

УДК 621.791

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КАТОДАХ ДЛЯ ТЕПЛОВИЗОРОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

А.В. Солнышкин¹, И.Л. Кислова², Г. Суханек³

¹Тверской государственный университет,
кафедра физики сегнето- и пьезоэлектриков

²Тверской государственный технический университет,
кафедра информатики и прикладной математики

³Technische Universität Dresden,
Institut für Festkörperelektronik; Dresden, Germany

В статье рассматриваются физические принципы работы датчиков теплового излучения, основанные на электронной эмиссии из сегнетоэлектрических тонких пленок. Выполнен расчет распределения электрического поля в объеме и вблизи интерфейсов сегнетоэлектрического катода для последующего вычисления эмиссионного тока.

Введение. Эмиттеры электронов на основе сегнетоэлектрических материалов являются перспективными материалами для таких электронных приборов, как дисплеи с «холодными» катодами, усилители мощности микроволнового диапазона, устройства микроэлектронной литографии с записью электронным лучом, кантилеверы для сканирующей силовой микроскопии, катоды для спинполяризованных электронов и др. Исследования электронной эмиссии из сегнетоэлектрических материалов ведутся более 40 лет. Первые наблюдения эмиссии электронов были проведены при фотостимулированном воздействии на кристаллах триглицинсульфата (ТГС) и сегнетовой соли [1] и титаната бария и ниобата бария-свинца [2]. Детальное изучение электронной эмиссии, обусловленной пироэлектрическим эффектом, было положено авторами работы [3] и получило дальнейшее развитие в работах [4–6]. Сравнительно недавно был предложен новый тип датчиков инфракрасного (ИК) излучения на основе электронной эмиссии из сегнетоэлектрической керамической тонкой пластины [7–9] при пироэлектрическом эффекте. Подобного рода устройства (тепловизоры) позволяют визуализировать слабые тепловые потоки, излучаемые, в частности, телом человека, при протекании химических реакций и т.п. Однако, как правило, размеры керамических пластин ограничены и составляют не более 100 см². С другой стороны показано, что эффективность электронной эмиссии из образцов сегнетоэлектрической керамики на основе цирконата-титаната свинца Pb(Ti,Zr)O₃ (PZT) может достигать 35%.

Электронная эмиссия из сегнетоэлектриков связана с электрическими полями, генерируемыми при изменении их

поляризации [10]. Энергия электронов, создающих эмиссионный поток, может достигать значений 100 кэВ. Известно, что электрическое поле вблизи поверхности сегнетоэлектрика обусловлено распределением потенциала в сегнетоэлектрике и вакуумном катодном промежутке. При уменьшении толщины сегнетоэлектрика оно падает в катодном промежутке, вследствие чего наблюдение электронной эмиссии из тонких пленок при пироэлектрическом эффекте становится затруднительным. Ранее электронная эмиссия из тонких сегнетоэлектрических пленок была получена с помощью специальных сеточных электродов, вызывающих появление больших локальных электрических полей, а также при генерации плазмы в результате разряда, разрушающего поверхность образца [10].

В данной работе рассматриваются физические основы функционирования сегнетоэлектрического эмиссионного катода на основе тонких пленок цирконата титаната свинца (ЦТС) для датчиков ИК-излучения (тепловизоров). С этой целью проводится рассмотрение электрических полей в объеме и вблизи поверхности пленки для последующего расчета плотности тока электронной эмиссии из исследуемых объектов.

Модель сегнетоэлектрического тонкопленочного эмиттера.

Функциональный элемент тепловизора включает платинированную подложку, прозрачную для ИК-излучения, сегнетоэлектрическую пленку со свободной поверхностью, вакуумный промежуток и контр-электрод (рис. 1).

