

Аномальная электронная эмиссия из монокристаллов ниобата и танталата лития

© А.Т. Козаков, В.В. Колесников, А.В. Никольский, В.П. Сахненко

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

(Поступила в Редакцию 11 ноября 1996 г.)

Обнаружена и исследована аномальная эмиссия электронов с поверхности $(10\bar{1}4)\text{LiNbO}_3$ и LiTaO_3 , возбужденная мягким рентгеновским излучением. Установлено отсутствие аномальной эмиссии с грани $(10\bar{1}0)$ этих же монокристаллов. Экспериментальные результаты подтверждают теоретические выводы о том, что аномальная эмиссия обусловлена наличием максимума в распределении потенциала в приповерхностном слое. Рассчитана зависимость времени жизни τ эффекта аномальной эмиссии от диэлектрической постоянной ϵ сегнетоэлектрика.

В работе [1] сообщалось об обнаруженном нами эффекте аномальной эмиссии медленных электронов из поляризованного монокристалла магнониобата свинца. Обычно в спектре медленных электронов, возбужденных мягким рентгеновским излучением, в области кинетических энергий $\cong 0-20$ eV регистрируется одиночный пик, форма которого отражает особенности электронного строения твердого тела и адсорбатного покрытия, а также коэффициента прозрачности и других характеристик поверхности [2-5].

Ввиду не вполне традиционного характера получаемой информации для этого направления исследований в спектроскопии твердого тела в [2-5] была принята специальная аббревиатура РЭЭМЭ (рентгеновская эмиссия электронов малых энергий). При исследовании спектров РЭЭМЭ с поверхности кристалла $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}$ (в которую предварительно инжектировали электронный заряд) в области более высоких кинетических энергий регистрировалась дополнительная структура, происхождение которой связано с аномалиями рельефа потенциала в поверхностном слое сегнетоэлектрика до глубин $\cong 10^3$ Å [1]. В связи с тем что форма регистрируемого электронного спектра определяется электрофизическими свойствами поверхностного слоя, а не только известными закономерностями фотоэлектронной эмиссии [6], эта эмиссия была названа нами аномальной [1].

При любом срезе монокристалла магнониобата свинца имеется нормальная к поверхности составляющая вектора поляризации, что не позволило проверить некоторые следствия теории аномальной эмиссии, развитой в [1]. Ниобат и танталат лития относятся к одноосным сегнетоэлектрикам [7], и для них возможно исследование эффекта аномальной эмиссии с граней, обладающих различными поляризационными характеристиками. В соответствии с [1] направление вектора поляризации должно радикальным образом влиять на интенсивность и форму спектра электронной эмиссии.

Были исследованы спектры электронной эмиссии с двух граней монокристаллов ниобата и танталата лития: с грани $(10\bar{1}0)$, в которой находится ось поляризации, а также с грани $(10\bar{1}4)$, к которой ось поляризации

наклонена под углом $37^\circ 55'$, т.е. имеется нормальная к поверхности компонента вектора поляризации.

Отрицательный заряд инжектировался в поверхностный слой с помощью накладных электродов из нержавеющей стали при постоянном напряжении 800 В в течение от 10 до 30 min при толщине монокристалла 0.5 mm.

Измерения потенциала по компенсационному методу [8] показали, что монокристаллы ниобата и танталата лития всегда удавалось заполяризовать независимо от направления оси поляризации относительно граней, к которым прикладывались электроды. Характер изменения электретного потенциала со временем для ниобата и танталата лития согласуется с релаксационными зависимостями, которые обсуждались в [7]. Будем называть отрицательной поверхность монокристалла, в которую инжектирован электронный заряд, и положительной — противоположную сторону.

Аномальная эмиссия наблюдалась с отрицательной поверхности $(10\bar{1}4)$ обоих монокристаллов (ниобата и танталата лития) после их поляризации, в то время как с поверхности $(10\bar{1}0)$ аномальная эмиссия отсутствовала.

