

Спектры аномальной электронной эмиссии и поляризационные явления в монокристалле магнониобата свинца

© А.В. Никольский, А.Т. Козаков

Научно-исследовательский институт физики при Ростовском-на-Дону государственном университете, 344702 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию 28 января 1997 г.)

Экспериментально исследованы временные зависимости интенсивности и энергетического положения деталей тонкой структуры спектров аномальной электронной эмиссии (АЭЭ), возбужденной из поляризованного монокристалла магнониобата свинца (PMN) мягким рентгеновским излучением. Показано, что из полученных зависимостей можно определить время релаксации электрета заряда, а из формы спектра АЭЭ — распределение потенциала по глубине поверхностного слоя образца. Оценки величины полей в поверхностных слоях поляризованного монокристалла PMN, полученные из характеристик спектров АЭЭ, совпадают по величине с данными электрофизических методов исследования.

Спектроскопия медленных (0–20 eV) электронов, возбужденных мягким рентгеновским излучением (рентгеноэлектронная эмиссия медленных электронов — РЭЭМЭ [1–4]), позволяет исследовать многие, в том числе электрофизические, свойства поверхностных слоев твердых тел. Дополнительная эмиссия, обнаруженная при съемке спектров РЭЭМЭ с поверхности поляризованного магнониобата свинца [5], была названа авторами аномальной, поскольку причины ее появления и свойства отличаются от "нормальной" фотоэлектронной эмиссии.

Согласно модели аномальной электронной эмиссии [5], причиной появления дополнительной (к спектрам РЭЭМЭ) энергетической структуры (аномальной электронной эмиссии — АЭЭ) является присутствие ускоряющего рельефа потенциала в поверхностном слое образца. Поскольку магнониобат свинца является сегнетоэлектриком (СЭ), появление этого рельефа потенциала связывается с откликом СЭ на заряд, инжектированный в образец при создании в нем электрета состояния.

Качественное согласие экспериментальных результатов с выводами теоретической модели [5] позволило поставить вопрос о возможности исследования электрета состояния в СЭ методом спектроскопии РЭЭМЭ и получении количественных характеристик этого состояния из спектров АЭЭ.

Обычно [6] информацию об электрета состоянии получают из температурно-временных и температурно-частотных зависимостей различных электрических и электрооптических величин, характеризующих диэлектрик. В процессе измерения в ряде случаев (например, в методе термостимулированной деполяризации) происходит разрушение поляризованного состояния.

В рассматриваемом в настоящей работе методе спектроскопии РЭЭМЭ исследуемый образец подвергается воздействию как рентгеновского излучения, идущего в глубь образца (до 10 μm), так и индуцированного им потока быстрых и медленных электронов, идущих к поверхности образца [1–4]. В результате этого происходят дополнительная релаксация электрета состояния и

связанные с нею изменения формы и энергетического положения спектров АЭЭ [5].

Целью настоящей работы явилось получение временных зависимостей параметров спектров АЭЭ, а также определение на их основе численных значений некоторых характеристик электрета состояния (например, электрета потенциала φ_s и характерного времени τ его релаксации).

1. Методика измерений

Образцы монокристаллов магнониобата свинца $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) вырезались из булы, выращенной методом Чохральского параллельно оси (001). Поверхность кристаллов PMN размером $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ полировалась до оптического качества. Поляризация образцов производилась методом накладных электродов с приложением постоянного электрического поля $\approx 10^6 \text{ V/m}$ в течение 200–300 s в воздушной атмосфере при комнатной температуре ($\approx 290 \text{ K}$) и нормальном давлении. Электрический потенциал φ_s измерялся с помощью виброзонда методом компенсирующего поля [6].

Фотоэлектронные исследования свободных поверхностей как исходного, так и поляризованного монокристаллов PMN проводились на рентгеноэлектронном спектрометре РФЭС-1 [7]. Поверхностный состав исходных образцов после отжига определялся методом РФЭС и, как и в [8], был близок к стехиометрическому. Анализ поверхностного состава поляризованных образцов методом РФЭС не проводился с целью уменьшения влияния прибора на электрета состояние образцов. После проведения поляризации монокристалл PMN помещался в металлический держатель и вводился в вакуумный объем спектрометра. Поскольку держатель образца и входная щель анализатора были заземлены, электрическое поле на поверхности образца определялось только его электрета зарядом. В течение 3–5 h проводился цикл из 6–15 одиночных измерений (съемка спектра АЭЭ занимает 15–25 min), по окончании которого образец

извлекался из вакуумного объема и находился в держателе на воздухе до начала следующего цикла измерений. Такие циклы измерений проводились (с перерывами) в течение ≈ 20 дней после поляризации. Данные измерений в различных сериях исследований согласовывались друг с другом. Результаты одной из серий исследований представлены далее.

