

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭКЗОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ
ADTGSР и *TGSР*

Экзоэлектронная эмиссия (ЭЭ) – высокочувствительный метод исследования, основанный на регистрации параметров нестационарного электронного потока, несущего информацию о структурных и электронных процессах в приповерхностном слое твердого тела. Известно существование ЭЭ с широкозонных сегнетоэлектриков при пирозффекте /1/. Как показано в работе /2/, ЭЭ происходит под действием электрического поля нескомпенсированного пирозаряда и осуществляется путем туннелирования электронов в вакуум через энергетический барьер конечной ширины и последующего их ускорения в поле, созданном пирозарядом.

В настоящей работе проведено изучение пиро- и экзоэмиссионного эффектов в монокристаллах *ADTGSР* и *TGSР* в зависимости от степени замещения сульфатной группы SO_4 на фосфатную PO_4 и условий выращивания (температуры роста t_p и переищения δ). Монокристаллы *ADTGSР* и *TGSР* выращивались из водных растворов методом циркуляции в двухтермостатных установках. Содержание H_2O в растворе составляло 10, 30 и 50 мол.% /3/.

Экзоэлектронная эмиссия монокристаллов *ADTGSР* и *TGSР*

ЭЭ изучалась на установке, созданной на кафедре физики Уральского лесотехнического института /4/. Эмиссия электронов измерялась в режиме линейного нагрева со скоростью $\dot{\Delta} = 0,05$ К/с. Эмиссионный ток регистрировался с полярных Y -срезов. Эффект начинался при нагреве на 2-3 К и наблюдался только при нагреве Y^+ -среза, при охлаждении этого среза эффект отсутствовал. Типичные температурные зависимости плотности эмиссионного тока (j) для образцов монокристаллов *ADTGSР* и *TGSР* представлены на рис. 1. Результаты для образцов одного состава t_p и δ устойчиво воспроизводились, наблюдаемая плотность эмиссионного тока достигала 10^{-13} А/см², что на 2-3 порядка превышает плотность токов эмиссии у чистого *TGS*. Угловое

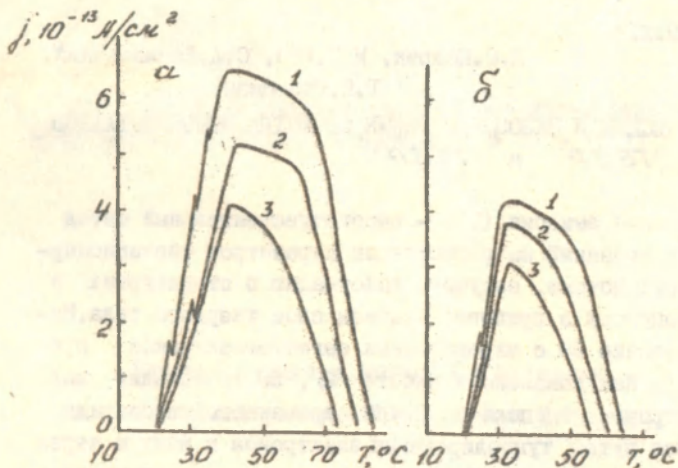


Рис.1. Зависимость $j(T)$ монокристаллов ADT6SP и T6SP, выращенных при 55°C из растворов с 10-1, 30-2 и 50 мол.%, H_3PO_4 - 3:

а - ADT6SP, $\delta = 1,3 \cdot 10^{-3}$; б - T6SP, $\delta = 0,4 \cdot 10^{-3}$

распределение электронов изотропно в телесном угле 2П. В общем случае кривые $j(T)$ имеют три участка: участок нарастания, квазистационарный участок и область спада. Все полученные кривые характеризуются наличием одного размытого максимума. В качестве основных эмиссионных параметров были взяты максимальная плотность эмиссионного тока - $j_{\text{макс}}$, температура ей соответствующая - $T_{\text{макс}}$, верхняя температурная граница существования эмиссионного тока - T_r , а также дополнительные: полуширина максимума $\Delta T_{1/2}$, характеризующая интегральный эмиссионный эффект, время релаксации τ_n , измеренное по кривым затухания ЭЭ.