На рис. 1 (спектр 1) приведена форма спектра аномальной эмиссии с отрицательной поверхности свежеполаризованного монокристалла LiNbO_3 (плоскость $10\bar{1}4$). Остальные два спектра (2 и 3) получены для той же поверхности, но с интервалом, соответственно равным 1 и 2 суток. Как уже упоминалось выше, а также в соответствии с [1] детали спектра определяются особенностями распределения потенциала по глубине поляризованного образца. Согласно [1,9], рельеф потенциала $\varphi(z)$ в поверхностном слое может быть приближенно рассчитан на основе формы $I(E)$ экспериментального спектра по формуле

$$z/l = -\ln \left\{ 1 - \int_{\infty}^{\varphi(z)} dE I(E)/I_s \right\} \cos \theta; \quad (1)$$

в которой I_s — интегральная интенсивность спектра, θ — угол между нормалью к образцу и направлением на щель энергоанализатора. Строго говоря, метод, предложенный

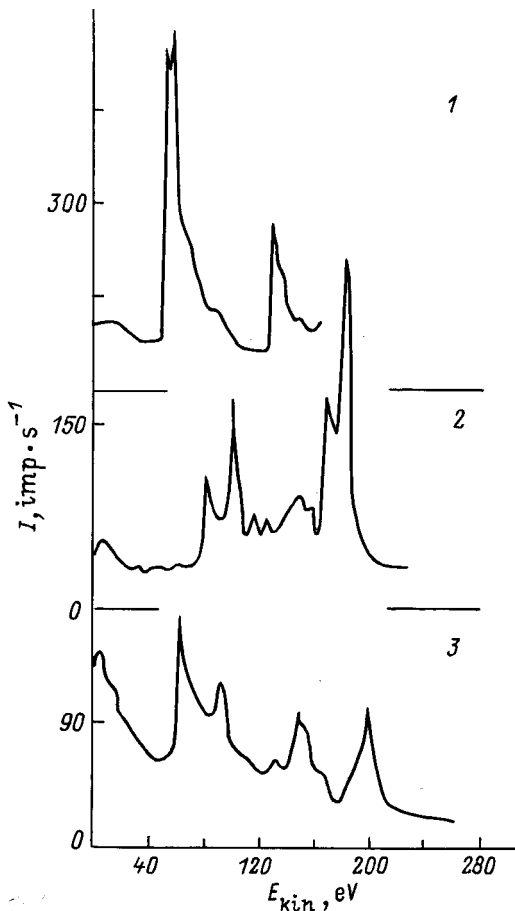


Рис. 1. Аномальная эмиссия в спектрах РЭЭМЭ с грани $(10\bar{1}4)$ LiNbO_3 . 1 — свежеполаризованный образец, 2 — через 24 h, 3 — через 48 h.

в [9], применим лишь к узким линиям рентгеноэлектронных спектров, однако для качественных оценок его можно применить и к спектрам аномальной эмиссии [1].

В качестве примера на рис. 2 приведен рассчитанный по спектру 1 (рис. 1) потенциал $\varphi(z)$. Видно, что "полочкам" в распределении потенциала соответствуют максимумы в распределении электронного спектра; чем меньше наклон "полочки" к оси z и больше ее длина, тем более узким и интенсивным является электронный пик. Протяженность спектра пропорциональна высоте максимума в распределении потенциала.

Электронный спектр, согласно [1], пропорционален первой производной от потенциала. В связи со сказанным выше и тем, что $\partial^2\varphi/\partial z^2 \sim \rho$ (ρ — суммарная плотность связанного и свободного заряда), первая производная экспериментального спектра может быть использована для качественных выводов как о характере распределения плотности заряда в поверхностном слое, так и ее кинетике.

Из совместного анализа рис. 1 и 3 (рассчитанная из спектров 1–3 (рис. 1) форма потенциала) можно видеть, как релаксирует потенциал в поляризованном

образце ниобата лития (плоскость $(10\bar{1}4)$). Со временем общая ширина спектра увеличивается, в нем появляется дополнительная структура, а общая интенсивность электронного спектра уменьшается. С точки зрения формы потенциала это означает увеличение наклона "полочек" к оси z , уменьшение их длины и появление новых "полочек" (кривые 1–3 на рис. 1).

