

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ В ПОЛЯРНЫХ И ПОЛЯРНО-НЕЙТРАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Козлова А.П., Козлова Н.С., Забелина Е.В., Быкова М.Б.
 НИТУ «МИСиС», Москва, Россия, E-mail: kozlova.ap@misis.ru

Одним из важнейших требований, предъявляемых к кристаллам, используемым в нелинейной оптике, является оптическая стабильность, которая главным образом, определяется неравновесным состоянием кристалла. Неравновесность кристаллов, может быть вызвана свойствами самого кристалла, его предысторией и условиями эксплуатации. Известно, что нанесение токопроводящих покрытий на поверхности кристаллов полярных срезов приводит к старению и их деградации, а природа электродов заметно влияет на измеряемые электрофизические параметры, но механизм оставался непонятным.

Ранее было экспериментально установлено и теоретически объяснено неизвестное явление электрохимического саморазложения в кристаллах α -LiIO₃ [1], обусловленное различной химической активностью поверхностей перпендикулярных полярной оси. Данное явление проявляется в возникновении собственной ЭДС и токов короткого замыкания (ТКЗ) без предварительных внешних воздействий на пластинках с нанесенными на поверхности симметричными (выполненными из одинакового материала) электродами. На основании данных исследований было зарегистрировано научное открытие «Явление электрохимического разложения полярных диэлектрических кристаллов» [2].

На установке, предназначенной для исследования токовой термостимулированной спектроскопии, на иодате лития были обнаружены токи короткого замыкания на уровне 10^{-8} – 10^{-12} А, наблюдавшиеся всегда, даже если кристалл находился между симметричными электродами, нанесенными на грани {0001}, без предварительной поляризации образцов. ТКЗ наблюдались при использовании любых электродов (применялись электроды из углерода, серебра и индия). После замыкания цепи отмечалось спадание тока во времени t по закону $I=I_0(t/t_0)^{-\alpha}$ до стационарного значения, которое сохраняется длительное время (эксперимент проводился в течение десятков суток). Толщина образца не влияет на стационарное значение тока, а его величина и направление зависят от вида электродов [1]. Исследования температурных зависимостей ЭДС и ТКЗ в иодате лития показали, что электрохимические приповерхностные процессы являются определяющими и игнорирование этого факта может привести к неверной интерпретации экспериментальных результатов [1].

Позднее эти процессы исследовались в различных полярных кристаллах с низкотемпературными фазовыми переходами: сегнетова соль NaKC₄H₄O₆·4H₂O, триглицин сульфат (CH₂·NH₂·COOH)₃·H₂SO₄ [1, 3], ниобат лития LiNbO₃ [1]. Образцы вырезались перпендикулярно полярной оси. На поверхности всех образцов наносились индиевые электроды. Для всех образцов, имеющих полярную структуру, наблюдались ТКЗ. Величины ТКЗ различаются для разных кристаллов (Таблица 1), при этом их величина превышает величины пиротоков.

Таблица 1 - Величина ТКЗ в исследованных кристаллах

Кристалл	Точечная группа T = 20 °C	Полярная ось	T _k , °C	ТКЗ, А
(CH ₂ NH ₂ COOH) ₃ ·H ₂ SO ₄	2	[010]	49	$5 \cdot 10^{-11}$ – 10^{-13}
NaKC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	2	[010]	–18; +24	$1 \cdot 10^{-12}$ – 10^{-14}
LiNbO ₃	3m	[001]	1210	$1 \cdot 10^{-10}$ – 10^{-14}

В кристаллах даже без внешних воздействий, идут процессы разложения приповерхностных областей кристаллов и электродов. Когда кристалл находится в полярной фазе из-за анизотропии химического потенциала на поверхностях полярных

срезов, скорости этих процессов различны, в результате чего на этих поверхностях выделяются либо разное количество, либо разные по составу продукты разложения.

Нанесение электродов и их короткое замыкание приводит к интенсификации процесса разложения кристалла. Нагрев кристалла, также приводит к дополнительной интенсификации процесса. Это приводит к возникновению разности потенциалов, которая определяет ЭДС этой электрохимической ячейки. Результатом возникновения ЭДС являются ТКЗ. Если полярный кристалл, проходя через точку Кюри, переходит в парафазу, разность потенциалов сохраняется, благодаря выделившимся продуктам разложения электрохимической реакции даже при комнатной температуре.

В последние годы активно исследуются функциональные материалы группы лантан-галлиевого силиката, в которую входят кристаллы, изоструктурные с кальций – галлиевым германатом $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, пространственная группа симметрии $R\bar{3}21$, полярно-нейтральный класс. В ходе данной работы исследовалось проявление явления электрохимического саморазложения в кристаллах лантан-галлиевого силиката $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (лангасит, ЛГС) лантан-галлиевого танталата $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ (лангатат, ЛГТ). Эти кристаллы можно отнести к твердым электролитам.

Кристаллы ЛГС и ЛГТ обладают уникальным сочетанием физических свойств, благодаря которым возможно их широкое применение в пьезоэлектронных устройствах – при изготовлении высокотемпературных датчиков физических величин. Главное достоинство этих кристаллов – способность выдерживать высокие температуры и отсутствие фазовых переходов до температуры плавления 1480°C и 1510°C , соответственно [4]. Область применения таких датчиков: двигатели внутреннего сгорания, тепловые турбины, двигатели самолетов, водных судов и космических кораблей.

