

ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Ю.В Попик, В.Н. Жихарев

Ужгород, 88000, вул.Волошина, 54, фізичний факультет УжНУ

На основе большого экспериментального и вычислительного материала показано, что электронное состояние поверхности монокристаллов сегнетоэлектриков-полупроводников, в частности адсорбция газов, существенно влияет на многие параметры, связанные с наличием в таких кристаллах доменной структуры. Квантово-химические расчеты, проведенные в приближении РМХ, свидетельствуют о влиянии адсорбции на величину униполярности сегнетоэлектрика, а последней – на механизм адсорбции молекул, энергию их связи с теми или иными центрами (атомами) поверхности, энергию диссоциации и кинетику десорбции адмолекул. Электронные процессы при адсорбции, изменяя величину поляризации и подвижность доменных стенок, влияют на коэрцитивное поле и время переполяризации, диэлектрическую проницаемость, механизм и термодинамические параметры сегнетоэлектрического фазового перехода, а адсорбция дипольных молекул на поверхности монокристаллов собственного сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ способствует формированию солитоноподобной доменной структуры. Результаты доказывают неправомочность для сегнетоэлектриков-полупроводников разделения их свойств в сегнетофазе на поверхностные и объемные.

1. Введение

Граничные условия для кристалла конечных размеров, находящегося в сегнетофазе в монодоменном состоянии, должны обеспечивать минимум свободной энергии системы, то есть на поверхности сегнетоэлектрика нормальная составляющая спонтанной поляризации P_c (или спонтанной индукции D_c) должна быть равна нулю (экранируется). В сегнетоэлектриках-полупроводниках экранирование D_c носит в основном внутренний характер и осуществляется преимущественно свободными электронами и дырками. Поэтому энергетической схемой монодоменного образца является зонная схема с противоположным изгибом зон в области пространственного заряда (ОПЗ) у противоположных поверхностей, перпендикулярных направлению P_c в кристалле [1]. Величина изгиба зон зависит от величины поляризации P_c и концентрации свободных носителей заряда. Экранирование, уменьшая свободную энергию, делает возможным монодоменное

состояние сегнетоэлектрического кристалла конечных размеров. При неполном экранировании D_c кристалл переходит в полидоменное состояние, которое в общем случае характеризуется величиной униполярности данного сегнетоэлектрического образца $\beta = P_n/P_c$, где P_n – измеряемая по пирозаряду поляризация образца. Для монодоменного образца $\beta = 1$.

2. Квантовохимические расчеты влияния адсорбции на величину поляризации сегнетоэлектрика

С точки зрения электронной теории адсорбции, обработанные идентичным образом обе поверхности сегнетоэлектрического кристалла, перпендикулярные P_c , вследствие противоположного изгиба зон в ОПЗ оказываются неэквивалентными в адсорбционном отношении: поверхность, обогащенная свободными электронами, более активна для адсорбции молекул по акцепторному механизму, а противоположная грань – по донорному механизму [2]. Адсорбция молекул изменяет концентрацию свободных носителей заряда в

объеме образца, влияет на величину внутреннего экранирования, а локализация заряда на адмолекулах и адатомах изменяет условия внешнего экранирования. Соотношение долей этих вкладов зависит от униполярности образца в вакууме (до адсорбции) и определяет сложный характер зависимости величины униполярности образца от температуры адсорбции, давления адсорбата и механизма адсорбции (акцепторный, донорный, дипольный) (рис.1).

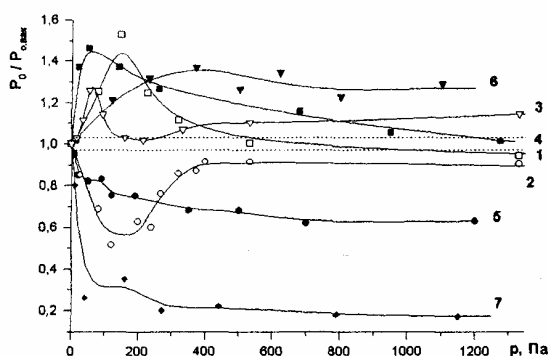


Рис.1. Изменение относительного значения остаточной поляризации P_0 с-доменного (1-3) и а-доменного (4-7) образцов титаната бария при адсорбции в зависимости от давления адсорбата: 1, 4 – H_2 ; 2, 5, 7 – O_2 ; 3, 6 – CH_3OH . Значение $P_{0, \text{вак}}$ (в $Kл/м^2$): кривые 1-3 – 0,17; 4-6 – 0,20; 7 – \approx 0,07.

Эти зависимости имеют четкое физическое и математическое объяснение на уровне классической электронной теории хемосорбции с учетом обогащенных и обедненных основными носителями заряда вследствие изгиба зон приповерхностных областей адсорбирующих граней кристалла [2].

Изменение униполярности образцов возможно также в результате образования при адсорбции поверхностных диполей с большими дипольными моментами, обусловленными перелокализацией электронной плотности поверхностных атомов и адмолекул (адатомов). Об этом свидетельствуют результаты квантово-химических расчетов, проведенных расширенным методом Хюккеля (PMX). Поверхность моделировалась кластерами,

состоящими, в зависимости от рассматриваемой задачи, из 6-40 атомов (т.е. включающие несколько элементарных ячеек как вдоль поверхности, так и в глубь кристалла), с учетом сегнетоэлектрического смещения объемных и поверхностных атомов [3,4], а также электронейтральности и минимального влияния оборванных связей.

Согласно расчетам спонтанная поляризация элементарной ячейки $BaTiO_3$ равна приблизительно 1,2 D, учет поверхностных смещений атомов [3] приводит к дипольному моменту 1,34 D. На рис.2 представлена энергетическая поверхность взаимодействия O_2 с кристаллографической плоскостью TiO_2 титаната бария (кластер поверхности состоял из 10 атомов Ba, 4 атомов Ti и 18 атомов O). Ось молекулы O_2 ориентирована перпендикулярно поверхности, т.е. вдоль полярной оси C кристалла (назовем ее с-типом ориентации). Для других ориентаций, а также подобный расчет адсорбции на плоскости BaO дал более чем в два раза меньшую энергию взаимодействия. Отсюда следует, что молекула кислорода локализуется строго над атомом титана с энергией связи $E_{св}=0,8$ эВ и равновесным расстоянием $R_{св}=0,1$ нм. При этом существенно изменяются заряды всех ближайших к Ti соседей и наблюдается значительное перераспределение электронной плотности в адмолекуле: атом молекулы, ближний к поверхности (O1), заряжается положительно (+0,27e), атом O2 – отрицательно (до -0,15e), а положительный заряд титана уменьшается приблизительно на 0,25e по сравнению с зарядом до адсорбции (+3,87e) в результате перехода электронной плотности и с соседних атомов O кластера. Следовательно, молекула кислорода, мало изменяя свой заряд, сильно поляризуется в результате отталкивания электронных облаков молекулы и соседних атомов кислорода решетки. Поэтому дипольный момент молекулы O_2 и адсорбционного комплекса в целом, образованный в результате адсорбции, может в несколько раз превышать дипольный

момент исходной элементарной ячейки. Направление сегнетоэлектрического смещения поверхностных атомов слабо влияет на степень перелокализации электронов в адмолекуле. Это значит, что адсорбция на грани (001) может вызвать образование значительной величины зародышей с-доменов с направлением поляризации на одной из сторон образца, противоположным P_c в его объеме, которые, прорастая, приведут к уменьшению униполярности.

