

13,06

Особенности адсорбции H_2O на полярных поверхностях кристаллов $LiNbO_3$

© А.В. Яценко

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
Симферополь, Россия

E-mail: yatsenkoav@cfuv.ru

Поступила в Редакцию 9 февраля 2023 г.

В окончательной редакции 9 февраля 2023 г.

Принята к публикации 15 февраля 2023 г.

Исследованы особенности поверхностной электрической проводимости серии кристаллов $LiNbO_3$ разного состава. Показано, что при охлаждении кристаллов на их полярных поверхностях адсорбируются и диссоциируют молекулы H_2O , причем интенсивность этого процесса зависит от униполярности образца.

Ключевые слова: $LiNbO_3$, поверхность, электрическая проводимость, адсорбция.

DOI: 10.21883/FTT.2023.04.55309.16

1. Введение

Хорошо известно, что присутствие на поверхности многих высокоомных диэлектриков адсорбированной из воздуха воды может привести к возникновению заметной поверхностной электрической проводимости [1,2]. Этот эффект должен наиболее ярко проявляться в сегнетоэлектриках, так как на их полярных поверхностях практически всегда присутствуют сторонние заряды, которые участвуют в процессе экранирования поля деполаризации [3].

Сегнетоэлектрические материалы находят очень широкое применение в современной микро-, акусто- и оптоэлектронике и одним из наиболее востребованных сегнетоэлектриков является ниобат лития (НЛ) $LiNbO_3$. Вопросы адсорбции и диссоциации молекул H_2O на полярных поверхностях кристаллов $LiNbO_3$ обсуждались в ряде теоретических работ [4–7], однако в экспериментальном плане поверхностная электрическая проводимость кристаллов НЛ исследована явно недостаточно.

Вероятно первое упоминание об адсорбции молекул H_2O полярными поверхностями кристаллов НЛ и сильном её влиянии на поверхностную электрическую проводимость присутствует в [8]. Также при исследовании электрических свойств кристаллов НЛ и $LiTaO_3$ отмечался эффект пониженного сопротивления образца в области температур (300–400) К, который исчезал только после прогрева образца до температуры ~ 450 К и последующего охлаждения в присутствии предварительно осушенного силикагеля [9,10]. Это дало возможность объяснить эффект понижения сопротивления исходным присутствием на неполярных поверхностях кристалла диссоциированных молекул воды, что приводило к возникновению сильной поверхностной проводимости.

Целью настоящей работы является исследование электрических свойств проводящего слоя, возникающего на поверхности кристаллов НЛ из-за адсорбции и последу-

ющей диссоциации молекул воды. Это дает возможность оценить адсорбционные особенности кристаллов НЛ разного состава и состояния.

2. Образцы и методика исследования

В качестве образцов были выбраны три близкие по размеру пластинки z -среза кристаллов НЛ, включая номинально беспримесный образец конгруэнтного состава (CLN) и два образца, выращенных из конгруэнтного расплава с добавлением 2.0 mol% и 7.0 mol% MgO (по шихте). Синтез проводился методом Чохральского. У всех образцов ранее была исследована температурная зависимость удельной электрической проводимости $\sigma_z(T)$ вдоль полярного направления z [11]. Информация о образцах приведена в табл. 1. Там же приводятся расчетные значения тока через кристалл I_{calc} для одной из реализаций эксперимента (см. ниже).

Основная серия экспериментов проводилась следующим образом. На одну из пар противоположных неполярных граней образца наносились электроды из In–Ga эвтектики. Один из электродов подключается либо к регулируемому стабилизированному источнику высокого напряжения, либо заземляется, а второй подключается ко входу электрометрического усилителя с входным сопротивлением 1.08 GΩ. При таком включении электрическое сопротивление образца представляет собой параллельное соединение сопротивления непосредственно кристалла R_c и сопротивления поверхностного адсорбированного слоя R_s . Свободные от электродов поверхности полировались до оптического качества и обезжиривались изопропиловым спиртом. До выполнения измерений образцы не менее, чем на 20 часов помещались внутрь термостатирующего модуля при относительной влажности воздуха $(62 \pm 5)\%$ и комнатной температуре. Влажность контролировалась калиброван-

Таблица 1. Некоторые характеристики исследованных кристаллов

	Состав	Dimensions, mm			$\sigma_z, (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ at $T = 300 \text{ K}$	Ref	$I_{\text{calc}}, \text{fA}$ at 300 K	R_s, Ω (calc.)
		x	y	z				
S1	CLN	5.89	6.01	3.62	$(7.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-17}$	[11]	~ 2.7	$\sim 2 \cdot 10^{15}$
S2	LNМg (2.0 mol.%)	5.72	5.95	3.68	$(3.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-17}$	[11]	~ 1.3	$\sim 2 \cdot 10^8$
S3	LNМg (7.0 mol.%)	6.22	5.45	3.48	$(2.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-17}$	[11]	~ 0.8	$\sim 10^{15}$

ным аналоговым датчиком типа ННН-4000 (Honeywell) и при необходимости корректировалась.