Все параметры, характеризующие ЭЭ, существенно зависят от содержания H_3PO_4 в растворе и условий роста (температуры роста и пересыщения). Плотность тока эмиссии и верхняя температурная граница существования эмиссионного тока у кристаллов ADT6SP больше, чем у кристаллов T6SP. Температура, соответствующая максимальному значению плотности эмиссионного тока $j_{\text{макс}}$ лежит в пределах 38-45°C для монокристаллов ADT6SP и

30–35°C для *TGSP*, что значительно ниже температуры фазовых переходов (56–58°C для кристаллов *ADTGSP* и 49°C для кристаллов *TGSP*), определенных по зависимостям $\epsilon(T)$ /5/. Наибольшие плотности токов зарегистрированы для кристаллов, выращенных из растворов с малым (10 мол%) содержанием H_3PO_4 при высоких t_p (табл. I). Увеличение содержания H_3PO_4 в растворе с 10 до 50 мол% приводит к уменьшению $j_{\text{макс}}$ (с 6,5 до 4,2) $\cdot 10^{-13}$ А/см² ($t_p = 55^\circ\text{C}$, $\delta = 1,3 \cdot 10^{-3}$) (рис. I, а, табл. I). Такое же влияние содержания H_3PO_4 в растворе на $j_{\text{макс}}$ наблюдается для всех режимов роста как кристаллов *ADTGSP*, так и *TGSP* (табл. I). Уменьшение пересыщения и температуры роста тоже ведет к снижению $j_{\text{макс}}$. Так, понижение температуры роста с 55 до 20°C уменьшает значения $j_{\text{макс}}$ (с 6,5 до 4,1) $\cdot 10^{-13}$ А/см² для кристаллов *ADTGSP*, выращенных из растворов с 10 мол% H_3PO_4 (табл. I). То же самое наблюдается для кристаллов, выращенных из растворов с 30 и 50 мол% H_3PO_4 (табл. I).

Эмиссионный ток наблюдается далеко за температурами фазовых переходов кристаллов *ADTGSP* и *TGSP*, причем условия роста и содержание H_3PO_4 в растворе влияют на высокотемпературную границу эффекта T_r . При увеличении содержания H_3PO_4 в растворе с 10 до 50 мол% T_r уменьшается с 80 до 71°C (рис. I, а). Такое же влияние на нее оказывают уменьшение пересыщения и температуры роста. При понижении температуры роста с 55 до 20°C T_r уменьшается с 80 до 67°C для кристаллов, выращенных из растворов с 10 мол% H_3PO_4 , $\delta = 1,3 \cdot 10^{-3}$ (табл. I). Эти же закономерности сохраняются и для кристаллов, выращенных из растворов с 30 и 50 мол% H_3PO_4 (табл. I).

Так как затягивание эмиссии в область температур, лежащих выше температуры фазового перехода, может быть обусловлено релаксационным механизмом эффекта, нами сняты временные зависимости $j(\tau)$ при постоянных температурах с целью определения времен релаксации τ_p . Снятие зависимостей $j(\tau)$ проводилось для различных температур: 35°C – в окрестности существования максимума $j(T)$, 45°C – в окрестности фазового перехода кристаллов *TGSP* и 55°C в окрестности фазового перехода для кристаллов *ADTGSP*. По полученным кривым определялось время релаксации τ_p .

Таблица I

Средние значения максимальной плотности эмиссионного тока $j_{\text{макс}}$, верхней температурной границы T_r , полуширины максимума $\Delta T_{1/2}$, времени релаксации τ_p и отношения γ/ϵ монокристаллов *ADT6SP* и *T6SP*