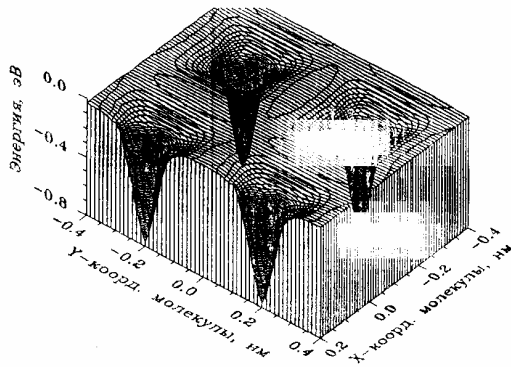


Рис.2. Вид поверхности минимальной потенциальной энергии при взаимодействии молекулы O_2 (с-тип ориентации) с атомарно чистой поверхностью " TiO_2 " кластера монокристалла $BaTiO_3$. Координаты $y=\pm 0,2$ нм и $x=\pm 0,2$ нм соответствуют положению атомов Ti в кластере.

Этот процесс был промоделирован при диссоциации молекулы O_2 вдоль Z -координаты после адсорбции с-типа на Ti , когда один из атомов молекулы O_2 отрывается от другого (O_1) в направлении, перпендикулярном к поверхности. При этом O_1 в свою очередь изменяет свое положение над поверхностью, достигая минимума потенциальной энергии адсорбционного комплекса. Такая поверхность минимума энергии в Z -координатах атомов O_1 и O_2 приведена на рис.3. По энергетической оси отложена разница между энергией всех атомов в процессе диссоциации и их энергией, когда молекула O_2 находилась на "бесконечности" от поверхности. Видно, что с удалением O_2

Таким образом, при молекулярной адсорбции кислорода не происходит сильного перераспределения электронной плотности между титанатом бария и молекулой. В то же время для объяснения наблюдаемого изменения доменной структуры (униполярности – кривые 2,5,7 на рис.1) одного лишь дипольного механизма влияния адсорбции недостаточно [2]. Поэтому была рассчитана возможность диссоциации O_2 на поверхности $BaTiO_3$.

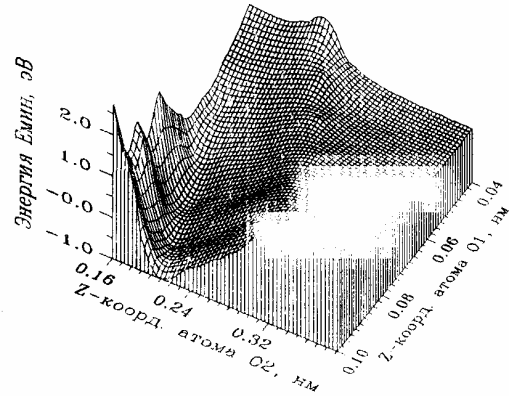


Рис.3. Поверхность минимальных потенциальных энергий взаимодействия атомов кластера " TiO_2 " поверхности монокристалла $BaTiO_3$ и атомов O_1 и O_2 молекулы O_2 при диссоциации молекулы кислорода по Z -координате с десорбцией атома O_2 молекулы после ее локализации по с-типу на атоме титана Ti плоскости TiO_2 .

атом O_1 приближается к поверхности, глубина потенциальной ямы диссоциации уменьшается примерно с 2,4 эВ (заметим, что энергия диссоциации изолированной молекулы O_2 равна 4 эВ) до $\approx 1,6$ эВ, а $R_{св}(O_1)=0,05-0,06$ нм (над Ti). Если учесть энергию, равную примерно 1 эВ, которая может выделяться при адсорбции и быть передана молекуле, то дополнительная энергия диссоциации становится равной 0,6-0,7 эВ. Это уже значительно меньше, чем для диссоциации изолированной молекулы, но общая энергия адсорбционного комплекса после такой диссоциации становится больше, чем до взаимодействия с поверхностью. Согласно расчетам РМХ, из-за близости к Ti и сильного пе-

рекрытия электронных орбиталей атом O1 становится почти нейтральным (его заряд +0,2e, и именно -0,2e идет на Ti), а десорбированный O2 – двукратно заряженным (ему отдают по -0,5e каждый из четырех ближайших атома O поверхности TiO₂). Учитывая выше изложенное, десорбция такого иона маловероятна.

Поэтому нами промоделирован второй возможный путь реакции диссоциации O₂ с центра Ti, когда разрыв связи между атомами адмолекулы происходит вдоль поверхности в противоположные стороны от центра из параллельной ее локализации над Ti (м-тип ориентации O₂). Хотя энергия связи при м-типе локализации на Ti составляет всего 0,26 эВ, она может реализоваться как возбужденное состояние, например, при поступлении к адмолекуле, локализованной по с-типу, энергии возбуждения от соседнего центра в результате захвата им еще одной молекулы. На рис.4 представлены результаты такого расчета.

Преодолев потенциальный барьер ≈ 1 эВ, произойдет диссоциация O₂ с последующей локализацией ионов O⁻¹ в окрестности атома O поверхности на расстоянии R_{адс}=0,15 нм. Как следует из характера потенциальной кривой 1 и дополнительных расчетов (рис.5), ионы молекулы могут легко мигрировать по поверхности кластера, а оказавшись по обе стороны от O_{пов} попадают в итоге в потенциальную яму глубиной -1,1 эВ на расстоянии ≈ 0,08 нм от Ti (по Y-координате), образуя последовательность Ti-O1-O-O2-Ti. В этом случае их высота над поверхностью равна R_{адс}=0,1 нм, а заряд Q=-0,85e. Электрон на адатом переходит непосредственно с O_{пов}, возле которого он находится (кривые 4,5). Резкое понижение энергии системы в процессе диссоциации O₂ происходит в момент перелокализации электрона на адатоме, что расчеты касаются идеальных кристаллов-диэлектриков, то есть таких, которые не имеют свободных электронов или дефектов решетки, а перелокализация связанных электронов доста-

точно затруднена. В противном случае можно допустить, что свободный или слабо связанный с поверхностным дефектом электрон значительно легче захватится адмолекулой в процессе ее диссоциации, понизив, в свою очередь, активационный барьер диссоциации.