Для выполнения измерений первичного пирозлектрического коэффициента электроды наносились на полярные поверхности образцов, а измерения выполнялись квазистатическим методом при непрерывном изменении температуры образца с известной скоростью V [12]. Все измерения проводились с использованием того же оборудования, что и в [11].

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

В первую очередь была изучена временная зависимость тока через образец при фиксированной (комнатной) температуре и фиксированной относительной влажности воздуха ($62 \pm 5\%$). На образец через интегрирующую RC цепь (постоянная времени $\tau = 32 \text{ s}$) подавалось постоянное напряжение $U = 100 \text{ V}$. Соответствующие зависимости для образцов S1 и S2 приводятся на рис. 1.

Аналогичная зависимость, полученная для образца S3 качественно подобна полученной для образца S1, но установившееся значение тока через образец, измеренное через 60 min после подключения источника напряжения, было равно $(105 \pm 10) \text{ fA}$. Видно, что начальный участок временной зависимости тока через образец S1 отвечает классическому переходному процессу для дифференцирующей RC цепи. Отметим, что значения устоявшегося объемного тока проводимости I_{calc} (см. табл. 1), рассчитанные в приближении изотропии электрической проводимости, значительно меньше значений, зарегистрированных экспериментально. Это свидетельствует о наличии существенной поверхностной проводимости у всех трех образцов. Оценочные значения R_s также приводятся в табл. 1.

Поверхностная проводимость образца S2 при комнатной температуре резко выделяется на фоне двух остальных, причем ток через образец после завершения переходного процесса практически не зависит от времени. Поэтому основное внимание при проведении дальнейших экспериментов было сконцентрировано именно на этом образце.

Очень показательные результаты были получены при измерении температурной зависимости тока через образец S2 в той же конфигурации эксперимента при

$U = 100 \text{ V}$. Эксперимент проводился многократно в одном и том же режиме нагрева образца и характеризуется достаточно хорошей повторяемостью результатов. Типичные зависимости $I(T)$ для двух реализаций этого эксперимента, приводятся на рис. 2.

Для разных реализаций эксперимента значение тока I_0 при комнатной температуре и $U = 100 \text{ V}$ лежало в пределах $(4-10.5) \text{ nA}$, а температура T_e , при которой ток через образец уменьшался в e раз по отношению к I_0 , находилась в диапазоне $(351-356) \text{ K}$.

Так как на результаты, приведенные на рис. 2 могли повлиять токи пирозлектрической природы и так называемые термостимулированные токи [13], была исследована реакция образца S2 на изменение температуры без использования внешнего источника напряжения. При этом оба электрода на неполярных гранях были подключены к входному резистору электрометрического усилителя. На рис. 3 приведена зависимость электрического отклика образца S2, полученная в процессе его разогрева от комнатной температуры.

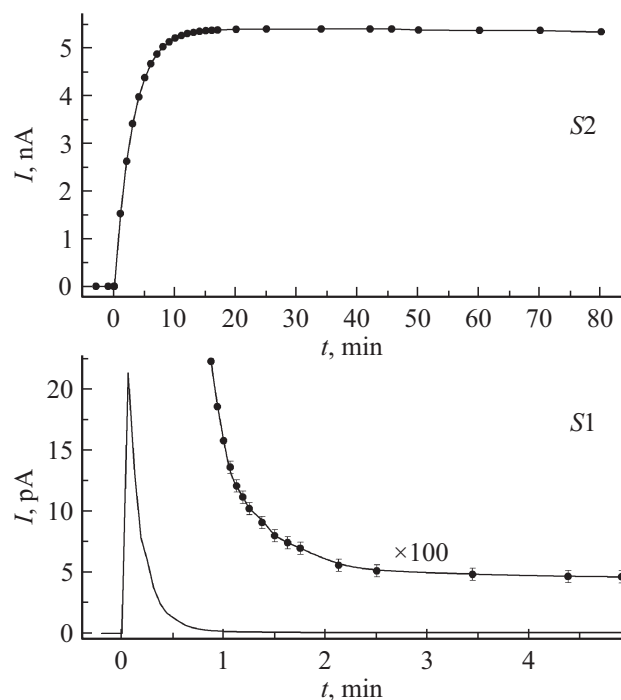


Рис. 1. Временная зависимость тока для образцов S1 и S2 при фиксированной (комнатной) температуре.