Отсутствие электронной эмиссии с поляризованной поверхности $(10\bar{1}0)$ при наличии электрретной разности потенциалов служит экспериментальным подтверждением выводов теории [1] о том, что аномальная эмиссия обусловлена сложным рельефом потенциала в поверхностном слое, а именно наличием в этой области ускоряющей электроны напряженности поля и максимума в распределении потенциала. Согласно [1], этот эффект существует лишь вдоль полярной оси, которая для LiNbO_3 и LiTaO_3 параллельна плоскости $(10\bar{1}0)$. Это означает, что при внесении электрретного заряда в поверхность $(10\bar{1}0)$ распределение потенциала в приповерхностной области будет качественно таким же, как и в линейном диэлектрике, монотонно спадая по глубине.

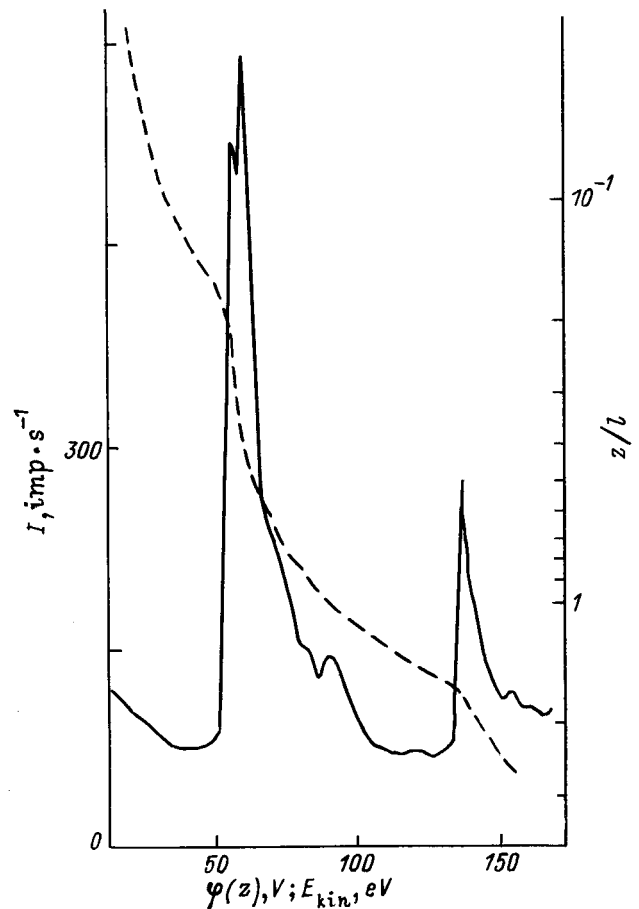


Рис. 2. Распределение потенциала φ по глубине поляризованного образца z (штриховая линия) и спектр РЭЭМЭ $I(E)$ (сплошная линия). Масштабы по оси абсцисс для $E_{кин}$ и φ совпадают. Глубина z/l в относительных единицах (l — длина свободного пробега электрона) в логарифмическом масштабе.

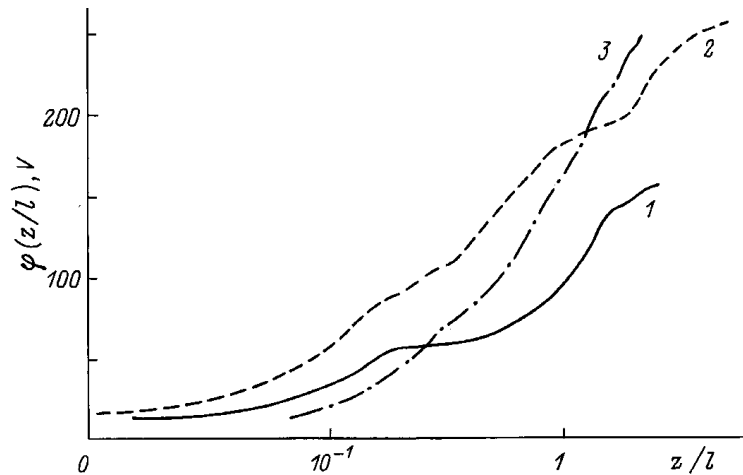


Рис. 3. Распределение потенциала $\varphi(z)$, рассчитанное по спектрам 1–3 (рис. 1). Нумерация на рисунке совпадает с нумерацией спектров рис. 1.

Иная картина наблюдается при внесении электретаного заряда в поверхность (10^{14}) ниобата и тантала лития: из-за наличия вертикальной поверхности составляющей вектора поляризации в этих объектах, так же как и в магнониобате свинца [1], возможен эффект аномальной эмиссии.