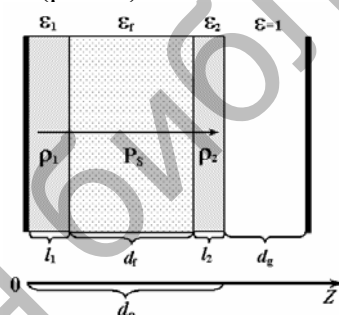


Рис. 1. Одномерная модель функционального элемента тепловизора

Сегнетоэлектрическая пленка ЦТС рассматривается как невырожденный полупроводник p -типа. Пленочную структуру на подложке можно разделить на четыре области: 1) положительно заряженная поверхность нижнего металлического электрода ($z \leq 0$); 2) интерфейсная область слабого истощения сегнетоэлектрика с объемным зарядом ρ_1 и диэлектрической проницаемостью ϵ_1 ($0 \leq z \leq l_1$); 3) объем пленки без пространственного заряда с ϵ_f ($l_1 \leq z \leq l_2$); истощенная область (в частном случае с инверсной проводимостью) сегнетоэлектрика вблизи свободной поверхности с объемным зарядом ρ_2 и диэлектрической проницаемостью ϵ_2 ($l_2 \leq z \leq d_0$).

Для оценки эффективности электронной эмиссии мы должны найти распределение электрического потенциала в рассмотренных выше областях сегнетоэлектрика, связанное с существованием слоев экранирующего спонтанную поляризацию (P_S) объемного заряда. При изменении величины P_S , вызванном, в частности, воздействием теплового потока, часть экранирующего заряда высвобождается, что может приводить к появлению эмиссионного потока благодаря эффекту туннелирования сквозь потенциальный барьер вблизи поверхности сегнетоэлектрика [10]. Эмиссионный ток в тепловизорах не должен быть ограничен верхним электродом, который обычно наносится на свободную поверхность сегнетоэлектрической пленки для создания конденсаторной структуры.

Сегнетоэлектрический конденсатор, имеющий платиновые электроды в качестве обкладок, достаточно хорошо описывается моделью полностью истощенных приэлектродных слоев Шоттки [11]. Если рассматривать сегнетоэлектрик как широкозонный полупроводник, то высота потенциального барьера на границе раздела металл/полупроводник при наличии поверхностных состояний и объемного заряда в приповерхностном обедненном слое описывается следующим соотношением [12]:

$$\Phi = S \cdot (\Phi_m - \chi) + (1 - S) \cdot (E_g - \Phi_0) + \Delta\Phi, \quad (1)$$

где S – величина, связанная с пиннингом барьера Шоттки ($S \approx 0,35$ для $Pb(Zr,Ti)O_3$ [13]), Φ_m – работа выхода для материала электрода (для платины $\Phi_{Pt} = 5,3$ эВ [13]), χ – электронное сродство сегнетоэлектрика ($\chi = 3,5-3,8$ эВ [14; 15]), Φ_0 – уровень электронейтральности ($\Phi_0 = E_V + 2,25$ эВ [13]), $\Delta\Phi$ – поправка к высоте потенциального барьера, определяемая объемным зарядом обедненной области [16]. Последний член обычно считается пренебрежимо малым [13; 16], хотя для ряда перовскитных материалов он может быть достаточно большим [17]. Расчет высоты потенциального барьера на контакте Pt/ $Pb(Zr,Ti)O_3$ дает величину 1,3...1,4 эВ, что согласуется с теоретическим значением 1,45 эВ, полученным в работе [13]. Однако для тонких пленок $Pb(Zr,Ti)O_3$, осаждаемых в течение 2–4 часов методом высокочастотного магнетронного распыления на подложку при температуре последней 550 °С, в области нижнего интерфейса образуется большое число поверхностных состояний, что в предельном случае $S \rightarrow 0$ [16] приводит к значению $\Phi = 1.15$ эВ. С другой стороны потенциальный барьер может либо повышаться на величину 0,3 эВ за счет захвата Pt-электродом с (111) ориентацией молекул кислорода при осаждении пленки ЦТС в атмосфере кислорода [18], либо уменьшаться при наличии кислородных вакансий в случае недостатка кислорода в процессе приготовления пленки [17]. Последний случай реализуется для пленок, используемых в