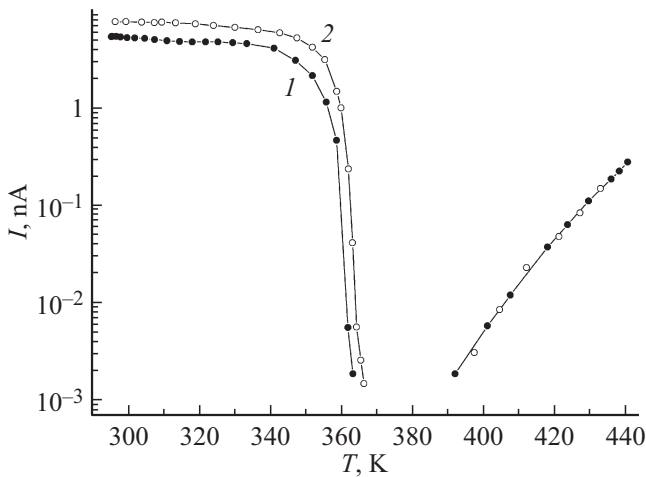


Рис. 2. Две типичные реализации температурной зависимости тока через образец S2.

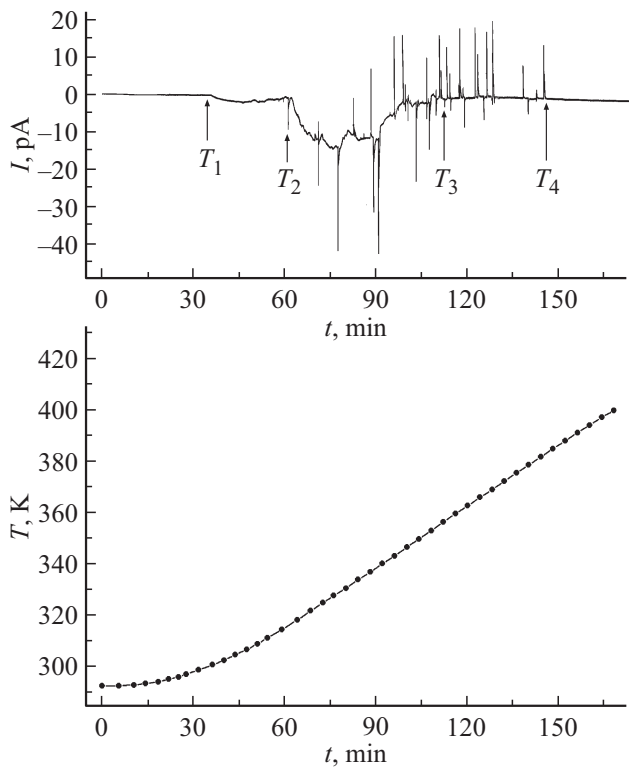


Рис. 3. Отклик образца S2 на нагрев в режиме генератора тока.

Аналогичный эффект ранее наблюдался при исследовании влияния изменения температуры на оптические модуляторы, выполненные на пластинках неполярного среза кристаллов НЛ [14]. Монотонная компонента тока вероятнее всего отвечает за стекание избыточных зарядов с полярных поверхностей на измерительные электроды по поверхности кристалла, а наличие выбросов (реальная амплитуда достигает 4 пА) объясняется емкостной реакцией на быстрый сброс как положительных,

так и отрицательных избыточных экранирующих зарядов с полярных поверхностей в окружающую среду [14].

