответствующими экстремумами в распределении потенциала на рис. 5, а размеры окрестности в экстремумах, из которых излучаются электроны, и интенсивности компонент были взяты из параметров разложения на компоненты экспериментального спектра на рис. 1. Видно, что низкоэнергетический край спектра сформирован эмиссией (кривая 2 на рис. 6) из минимума A потенциала на межзеренной границе (рис. 5); „плечо“ в верхней части низкоэнергетического края и максимум сформированы эмиссией (кривые 3 и 4 на рис. 6) соответственно из перегиба B и максимума C на рис. 5. Близкорасположенные перегиб B_1 и дополнительный минимум A_1 (соответственно кривые 6 и 5 на рис. 6) существенно не влияют на общую форму теоретического спектра и наряду с другими экстремумами определяют форму высокоэнергетического края. Можно видеть, что в целом наблюдается качественное согласие экспериментального (рис. 1, b) и теоретического спектров (рис. 6, суммарная кривая 1), что свидетельствует о верности представлений о механизме формирования спектров АЭЭ. В экспериментальном спектре 1 на рис. 1, b наблюдается дополнительная структура из трех экстремумов 6–8, свидетельствующая о том, что на реальной поверхности вклад в спектр к концу исследований кроме основной вносит еще одна граница (или группа границ с одинаковыми свойствами).

Это означает, что при расчете спектра АЭЭ на рис. 6 нами были учтены не все дефекты, вносящие вклад в интенсивность спектра АЭЭ на рис. 1, b . Однако спектр на рис. 1, a был получен при большем значении электростатического потенциала на поверхности по сравнению с его значением при съемке спектра, представленного на рис. 1, b . Он имеет большую энергетическую протяженность и более развитую тонкую структуру, чем спектр на рис. 1, b . Анализ этих экспериментальных и теоретических данных позволяет предположить, что количество „активных“ в эмиссионном отношении заряженных дефектов на поверхности зависит от величины электростатического потенциала, в свою очередь определяемого электростатическим зарядом. По-видимому, с уменьшением электростатического потенциала на поверхности керамики все меньше количество дефектов вносит эмиссионный вклад в спектры АЭЭ. Этот результат следует принимать во внимание при интерпретации спектров АЭЭ. Тем не менее предложенный выше подход к интерпретации спектров АЭЭ даже при современном состоянии теории их формирования позволяет использовать их для диагностики неравновесных дефектов микроструктурированных полярных материалов, каковыми на поверхности поляризованной керамики являются границы зерен и другие заряженные структурные элементы.

Таким образом, в исследуемом образце свойства границ однородны в такой степени, что спектр АЭЭ, излучаемый с поверхности образца, содержащей большое количество межзеренных границ, имеет сравнительно малую энергетическую ширину и слабую тонкую структуру. Поэтому его удается описать, рассчитав потенциал для небольшого количества близкорасположенных межзеренных границ. Учитывая также, что в исследуемой керамике нет резко выраженных направлений в свойствах, можно полагать, что полученные в настоящей работе результаты по зарядовому состоянию межзеренных границ могут быть распространены на весь объем исследованной керамики в целом. В дальнейшем предполагается использовать рассмотренную выше модель для расчета интенсивностей спектров АЭЭ, для чего уже необходимо использовать не относительные, а реальные величины зарядов на границах зерен.

6. Заключение

В рамках модифицированной brick-wall-модели рассчитано распределение потенциала по отдельным направлениям на заряженной поверхности поляризованной керамики с p -типом проводимости межзеренных границ.

Показано, что крутой низкоэнергетический край экспериментального спектра АЭЭ обусловлен компонентой, происходящей от минимума в распределении потенциала на межзеренной границе.

Тонкая структура высокоэнергетического края спектра АЭЭ обусловлена вкладами от неэквивалентных межзеренных границ и заряженных дефектов на поверхности

зерна. Уменьшение заряда на поверхности поляризованного образца приводит к сдвигу всего спектра в целом в сторону меньших энергий, причем высокоэнергетический край спектра сдвигается быстрее, что приводит к уменьшению энергетической ширины спектра АЭЭ.

В целом сопоставление экспериментальных и расчетных результатов указывает на возможность исследования свойств электретных керамик, обусловленных межзеренными границами и другими дефектами на их поверхностях, развиваемым в настоящей работе методом АЭЭ.

Список литературы

- [1] М. Лайнс, А. Глас. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [2] Б.Б. Страумал. Фазовые переходы на границах зерен. Наука, М. (2003). 327 с.
- [3] А.В. Шильников, А.И. Бурханов, Е.Х. Биркс. ФТТ **29**, 899 (1987).
- [4] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков. Выща шк., Киев (1980). 397 с.
- [5] В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. Основы физики поверхности твердого тела. Изд-во МГУ, М. (1999). 284 с.
- [6] Ю.А. Гороховатский. Основы термодеполяризационного анализа. Наука, М. (1981). 173 с.
- [7] Г.В. Ефашкин. Электротехника **7**, 52 (1985).
- [8] А.Т. Козаков, В.В. Колесников, В.П. Сахненко, А.В. Никольский, И.В. Новиков, Е.М. Панченко, С.М. Емельянов. ФТТ **38**, 2524 (1996).
- [9] А.В. Никольский, А.Т. Козаков. ФТТ **39**, 1446 (1997).
- [10] А.Т. Козаков, В.В. Колесников, А.В. Никольский, В.П. Сахненко. ФТТ **39**, 679 (1997).
- [11] A.T. Kozakov, V.P. Sakhnenko, I.V. Novikov. J. Electron Spectrosc. **142**, 59 (2005).
- [12] A.T. Kozakov, V.P. Sakhnenko, I.V. Novikov. J. Electron Spectrosc. **142**, 67 (2005).
- [13] А.Т. Козаков, А.В. Никольский, И.В. Новиков. ФТТ **45**, 1228 (2003).
- [14] А.Т. Козаков, А.В. Никольский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков. В сб.: Тр. Междунар. науч. конф. „Тонкие пленки и наноструктуры“ / Под ред. Ю.В. Гуляева. МИРЭА, М. (2005). Ч. 1. С. 67.
- [15] А.Т. Козаков, А.В. Никольский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков. Нано- и микросистемная техника **12**, 29 (2006).
- [16] В.В. Колесников, А.Т. Козаков. ФТТ **44**, 147 (2002).
- [17] А.Т. Козаков, С.И. Шевцова, А.В. Никольский, Е.М. Панченко. Нано- и микросистемная техника **11**, 31 (2007).
- [18] В.В. Колесников, А.Т. Козаков. ФТТ **42**, 2085 (2000).
- [19] A.T. Kozakov, V.P. Sakhnenko, A.M. Lerer, V.V. Makhno, P.V. Makhno. Ferroelectrics **353**, 212 (2007).
- [20] S. Rodewald, J. Fleig. J. Am. Ceram. Soc. **84**, 521 (2001).
- [21] Y. Tsur. Interface Sci. **9**, 163 (2001).
- [22] T.H. Hölbling, N. Söylemezoglu, R. Waser. J. Electroceramics **9**, 87 (2002).
- [23] R.F. Kile, M. Bellegia, Y. Zhu, J.P. Buban, N.D. Browning. Phys. Rev. B **68**, 214 101 (2003).
- [24] V.A. Alyoshin, L.D. Grineva, O.N. Razumovskaya, A.T. Kozakov, S.I. Shevtsova, V.A. Servuli, R.A. Molchanova, L.A. Shilkina. Ferroelectrics **167**, 223 (1995).