

05; 11; 12

© 1990 г.

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ ОКСИДНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ МЕТОДОМ ВТОРИЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

Ю. Я. Томашпольский, М. А. Севостьянов, Н. В. Садовская,
Н. В. Колганова

Разработан и теоретически обоснован метод анализа электронной структуры, электрофизических и физико-химических параметров оксидных сегнетоэлектриков с помощью вторично-электронной эмиссии в растровом электронном микроскопе. Проведенные исследования кристаллов SrTiO_3 , BaTiO_3 , KNbO_3 показали хорошее согласие измеренных значений ΔE , T_C , λ/C , T_0 с литературными данными либо с величинами, полученными другими методами.

Введение

Известно [1], что электронная подсистема оказывает сильное влияние на многие свойства сегнетоэлектриков: спонтанную поляризацию, фазовые переходы, фоторефракцию, фотовольтаические эффекты и т. д. Исследования электронной структуры и электронных процессов в сегнетоэлектриках как с помощью динамических бесконтактных методов, так и с использованием электродов сталкиваются с множеством проблем, таких как образование приэлектродных барьерных слоев, взаимодействие поляризации и свободных носителей, сложность разделения токов проводимости, смещения и переполяризации и др. Поэтому важным представляется развитие альтернативных методов изучения самой электронной подсистемы и ее влияния на электрофизические свойства сегнетоэлектрических материалов. Поскольку оксидные сегнетоэлектрики являются широкозонными веществами с плотностью уровней дефектов в запрещенной зоне, варьирующей в широких пределах, то они имеют большой набор электронных состояний диэлектрического, полупроводникового, квазиметаллического характера.

В данной работе изложен новый методический подход, использующий температурную зависимость вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ), развита простая модель ВЭЭ из оксидов, представлены и обсуждены результаты экспериментов.

Модельные представления

Основой модели является выделение температурозависимой части выхода ВЭЭ, что оправдано, как будет показано ниже, экспериментально наблюдаемыми при высоких энергиях первичных электронов (десятки кэВ) сильными температурными эффектами. В таком приближении коэффициент ВЭЭ σ в функции температуры будет определяться только выходом истинно вторичных электронов, так как выход упруго- и неупругоотраженных электронов от температуры не зависит [2]. При этом сложные процессы возникновения вторичных электронов и их взаимодействия с фононами, электронами проводимости и т. д. рассматриваются как «фон», на котором происходят температурозависимые явления.

Если $n(z) dz$ — среднее число вторичных электронов в слое dz на глубине z в единицу времени, а $f(z) = Be^{-z/L}$ — вероятность для вторичных электронов,

имеющих длину свободного пробега L , мигрируют к поверхности с глубины z и преодолеть поверхностный барьер, то, следуя [3], можно записать выражения для выхода ВЭЭ

$$\sigma I_p = \int_0^{\infty} n(z) f(z) dz.$$

Здесь I_p — сила тока первичных электронов. При этом подразумевается, что $n(z) dz$ является суперпозицией числа вторичных электронов, созданных первичными и неупругоотраженными электронами [2]. Поскольку для оксидов с ненулевой плотностью уровней дефектов в запрещенной зоне глубина выхода λ много меньше зоны возбуждения ВЭЭ, то можно принять, как это делается, например, в [3], что в тонком слое λ функция $n(z) dz$ достаточно однородна, не зависит от z , а число вторичных электронов в единицу времени составит $n\lambda$. Кроме того, внутри $\lambda = \sum_i z_i$ вероятность миграции вторичного электрона равна

$$\prod_{\lambda} e^{-z_i/L} = e^{-\lambda/L}.$$

$$\sigma I_p = B n \lambda e^{-\lambda/L}.$$

В этой формуле $n = \beta_c (n_c^d + n_c^v) + \beta_i n_i$, где n_c^d , n_c^v — соответственно концентрации электронов в зоне проводимости, термоактивированных из запрещенной и валентной зон; n_i — концентрация электронов в более глубоких зонах; $\beta_c = \beta'_c + \beta''_c$, $\beta_i = \beta'_i + \beta''_i$ — вероятность возбуждения вторичных электронов в зоне проводимости и более глубоких зонах первичными и неупругоотраженными электронами (соответствующие части сечений неупругого рассеяния первичных и отраженных электронов). Учитывая, что для вторичных электронов $B = \lambda/(\lambda + L)$ [4]

$$\sigma I_p = [(\beta'_c + \beta''_c)(n_c^d + n_c^v) + (\beta'_i + \beta''_i) n_i] \frac{\lambda^2}{\lambda + L} e^{-\lambda/L}.$$