Кристалл	Температура роста, t_p , °C	Относительное пересыщение S , 10^{-3}	Содержание H_3PO_4 в растворе, мол%	$j_{\text{макс}}$, 10^{-13} А/см ²	T_r , °C	$\Delta T_{1/2}$, °C	τ_p , с			γ/ϵ , 10^{-5} Кл/м ² К
							при 35°C	при 45°C	при 55°C	
<i>ADT6SP</i>	55	0,4	10	4,9	75	38	310	-	180	1,30
			30	4,4	71	32	250	-	120	1,21
			50	3,7	67	27	140	-	60	1,11
		1,3	10	6,5	80	41	370	-	250	1,43
			30	5,4	76	35	270	-	180	1,34
			50	4,2	71	30	180	-	90	1,22
	35	0,4	10	4,0	66	31	150	-	80	1,19
			30	3,7	63	26	90	-	50	1,10
			50	3,3	61	22	40	-	30	1,00
		1,3	10	4,8	71	36	220	-	160	1,33
			30	4,3	68	30	110	-	90	1,20
			50	3,8	64	27	60	-	40	1,11
20	0,4	10	3,4	63	21	80	-	30	1,10	
		30	3,2	60	15	50	-	20	1,0	
	1,3	10	4,1	67	26	110	-	50	1,24	
		30	3,7	63	19	70	-	30	1,13	
<i>T6SP</i>	55	0,4	10	4,3	65	31	190	110	-	1,15
			30	3,9	61	25	120	70	-	1,08
			50	3,3	56	19	70	40	-	1,0
	35	0,4	10	3,7	60	26	130	60	-	1,07
			30	3,2	56	20	80	30	-	0,98
			50	2,6	51	16	40	20	-	0,88

Типичные зависимости $j(\tau)$ для различных режимов роста монокристаллов *ADT6SP* и *T6SP* представлены на рис.2. Все

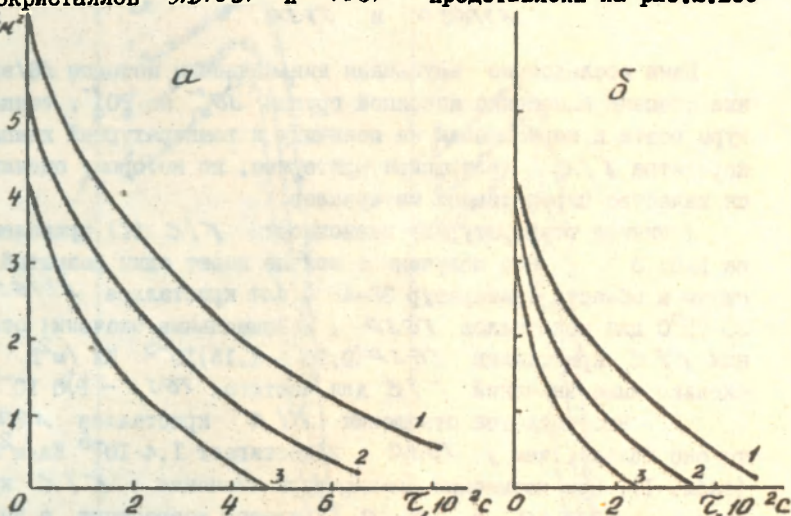


Рис 2. Зависимость $j(\tau)$ монокристаллов *ADT6SP* и *T6SP*, выращенных при 55°C . Температура измерения 35°C . Обозначения те же, что и на рис. I

кривые обнаруживают характерный экспоненциальный спад с временной постоянной порядка нескольких минут. В окрестности фазового перехода время релаксации значительно меньше, чем при 35°C . При повышении содержания H_3PO_4 в растворе с 10 до 50 мол% τ_p уменьшится с 250 до 90 с для кристаллов *ADT6SP*, выращенных при 55°C , $\delta = 1,3 \cdot 10^{-3}$ (табл. I). Понижение температуры роста и уменьшение пересыщения также снижают время релаксации. Самые низкие значения $\tau_r \approx 20$ с имеют кристаллы *ADT6SP*, выращенные при 20°C из растворов с 30 мол% H_3PO_4 . Все ростовые закономерности $j_{\text{макс}}$, T_r и τ_D , установленные нами для монокристаллов *ADT6SP*, справедливы и для кристаллов *T6SP* (табл. I).

Пироэлектрические свойства монокристаллов

ADTGSР и *TGSР*

Нами исследовано импульсным динамическим методом /6/ влияющие степени замещения анионной группы SO_4^{2-} на PO_4^{3-} , температуры роста и пересыщения на величину и температурный диапазон параметра γ/ϵ , являющийся критерием, по которому оценивается качество пироактивных материалов.