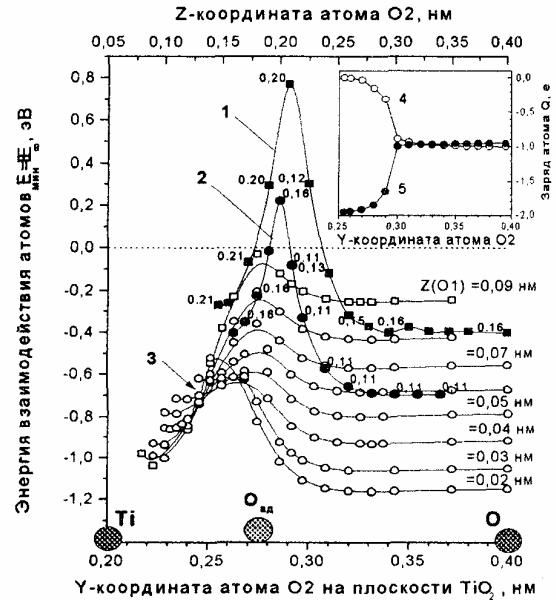


Рис.4. Потенциальные кривые взаимодействия атомов O1 и O2 молекулы кислорода O₂ с кластером поверхности TiO₂: а) при диссоциации молекулы O1-O2 вдоль поверхности по координате Y после ее локализации м-типа над Ti (кривая 1, цифры возле точек ■ показывают высоту (z) атомов O1 и O2 над плоскостью поверхности; б) при десорбции атома O2 (кривая 2, верхняя ось Z-координат, цифры возле точек ● показывают высоту z над O атома O1, который остался; в) при десорбции O2 после локализации обоих атомов (O1 и O2) в положении O_{ад} с двух сторон от Ti (серия кривых 3, ось Z-координат). 4, 5 – поведение заряда атомов кислорода молекулы O₂ (4) и атома кислорода решетки O (5), к которому приближается атом O2 молекулы, в процессе ее диссоциации (см. пункт "а").

Таким образом, с учетом диссоциации молекулы O₂, в полной мере проявляется акцепторный механизм влияния адсорбции кислорода на экранирование D_c и изменение униполярности сегнетоэлектриков.

После диссоциации O₂ м-типа может произойти активационная десорбция одного из двух ионов кислорода. В результате образуется свободный ион O²⁻ и связанный с поверхностью почти нейтральный атом кислорода O_{ад}. Если ионы O1 и

O2 находились вблизи своих соседних $O_{пов}$, то один, получая около 0,65 эВ, десорбируется (кривая 2 рис.4), а другой, в результате потери заряда, связывается с поверхностным атомом O^{2-} ($R_{адс}=0,11$ нм, общее понижение энергии системы "ад-молекула-кластер" $E_{мин}=-0,7$ эВ). Если O1 и O2 четко локализованы на связи Ti-O, то для десорбции, например, O2 необходимо 0,4-0,5 эВ, при одновременном смещении O1 ближе к центру связи Ti-O и уменьшении высоты до $R_{адс}\approx 0,01$ нм, а энергия системы понижается до $E_{мин}=-1,5$ эВ (серия кривых 3). Таким образом видим, что если в первом случае барьер десорбции превышает "нулевую" энергию E_{∞} на $\approx +0,3$ эВ, то во втором – нет, поэтому десорбция здесь является энергетически более выгодной. При этом как после диссоциации, так и после десорбции одного из атомов молекулы O_2 , оставшимся $O_{ад}$ в конечном счете становится энергетически выгодным локализоваться над связью Ti-O поверхности.

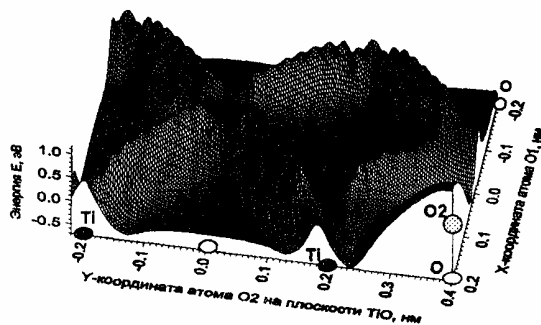


Рис.5. Энергетическая поверхность миграции диссоциированного атома кислорода (O1) вдоль поверхности "TiO₂" кластера титаната бария. Второй атом (O2) молекулы кислорода после ее диссоциации локализован над атомом O поверхности.

3. Влияние спонтанной поляризации на механизм адсорбции

Как следует из рис.1, локализация на поверхности дипольных молекул метилового спирта CH_3OH (дипольный момент равен 1,7 D) приводит к увеличению униполярности как а-доменных, так и с-доменных образцов. При этом на с-доменных кристаллах возрастает на 1,7 эВ термоэлектронная работа выхода $e\phi_T$. То

же происходит и при адсорбции молекул воды ($\mu_v = 1,8$ D): увеличение $e\phi_T = 2,3$ эВ. Адсорбция же CH_3OH и H_2O на а-доменных образцах на той же поверхности изменяет $e\phi_T$ лишь в пределах 0,03-0,05 эВ [5]. Такое изменение $e\phi_T$ и P_0 предполагает ориентированную адсорбцию дипольных молекул. На а-доменных кристаллах диполь молекулы направлен вдоль поверхности антипараллельно диполю элементарной ячейки. В случае с-доменных образцов – он перпендикулярен поверхности (параллелен поляризации с-доменов), при этом происходит образование двойного заряженного слоя, увеличивающего работу выхода электронов. Это же приводит к улучшению внешнего экранирования спонтанной индукции, что способствует увеличению значения P_0 и соответственно повышению униполярности образцов.

Предположение об ориентированной адсорбции дипольных молекул на сегнетоэлектриках было подтверждено квантово-химическими расчетами РМХ на примере H_2O (рис.6) и специально поставленным экспериментом по кинетике изменения P_0 в вакууме и атмосфере H_2 и H_2O [5,6,7].