Спектры аномальной эмиссии совместно со спектрами РЭЭМЭ снимались в диапазоне кинетических энергий электронов 0–300 eV в режиме работы анализатора с постоянным относительным разрешением $\Delta E/E$ [9]. Сканирование по спектру в этом случае осуществляется изменением потенциалов сферических электродов анализатора при заземленном держателе образца и входной щели.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как и в [5], аномальная эмиссия происходила только с отрицательной поверхности поляризованного образца PMN. АЭЭ полностью отсутствует как с положительной поверхности поляризованного образца, так и с поверхностей исходного монокристалла. На рис. 1 представлены экспериментальные спектры АЭЭ с отрицательной поверхности монокристалла PMN, полученные в течение первой недели после его поляризации. Спектры представлены в необработанном виде для демонстрации достаточной яркости эффекта и возможности исследования деталей спектров. Тонкая структура спектров АЭЭ хорошо воспроизводится при последующих съемках с учетом изменений, вызываемых воздействием излучения (см. далее). Спектры приведены в едином энергетическом масштабе и совмещены по переднему краю АЭЭ. Видно (кривая 4 на рис. 1), что в течение первых десятков часов после поляризации спектры АЭЭ претерпевают существенные изменения. Помимо уменьшения энергетического положения начала спектров АЭЭ (с 220 до 130 eV) и их протяженности по основанию (со ≈ 100 до ≈ 70 eV) происходит и радикальная перестройка интенсивности внутри самих спектров. Распределение интенсивности в более поздних спектрах характеризуется увеличением доли низкоэнергетической части за счет уменьшения доли высокоэнергетической. В конце первой недели после поляризации спектр АЭЭ (рис. 1) приобретает почти симметричный вид. Ширина по основанию (≈ 70 eV) и интегральная интенсивность его в $\cong 1.5$ меньше соответствующих параметров в начале измерений. В дальнейшем изменения спектров АЭЭ носили менее радикальный характер, и их форма оставалась подобной форме спектра 4 на рис. 1: происходит дальнейшее уменьшение протяженности спектров и их интегральной и пиковой интенсивности.

В качестве исследуемых параметров спектров АЭЭ принимались: 1) энергетическое положение начала спектра АЭЭ E_{\min} ; 2) его интегральная интенсивность I_{Σ} ,

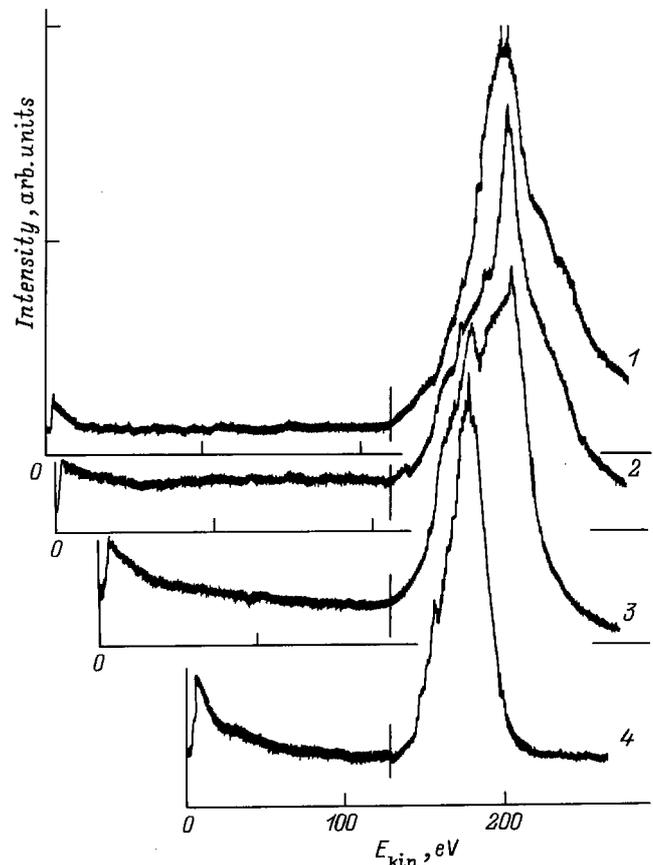


Рис. 1. Экспериментальные спектры АЭЭ с отрицательной поверхности PMN, полученные для различных интервалов времени, прошедшего после поляризации образца. t (h): 1 — 24, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 160.