Типичные температурные зависимости γ/ϵ (Т) приведены на рис. 3. Все полученные кривые имеют один размытый максимум в области температур 38–45°C для кристаллов *ADTGSР* и 30–35°C для кристаллов *TGSР*. Максимальные значения отношения γ/ϵ кристаллов *TGSР* (0,90 – 1,15) 10^{-5} Кл/м²К несколько выше значений γ/ϵ для чистого *TGS* $\sim 1,0 \cdot 10^{-5}$ Кл/м²К.

Что касается отношения γ/ϵ кристаллов *ADTGSР*, то оно больше, чем у *TGSР*, и достигает $1,4 \cdot 10^{-5}$ Кл/м²К (табл. I). При повышении температуры значения γ/ϵ кристаллов *ADTGSР* и *TGSР* плавно возрастают, а затем резко снижаются при $\sim 45^\circ\text{C}$ и $\sim 35^\circ\text{C}$ для кристаллов *ADTGSР* и *TGSР* соответственно. При повышении содержания H_3PO_4 в растворе как максимальные, так и значения γ/ϵ при комнатной температуре уменьшаются для всех режимов роста. Так, при увеличении содержания H_3PO_4 с 10 до 50 мол% максимальные значения γ/ϵ уменьшаются с $1,30 \cdot 10^{-5}$ до $1,11 \cdot 10^{-5}$ Кл/м²К и с $1,15 \cdot 10^{-5}$ до $1,00 \cdot 10^{-5}$ Кл/м²К соответственно для монокристаллов *ADTGSР* и *TGSР* температура роста 55°C, относительное пересыщение $0,4 \cdot 10^{-3}$ (табл. I). При увеличении относительного пересыщения раствора максимальные значения γ/ϵ растут, достигая $1,43 \cdot 10^{-5}$ Кл/м²К для монокристаллов *ADTGSР*, выращенных из растворов с 10 мол% H_3PO_4 при 55°C и $S = 1,3 \cdot 10^{-3}$ (рис. 3, табл. I). При понижении температуры роста максимальные значения γ/ϵ уменьшаются как для кристаллов *ADTGSР*, так и для *TGSР*. Дейтерирование кристаллов позволяет расширить температурный диапазон γ/ϵ . Действительно, температура, соответствующая максимальному значению γ/ϵ у кристаллов *ADTGSР*, лежит выше, чем у кристаллов *TGSР* примерно на 10° , что вместе с большими значениями γ/ϵ

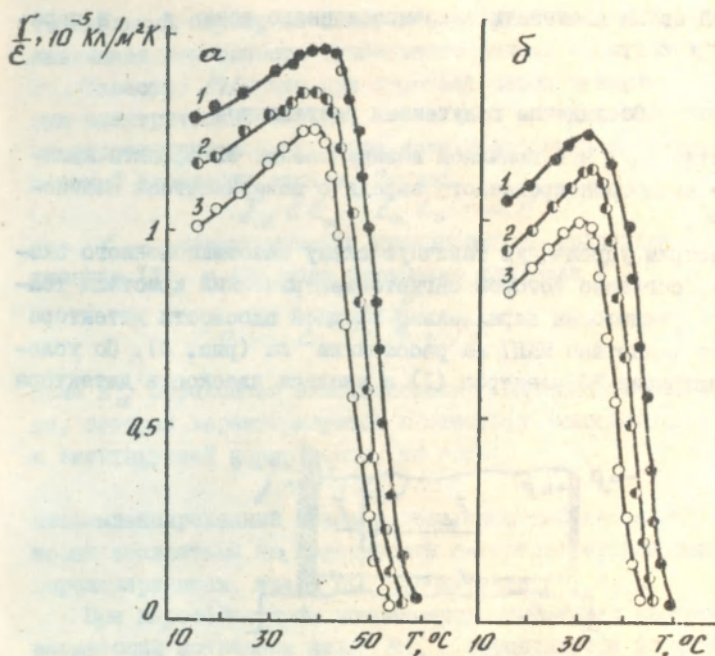


Рис.3. Зависимости j/ϵ (Т) монокристаллов *ADT6SP* и *T6SP*, выращенных при 55°C . Обозначения те же, что и на рис. I.