Отметим несколько характерных точек: $T_1 \cong 300$ К, $T_2 \cong 317$ К, $T_3 \cong 362$ К и $T_4 \cong 383$ К. На участке от T_1 до T_2 вероятно идет рекомбинация избыточных зарядов внутри поверхностного слоя и их частичное стекание на измерительные электроды; от T_2 до T_3 присутствует как стекание избыточного экранирующего заряда на электроды, так и его сброс с полярных поверхностей. В диапазоне от 356 до 383 К наблюдается преимущественно сброс электронов и, вероятно, ионов H^+ . При температурах, выше 383 К импульсные выбросы исчезают, что может свидетельствовать о самокомпенсации избыточных зарядов за счет остаточной поверхностной проводимости образца с образованием нейтральных атомов H^0 . В то же время согласно расчетам *ab initio* [15] десорбция молекул H_2O на $+z$ поверхности НЛ происходит при температуре $T_{d1} = 325$ К, а на $-z$ поверхности — при $T_{d2} = 450$ К.

На рис. 4 приведена временная зависимость электрического отклика образца S2 полученная при таком же подключении в режиме охлаждения с переменной скоростью изменения температуры V в заранее выбранном температурном диапазоне.

Наглядно видно, что при температурах ниже $T_{пор} \cong 405$ К в электрическом отклике присутствует как слабая медленно меняющаяся постоянная компонента, так и короткие импульсы (реальная амплитуда — порядка 20 пА), плотность которых коррелирует со значением V . При $T > T_{пор}$ импульсы отсутствуют.

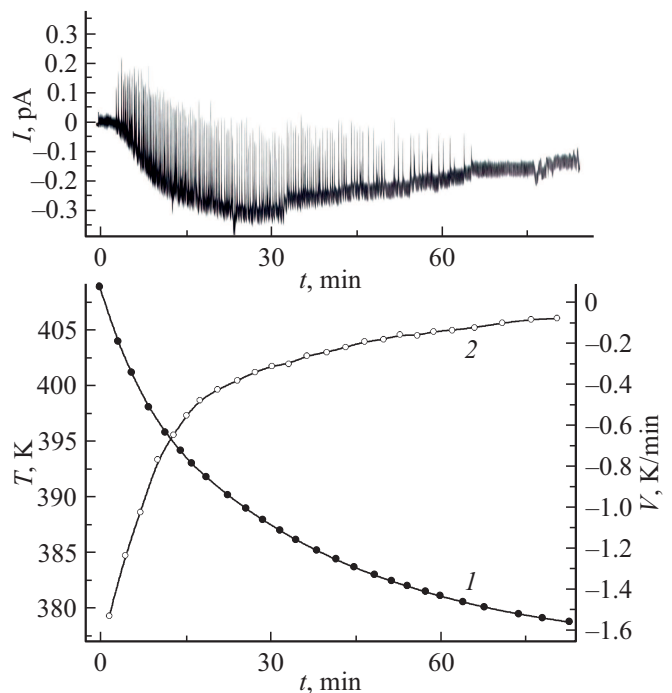


Рис. 4. Отклик образца S2 на охлаждение в режиме генератора тока. (1) — временная зависимость температуры; (2) — скорости изменения температуры.

Так как температурная зависимость удельной электрической проводимости образца $S2$ вдоль оси z $\sigma_z(T)$ известна [11], можно рассчитать время так называемой максвелловской релаксации $\tau = \rho_{33}(T)\epsilon_{33}(T)\epsilon_0$, где $\rho_{33}(T)$ — удельное сопротивление вдоль полярной оси образца, $\epsilon_{33}(T)$ — соответствующая компонента тензора электрической проницаемости при $T = 406$ К. Принимая, что $\epsilon_{33}(T)$ отвечает данным [9], получим $\tau|_{406\text{ К}} \cong 91$ sec. Таким образом, при охлаждении образца $S2$ и $T < 406$ К экранирование деполаризующего поля внутренними механизмами возможно только при достаточно низких скоростях изменения температуры кристалла. Следовательно, причиной появления наблюдающихся на рис. 4 импульсных выбросов является адсорбция на поверхности кристалла молекул H_2O и их диссоциация, которая вероятно происходит после накопления на поверхности определенного количества H_2O . Об этом свидетельствует одинаковая амплитуда выбросов.

4. Обсуждение результатов

То, что причиной возникновения сильной поверхностной проводимости по полярным граням кристаллов НЛ является адсорбция молекул H_2O не вызывает сомнения, так как после прогрева образцов при температуре ~ 450 К и последующего охлаждения до комнатной температуры в присутствии осушенного силикагеля сопротивление образцов $S1$ и $S3$ при $T = 300$ К увеличивается более, чем на порядок, а у образца $S2$ — примерно в 10^7 раз. Тем не менее, это обстоятельство не вносит ясность в причины возникновения крайне сильной поверхностной проводимости по полярным поверхностям образца $S2$.