численно равная площади под эмиссионной кривой $I(E)$. На рис. 2 в логарифмическом масштабе приведены временные зависимости обоих параметров спектров АЭЭ. Обе зависимости достаточно хорошо аппроксимируются прямыми линиями, параллельными друг другу. Линейная зависимость $\ln E$ и $\ln I$ от времени может означать экспоненциальную (показательную) зависимость самих величин E_{\min} и I_{Σ} от времени. Довольно большой разброс экспериментальных значений параметров спектров АЭЭ (особенно токовых) относительно аппроксимационных кривых может быть связан как с недостаточной обработанностью методов получения и обработки спектров, так и с отражением реальной нестабильности состояния объекта в условиях внешних воздействий.

Для выяснения характера влияния облучения на электронное состояние образцов исследовалась динамика спектров АЭЭ в течение 3–5 h воздействия рентгеновского излучения. В условиях низкой проводимости образцов (для PMN $\rho \approx 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$) и интенсивной электронной эмиссии под воздействием излучения возникает так называемый эффект "зарядки" [9], который проявляется в общем сдвиге фотоэлектронного спектра в сторону меньших или больших кинетических энергий в зависи-

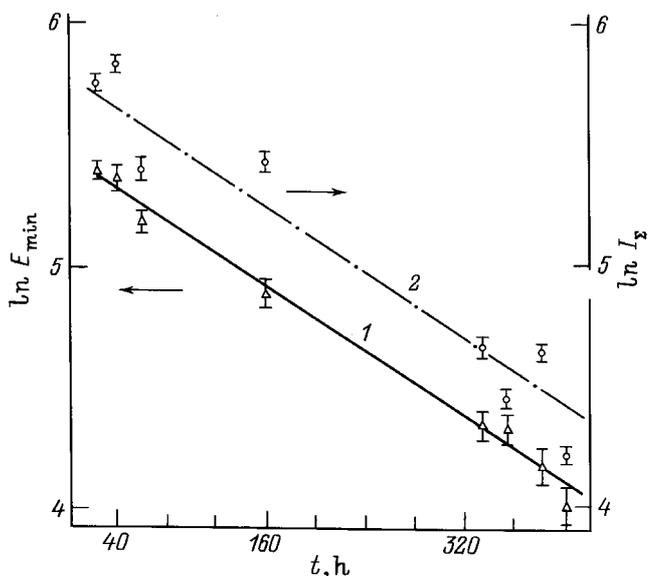


Рис. 2. Зависимость параметров спектра АЭЭ от времени, прошедшего после поляризации. 1 — энергетическое положение спектра E_{\min} , 2 — интегральная интенсивность I_{Σ} .

мости от знака зарядки. В нашем случае эффект зарядки также имел место, и сдвиг спектров соответствовал положительной зарядке образцов. Характер изменения формы и положения спектров АЭЭ в течение процесса облучения образца иллюстрирует рис. 3, на котором приведены спектры, полученные в одном из циклов измерений. В отличие от рис. 1 здесь спектры совмещены по высокоэнергетическому склону. Видно, что воздействие излучения приводит к сдвигу спектров АЭЭ в область меньших кинетических энергий и к существенным изменениям в низкоэнергетической части спектров. При этом происходит некоторое уменьшение как пиковой, так и интегральной интенсивности спектров. Временные зависимости энергетического положения ($\ln E_{\min}$) спектров АЭЭ для нескольких измерительных циклов приведены на рис. 4, а. Экспериментальные точки хорошо ложатся на ряд параллельных прямых, что, возможно, свидетельствует об экспоненциальной зависимости величины E_{\min} от времени воздействия излучения. Аналогичный вид имеют временные зависимости интенсивности спектров АЭЭ, приведенные на рис. 4, б. "Выбросы" экспериментальных точек (разрывы в аппроксимационных кривых) связаны с электрическими пробоями в цепи образца, что проявляется в скачкообразном сдвиге спектров АЭЭ в сторону больших кинетических энергий без изменения их формы и интенсивности. После пробоя изменения энергетических и токовых параметров спектров происходят по тем же законам, что и до него. Большинство зависимостей (кривые 2–5 на рис. 4) имеет излом, связанный с изменением скорости уменьшения величины E_{\min} и I_{Σ} с течением времени. Из этого рисунка видно, что в первые 10–15 min после начала облучения харак-

теристики спектров АЭЭ изменяются быстрее, нежели в дальнейшем.