существенно увеличивает возможности применения кристаллов *ADT6SP* в качестве чувствительных элементов — приемников ИК-излучения.

Из сравнения кривых j (Т) и j/ϵ (Т) видно, что наблюдается соответствие в температурном ходе этих кривых (рис. I,3). Так, например, совпадают температуры максимумов для зависимостей j (Т) и j/ϵ (Т), а также температуры, при которых начинается резкий спад рассматриваемых зависимостей. При уменьшении содержания H_3PO_4 в растворе j/ϵ увеличивается. Аналогичным образом растет при этом и плотность эмиссионного тока j . Точно так же увеличение температуры роста и относительного пересыщения раствора приводит к росту как j/ϵ , так и j . Полученные нами корреляции свидетельствуют о функ-

циональной связи плотности экзэмиссионного тока j и параметром r/c .

Обсуждение полученных результатов

Известно [2], что причиной возникновения ЭЭ эффекта является поле нескомпенсированного заряда с поверхностной плотностью $\Delta\rho$.

Рассмотрим упрощенную типичную схему экзэмиссионного эксперимента, согласно которой сегнетоэлектрический кристалл толщиной d расположен параллельно входной плоскости детектора электронов (пластина МКП) на расстоянии a (рис. 4). По условиям регистрации ЭЭ электрод (1) и входная плоскость детектора

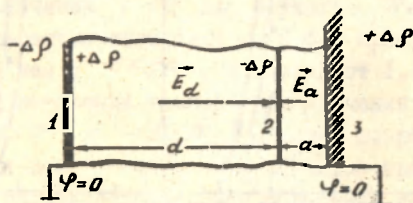


Рис.4. К расчету величины поля в вакуумном зазоре; 1 - электрод, 2 - поверхность кристалла, 3 - поверхность МКП, a - ширина вакуумного зазора, d - толщина кристалла.

(3) заземлены и имеют нулевой потенциал. Тогда для центральных точек кристалла падение потенциала поля нескомпенсированного заряда с поверхностной плотностью $\Delta\rho$ в пространстве кристалл-детектор φ_a равно падению потенциала на кристалле φ_d , т.е. $\varphi_d = \varphi_a$ или, считая поле однородным,

$$E_d \cdot d = E_a \cdot a, \quad (I)$$

где E_a и E_d - напряженности полей в пространстве кристалл-детектор и в кристалле соответственно (источником полей E_a и E_d является заряд с поверхностной плотностью $\Delta\rho$, возникающий на поверхности кристалла при пирозэффекте). Существующее вне кристалла поле (E_a) значительно деформирует по-
10

тенциальный барьер на поверхности кристалла /4/, что и обуславливает возможность туннельного выхода электронов в вакуум.

Известно /7/, что при переходе через поверхность, содержащую электрические заряды, нормальная составляющая вектора электростатической индукции испытывает скачок, равный поверхностной плотности заряда. Тогда:

$$E_{\alpha} \epsilon \epsilon_0 + E_{\alpha} \epsilon_0 = \Delta \rho, \quad (2)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость кристалла. Совместное решение (1) и (2) дает выражение для поля E_{α}

$$E_{\alpha} = \frac{\Delta \rho}{\epsilon_0 (\epsilon \frac{a}{d} + 1)} \quad (3)$$

Поле E_{α} определяет экзотермическую активность сегнетоэлектрика, которая характеризуется плотностью эмиссионного тока j с эмиттирующей поверхности, то есть:

$$j \sim f(E_{\alpha}). \quad (4)$$

Нескомпенсированный заряд с поверхностной плотностью $\Delta \rho$ может появляться на поверхности сегнетоэлектрика как в случае переполяризации, так и при пирозэффекте /2, 4/.