Очень важной характеристикой сегнетоэлектриков, влияющей на многие их физические свойства [16], является униполярность образца ξ , которая определяется следующим образом:

$$\xi = \frac{V^+ - V^-}{V^+ + V^-},$$

где V^+ и V^- — суммарный объем положительных и отрицательных доменов соответственно. При этом реальное значение спонтанной поляризации образца составит $P = \xi P_0$, где P_0 — значение спонтанной поляризации у монодоменного кристалла.

Поэтому у всех трех образцов были изучены их пирозлектрические свойства. Измерения проводились при $V \sim 0.1$ К/мин. С учетом коррекции на тепловое расширение кристалла выражение, связывающее первичный пирозлектрический коэффициент γ_1 с током I через нагрузочный резистор будет иметь такой вид [17]:

$$\gamma_1 = -\frac{dP(T)}{dT} = -\frac{I}{SV} + 2P(\alpha_a + \alpha_b) = \gamma' + 2P(\alpha_a + \alpha_b),$$

где $P(T)$ — спонтанная поляризация кристалла, S — площадь полярных граней, T — температура,

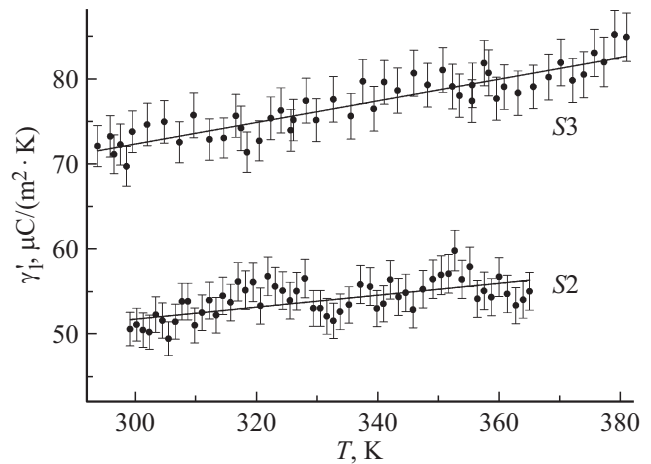


Рис. 5. Температурные зависимости некорректированного пирозлектрического коэффициента γ' для образцов $S2$ и $S3$.

α_a и α_b — коэффициенты линейного температурного расширения по неполярным осям a и b , γ' — некорректированный пирозлектрический коэффициент.

Зависимости $\gamma'(T)$ для образцов $S3$ и $S2$ приводятся на рис. 5, а результаты аппроксимации экспериментальных данных полиномом первой степени $\gamma'(T) = a + bT$ — в табл. 2.

Размеры исследованных образцов достаточно близки, поэтому градиент температуры внутри образца при одинаковых скоростях нагрева будет одинаково влиять на результаты эксперимента для всех исследованных образцов. Из табл. 2 видно, что параметры полинома a и b для образца $S2$ заметно меньше, чем у образцов $S1$ и $S3$, а значения $\gamma'|_{300\text{ К}}$ у $S1$ и $S3$ совпадают в пределах погрешности.

Учитывая, что значения α_a и α_b у кристаллов НЛ конгруэнтного состава и у НЛ с примесью Mg в пределах погрешности совпадают [18,19], а зависимость $\gamma'(T)$ у образцов $S1$ и $S3$ тоже очень близка, в первом приближении можно считать, что $P \sim \gamma'$. Тогда, полагая, что образцы $S1$ и $S3$ практически монодоменны, можно оценить униполярность образца $S2$, значение которой также приведено в табл. 2. Таким образом, есть основания предполагать, что образец $S2$ исходно был только частично монодоменализирован. Это означает, что на полярных поверхностях присутствует большое коли-

Таблица 2. Пирозлектрические свойства исследованных кристаллов

Образец	γ' at 300 K, $\mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	a , $\mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	b , $\mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^2)$	ξ
S1	70 ± 3	35.1 ± 3.1	0.12 ± 0.02	~ 1
S2	50 ± 2	30.7 ± 3.7	0.07 ± 0.01	~ 0.69
S3	72 ± 3	34.2 ± 2.9	0.13 ± 0.01	~ 1

чество доменных границ. Абсолютно очевидно, что при отсутствии сторонних экранирующих зарядов в области доменных границ у полярных поверхностей присутствовало бы сильное неоднородное электрическое поле. Это поле притягивает к поверхности из воздуха полярные молекулы H_2O и, вероятно, способствует их диссоциации по схеме $H_2O \rightarrow OH^- + H^+ \rightarrow 2H^+ + 2e^- + O^0$ с последующим захватом образовавшихся ионов H^+ и свободных электронов $-z$ и $+z$ полярными поверхностями соответственно.