Анализ динамики формы спектров АЭЭ и их энергетических и токовых параметров с течением времени позволяет выделить две временные области. В течение первых трех суток после поляризации образцы спектры АЭЭ характеризуются большой энергетической протяженностью, высокой пиковой интенсивностью и богатой энергетической структурой (кривые 1–3 на рис. 1). В это время воздействие излучения на образец приводит к небольшим изменениям в интенсивности низкоэнергетической части спектра (рис. 3) с очень незначительными (10–15%) изменениями интегральной интенсивности спектра. С течением времени, прошедшего с момента поляризации, воздействие излучения становится все более заметным, что выражается в более быстром уменьшении тока эмиссии в процессе измерения. К концу первой недели после поляризации спектры АЭЭ приобретают почти симметричный вид (кривая 4 на рис. 1), который в основных чертах сохраняется в дальнейшем. С этого момента характер зависимости энергетических (E_{\min}) и токовых (I_{Σ}) параметров от времени воздействия излучения на образец становится более гладким. Но величина изменения интегральной интенсивности за время цикла измерения достигает 40–50% от первоначального значения I_{Σ} .

Рассмотрим электрические условия, в которых находится образец при съемке спектров АЭЭ. Геометрия входной системы экспериментальной установки (спектрометра) [1] и энергетическая диаграмма для электронов внутри и вне объема поляризованного образца [5,10] приведены на рис. 5. Диаграммы представлены для случаев заземленных входной щели и держателя образца при исследовании отрицательной поверхности СЭ-электрета. Из этого рисунка видно, что электрические условия при

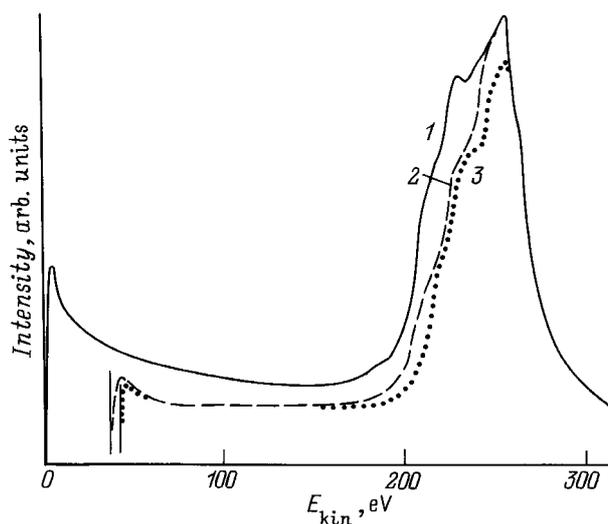


Рис. 3. Динамика спектров АЭЭ под действием рентгеновского излучения при различных временах воздействия. 1 — исходный спектр, 2 — 100 min, 3 — 310 min.