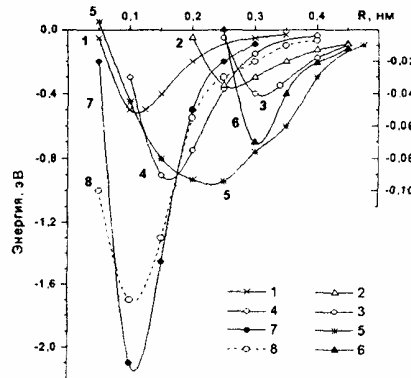


Рис.6. Расчетные кривые потенциальной энергии адсорбции (электронная составляющая) молекул CH_3OH (1-3) и H_2O (4-7) на поверхности (001) $BaTiO_3$:

1 и 4,7 – центр адсорбции Ti кластера TiO_4 , диполи молекулы и кластера антипараллельны (4) и параллельны (7);

2 и 5 – центр адсорбции Ba кластера BaO_4 ; 3 и 6 – O, кластера O_{Ba} ; 8 – изменение дипольного момента адсорбционного комплекса в случае 7.

Расчеты потенциальных кривых взаимодействия показали, что молекулам H_2O и CH_3OH энергетически выгодно локализоваться на Ti , а при их заполнении – на атомах кислорода решетки, при совпадении направлений дипольных моментов адмолекул и элементарных ячеек кристалла (адсорбция моделировалась на поверхности, перпендикулярной оси C кристалла $BaTiO_3$). В результате перелокализации электронной плотности, которая существенно затрагивает не только центр локализации адмолекулы (или адатома), но и его ближайшее окружение, происходит не только изменение дипольного момента поверхностной элементарной ячейки, но и образование большого диполя в системе "адмолекула-кластер". В данной модели изменение дипольного момента $\Delta\mu$ адсорбционного комплекса равно приблизительно $1,8D$, т.е. образованный диполь комплекса более чем в два раза превысил дипольный момент элементарной ячейки $BaTiO_3$, равный $1,2$ дебая (кривая 8, рис.6). В целом, образуемый диполь может существенно влиять на поляризацию приповерхностного слоя и, возможно, изменить доменную структуру образца вблизи поверхности (т.е. униполярность образца), если учесть, что примерно 70% в спонтанную поляризацию титаната бария вносит электронная составляющая [8].

Из изложенного следует, что спонтанная поляризация действительно делает две кристаллографически эквивалентные грани различными в адсорбционном отношении, что особенно заметно при малом заполнении адсорбатом: на грани с обогащенным электронами поверхностным слоем более вероятен акцепторный механизм адсорбции, а на противоположной – донорный. Этот эффект наблюдается для бездипольных молекул H_2 и O_2 [1]. Сам же характер взаимодействия H_2 и O_2 с адсорбентом, как показали квантово-химические расчеты, на обеих гранях идентичен.

На дипольные молекулы (CH_3OH , H_2O) поляризация поверхностного слоя может

оказывать ориентирующее действия. Экспериментально, как было показано выше, это было обнаружено на сегнетоэлектриках $BaTiO_3$ и $SbSI$ по влиянию на P_0 и термоэлектронную работу выхода $e\phi_T$. О том же свидетельствуют и результаты расчетов РМХ взаимодействия H_2O (CH_3OH) с кластером, моделирующем сегнетоэлектрически искаженную поверхность $BaTiO_3$. Менее заметно это ориентирующее действие проявляется при локализации на активных центрах адсорбции Ti^{4+} и Ti^{3+} (энергия связи в пределах от $2,0$ до $1,0$ эВ), на которых параллельная ориентация диполей молекулы и кластера способствует адсорбции, например, H_2O по I-му типу, т.е. ориентацией кислородом к Ti (в этом случае атомы Ti выступают над плоскостью атомов O решетки на $\approx 0,018$ нм, а разница в энергии связи составляет $\approx 1,2$ эВ – рис.6, кривые 4 и 7). Для противоположной ориентации P_0 это различие в $E_{св}$ мало ($\approx 0,1-0,2$ эВ) и на центрах Ti^{4+} имеет противоположный предыдущему случаю знак. Плоскость $Ba-O$ в титанате бария имеет очень небольшое сегнетоэлектрическое искажение, к тому же центры Ba^{2+} неактивны в адсорбционном отношении ($E_{св} \approx 0,1$ эВ) [7].

Заряженные центры Ti^{4+} и Ti^{3+} активны к адсорбции не только H_2O , но и других газов (в первую очередь O_2 [9,10]), на них а ргіогі должны находиться необратимо хемосорбированные молекулы или атомы этих газов, исключаящие атомы Ti из центров локализации молекул воды. Поэтому наиболее вероятными в (экспериментальном плане) для локализации H_2O являются центры O решетки, что нами и было смоделировано в расчетах РМХ [6]. Энергия связи молекулы с поверхностью при локализации на центр O лежит в пределах $0,3-0,5$ эВ. Это соответствует "слабой" форме хемосорбции, адсорбция при этом обратима. Конечная стадия хемосорбции наиболее выгодна тогда, когда диполи молекулы воды и кластера имеют одинаковое направление, т.е. проявляется ориентирующее действие спонтанной поляризации образца (кластера) на геомет-

рию адсорбции молекулы воды. Наиболее четко проявляется ориентирующее действие дипольного момента кластера, когда ион титана смещается к поверхности. Так как положительный полюс диполя в элементарной ячейке обусловлен только смещением Ti^{4+} с центра ячейки, то такое смещение приведет к положительному заряду всей поверхности кластера. Локализация молекулы воды положительно заряженными ионами водорода к положительно заряженной плоскости энергетически не выгодна, а обратная ориентация H_2O – выгодна, дипольный момент адсорбированной молекулы воды увеличивается почти в 2 раза. При обратной ориентации μ_k , когда Ti^{4+} смещается в глубь кластера, вследствие делокализации отрицательного заряда дипольного момента элементарной ячейки по атомам кислорода (в том числе и находящемся в "объеме") отрицательное зарядение поверхности кластера будет существенно меньше, но и в этом случае наиболее выгодна геометрия адсорбции воды при $\mu_k \uparrow \mu_v$, но теперь дипольный момент H_2O уменьшается почти в 2 раза.

Если действительно направление P_c предопределяет геометрию адсорбции дипольных молекул, то в зависимости от полярности диполя, которой молекула локализуется на поверхности адсорбента, распределение электронной плотности между адмолекулой и адсорбентом будет не одинаковым. По данным расчета при ориентации II типа на молекулу переходит электронной плотности 0,4-0,5e при адсорбции на Ti, и 0,1-0,2e – при локализации на O. В случае I типа адмолекула остается практически нейтральной при локализации ее на O и очень слабо положительно заряженной, если связывается с Ti, но при этом уменьшается электронная плотность на ближайших атомах O решетки, т.е. отрицательный заряд уходит в глубь кристалла. Это скажется на условиях экранирования и кинетике процесса деполаризации после выключения поляризующего поля. Для проверки этого заключения проведен следующий опыт.