В пользу этого говорит то, что при быстром нагреве кристаллов НЛ и ТЛ изменение избыточного экранирующего заряда на $+z$ поверхности реализуется в виде эмиссии электронов [20], что при определенных условиях приводит к возникновению рентгеновского излучения [21].

5. Заключение

На основании представленных выше экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы. В обычных условиях на поверхности кристаллов НЛ всегда присутствуют частично диссоциировавшие молекулы H_2O , что приводит к возникновению поверхностной проводимости. При этом вероятность их адсорбции вероятно зависит от униполярности кристалла. Если такое предположение справедливо, то следует ожидать сильного влияния адсорбированной воды на параметры изделий на основе периодически поляризованного НЛ [22].

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Awakuni, J.H. Calderwood. *J. Phys. D* **5**, 1972, 1038 (1972).
- [2] T.K. Shimizu, S. Maier, A. Verdager, J.J. Velasco-Velez, M. Salmeron. *Prog. Surf. Sci.* **93**, 87 (2018).
- [3] S.V. Kalinin, Y. Kim, D.D. Fong, A.N. Morozovska. *Rep. Prog. Phys.* **81**, 036502 (2018).
- [4] J. Garra, J.M. Vohs, D.A. Bonnell. *Surf. Sci.* **603**, 1106 (2009).
- [5] R. Hölscher, S. Sanna, W.G. Schmidt. *Phys. Status Solidi C* **9**, 1361 (2012).
- [6] H. Fu, Y. Song, Y. Wu, H. Huang, G. Fan, J. Xu, Z. Li, Z. Zou. *Appl. Phys. Lett.* **112**, 073901 (2018).
- [7] C. Dues, W.G. Schmidt, S. Sanna. *ACS Omega* **4**, 3850 (2019).
- [8] M. Maeda, I. Suzuki, K. Sakiyama. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3229 (1992).
- [9] А.С. Притуленко, А.В. Яценко, С.В. Евдокимов. *Кристаллография* **60**, 2, 293 (2015).
- [10] A.V. Yatsenko, M.N. Palatnikov, O.V. Makarova, N.V. Sidorov, S.V. Yevdokimov. *Ferroelectrics* **477**, 47 (2015).
- [11] А.В. Яценко, С.В. Евдокимов, В.Ф. Шульгин, М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова. *ФТТ* **63**, 10, 1566 (2021).
- [12] R.L. Byer, C.B. Roundy. *Ferroelectrics* **3**, 333 (1972).
- [13] S. Jachalke, E. Mehner, H. Stöcker, J. Hanzig, M. Sonntag, T. Weigel, T. Leisegang, D.C. Meyer. *Appl. Phys. Rev.* **4**, 021303 (2017).
- [14] S.M. Kostritskii, A.V. Yatsenko, Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **699**, 012021 (2019).
- [15] R. Hölscher, W. Schmidt, S. Sanna. *J. Phys. Chem. C* **118**, 10213 (2014).
- [16] M.N. Palatnikov, A.V. Yatsenko, V.A. Sandler, N.V. Sidorov, O.V. Makarova, D.V. Manukovskaya. *Solid State Ionics* **345**, 115178. (2020).
- [17] A. Glass, M. Lines. *Phys. Rev. B* **13**, 180 (1976).
- [18] N. Zhang, X. Tai, X. Pan, M. Song, J. Wang. *Crystals* **8**, 313 (2018).
- [19] F. Pignatiello, M. De Rosa, P. Ferraro, S. Grilli, P. De Natale, A. Arie, S. De Nicola. *Opt. Commun.* **277**, 14 (2007).
- [20] G. Rosenman. *Ferroelectrics* **118**, 451 (1991).
- [21] E.W. Yap, N. Kumar, D. Damjanovic, R.M. Preston, J.E. Daniels. *J. Appl. Phys.* **131**, 114503 (2022).
- [22] G. Chen, N. Li, J.D. Ng, H-L. Lin, Y. Zhou, Y.H. Fu, L.Y.T. Lee, Y. Yu, A-Q. Liu, A.J. Danner. *Adv. Photon.* **4**, 3, 034003-1 (2022).

Редактор К.В. Емцев