Рассмотрим температурную зависимость функции σI_p . Для оксидов с уровнями в запрещенной зоне, как следует из элементарной теории полупроводников [5],

$$n_c^d = \left(\frac{N_d \cdot N_c}{2} \right)^{1/2} e^{-\Delta E/2kT}, \quad n_c^v = (N_v N_c)^{1/2} e^{-E/2kT},$$

где N_d — число уровней собственных либо примесных дефектов в запрещенной зоне; N_c , N_v — соответственно число разрешенных уровней в зоне проводимости и валентной зоне; E — ширина запрещенной зоны; ΔE — энергия активации уровней запрещенной зоны (при условии $\Delta E \gg kT$). Окончательное выражение

$$\sigma I_p = \left\{ (\beta'_c + \beta''_c) \left[\left(\frac{N_d \cdot N_c}{2} \right)^{1/2} e^{-\Delta E/2kT} + (N_v \cdot N_c)^{1/2} e^{-E/2kT} \right] + (\beta'_i + \beta''_i) n_i \right\} \frac{\lambda^2}{\lambda + L} e^{-\lambda/L}$$

содержит характеристики электронной структуры оксидов и параметры взаимодействия вторичных электронов с веществом.

Упрощающим предположением является то, что для широкозонных оксидов второй терм в квадратных скобках будет значимым только при очень высоких температурах [6]. Кроме того, известно [4], что по крайней мере для полупроводникового и квазиметаллического характера электронной подсистемы $\beta_c (n_c^d + n_c^v) \gg \beta_i n_i$.

Согласно [5, 7], в первом приближении $L = C/T$ (C — постоянная, зависящая от вещества). Основной вклад в зависимость $\sigma I_p(T)$ вносят экспоненциальные термы противоположного действия $e^{-\Delta E/2kT}$ и $e^{-(\lambda/c)T}$, из которых с точностью до экспоненциальных множителей можно определить ΔE и λ/C . Функция $\sigma I_p(T)$, таким образом, должна иметь экстремум (максимум или перегиб), который соответствует $T_0 \approx ((\Delta E/2k) \cdot (C/\lambda))^{1/2}$.

Проведем анализ некоторых следствий полученных выражений. Если N_d мало (небольшая плотность дефектов), то σI_p определяется только фоном, вы-

званным ненулевой вероятностью β , термализованными электронами и электрон-фононным взаимодействием, в этом случае σI_p должна слабо зависеть от температуры. Если N_d имеет большое значение (высокая концентрация дефектов), то ΔE уменьшается. Процесс определяется в основном электрон-электронным взаимодействием, при котором σI_p также температурнезависима.

Пусть при фиксированной температуре T' для двух оксидов с различной степенью дефектности $(N_d)_1 > (N_d)_2$ выход ВЭЭ будет $(\sigma I_p)_1$ и $(\sigma I_p)_2$. Разделив и преобразовав отношение $(\sigma I_p)_1/(\sigma I_p)_2$, получим

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \frac{\frac{C_2}{\lambda_2 \cdot T'} + 1}{\frac{C_1}{\lambda_1 \cdot T'} + 1} \left[\frac{(N_d)_1}{(N_d)_2} \right]^{1/2} \cdot e^{-\frac{(\Delta E_1 - \Delta E_2)}{2kT'}} \cdot e^{-T' \left(\frac{\lambda_1}{\tau_1} - \frac{\lambda_2}{\tau_2} \right)}$$

В этом выражении с точностью до λ_1/λ_2 можно определить $(N_d)_1/(N_d)_2$, а при наличии эталона измерить абсолютное значение N_d , т. е. концентрацию дефектов.

Наконец проанализируем поведение σI_p в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода T_c . Согласно [8], для сегнетоэлектриков $\beta = (A_0/U) \times (A_1 + (1/\epsilon) A_2 + (1/\epsilon^2) A_3)$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость; U — энергия первичных электронов; A_0, A_1, A_2, A_3 — постоянные. Отсюда следует, что в T_c функция σI_p должна иметь резкий минимум, антибатный $\epsilon(T)$. Далее, согласно [1], в T_c происходят скачкообразные изменения ΔE и E . Температурный ход L определяется главным образом электрон-фононным взаимодействием. Из [7]

$$L = \frac{(e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} U_{вт}}{2(e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} + 1},$$

где $u_{вт}$ — энергия вторичного электрона, ν — продольная оптическая частота.