На одну из граней (001) с-доменного образца $BaTiO_3$ наносили электрод таким образом, чтобы на ней исключить адсорбцию, а к противоположной грани электрод был прижимным (никелевая сетка с размером отверстий 1 мкм). В результате получен сегнетоэлектрический конденсатор, позволяющий внешним полем менять направление спонтанной поляризации образца и исследовать влияние адсорбции только на одной грани кристалла (001), перпендикулярной вектору P_c . На рис.7 приведены кривые тока деполаризации образца $BaTiO_3$.

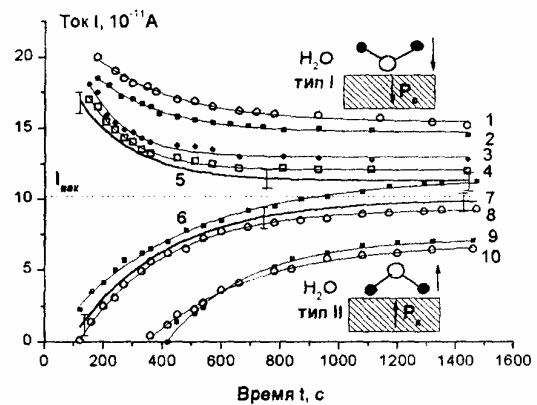


Рис.7. Кривые релаксации тока деполаризации для двух направлений поляризации (1-5 – тип I, 6-10 – тип II) образца $BaTiO_3$ после выключения поляризующего поля $E_n=600$ кВ/м и напуска паров воды. Давление паров: 1, 10 – ~2300 Па, 2, 9 – ~1300 Па, 3, 8 – ~13 Па, 4, 6 – ~1 Па, 5, 7 – ~ 10^{-6} Па. "Усами" обозначен разброс серии кривых, снятых в вакууме; I_{vak} – ток проводимости образца в вакууме.

Предварительно образец выдерживали в поляризующем поле $E_n=600$ кВ/м в течение 10 мин. Кривые сняты для двух направлений поляризации, при этом тянущее поле $E_T=15$ кВ/м, много меньшее коэрцитивного поля E_k , в обоих случаях имело одно и то же направление. Из рис.7 видно, что кинетика деполаризации зависит от направления вектора спонтанной поляризации, адсорбция H_2O существенно увеличивает асимметрию кривых; при положительной поляризации домена на адсорбирующей поверхности ток проводимости больше тока в вакууме, а при отри-

цательной – меньше. Адсорбция носила обратимый характер.

Основная причина асимметрии кривых и неравенства токов проводимости в вакууме – существенно различные контакты, а именно они влияют на приконтактные области пространственного заряда (ОПЗ), где происходит зародышеобразование антипараллельных доменов, играющих определяющую роль в процессах деполяризации и переполаризации. Что же касается механизма влияния адсорбции H_2O на кинетику тока деполяризации и величину проводимости, то они хорошо объясняются результатами изложенных выше квантово-химических расчетов. Проводимость исследованных образцов, определенная по совместным измерениям влияния адсорбции на изменение величины проводимости и термоэлектронной работы выхода, имела электронный механизм. Адсорбция H_2O на поверхность с положительным полюсом домена происходит ориентацией молекул кислородом к поверхности кристалла (тип I) и частичной перелокализацией электронной плотности с молекул в твердое тело, т.е. имеет место проявление "донорного" механизма адсорбции. Это приводит к увеличению концентрации основных носителей заряда и соответственно к увеличению тока проводимости. При обратном направлении поляризации молекула H_2O ориентируется атомами водорода к поверхности (тип II), электронная плотность частично перераспределяется из адсорбента на атомы водорода молекулы воды, т.е. адсорбция идет по "акцепторному" механизму, что в данном случае приводит к уменьшению тока проводимости.

Исходя из условий экранирования [1] адсорбция воды по типу I должна способствовать увеличению униполярности образца, а по типу II – ее уменьшению. Измерения значения поляризации P_0 путем графического интегрирования кривых пиротоков подтвердили это ожидание: $P_0^+ = 0,155 \pm 0,005$ Кл/м² и $P_0^- = 0,085 \pm 0,005$ Кл/м² при давлении паров воды 1300 Па (в вакууме $P_0^\pm = 0,11 \pm 0,02$ Кл/м², что примерно

в 2 раза меньше P_c и указывает на униполярность исследованных образцов). Улучшение условий экранирования спонтанной поляризации при адсорбции H_2O по типу I обеспечивает большую устойчивость униполярного состояния образца, чем при адсорбции по типу II, и соответственно меньшую величину токов деполяризации и более медленную кинетику их изменения. Заметим, что адсорбционная активность поверхности к адсорбции по типам I и II не одинакова. Адсорбция H_2O по типу II вплоть до давлений ~200 Па практически не влияет на кинетику деполяризации и ток проводимости, в то время как адсорбция по типу I вызывает надежно фиксируемые изменения этих характеристик уже при давлениях адсорбата ~10 Па.

4. Роль адсорбции дипольных молекул в формировании свойств несоответственной фазы

Рассмотренные выше эксперименты и теоретические результаты показали специфику адсорбции дипольных молекул на поверхности сегнетоэлектриков-полупроводников и ее существенное влияние на формирование равновесной доменной структуры, с одной стороны, и действие сегнетоэлектрического домена на ориентацию дипольной молекулы в процессе ее локализации на адсорбирующей грани кристалла, куда выходит торец домена, с другой. Особенно четко такое взаимное влияние проявилось при исследовании свойств несоответственной фазы в монокристаллах $Sn_2P_2Se_6$ [11,12]. В несоответственной фазе происходит особый вид упорядочения атомов кристаллической решетки, при котором в определенном направлении реализуется синусоидальное распределение поляризации в объеме кристалла. При понижении температуры кристалла от T_i (переход парафазы-несоответственной фазы) к T_c (переход несоответственной фазы-сегнетофазы) происходит трансформация синусоидальной волны поляризации в близкую к прямоугольной, т.е. возникает периодическая домено-

добная структура. Такая доменная структура не обладает униполярностью.

Перед проведением адсорбционных измерений с целью очистки поверхности от хемосорбированных молекул воздуха монокристаллические образцы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ проходили тренировку в течении 10 часов при 420К в вакууме $7 \cdot 10^{-7}$ Па, полученном безмасляной откачкой. Емкость и добротность образцов измеряли куметром ВМ-560 на частоте $5 \cdot 10^4$ Гц в стационарном режиме. Выбор этой частоты обусловлен тем, что, согласно работе [13], на более высоких частотах вклад доменоподобной структуры в диэлектрическую проницаемость ϵ не наблюдался. Для очищенной поверхности образцов в вакууме (рис.8, кривая 1) полученные данные, измеренные на частоте $5 \cdot 10^4$ Гц, существенно отличаются от аналогичных данных [13], полученных на воздухе на той же частоте, но практически совпадают с результатами данной работы по измерению на частотах 10^7 - 10^9 Гц, т.е. при наличии очищенной поверхности в несоизмеренной фазе и на частоте $5 \cdot 10^4$ Гц на величине ϵ не проявляется периодическая доменоподобная структура.