Согласно [1], физическая природа эффекта аномальной электронной эмиссии связана с наличием характерной для сегнетоэлектриков *N*-образной особенности в уравнении состояния вещества, т.е. в зависимости поля от поляризации $E(P)$, и с обусловленной этим спецификой экранирования поля $E_0(z)$ электретаного заряда. Отклик твердого тела на него приводит, как в любом диэлектрике, к появлению экранирующего (деполяри-

зующего) поля, в одномерном случае равного $-4\pi P$. В нормальной системе направление результирующего поля $E = E_0 - 4\pi P$ совпадает с "внешним" полем E_0 . Качественно иная ситуация имеет место в области сегнетоэлектрической неустойчивости: здесь деполяризующее поле, будучи также направленным противоположно E_0 , превосходит его по абсолютной величине, приводя к изменению направления результирующего поля E в поверхностном слое электрета. Если поверхностная плотность электретаного заряда σ превосходит по величине спонтанную поляризацию P_s , то, как показано в [1], это приводит к появлению максимума в зависимости $\varphi(z)$ в поверхностном слое и эффекту аномальной электронной эмиссии. Обозначив характерную скорость ухода электронов с глубоких ловушек, отнесенную к единице поверхности, через j_0 , можно оценить время τ существования указанного эффекта выражением

$$\tau = \bar{\sigma} / j_0, \tag{2}$$

в котором $\bar{\sigma} = \sigma - P_s$.

Параметр j_0 можно выразить через энергию активации Δ , определяемую энергией связи центров локализации электретаного заряда,

$$1/j_0 = s_0 e^{\Delta/T}, \quad s_0 = \text{const}. \tag{3}$$

С помощью выражений (2), (3) можно оценить характер зависимости времени жизни τ от величины диэлектрической постоянной ϵ сегнетоэлектрика при фиксированной электретаной разности потенциалов U_e (обычно $U_e \cong 100-200$ V).

Напряженность поля $E_0 = U_e/L$ (L — толщина образца) в объеме электрета [1]

$$\frac{4\pi\bar{\sigma}}{\epsilon} = E_0. \tag{4}$$

От величины ϵ зависит также энергия Δ в выражении (3). Определение вида $\Delta(\epsilon)$ для глубоких примесных состояний в полупроводниках и диэлектриках

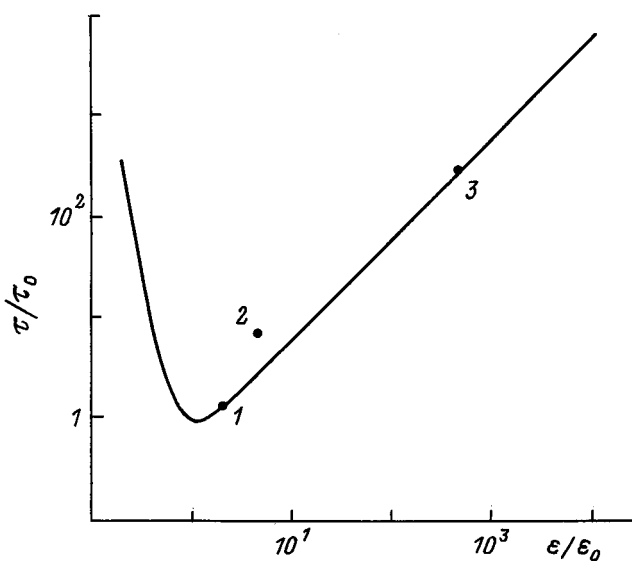


Рис. 4. Теоретическая зависимость времени жизни τ эффекта аномальной эмиссии от диэлектрической постоянной ϵ сегнетоэлектрика. Точки — эксперимент. 1 — LiTaO_3 , 2 — LiNbO_3 , 3 — $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

является самостоятельной и достаточно сложной задачей, как правило связанной с громоздкими численными расчетами [10,11]. Сложность проблемы связана с тем, что характерный радиус локализации волновых функций этих состояний часто оказывается сравнимым с межатомными расстояниями, делая не вполне адекватным представление формы потенциала в их окрестности через макроскопический параметр ε . Однако для целей качественной физической оценки вида зависимости $\tau(\varepsilon)$ ограничимся простой моделью водородоподобного иона, в которой [10]

$$\Delta(\varepsilon) = \Delta_0/\varepsilon^2. \quad (5)$$

Параметр $\Delta_0 \cong 14 \text{ eV}$.