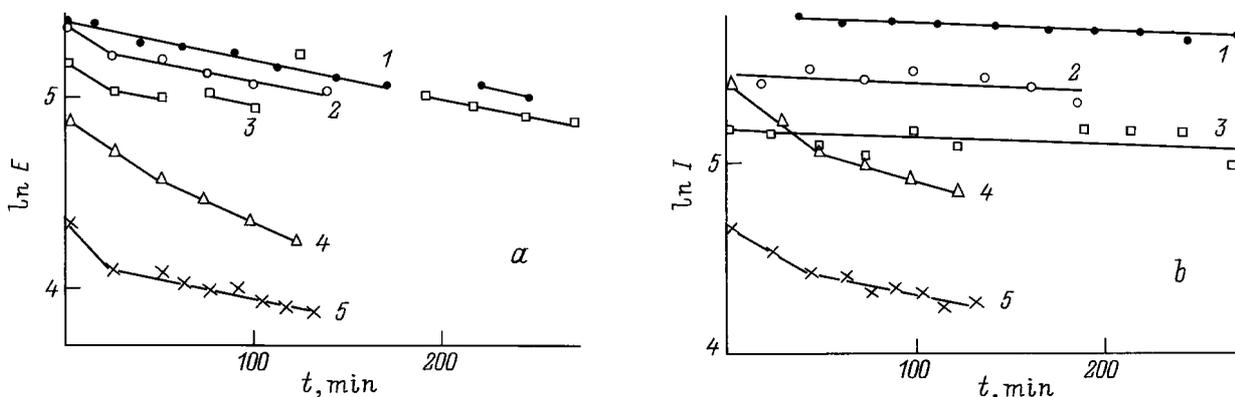


Рис. 4. Зависимость энергетического положения E_{min} (a) и интегральной интенсивности I_{Σ} (b) спектров АЭЭ от времени воздействия излучения, полученных для разных интервалов времени после поляризации. t (h): 1 — 24, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 160.

съемке спектров АЭЭ принципиально не отличаются от условий измерения электретной разности потенциалов с помощью виброзонда [11]. При заземленном держателе (первый электрод) и величине вакуумного промежутка $d_1 = 10^{-5}$ м потенциал положительной поверхности электрета $\varphi_0^+ \cong 0$. Потенциал φ_0^- свободной отрицательной поверхности электрета при $d_2 \gg L$ и $\epsilon \cong 10^4$ определяется выражением [11] $\varphi_0^- = \epsilon_0 \epsilon \sigma^- / L$ и совпадает по величине с электретной разностью потенциалов φ_s , определяемой в методе компенсирующего поля. Тогда (согласно рис. 5 и модели АЭЭ [5]) энергетическое положение E_{min} начала спектра АЭЭ должно соответствовать величине потенциала φ_s , измеряемого в методе компенсирующего поля, а энергетическое положение E_{max} заднего фронта спектра АЭЭ — величине потенциала φ_{max} , характеризующего поле E в поверхностной области кристалла. Согласно [5], появление такого распределения потенциала связано с особенностями экранирования в СЭ "внешнего" электрического поля $E_0(z)$, создаваемого инжектированным электронным зарядом, локализованным на глубоких примесных состояниях.

В области сегнетонеустойчивости деполаризующее поле по абсолютной величине превосходит E_0 , в результате чего полное поле $E = E_0 - 4\pi P$ (где P — поляризация) оказывается направленным противоположно "внешнему" полю E_0 . Это приводит к экстремуму в распределении потенциала в поверхностном слое СЭ-электрета и к появлению АЭЭ при облучении отрицательной поверхности кристалла рентгеновскими γ -квантами. Эффект наблюдается лишь в том случае, когда эквивалентная плотность инжектированного заряда σ в поверхностном слое превосходит величину спонтанной поляризации P_s [5]. Поэтому время жизни эффекта АЭЭ определяется скоростью ухода электронов с глубоких примесных состояний, в том числе за счет рентгеновского облучения.

Обычно параметры электретного состояния определяют [11], исследуя релаксацию σ и φ в изотермических условиях при различных температурах. Для монорелак-

сационного процесса изменения φ во времени описывается уравнением

$$\varphi = \varphi_0 \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где $\tau = \tau_0 \exp(W/kT)$ — время релаксации φ , а W — энергия активации процесса. Поскольку энергетический параметр E_{min} спектра АЭЭ соответствует электретному потенциалу φ_0^- поверхности PMN (рис. 5), исследование изменений E_{min} во времени в изотермических условиях может дать информацию о времени релаксации τ . Предполагая закон изменения E_{min} аналогичным (1), из наших данных (рис. 2) получаем $\tau \cong 5 \cdot 10^5$ с. Полученное значение τ находится в хорошем согласии с результатами измерений времени релаксации τ короноэлектретов монокристаллов PMN электрофизическими методами [8]