В результате исследований влияния адсорбции на свойства несоизмеренной фазы полупроводника – сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ установлено: адсорбция неполярных молекул слабо влияет на свойства НСФ; при адсорбции дипольных молекул (рис.8) наблюдается резкий рост ϵ , имеющий место при давлении адсорбата, соответствующем монослойному заполнению поверхности [12]; если при температуре T_b из интервала $T_c < T_b < T_i$ выдерживать образец в течение 2 часов, то формируется "память", проявляющаяся в характере зависимости $\epsilon(T)$ (рис.8, кривые 5 и 6), при снятии которой время стабилизации температуры ~5-10 мин; наблюдается температурный гистерезис зависимости $\epsilon(T)$ (кривые 3, 4 и 7, 8), происходит уменьшение в 10-50 раз в зависимости от давления паров CH_3OH величины эффективного сопротивления образца $R_{эф}$; на-

блюдается гистерезис зависимости $R_{эф}$ и ϵ от давления адсорбата, при этом напуск и откачка паров адсорбата осуществлялись небольшими порциями с выдержкой образца при очередном давлении CH_3OH до прекращения изменения ϵ ; возможны разные кинетики увеличения ϵ при адсорбции и ее уменьшения при десорбции.

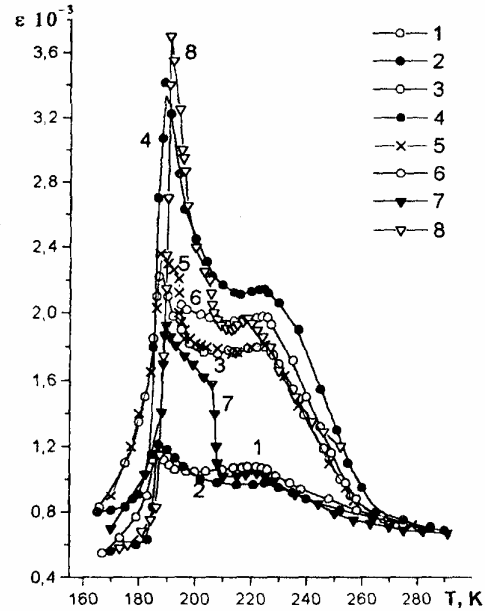


Рис.8. Зависимость $\epsilon(T)$ образца $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при различных режимах изменения температуры: 1,2 – охлаждение и нагрев в вакууме $p \approx 4 \cdot 10^{-7}$ Па; 7,8 – охлаждение и нагрев в парах CH_3OH , $p \approx 3$ Па; 3,4 – охлаждение и нагрев в парах CH_3OH , $p \approx 10$ Па; 5,6 – охлаждение и нагрев после стабилизации температуры в течение 2 часов при $T_b = 195$ К и 194 К соответственно.

Анализ данных и условий эксперимента свидетельствует об отсутствии конденсации адсорбируемых паров в жидкую фазу на исследуемом образце и поэтому все изменения измеряемых параметров связаны только с влиянием адсорбируемых молекул.

Совокупность полученных данных нами объяснена следующим образом. Так как волна поляризации, обуславливающая несоизмеренность, направлена вдоль оси OZ перпендикулярно полярной оси OX, то приповерхностные элементарные ячейки плоскости (001) имеют отличные

от нуля дипольные моменты, направленные вдоль поверхности. На этих гранях образца адсорбция дипольных молекул будет происходить ориентированно и в результате самосогласованного диполь-дипольного взаимодействия способствовать увеличению поляризации приповерхностных областей кристалла.

Иной характер адсорбции на гранях кристалла (100), перпендикулярных оси ОХ. При слабом заполнении поверхности, когда взаимодействием между адсорбированными молекулами можно пренебречь, геометрия адсорбции будет носить сложный характер. На заполяризованных областях поверхности, соответствующих "гребню" волны поляризации, за счет диполь-дипольного взаимодействия приповерхностной элементарной ячейки и адсорбированной молекулы происходит ориентированная адсорбция, за пределами этих областей ориентация адсорбированных молекул произвольна. При приближении заполнения к монослойному вследствие диполь-дипольного взаимодействия адсорбированные молекулы выстраиваются в виде чередующихся полос, ширина которых равна половине длины волны поляризации. В пределах каждой полосы ориентация диполей адсорбированных молекул одинакова, а в соседних полосах она противоположна. Каждая полоса инициирует формирование домена в кристалле, что в итоге приведет к периодической доменной структуре с тонкими доменными стенками, описываемыми солитонными решениями, т.е. образуется решетка солитонов, которая и вносит основной вклад в увеличение ϵ [11, рис.4].

Медленное изменение величины ϵ в несоразмерной фазе при адсорбции вдали от T_c обусловлено тем, что перестройка волны поляризации происходит в слабом поле диполей адсорбированных молекул и формирование решетки солитонов носит в основном флуктуационный характер. Сформировав решетку солитонов, адсорбированные молекулы закрепляют ее, что приводит к понижению температуры T_c . При нагреве образца из сегнетофазы в

несоразмерную фазу сразу после фазового перехода, где система очень лабильна, адсорбированные молекулы быстро трансформируют волну поляризации в решетку солитонов, при этом вклад солитонов в ϵ распространяется практически на всю область существования несоразмерной фазы.

Если измерения проводить в динамическом режиме даже со сравнительно малой скоростью охлаждения 0,1 град/мин, вклад солитонов выражен слабо и только непосредственно вблизи T_c . В режиме нагрева из сегнетофазы в несоразмерную фазу при той же скорости зависимость $\epsilon(T)$ практически совпадает с кривой 4, рис.7, снятой по точкам со стабилизацией температуры не хуже 0,01 К.

Таким образом, адсорбция дипольных молекул способствует трансформации волны поляризации в решетку солитонов, очень чувствительную к внешним воздействиям и поэтому вносящую существенный вклад в диэлектрическую проницаемость.

5. Электронное состояние поверхности и процессы реполяризации

Состояние поверхности, и в частности адсорбция газов, оказывает влияние на формирование доменной структуры большинства сегнетоэлектрических монокристаллов и их униполярность, приводит к возникновению токов адсорбполяризации и адсорбдеполяризации [14], изменяет фотоэлектрические параметры [15,16], параметры фазовых переходов, определяемые из температурной зависимости диэлектрической проницаемости: температуру и константу Кюри-Вейса (T_k и C_k), температуру сегнетоэлектрического фазового перехода T_c [2,17].