Так как при $T > T_{ромн}$ $h\nu \ll kT$, а связь продольной ν и поперечной ν_t оптических частот $\nu^2 = \nu_t^2 + (e^2/2\pi M a^3)$, где a — период решетки; M, e — приведенная масса и заряд колеблющихся ионов, то

$$L = \frac{U_{вт}}{2 + h \left(\nu_t^2 + \frac{e^2}{2\pi M a^3} \right)^{1/2} / kT}.$$

Для сегнетоэлектриков вблизи T_c $\nu_t^2 = \delta(T - T_c)$ (δ — постоянная), так что окончательно

$$L = \frac{U_{вт}}{2 + h \left[\delta(T - T_c) + \frac{e^2}{2\pi M a^3} \right]^{1/2} / kT}.$$

Как показывает анализ, это выражение имеет экстремум в точке $2T_c - (e^2/2\pi M a^3)$. В функциях $\lambda^2/(\lambda + L)$ и $e^{-\lambda/L}$ этот экстремум вызывает соответственно экстремумы противоположного знака. Таким образом, результирующая форма аномалии $\sigma I_p(T)$ в T_c будет определяться суперпозицией экстремумов и скачков, связанных с зависимостями от температуры $\epsilon, L, \Delta E$, а для высоких температур и E .

Методическая часть

Эксперименты проведены в растровом электронном микроскопе (вакуум 10^{-3} Па) в режиме вторичных электронов, энергия первичного пучка 5—35 кэВ. Выход ВЭЭ (силу тока) фиксировали на двухкоординатном самописце, подключенном к выходу усилителя детектора вторичных электронов. Температурную зависимость ВЭЭ с точностью до 10 К получали с помощью специальной приставки, нагрев осуществляли со средней скоростью 2—3 К/мин, остывание происходило вместе с печью. При фиксированной температуре выход ВЭЭ был постоянным.

В качестве объектов были взяты срезы и сколы монокристаллов SrTiO_3 и естественные грани и сколы монокристаллов BaTiO_3 , KNbO_3 , полученные соответственно методом Чохральского, Ремейки и из раствора в расплаве. Образцы, выделенные из монокристаллов каждого соединения для обеспечения идентичности предыстории, подвергали дозированному восстановительному отжигу в вакууме 10^{-3} Па в течение 1—4 ч при 750—1300 К. На каждом образце сделаны измерения в 5—10 областях размером 100×100 мкм.

Проблема зарядки поверхности образца может возникнуть в высокорезистивных диэлектриках. В нашем случае уже незначительный нагрев образца во время эксперимента обеспечивал достаточный уровень электропроводности для снятия заряда вследствие перехода в зону проводимости электронов с мелких уровней прилипания, образованных анионными вакансиями, примесями и другими дефектами, а также за счет термоактивации термолизованных первичных электронов.

Систематическая ошибка определения выхода ВЭЭ, оцененная из теоретического выражения, составляет 10—20 %, относительная погрешность эксперимента — несколько процентов.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1—3 показаны типичные зависимости выхода ВЭЭ (силы тока), нормированного на $T_{\text{комн}}$. Характер температурного хода ВЭЭ для срезов и сколов, естественных граней и сколов кристаллов идентичен, но интенсивность эмиссии в случае сколов выше. Так как скорость охлаждения больше скорости нагрева, то наблюдали значительный температурный гистерезис (рис. 1). Образцы,