данной работе и изготовленных в Техническом университете г. Дрезден (Германия). Разность потенциалов на границе Pt/Pb(Zr,Ti)O₃, полученная методом сканирующей силовой микроскопии на образцах пленок с малоугловыми срезами, составляет 0,7 В [19]. Это значение находится в хорошем согласии с величиной высоты потенциального барьера 0,7 эВ [20; 21]. Кроме того, большое число кислородных вакансий в области Pt/Pb(Zr,Ti)O₃ интерфейса участвует в процессе экранирования спонтанной поляризации, что значительно понижает величины заряда и длины экранирования P_s в металле [17]. Таким образом, в области нижнего интерфейса мы имеем барьер Бардина высотой 0,7 эВ.

Вследствие неполного экранирования спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической пленке существуют деполяризующие поля [24]. В случае монодоменного образца деполяризующее поле E_d однородно и пропорционально величине спонтанной поляризации

$$E_d = -\frac{N}{\epsilon_0} P_s = -bP_s \quad (2)$$

где N – фактор деполяризации, ϵ_0 – электрическая постоянная. Следовательно, потенциал деполяризующего поля является линейной функцией от координаты z

$$\varphi_d = A + B \cdot z, \quad (3)$$

где A и B – константы, которые могут быть определены из граничных условий, причем $B=bP_s$. Для нахождения распределения электрического поля и потенциала в каждом слое структуры (рис. 1) необходимо решить уравнение Пуассона

$$\frac{dD_z}{dz} = \rho(z), \quad (4)$$

где D_z – z -компонента вектора электрической индукции, $\rho(z)$ – плотность объемного заряда. В нашем случае величина $\rho(z)$ определяется следующим выражением:

$$\rho(z) = -e \cdot [p(z) - p_0], \quad (5)$$

где p_0 и $p(z)$ – концентрации дырок, равные

$$p_0 = N_V \exp\left\{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right\}, \quad p(z) = N_V \exp\left\{-\frac{E_F + e\varphi(z) - E_V}{k_B T}\right\}, \quad (6)$$

N_V – эффективная плотность состояний в валентной зоне, E_F – энергия Ферми, E_V – энергия потолка валентной зоны, $\varphi(z)$ – распределение электрического потенциала, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Граничные условия определяются непрерывностью электрического потенциала и нормальной компоненты D_z вектора

электрической индукции в области Pt/Pb(Zr,Ti)O₃ интерфейса. Результаты расчета представлены в табл. 1 и на рис. 2.

При расчетах предполагается постоянство величины диэлектрической проницаемости в пределах каждого слоя. В качестве нулевого уровня отсчета потенциала принимается его значение на границе вакуумного промежутка $\varphi_g(d_0)=0$.

Распределение потенциала и электрического поля в приповерхностном слое сегнетоэлектрика позволяет оценить высоту потенциального барьера и его прозрачность для электронов при их эмиссии с поверхности сегнетоэлектрика при внешних воздействиях.

Таблица 1

Слой	Распределение электрического поля	Распределение потенциала
$0 \leq z \leq l_1$	$E = -\frac{ep_0}{\varepsilon_1 \varepsilon_0} (z - l_1) - bP_S;$ $\begin{cases} A = U_k - \frac{ep_0}{2\varepsilon_1 \varepsilon_0} l_1^2 - \varphi_0 \\ b = \varepsilon_1 \varepsilon_0 + \frac{ep_0 l_1 - \varepsilon_0 \lambda \varphi_0}{\varepsilon_1 \varepsilon_0 P_S} \end{cases}$	$\varphi(z) = \frac{ep_0}{2\varepsilon_1 \varepsilon_0} (z - l_1)^2 - U_k + A + bP_S z;$ <p>U_k – контактная разность потенциалов между Pt и ЦТС, λ – величина, обратная длине экранирования в металле, φ_0 – потенциал в точке $z=0$, обусловленный эффектом экранирования в металле</p>
$l_1 \leq z \leq l_1 + d_f$	$E = -\frac{N}{\varepsilon_0} P_S = -bP_S$	$\varphi = A + bP_S z$
$l_1 + d_f \leq z \leq d_0$	$E = -2\varphi_{s0} \frac{z - (d_0 - l_2)}{l_2^2} - bP_S;$ $\varphi_{s0} = \frac{en_s}{2\varepsilon_2 \varepsilon_0} l_2^2$	$\varphi(z) = \varphi_{s0} \left[\frac{z - (d_0 - l_2)}{l_2} \right]^2 + A + bP_S z;$ $n_s = \frac{N_s}{l_2},$ <p>N_s – плотность поверхностных состояний</p>
$d_0 \leq z \leq d_0 + d_g$	Решение зависит от величин приложенного внешнего поля и изменения P_S	