Влияние адсорбции сказывается и на протекании ряда процессов в сегнетоэлектриках. Выше мы уже отмечали ее влияние на кинетику деполяризации. Существенно влияние адсорбции и на процессы реполяризации монокристаллов. На примере $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ нами было показано [18], что в реполяризации участвуют несколько сортов доменов с разными

критическими полями зародышеобразования α и что адсорбция влияет на более "жесткие" домены, расположенные вблизи поверхности. Чтобы показать более общий характер сделанных выводов и с целью выяснения степени влияния на величину α , кроме адсорбции, температуры, материала и площади электродов ниже приведены результаты проведенных по методике [18] подробных исследований процессов переполяризации титаната бария в средних полях.

Время переполяризации t_s состоит из двух слагаемых: времени зародышеобразования всех доменов противоположной ориентации t_o и времени t_n прорастания одного домена через всю толщ d кристалла. При этом в области слабых полей, меньших некоторого критического поля $E_{кр}$, время $t_o \gg t_n$, тогда как в сильных полях ($E \gg E_{кр}$) $t_n \gg t_o$ и t_s лимитируется скоростью прорастания домена $V_f = d/t_n$. Таким образом, время переполяризации равно $t_s = t_o + t_n$ и подчиняется соотношениям [19]:

в случае слабых полей

$$\frac{1}{t_s} = \frac{1}{t_o} e^{-\frac{\alpha}{E}} \approx \frac{1}{t_o} \quad (1)$$

в случае сильных полей

$$\frac{1}{t_s} \approx \frac{1}{t_n} = \frac{V_f}{d} = \frac{\mu}{d} (E - E_{кр}), \quad (2)$$

μ - подвижность доменных стенок.

На рис.9 в соответствии с формулой (1) представлены зависимости логарифма обратного времени переполяризации от обратной величины переполяризующего поля E для трех полидоменных пластинчатых образцов BaTiO₃. Контакты нанесены на грани (001). В образце с контактами из аквадага (графит) присутствуют четко выраженные три типа доменов с разными полями активации α (кривая 3). Зависимости сняты при температуре $T \approx 295$ К. Повышение температуры приводит к сильному изменению как значения, так и полевого интервала существования этих полей активации. Например, для того же образца при $T=333$ К α_1 исчезает, α_2 возрастает до значения 530 ± 60 кВ/м, а при $T=383$ К практически во всем интервале полей остается $\alpha=1000 \pm 100$ кВ/м. Известно, что α с-моногоменного образца уменьшается с ростом температуры [20,21], поэтому данные результаты свидетельствуют о включении в переполяризацию новых доменов с большими значениями $E_{кр}$, что нами отмечалось ранее из анализа других экспериментальных данных. Таким образом температура понижает полевой порог включения "жестких" доменов в процесс переполяризации.

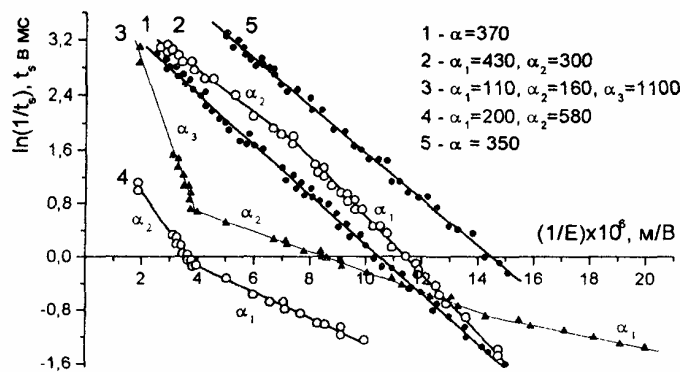


Рис.9. Зависимость обратного времени переполяризации от обратной величины переключаемых биполярных П-импульсов электрического поля E для трех образцов: 1 – не тренированный образец толщиной $d=0,14$ мм и площадью контактов $S_k=0,84$ мм², жидкие контакты из раствора LiCl; 2 – после двух часов тренировки его в импульсном поле $E=350$ кВ/м с частотой следования импульсов $\sim 0,3$ Гц; 3 – не тренированный образец $d=0,29$ мм, $S_k=6$ мм², контакты из графита (аквадаг), нанесенные на грани (001); 4 – после двух часов выдержки его в синусоидальном поле $E=550$ кВ/м частотой 20 Гц; 5 – образец $d=0,098$ мм, $S_k=0,25$ мм², электроды из серебряной пасты, нанесенной на грани (001); α приведено в кВ/м.

Теоретически рассчитанные кривые тока переполаризации $i(t)$ хорошо согласуются с опытными, полученными на сегнетоэлектриках разного типа [19,20]. Следовательно, вероятностный характер зародышеобразования, определяющий, кроме зарождения, рост доменов и движение доменных стенок, действительно имеет место в процессе переполаризации. Но так как на вероятность зародышеобразования в значительной степени влияет наличие связанных или свободных зарядов, величина локального поля в области

зародышеобразования, состояние доменной структуры и другие факторы, то можно было ожидать, что электронные процессы при адсорбции окажут существенное влияние на такие параметры, как: F – энергия активации зародышеобразования, t_s , скорость прямого v_f и бокового v_s движения стенок домена, α и другие. В качестве иллюстрации влияния адсорбции на эти параметры переполаризации в табл.1 приведены характерные данные для монокристаллических образцов SbSJ.

Таблица 1. Влияние окружающей среды на параметры процесса переполаризации кристаллов SbSJ

Окружение образца	E_k , 10^3 В/м	α , 10^3 В/м	$F \cdot 10$, эВ $T=273-288$ К	v_f , м/с	t_n , с
Вакуум, $p = 2 \cdot 10^{-6}$ Па	9	10,4	1,80	100	$0,4 \cdot 10^{-4}$
H_2 , $p = 4 \cdot 10^3$ Па	11-12	15,9	0,94	31	$1,3 \cdot 10^{-4}$
O_2 , $p = 4 \cdot 10^3$ Па	6-7	8,0	0,92	27	$1,5 \cdot 10^{-4}$
CH_3OH , $p = 4 \cdot 10^3$ Па	14-17	18,0	0,66	15	$2,6 \cdot 10^{-4}$

Краткие выводы

Электронные процессы при адсорбции, изменяя величину поляризации и подвижность доменных стенок, оказывают существенное влияние и на диэлектрическую проницаемость, причем это влияние наиболее сильно проявляется в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

Электронное состояние поверхности, изменяемое ее очисткой, природой и способом нанесения контактов, адсорбцией, определяет механизм сегнетоэлектрического фазового перехода в полупроводниках-сегнетоэлектриках, что проявляется на изменении термодинамических параметров, определяемых по зависимости диэлектрической проницаемости от температуры: постоянной Кюри-Вейса C_k ,

температуры Кюри T_k , температуры фазового перехода T_c , температурного гистерезиса ΔT_f .