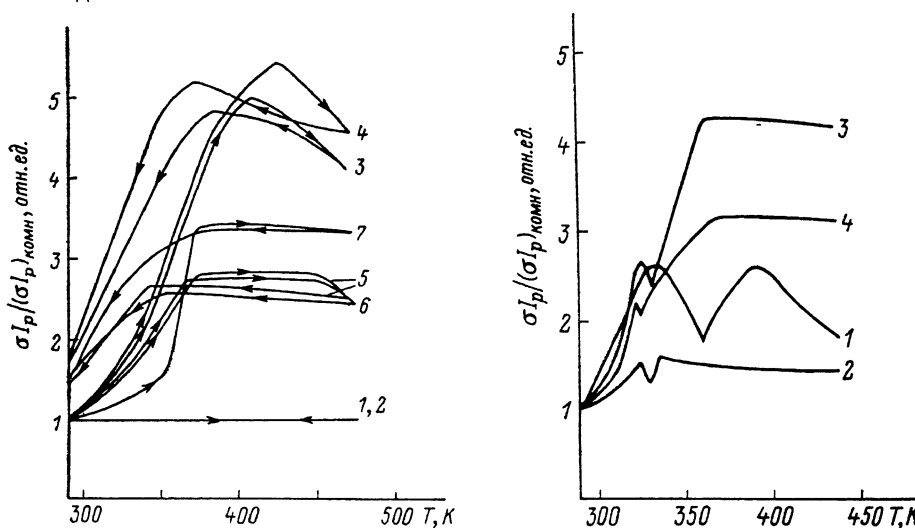


Рис. 1. Температурная зависимость (прямой и обратный ход) выхода ВЭЭ, нормированного на $T_{\text{комн}}$, для монокристаллов SrTiO_3 , восстановленных в различных условиях.

1 — кристалл, не подвергавшийся отжигу; 2 — отжиг 873×1 ч; 3 — отжиг 873×2 ч; 4 — отжиг 1073×1 ч; 5 — отжиг 873×4 ч; 6 — отжиг 1273×1 ч; 7 — отжиг 1273×2 ч.

Рис. 2. Температурная зависимость выхода ВЭЭ, нормированного на $T_{\text{комн}}$, для монокристаллов BaTiO_3 , восстановленных в различных условиях.

1 — кристалл, не подвергавшийся отжигу 2 — отжиг 773×1 ч; 3 — отжиг 973×1 ч; 4 — отжиг 1173×1 ч.

не подвергавшиеся отжигу или слегка восстановленные (SrTiO_3 , KNbO_3), показывают слабую температурную зависимость (рис. 1, кривые 1, 2; рис. 3, кривая 1). Для невосстановленного BaTiO_3 сложный температурный ход обусловлен наложением аномалий в районе T_C , точному значению которой отвечает резкий минимум эмиссии, хорошо коррелирующий с величиной T_C из измерений $\epsilon(T)$. При увеличении степени восстановления, пропорциональной дозе отжига (температура \times время), все кристаллы обнаружили хорошо воспроизводимые сходные зависимости $(\sigma I_p)^{\text{вост}}(T)$: кривые с экстремумом (максимумом

либо перегибом) при $T = T_0$ (рис. 1, кривые 3—7; рис. 2—4). Для BaTiO_3 , имеющего T_C в исследуемой температурной области, с увеличением дозы восстановления изменяется характер температурной зависимости выхода ВЭЭ: вместо размытого максимума, отвечающего электрон-фононному взаимодействию, и резкого минимума в T_C возникает аналогичный другим восстановленным образцам экстремум с небольшим «провалом» на его фоне, смещенным по сравнению с минимумом для невосстановленного BaTiO_3 в сторону более низких температур. Снижение T_C в восстановленном титанате бария можно объяснить влиянием электронной подсистемы [1]. Таким образом, экспериментальные данные качественно подтверждают модельные представления, если принять, что рост выхода ВЭЭ связан с переходом в зону проводимости электронов с уровней запрещенной зоны. Следует учесть, что образо-

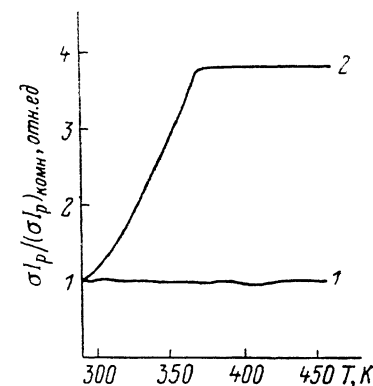


Рис. 3. Температурная зависимость выхода ВЭЭ, нормированного на $T_{\text{компл.}}$ для монокристаллов KNbO_3 , выращенных в условиях, обеспечивающих стехиометрию по кислороду (1), и в восстановительных условиях (2).

вание дополнительных электронных уровней в запрещенной зоне сложных оксидов вследствие кислородного дефицита и термическая активация электронов в зону проводимости являются хорошо известным фактом [6, 9]. При этом, как указывалось выше, термоактивация электронов из валентной зоны проявляется только при высоких температурах [6].