При изготовлении высокотемпературных пьезоэлектрических устройств используются полярные срезы этих кристаллов, на поверхность которых наносят металлические токопроводящие покрытия. Нанесение металлических электродов со временем приводит к деградации поверхности, что в свою очередь сокращает срок эксплуатации изделий, особенно при повышенных температурах. Механизм деградации состояния поверхности полярного среза кристаллов группы лангаситов при нанесении токопроводящих покрытий, а также критические температурные интервалы изменения поверхности мало изучены. Изучение механизмов деградации приповерхностных областей кристаллов и электродов дает возможность корректной интерпретации электрофизических параметров. В настоящее время сведения об электрофизических параметрах ЛГС и ЛГТ достаточно ограничены, диэлектрические характеристики исследованы слабо.

Для эксперимента использовались образцы полярных срезов разной толщины, изготовленные из кристаллов, выращенных методом Чохральского в атмосферах аргон (Ar), аргон с кислородом ($\text{Ar}+\text{O}_2$) и воздух. Материал электродов: иридий (Ir), золото с подложкой титана (Au), серебро с подложкой хрома (Ag).

Для исследования процессов взаимодействия токопроводящего покрытия с поверхностями полярного среза кристалла проводились исследования ТКЗ при комнатной температуре и термостимулированных ТКЗ (токовая спектроскопия) на образцах без предварительной поляризации.

Для измерения ТКЗ высокоомных материалов была собрана установка, образцы с нанесенными на поверхности электродами напрямую подключают к измерителю малых токов. В нашем случае к электрометру «Keithley 6517 А», работающему в режиме измерения токов. После замыкания цепи наблюдается спадание тока до стационарного значения, которое сохраняется длительное время. Затем осуществляется нагрев образцов в линейном режиме со скоростью, не превышающей $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ до заданной температуры с автоматизированной регистрацией измеряемых значений ТКЗ с выводением на компьютер.

Еще при комнатной температуре было установлено, что толщина образца не влияет на стационарное значение тока, а его величина и направление зависят от материала электродов. Из этого следует, что ТКЗ определяется приэлектродными процессами.

Как было показано ранее на других кристаллах [1-3] при взаимодействии

токопроводящих покрытий с поверхностями полярных срезов возникают дефекты и продукты электрохимических реакций, появлением которых обуславливается деградация токопроводящего покрытия. Для изучения данных процессов в кристаллах ЛГС и ЛГТ был использован метод токовой спектроскопии.

Обнаружено влияние атмосферы выращивания кристалла и материала токопроводящих покрытий на характер температурных зависимостей ТКЗ. Данные процессы наиболее активно протекают в кристаллах, выращенных в атмосфере аргона.

Установлено, что ТКЗ зависят от ориентации кристалла: ток не наблюдается на образцах вырезанных параллельно полярной оси, и наиболее силен в образцах, вырезанных перпендикулярно полярным направлениям. Проведенный анализ термостимулированных токов, измеренных при линейном нагревании до 700 °С, позволил определить энергетический спектр электрически активных дефектов, был проведен расчет энергии активации дефектов в данных кристаллах.

Образцы до и после высокотемпературных измерений были исследованы методами рентгенофазового анализа: были зафиксированы изменения на обеих поверхностях после температурных измерений – образование разных фаз, или одинаковых фаз в разной концентрации. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что деградация поверхности в этих кристаллах начинается при температуре выше 200°С. Наиболее интенсивно идут процессы в области температур 400-500 °С.

Для подтверждения причин возникновения ЭДС были проведены исследования образцов методом импедансной спектроскопии. Были измерены частотные зависимости относительной диэлектрической проницаемости, адмитанса, тангенса диэлектрических потерь.

Анализ данных, полученных в результате исследования температурных и температурно-частотных зависимостей электрофизических параметров ЛГТ и ЛГС в постоянных и переменных электрических полях, показал, что полярный срез данных кристаллов с нанесенными симметричными электродами представляет собой электрохимическую ячейку[5]. Причиной возникновения ЭДС в этом случае является разность электрохимических потенциалов поверхностей полярного среза кристалла[1].

Литература

[1] Блистанов А.А., Козлова Н.С., Гераськин В.В. Влияние поверхностных состояний на особенности фазовых превращений и формирование структурных дефектов в кристаллах иодата лития. Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1996. – №4. – с. 66-71.

[2] Явление электрохимического разложения полярных диэлектрических кристаллов. Открытие, диплом № 216 , 2002 г. / А.А. Блистанов, Н.С. Козлова, В.В. Гераськин

[3] Blistanov A.A., Geraskin V.V., Kozlova N.S./ The Phenomenon of electrochemical self decomposition in Polar Dielectrics // Ferroelectrics. - 1997. - V.198. - pp.61-66.

[4] Бузанов О.А., Забелина Е.В., Козлова Н.С. Оптические свойства лантан-галлиевого танталата в связи с условиями выращивания и послеростовой обработки // Кристаллография. – 2007. – Т.52. – №4 – С.690-695.

[5] И.М. Анфимов, О.А. Бузанов, А.П. Козлова, Н.С. Козлова Импедансная спектроскопия кристаллов лантан-галлиевого танталата, полученных в различных условиях // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – № 2. –2011. – С. 21-28.