Из измерений пиротоков, температурной зависимости P_0 , E_k , t_s , ϵ следует, что адсорбция всех исследованных адсорбатов (H_2 , O_2 , CO , H_2O , CH_3OH) приводит к понижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Наиболее весомый вклад в этот эффект, по-видимому, вносит изменение свободной энергии адсорбента при адсорбции, хотя и роль других механизмов (концентрационного, заряжения поверхности, изменения фононного спектра) может быть значительна.

Для чистоты поверхности, близкой к атомарной, в несоизмерной фазе собственного сегнетоэлектрика $Sn_2P_2Se_6$ при понижении температуры $T \rightarrow T_c$ высшие гармоники вносят малый вклад в транс-

формацию синусоидальной волны поляризации в полидоменную структуру и образование солитонной решетки. Сформировать солитоны можно адсорбцией дипольных молекул.

Квантово-химические расчеты, проведенные в приближении РМХ, свидетельствуют о влиянии адсорбции на величину униполярности сегнетоэлектрика, а последней – на механизм адсорбции молекул, энергию их связи с теми или иными центрами (атомами) поверхности, энергию диссоциации и кинетику десорбции адмолекул.

Изложенные выше результаты убедительно доказывают неправомочность для сегнетоэлектриков-полупроводников разделения их свойств в сегнетофазе на поверхностные и объемные. Электронное состояние поверхности оказывает существенное влияние и на объемные сегнетоэлектрические свойства таких образцов.

1. Попик Ю.В., Жихарев В.Н., Беца В.В. ФТТ, 1982, т.24, №2, с.486-493.
2. Попик Ю.В., Жихарев В.Н. Поверхность: физика, химия, механика, 1989, №9, с.33-41.
3. Ahmad L.I. Surface Sci., 1968, v.12, N3, p.437-453.
4. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. – М.: Химия, 1985. – 256 с.
5. Жихарев В.Н., Попик Ю.В. ЖФХ, 1990, т.64, №5, с.1260-1265.
6. Жихарев В.Н., Попик Ю.В., Проскурков Б.Ф. Поверхность: физика, химия, механика, 1988, №6, с.23-27.
7. Жихарев В.Н., Бунча В.Н. Механизм адсорбции воды на поверхности тетрагонального титаната бария / Сложные полупроводники (получение, свойства, применение) – Ужгород, "Радянське Закарпаття", 1981, с.8-19.

8. Веневцев Ю.Н., Любимов В.Н., Соловей С.П., Жданов Г.С. // Известия АН СССР, сер.Физика, 1964, т.28, №4, с.630.
9. Беца В.В., Жихарев В.Н., Попик Ю.В. Известия вузов. Физика. 1977, №9, с.84-89.
10. Жихарев В.Н., Попик Ю.В. Proceeding of the Eighth International Workshop on Ion Beam Surface Diagnostics // Uzhorod, Ukraine, August 25-29, 1998, С.40-42.
11. Попик Ю.В., Жихарев В.Н., Сейковский И.Д. Поверхность. Физика, химия, механика. – 1990, № 1, С. 13-17.
12. Попик Ю.В., Сейковский И.Д., Жихарев В.Н. ФТТ, 1988, Т.30, В.3, С.870-872.
13. Майор М.М., Высочанский Ю.М., Бовтун В.П., Поплавко Ю.М., Коперлес Б.М., Гурзан М.И. // ФТТ, 1985, т.27, №4, с.1263.
14. Беца В.В., Попик Ю.В. Адсорбполяризация и деполяризация в сегнетоэлектрике SbSI // ФТП, 1976, т.10, № 6, с.1743-1744.
15. Попик Ю.В., Сейковский И.Д., Жихарев В.Н. Изв. вузов: Физика, 1990, № 3, с.86-90.
16. Попик Ю.В., Сейковский И.Д., Жихарев В.Н., Долинич А.И., Когут М.М. ФТТ, 1992, т.34, № 6, с.1865-1871.
17. Жихарев В.Н., Попик Ю.В. УФЖ, 1988, т.33, № 8, с.1255-1259.
18. Жихарев В.Н., Попик Ю.В., Сейковский И.Д. Кристаллография, 1996, т.41, № 5, с.898-901.
19. Мерц В. Образование домена и движение доменной стенки в сегнетоэлектрическом монокристалле // Физика диэлектриков. – М.: Изд. АН СССР. – 1960, с.286-289.
20. Fatuzzo E. Phys.Rev., 1962, v.127, N 6, p.1999-2005.
21. Ishibashi Y, Takagy Y. J.Phys.Soc.Japan, 1971, v.31, N2, p.506-510.

ELECTRONIC STATE OF SURFACE AND ITS INFLUENCE ON THE FEATURES OF FERROELECTRICS-SEMICONDUCTORS

Yu.V.Popik, V.N.Zhiharev

Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, Voloshin Str.54

On the basis of a considerable experimental and computing material is found that the electronic surface condition of monocrystals of ferroelectrics-semiconductors, in particular adsorption of gases, significantly influences many parameters, which are connected with the presence of domain structure in such crystals. The quantum-chemical calculations, which have been carried out in EHM approach testify the influence of adsorption on the unipolarity of ferroelectrics samples, and last one - on the mechanism of molecules adsorption, energy of their binding with centers (atoms) of the surface, energy of dissociation and desorption kinetics of adsorbed molecules. The electronic processes at adsorption changing the value of polarization and mobility of domain walls influence coercive field and the time of a repolarizational, inductivity, mechanism and thermodynamic parameters of ferroelectrics phase change. The adsorption of dipole molecules on the surface of monocrystals natural (eigen) ferroelectrics $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ promotes forming a soliton-like domain structure. The results prove illegitimacy of partitioning of ferroelectrics-semiconductors properties in ferroelectrics phase on surface and volumetric.



Жихарев Владимир Николаевич-доцент кафедры физики полупроводников УжНУ.

1951 г.р., закончил физический факультет УжГУ в 1974 году, кандидатскую диссертацию по специальности "Физика твердого тела" защитил в 1983 году



Попик Юрий Васильевич -профессор кафедры физики полупроводников УжНУ

1934 г.р., закончил физико-математический факультет УжГУ в 1956 году, в 1969 году защитил кандидатскую, а в 1989 году - докторскую диссертации