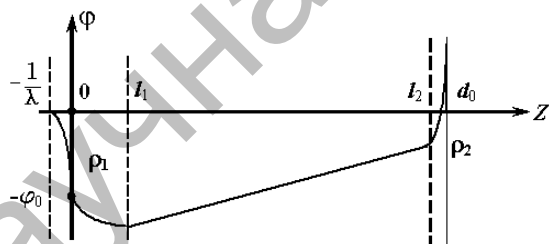


Рис. 2. Распределение электрического потенциала $\varphi(z)$ в функциональном элементе тепловизора на базе тонкой пленки ЦТС

Заключение. Эффективность эмиссии определяет чувствительность прибора и зависит от ряда его характеристик таких как скорость отклика, шумы, влияние электрических полей, приложенных к рабочему элементу, и т.д. Естественно, что для повышения эффективности работы прибора необходимо улучшить электрофизические показатели его функционального элемента. Гибкость микроструктуры PZT позволяет создавать активные пьезоэлектрические элементы с улучшенными характеристиками. В частности, изменение электрофизических свойств тонких пленок PZT можно достичь не только варьированием отношения Zr/Ti, но и выбором соответствующих материалов для подложки и электродов. Тонкопленочная структура содержит гетерогенные переходы подложка/сегнетоэлектрик/электрод. Природа таких границ раздела, а также условия их формирования во многом определяют физические свойства указанных структур. Эффекты экранирования, наличие контактных электрических полей, существование «мертвых» слоев, истощенных и обогащенных областей изменяют состояние поляризации пленок, а следовательно оказывают влияние на характеристики приборов, рабочими элементами которых служат тонкие пленки. В частности, для эмиссионных приборов выход электронов из сегнетоэлектрика будет зависеть от наличия внутренних электрических полей, связанных с объемными зарядами и распределением поляризации вблизи интерфейса.

Выше мы рассмотрели слои пространственных зарядов, существующих в области интерфейсов сегнетоэлектрической тонкопленочной структуры ЦТС благодаря контактным и поверхностным явлениям, а также эффектам экранирования. Эффекты экранирования вблизи свободной поверхности дают величину плотности поверхностных состояний $N_S \approx 10^{14} \text{ см}^{-2}$ в соответствии со значением спонтанной поляризации $0,2 \text{ Кл/м}^2$ для ЦТС. При толщине приповерхностного слоя $l_2 = 10^{-9} \text{ м}$ величина поверхностного потенциала составляет $\sim 1 \text{ В}$, что соответствует изменению высоты потенциального барьера на $\sim 1 \text{ эВ}$. Таким образом, эффекты экранирования P_S вблизи свободной поверхности и понижения потенциального барьера для эмитируемых электронов ведут к существованию автоэлектронной эмиссии при воздействии относительно малых электрических полей, в частности, возникающих при пьезоэлектрическом эффекте.

Работа выполнена в рамках проекта НАТО CLG 980987.

Список литературы

1. Беляев Л.М., Бендрикова Г.Х. Влияние спонтанной поляризации на выход фотостимулированной экзоелектронной эмиссии из кристаллов триглицинсульфата // ФТТ. 1964. Т.6. С. 645.
2. Кортон В.С., Минц Р.И. Экзоелектронная эмиссия при фазовом переходе в сегнетоэлектриках // ФТТ. 1967. Т.9. С. 1436.