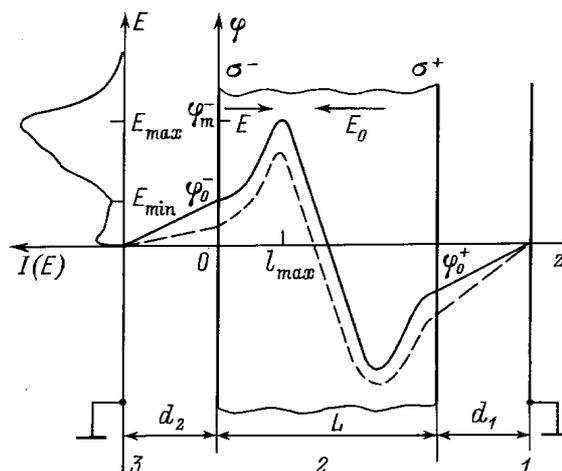


Рис. 5. Расположение образца в камере спектрометра и энергетическая диаграмма для электронов внутри и вне поляризационного образца при съемке спектров АЭЭ. 1 — держатель образца, 2 — образец ($L = 1$ мм), 3 — входная щель спектрометра, d_1 и d_2 — вакуумные промежутки ($d_1 \cong 10 \mu\text{м}$, $d_2 \cong 1$ см). Слева показан энергетический спектр $I(E)$ фотоэлектронов АЭЭ.

($\tau = (1-4) \cdot 10^5$ s). В [5] была предложена методика обработки экспериментального спектра АЭЭ, в результате которой получается распределение потенциала φ по глубине образца в относительных единицах z/l , где l — длина свободного пробега электрона в данном веществе. Тонкая структура спектров АЭЭ несет в себе информацию об особенностях в распределении потенциала по глубине образца, а ее динамика во времени, возможно, позволит получать информацию о динамике электретного состояния в СЭ.

Уменьшение протяженности экспериментальных спектров АЭЭ с течением времени после поляризации (рис. 1) можно тогда связать с пространственной перестройкой заряда, с постепенным уменьшением его пространственной неоднородности. Энергетический сдвиг спектров в сторону меньших кинетических энергий отражает изменения в пространственной локализации заряда, его постепенное приближение к поверхности образца по мере убывания заряда по абсолютной величине. По мере приближения заряда к поверхности растет степень воздействия рентгеновского излучения на образец, что проявляется в ускорении динамики спектров АЭЭ (изменение их интенсивностей и энергетического положения) во время съемки с течением времени, прошедшего после поляризации.

Построенное в соответствии с [5] распределение потенциала φ по глубине (z/l) позволило определить, что экстремум потенциала φ локализован на глубине $l_{\max} \simeq 0.5l$. Переход к распределению потенциала φ по глубине z в абсолютных единицах возможен, если известна длина свободного пробега l в данном веществе.

Известно [12,13], что для многих диэлектриков значение l лежит в интервале $\simeq 5 \cdot 10^2 - 10^3 \text{ \AA}$. Исходя из экспериментальных значений $\varphi_{\max} \simeq 300 \text{ V}$, $\varphi_0 \simeq 200 \text{ V}$ и полученного значения $l_{\max} \simeq 0.5l$ и принимая $l = 10^3 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ m}$, получим оценку величины электрического поля E в поверхностном слое кристалла ($0 \leq z \leq l_{\max}$) $E_s = \frac{\varphi_{\max} - \varphi_0}{l_{\max}} \simeq 2 \cdot 10^9 \text{ V/m}$. При экспериментальном значении $\varphi_{\max} \simeq 300 \text{ V}$ значение внутреннего поля E_{int} в кристалле (при его толщине $L = 10^{-3} \text{ m}$) получаем равным $E_{\text{int}} = \frac{\varphi_{\max} - \varphi_0^+}{L} \simeq 6 \cdot 10^5 \text{ V/m}$. Оценка величин, характеризующих электретное состояние монокристалла PMN, проведенная с использованием параметров экспериментальных спектров АЭЭ, находится в хорошем согласии с результатами их оценок по электрофизическим измерениям [8].

Рассмотрим теперь вопрос о влиянии прибора на электретное состояние образца. Облучение отрицательной поверхности PMN рентгеновским излучением приводит к появлению фотоэмиссии (АЭЭ), протяженность и структура энергетического спектра $I(E)$ которой определяется распределением потенциала $\varphi(z)$ по глубине образца. Эмиссия электронов, в том числе из глубоких примесных состояний, уменьшает плотность зарядов σ^- в приповерхностном слое, что в свою очередь приводит к уменьшению поверхностного потенциала φ_0^- . В