При пирозэффекте нескомпенсированный заряд плотностью $\Delta \rho$, вызывающий появление поля E_{α} , определяется из известного уравнения пирозэффекта:

$$\Delta \rho = \gamma \cdot \Delta T. \quad (5)$$

С учетом (5) и зависимости γ и ϵ от температуры перепишем (3) в виде

$$E_{\alpha} = \frac{\gamma(T) \Delta T}{\epsilon_0 (\epsilon(T) \frac{a}{d} + 1)}. \quad (6)$$

Формально из (6) следует, что поле E_{α} , а следовательно, и эмиссионный ток для сегнетоэлектрических кристаллов будет определяться только величинами $\gamma(T)$ и $\epsilon(T)$.

Однако известно, что процесс минимизации деполяризующего поля может идти двумя путями: 1) разбиением на домены и 2) экранированием вследствие образования объемного заряда. В кристаллах группы TGS возможно протекание обоих типов такого релаксационного процесса. Известно, что совершенные кристаллы TGS характеризуются сильной неустойчивостью доменной структуры. Изменение доменной структуры в беспримесном TGS фик-

сировалось методом теплового эффекта Баркгаузена /8/. Скачки переполаризации, указывающие на образование 180° - доменов, наблюдались от 213 К до T_0 . Полярность импульсов свидетельствовала о распаде монодоменного состояния. Высокоподвижная доменная структура характерна для чистых кристаллов TGS , выращенных при высоких t_p . Прецизионные измерения γ в таких кристаллах /9/ показали, что его температурная зависимость имеет нерегулярный, случайный характер. Пирокоэффициент может менять знак, зависимости $\gamma(T)$ для разных образцов не совпадают. Распад доменной структуры при нагревании и возникающее полидоменное состояние, по-видимому, и обуславливает низкую плотность эмиссионного тока у чистого TGS ($j \sim 10^{-16}$ А/см²). Это следует также и непосредственно из формулы (6).

Детерминированное поведение $j(T)$ возможно в кристаллах униполярной доменной структуры. Методы закрепления доменов, сохранения монодоменного состояния хорошо известны /5,6/: введение примесей и дефектов. Устойчивое униполярное состояние, ограничение подвижности доменной структуры позволяет произвести измерение параметра γ/ϵ , который, согласно (6), определяет после E_a и соответственно ток эмиссии. Параметр γ/ϵ , кроме того, характеризует качество пироэлектрического материала /6/. Следует заметить, что регистрация γ/ϵ для чистых бездефектных кристаллов TGS не представляется возможной без предварительной поляризации из-за отмеченного выше явления неустойчивости доменной структуры.

Для кристаллов $ADTGS$ и $TGSP$ зарегистрированные плотности тока ЭЭ составляют $\sim 10^{-13}$ А/см², что на 3 порядка превышает значения плотности тока эмиссии в чистом TGS . Учитывая хорошую воспроизводимость результатов, а также высокую, по сравнению с чистым TGS , плотность тока ЭЭ, можно говорить об устойчивости доменной структуры кристаллов и повышении их пироактивности.

Нами обнаружены корреляции, свидетельствующие о функциональной связи j и параметра γ/ϵ (рис. 1,3). Действительно, поле E_a , вызывающее эмиссию и определенное в выражении (6), зависит от γ/ϵ . Применимость этой формулы для кристаллов $ADTGS$ и $TGSP$ обусловлена тем, что в отличие от чистых кристаллов TGS добавление H_3PO_4 и Zn -

аланина в раствор монодоменизирует исходную матрицу, стабилизируя доменную структуру /6/. Для проведения оценок поля E_a из (6), зная экспериментальные значения r/ϵ , необходимо выполнить условие $C(T) \frac{\Delta T}{\alpha} > I$. При проведении экспериментов по изучению ЭЭ толщина образца составляла $\alpha = 0,5$ мм, образец прижимался непосредственно к МКП, т.е. зазор кристалл-детектор (α) определялся величиной естественной шероховатости образца $\sim 10-20$ мкм. Условие $C(T) \frac{\Delta T}{\alpha} > I$ выполняется при этих значениях α и α , начиная с $C(T) > 30$. Из данных /5/ следует, что это условие начинает реализовываться при $T \approx 30^\circ\text{C}$. Следовательно, с учетом выполнения этого условия формула (6) принимает простой вид:

$$E_a = \frac{r(T) \Delta T}{\epsilon_0 \epsilon(T) \alpha} \quad (7)$$

Оценим поле E_a из данных на рис.3, например, для кристалла *ADTGSPO* (50 мол% H_3PO_4 в растворе) при $T=40^\circ\text{C}$, температуре, соответствующей максимуму значений r/ϵ и j (рис.3 и рис.1). Возьмем $\Delta T \approx 1$ К, тогда $E_a = 0,69 \cdot 10^6$ В/см. С уменьшением содержания H_3PO_4 в растворе до 10 мол% растет r/ϵ , E_a и j . Значение E_a для этого случая составило $E_a = 0,81 \cdot 10^6$ В/см. Следует отметить, что согласно /10/ такие поля могут вызывать эмиссию электронов.

Вместе с тем, как следует из данных (рис. 1,2), экзэмиссионный ток затягивается до температур $\sim 60 + 80^\circ\text{C}$, а значение $r/\epsilon \rightarrow 0$ уже при $\sim 55 + 60^\circ\text{C}$, соответствующей температуре максимума диэлектрической проницаемости (T_c). Вполне вероятно, что наблюдаемое явление связано с конечным временем релаксации заряда и поля на свободной поверхности кристалла. Этот эффект не может проявиться на кристаллах с электродами, т.е. в условиях, при которых регистрируется параметр r/ϵ . Для проверки гипотезы нами были сняты временные зависимости релаксации эмиссионного тока τ_p при постоянной температуре (рис. 2, табл.1). При $T=55^\circ\text{C}$, например, для кристаллов *ADTGSPO*, выращенных из растворов с 10,30 и 50 мол% H_3PO_4 ($t_p = 55^\circ\text{C}$, $\delta = 1,3 \cdot 10^{-3}$), величины τ_p составили 250, 180 и 90 с соответственно (табл.1). В условиях постоянной скорости изменения температуры $\alpha = 5 \cdot 10^{-2}$ К·с $^{-1}$ эмиссионный ток будет затянут для данных кристаллов на 12,5; 9 и 4,5 $^\circ\text{C}$ соответственно, что несколько меньше

экспериментально наблюдаемых значений.

Таким образом, эмиссионная активность целиком определяется параметром качества r/ϵ используемых пироактивных кристаллов. Разработанная методика ЭЭ контроля позволяет быстро и эффективно выбирать участки монокристаллов с большими значениями r/ϵ и лучшей однородностью для использования в пировидиконах. Кристаллы *ADTGS*, характеризующиеся большими значениями r/ϵ ($1,43 \cdot 10^{-5} \text{ Кл/м}^2\text{К}$) и очень высокой эмиссионной активностью, могут с успехом заменить как *TGS*, так и *ATGS*, в качестве приемников ИК излучения и мишеней пировидиконов.

Литература

1. Розенман Г.И., Рез И.С., Чепелев Ю.Д. и др. // *ФТТ*. - 1980. - Т. 22. - Вып. II. - С. 3488.
2. Розенман Г.И., Печорский В.И. // *ФТТ*. - 1983. - Т. 25. - Вып. 7. - С. 888.
3. Василевский С.А., Януть В.И. // *Сегнетоэлектрики*. - Минск, пединститут. - 1986. - С. 92.
4. Охашкин В.А. // Автореферат дис. канд. физ.-мат. наук. - Свердловск, 1984.
5. Цедрик М.С., Василевский С.А., Януть В.И. // *Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики*. - Калинин, университет. - 1986. - С. 20.
6. Цедрик М.С., Заборовский Г.А., Гонтарев В.Ф. // *Сегнетоэлектрики*. - Минск, пединститут. - 1986. - С. 101.
7. Миролубов Н.Н., Костенко М.В. // *Методы расчета электростатических полей*. - М., 1963.
8. Рудяк В.М. // *УФН*. - 1970. - Т. 101. - Вып. 3. - С. 429.
9. Новик В.К. // Автореферат дис. докт. физ.-мат. наук. - Ленинград, 1983.
10. Куртсв В.С., Слесарев А.И., Рогов В.В. // *Экзоэмиссионный контроль поверхности деталей после обработки*. - Киев. - 1986. - С. 175.