3. Rosenblum B., Bräunlich P., Carrico J.P: Thermally stimulated field emission from pyroelectric LiNbO_3 // *Appl. Phys. Lett.* 1974. V. 25. P. 17.
4. Розенман Г., Рез И.С., Чепелев Ю.Л., Ангерт Н.Б., Жасков А.А. Экзоэмиссия из пироэлектрика LiTaO_3 // *ФТТ.* 1980. Т.22. С.2032.
5. Rosenman G. Electron emission from ferroelectrics and its applications // *Ferroelectrics.* 1992. V. 135. P. 469.
6. Рогазинская О.В., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С., Сидоркин А.А. Термостимулированная электронная эмиссия полярного скола кристалла триглицинсульфата // *ФТТ.* 2001. Т.43. С.1272.
7. Tomita K., Takamuro D., Sawada K., Ishida M. Electron emission type infrared imaging sensor using ferroelectric thin plate // *Sens.&Actuat.* 2002. V. A97-98. P. 147.
8. Takamuro D., Takao H., Sawada K., Ishida M. Electron emission characteristic from $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin plate by infrared light irradiation. // *Jpn J Appl Phys.* 2003. V.42. P. 5741-5746.
9. Takamuro D., Takao H., Sawada K., Ishida M. Improvement of an infrared light sensitivity in PZT photosensitive field emitter // *Sens.&Actuat.* 2004. V.A114. P. 230.
10. Rosenman G., Shur D., Krasik Y.E., Dunaevsky A. Electron emission from ferroelectrics // *J. Appl. Phys.* 2000. V.88. P.6109.
11. Teowee G., Uhlmann D.R. A model of the metal-ferroelectric-metal capacitor // *MRS Symp. Proc.* 1993. V.310. P 415.
12. Cowley A.M., Sze S.M. Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems // *J. Appl. Phys.* 1965. V.36. P. 3212.
13. Robertson J., Chen C.W. Schottky barrier heights of tantalum oxide, barium strontium titanate, lead titanate, and strontium bismuth tantalite // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V.74. P. 1168.
14. Scott J.F., Watanabe K., Hartmann A.J., Lamb R.N. Device models for PZT/Pt, BST/Pt, SBT/Pt, and SBT/Bi ferroelectric memories // *Ferroelectrics.* 1999. V.225. P. 83.
15. Dixit A.V., Rajopadhye N.R., Bhoraskar S.V. Secondary electron emission of doped PZT ceramics // *J. Mat. Sci.* 1986. V. 21. P. 2798.
16. Rhoderick E.H. Metal-semiconductor contacts. Oxford: Clarendon, 1978. 267 p.
17. Dawber M., Rabe K.M., Scott J.F. Physics of thin-film ferroelectric oxides // *Rev. Mod. Phys.* 2005. V. 77. P. 1083.
18. Adamson A.W. Physical Chemistry of surfaces NewYork: Wiley Interscience. 1990. 689 p.
19. Lu X., Schlaphof F., Grafström S., Loppacher C., Eng L.M., Suchaneck G., Gerlach G. Scanning force microscopy investigation of the $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3/\text{Pt}$ interface // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V.81. P. 3215.
20. Sudhama C., Campbell A.C., Maniar P.D., Jones R.E., Moazzami R., Mogab C.J., and Lee J.C. A model for electrical conduction in metal-ferroelectric-metal thin-film capacitors // *J. Appl. Phys.* 1994. V.75. P. 1014.
21. Yang Y.S., Lee S.J., Kim S.H., Chae B.G., Jang M.S. Schottky barrier effects in the electronic conduction of sol-gel derived lead zirconate titanate thin film capacitors // *J. Appl. Phys.* 1998. V.84. P. 5005.
22. Dawber M., Chandra P., Littlewood P.B., Scott J.F. Depolarization corrections to the coercive field in thin-film ferroelectrics // *J. Phys. Condens. Matter.* 2003. V.15. P. L393.