Для количественной обработки данных были построены зависимости $e^{-(\Delta E/2kT)} (1/T)$ и $e^{-(\lambda/C)T} (T)$ в логарифмических координатах. Так как линей-

Параметры электронной структуры, электрофизические величины и характеристики взаимодействия вторичных электронов с веществом, определенные методом ВЭЭ для кристаллов SrTiO_3 , BaTiO_3 , KNbO_3

Соединение	Доза восстановления, $\text{K} \times \text{ч}$	T_C , К	$\Delta E_{\text{эксп}}$, эВ	ΔE , эВ (из литературы)	$T_0^{\text{эксп}}$, К	$T_0^{\text{расч}}$, К	$\frac{\lambda}{C}$, 10^{-2} К $^{-1}$
SrTiO_3	0	—	—	—	—	—	—
	873×1	—	—	—	410 ± 15	452 ± 13	1.3 ± 0.2
	873×2	—	0.46 ± 0.06	—	425 ± 15	459 ± 20	1.2 ± 0.2
	1073×1	—	0.44 ± 0.02	0.1—0.7 [9]	370 ± 10	340 ± 10	1.7 ± 0.2
	873×4	—	0.34 ± 0.04		350 ± 10	344 ± 11	1.8 ± 0.3
	1273×1	—	0.37 ± 0.04		430 ± 20	442 ± 5	2.2 ± 0.2
1273×2	—	0.14 ± 0.02	—		—	—	—
—	—	0.80 ± 0.02	—		—	—	—
BaTiO_3	0	360	—		—	—	—
	773×1	330	0.32	—	355	—	—
	973×1	330	0.42 ± 0.05	0.4 [9]	365	—	—
	1173×1	320	0.36 ± 0.09	0.44 [10] 0.39 [10, 11]	360 ± 10	387 ± 14	1.4 ± 0.5
KNbO_3	0	—	—	—	—	—	—
	восстановлен в процессе роста	—	0.40 ± 0.04	—	367	388 ± 17	1.5 ± 0.2

ность этих функций выполняется достаточно строго, то были определены ΔE и λ/C , которые затем уточняли методом итераций. Эти данные вместе с экспериментальными значениями T_C , T_0 и рассчитанными по формуле $T_0 \approx ((\Delta E/2k) \times (C/\lambda))^{1/2}$ сведены в таблицу.

Как видно из таблицы, величины ΔE вполне удовлетворительно согласуются с литературными данными, полученными из оптических экспериментов

и измерений электропроводимости, имеется также корреляция между $T_0^{\text{экс}}$ и $T_0^{\text{расч}}$.

Из наших экспериментов можно получить отношение степени восстановления или концентраций анионных вакансий. Например, в кристаллах SrTiO_3 , отожженных в течение одного часа при 1073 (1) и 1273 К (2), измерения, сделанные при $T_{\text{комн}}$, дают $(\sigma I_p)_1/(\sigma I_p)_2=1.18$, $(\Delta E)_1=0.44$ эВ, $(\Delta E)_2=0.37$ эВ, $(\lambda/C)_1=1.2 \cdot 10^{-2}$ К $^{-1}$, $(\lambda/C)_2=1.8 \cdot 10^{-2}$ К $^{-1}$. Отсюда $(N_d)_1/(N_d)_2=0.81 \pm 0.02$. При наличии эталонов дефицит кислорода может быть определен с точностью до нескольких процентов.

В работе [12] было получено соотношение $\lambda/L \simeq 5$ без учета зависимости L от энергии вторичных электронов и температуры. Тот же порядок λ/L (3.6—11.0) следует из наших экспериментальных данных для интервала температур 300—500 К.

Список литературы

- [1] Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука, 1979. 264 с.
- [2] Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 564 с.
- [3] Sternglass E. J. // Westinghouse Res. Lab. Sci. Paper. 1954. P. 1772.
- [4] Ковалев В. М. Вторичные электроны. М.: Энергоатомиздат, 1987. 177 с.
- [5] Смит Р. // Полупроводники. М.: Мир, 1982. С. 119.
- [6] Прокопало О. И., Раевский И. П. // Электрофизические свойства оксидов семейства перовскита. Ростов-на-Дону, 1985. С. 43—44.
- [7] Мотт М., Генри Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М.: ИЛ, 1950. 300 с.
- [8] Бронштейн И. М., Фрайман Б. С. Вторичная электронная эмиссия. М.: Наука, 1969. 407 с.
- [9] Мацонашвили Б. Н. // Кристаллография. 1967. Т. 12. С. 612—615.
- [10] Kegami S. J., Ueda I. // J. Phys. Soc. Japan. 1964. Vol. 19. N 2. P. 159—166.
- [11] Coufova P., Arend H. // Czechosl. J. Phys. 1961. Vol. 11. P. 416—420.
- [12] Seiler H. // Z. Angew. Phys. 1967. Vol. 22. P. 249.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило в Редакцию
18 ноября 1988 г.

В окончательной редакции
22 февраля 1989 г.