условиях низкой проводимости монокристаллов PMN ($\rho \simeq 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$) это приводит к нарушению электрической нейтральности образца в целом (положительная "зарядка") и к росту эффективного значения потенциала φ_0^+ положительной поверхности (штриховая линия на рис. 5). Все вышесказанное приводит к сдвигу спектров АЭЭ в сторону меньших кинетических энергий, величина которого растет с течением времени (рис. 3). Рост положительной зарядки будет продолжаться до тех пор, пока значение потенциала φ_0^+ не превышает пробойного значения φ_{br} вакуумного промежутка d_1 , после чего происходит частичная или полная компенсация зарядки, что проявляется в сдвиге спектра АЭЭ в сторону больших кинетических энергий. Кроме того, из-за неравномерного (по глубине) воздействия излучения максимальная скорость уменьшения заряда σ будет наблюдаться в поверхностных слоях. Соответственно последующие изменения в распределении потенциала по глубине будут максимальными также вблизи поверхности. Это в свою очередь должно привести к уменьшению интенсивности низкоэнергетической части спектров АЭЭ, что на самом деле наблюдается в эксперименте (рис. 3).

Необходимо отметить, что вышеуказанные изменения в распределении зарядов (и соответственно распределении потенциала по глубине) под воздействием рентгеновского излучения носят обратимый характер. Прекращение воздействия облучения и извлечение образца из вакуума на воздух позволяют добиться частичной (в течение десятков минут) или полной (в течение нескольких часов) релаксации зарядового состояния образца. В случае если образец после прекращения воздействия излучения остается в вакууме, его зарядовое состояние как бы консервируется, и тогда возможен "уход" с релаксационной зависимости (кривая I на рис. 2). Однако и в этом случае через более или менее продолжительное время (десять часов) СЭ "забывает" о действии прибора, и его поведение вновь определяется процессами релаксации, присущими данному СЭ.

Обобщая результаты настоящей и предыдущей [5] работ, можно утверждать, что спектры АЭЭ позволяют получать следующую информацию об электретном состоянии электрета-сегнетоэлектрика: 1) энергетическое положение E_{\min} начала спектра АЭЭ соответствует электретному потенциалу φ_e , а временная зависимость параметра E_{\min} спектров АЭЭ соответствует монорелаксационному процессу вида $\varphi = \varphi_0 \exp(-t/\tau)$ и позволяет определить величину времени релаксации τ ; 2) энергетический спектр $I(E)$ АЭЭ позволяет получить распределение потенциала $\varphi(z)$ по глубине, а его динамика наглядно демонстрирует изменения в распределении потенциалов как во времени, так и от внешних воздействий; 3) рассчитанные по спектрам АЭЭ потенциальные распределения дают возможность определить величины электрических полей, действующих как в объеме кристалла, так и в его поверхностных слоях.

Список литературы

- [1] А.Т. Козаков, В.В. Колесников, А.В. Никольский, В.П. Сахненко. ФТТ **36**, 2, 317 (1994).
- [2] А.Т. Козаков, В.В. Колесников, А.В. Никольский, В.П. Сахненко. ФММ **77**, 6, 109 (1994).
- [3] А.Т. Козаков, В.В. Колесников, А.В. Никольский, В.П. Сахненко. ФММ **77**, 6, 118 (1994).
- [4] А.Т. Козаков, В.В. Колесников, А.В. Никольский, В.П. Сахненко. Изв. вузов СКНЦ ВШ. Спецвыпуск, 93 (1994).
- [5] А.Т. Козаков, В.В. Колесников, В.П. Сахненко, А.В. Никольский, И.В. Новиков, Е.М. Панченко, С.М. Емельянов. ФТТ **38**, 8, 2524 (1996).
- [6] А.Н. Губкин. Электреты. М. (1978). 191 с.
- [7] Ю.И. Евдокимов, В.П. Колесников, А.Т. Козаков, А.В. Никольский и др. Вестн. машиностроения, 2, 33 (1985).
- [8] A.T. Kozakov, E.M. Panchenko, A.V. Nikolski et al. J. Phys. D: Appl. Phys. **26**, 967 (1993).
- [9] В.И. Нефедов, В.Т. Черепин. Физические методы исследования твердых тел. М. (1983). 296 с.
- [10] Г.М. Гуро, Н.Н. Иванчик, Н.Ф. Ковтонюк. ФТТ **10**, 1, 135 (1968).
- [11] Электреты / Под ред. Г. Сэспера. М. (1983). 486 с.
- [12] И.М. Бронштейн, А.Н. Проценко. РЭ **15**, 4, 805 (1970).
- [13] В.Н. Шемелев, М.А. Румш, В.П. Денисов. ФТТ **5**, 4, 1132 (1963).