С учетом (2)–(4) это позволяет для $\tau(\varepsilon)$ получить простое аналитическое выражение

$$\tau(\varepsilon) = \frac{E_0 s_0}{4\pi} e^{\alpha/\varepsilon^2} \varepsilon, \quad (6)$$

где $\alpha = \Delta_0/T$.

Оно имеет минимум при $\varepsilon = \varepsilon_0 \equiv \sqrt{2\alpha}$ (величина $\varepsilon_0 \cong 30$). Вид зависимости $\tau(\varepsilon)$, определяемый (6), показан на рис. 4, где τ_0 — значение τ при $\varepsilon = \varepsilon_0$.

Наблюдаемые времена релаксации эффекта аномальной электронной эмиссии, составляющие для магнитоионата свинца около месяца, для LiNbO_3 — дни, для LiTaO_3 — десяток часов, также приведены на рис. 4 (принято $\tau_0 = 3 \text{ h}$). Соответствующие экспериментальные значения ε у этих объектов $\cong 10^4$ ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$), $\cong 100$ (LiNbO_3) и $\cong 50$ (LiTaO_3) [8,12]. Из этих оценок видно неплохое согласие теории и эксперимента. Из них, в частности, следует, что слева от минимума время жизни τ должно быть чувствительным к особенностям электронной структуры ловушек, справа от него рост $\tau(\varepsilon)$ в основном связан с ростом поверхностного заряда $\bar{\sigma}$ при фиксированной электростатической разности потенциалов.

Таким образом можно сделать следующие выводы.

1) Обнаружена аномальная эмиссия с поляризованной поверхности $(10\bar{1}4)$ LiNbO_3 и LiTaO_3 , с поверхности $(10\bar{1}0)$ она отсутствует.

2) Основной причиной этого различия является ориентация полярной оси относительно граней, в которые инжектируется электростатический заряд, т.е. наличие или отсутствие нормальной к поверхности составляющей вектора поляризации.

3) Спектр аномальной эмиссии отражает особенности распределения заряда и рельефа потенциала в поверхностном слое сегнетоэлектрика-электрета.

Список литературы

- [1] А.Т. Козаков, В.В. Колесников, В.П. Сахненко, А.В. Никольский, И.В. Новиков, Е.М. Панченко, Е.С. Емельянов. ФТТ **38**, 8, 2524 (1996).
- [2] А.Т. Козаков, В.В. Колесников, А.В. Никольский, В.П. Сахненко. ФТТ **36**, 2, 317 (1994).
- [3] А.Т. Козаков, В.В. Колесников, А.В. Никольский, В.П. Сахненко. ФММ **77**, 6, 109 (1994).
- [4] А.Т. Козаков, В.В. Колесников, А.В. Никольский, В.П. Сахненко. ФММ **77**, 6, 118 (1994).
- [5] А.Т. Козаков, В.В. Колесников, А.В. Никольский, В.П. Сахненко. Изв. вузов. Сев.-кавказ. регион. Спец. вып., **93** (1994).
- [6] В.И. Нефедов, В.Т. Черепин. Физические методы исследования поверхности твердого тела. М. (1983). 296 с.
- [7] Ю.С. Кузьминов. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития. М. (1987). 264 с.
- [8] А.Н. Губкин. Электреты. М. (1978). 190 с.
- [9] А.Т. Козаков, В.В. Колесников, А.В. Никольский. Физическая природа аномалий в рентгеноэлектронных спектрах и электрофизические свойства каменных углей. Препринт. Изд-во сев.-кавказ. науч. центра высшей шк., Ростов н/Д (1993). 46 с.
- [10] А.М. Стоунхэм. Теория дефектов в твердых телах. (1978). Т. 2. 855 с.
- [11] В.В. Колесников, В.Ф. Волков, Е.В. Положенцев, Ю.А. Люблинский. Металлофизика **7**, 1, 30 (1985).
- [12] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М. (1982). 400 с.