

Перестройка структуры кристаллов парателлуриата в приповерхностном слое, вызванная миграцией носителей зарядов во внешнем электрическом поле

А. Г. Куликов^{+*1)}, А. Е. Благоев^{+*}, Н. В. Марченков^{+*}, В. А. Ломонов⁺, А. В. Виноградов⁺,
Ю. В. Писаревский^{+*}, М. В. Ковальчук^{+*}

⁺Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова,
Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

*Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123098 Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 марта 2018 г.

После переработки 9 апреля 2018 г.

С помощью *in situ* рентгенодифракционных измерений исследован процесс образования приповерхностных структур в кристалле парателлуриата (α -TeO₂) при приложении к нему внешнего электрического поля. Данный процесс имеет обратимый характер и по динамике протекания (длительность процесса составляет десятки минут) соответствует образованию экранирующего слоя у границы раздела диэлектрик–металл за счет встречной миграции ионов кислорода и кислородных вакансий во внешнем электрическом поле. Образование доменов наблюдается в эксперименте в виде уширения и расщепления рентгеновской кривой дифракционного отражения и объясняется механическими напряжениями, возникающими в сильном электрическом поле вблизи поверхности в результате пьезоэффекта и вызывающими ферроэластический α - β фазовый переход. Одновременно зарегистрировано изменение параметра решетки у анода (поверхность кристалла с положительным внешним зарядом), вызванное локальной перестройкой кристаллической структуры за счет скопления в этой области ионов кислорода и оттока кислородных вакансий.

DOI: 10.7868/S0370274X18100119

1. Введение. В последнее время большой интерес вызывает исследование возможности контролируемого изменения локальной дефектной структуры материала с целью управления его структурной организацией и функциональными свойствами. Недавно в монокристаллах титаната стронция был обнаружен и изучен обратимый процесс образования так называемой фазы MFP (*Migration-induced field-stabilized polar phase*) во внешнем электрическом поле, вызванный изменением концентрации кислородных вакансий вблизи поверхности катода образца [1–3] и проявляющийся в виде уширения рентгеновской кривой дифракционного отражения.

Похожее поведение дифракционной картины наблюдалось и в кристаллах парателлуриата при воздействии на них постоянного электрического поля [4], что объясняется образованием нехарактерных (с точки зрения известных фазовых переходов в этом кристалле) доменов, имеющих малую взаимную угловую разориентацию. Была определена пороговая напряженность поля (около 100 В/мм), после превы-

шения которой начинается уширение пика дифракционного отражения, а также линейный характер зависимости величины разориентации от напряженности прикладываемого поля. Однако авторами [4] не была установлена причина возникновения доменов и ряд их ключевых характеристик: приповерхностный характер наблюдаемых эффектов, связь с миграцией носителей зарядов и др.

В настоящей работе приведены результаты исследования процесса приповерхностных изменений структуры парателлуриата с использованием метода рентгеновской дифракции и электрофизических измерений, сопровождаемые интерпретацией природы данного эффекта, в определенной степени схожего с наблюдаемым в титанате стронция.

2. Исследуемые образцы и их электрофизические характеристики. Кристаллы диоксида теллура и стекла на его основе активно применяются в оптике для модуляции и отклонения лазерного излучения, ведутся разработки оптических усилителей, основанных на большом сечении стимулированного рамановского рассеяния этих кристаллов [5]. Парателлуриат представляет параэластическую тет-

¹⁾e-mail: ontonic@gmail.com

рагональную α -фазу диоксида теллура (TeO_2) [6], которая имеет фазовый переход в ферроэластическую β -фазу при одноосном давлении $p = 9.0$ кбар [7, 8]. Кроме того, недавно была обнаружена γ -фаза TeO_2 [9, 10].

В рамках данной работы методом Чохральского была выращена кристаллическая буля парателлури-та из особо чистого сырья. Рост осуществлялся в атмосфере кислорода. Из полученного кристалла высокого оптического качества были изготовлены образцы для измерений в виде монокристаллических пластин с размерами $8 \times 7 \times 0.68$ мм³ с нормалью к поверхности, ориентированной вдоль кристаллографического направления [110]. На предварительно обработанные методом химического травления и полировки поверхности образцов с помощью магнетронного напыления были нанесены контакты из Ag толщиной 100 нм с подслоем Cr.

Для изучаемого кристаллического образца были предварительно определены значения электрофизических характеристик. В частности, измерения проводимости были проведены при помощи пикоамперметра, предназначенного для регистрации малых величин проводимости полупроводниковых и диэлектрических материалов при постоянном электрическом напряжении. Проводимость определялась при разности потенциалов 200 В на обкладках образца. Измерение зависимости проводимости от времени показало времена достижения установившихся значений тока около часа с характерным временем насыщения τ около 15 мин. Установившееся значение удельного сопротивления составило $2.7 \cdot 10^{11}$ Ом·м.

3. Экспериментальная установка для измерения кривых дифракционного отражения. Изучение поведения реальной структуры в приповерхностном слое парателлури-та под действием электрического поля проводилось на основе измерения кривых дифракционного отражения (КДО). Измерения динамики кривых дифракционного отражения под действием электрического поля проводились в двухкristальной параллельной схеме на лабораторном рентгеновском спектрометре ТРС-К, обеспечивающем возможность выполнения на нем экспериментов, в том числе, по изучению влияния внешних воздействий на образец [11–13]. Источником излучения служила рентгеновская трубка с молибденовым анодом, из спектра которой посредством монохроматизации выделялась характеристическая линия излучения $K\alpha_1$ ($\lambda = 0.71$ Å). Для монохроматизации излучения был использован высокосовершенный монокристалл Si с ориентацией поверхности (110), настроенный в положение брэгговской дифракции для

рефлекса 220, и система щелей, установленных до и после кристалла–монохроматора. Отражение от монохроматора подбиралось таким образом, чтобы минимизировать разницу углов Брэгга кристаллов монохроматора и образца и, как следствие, влияние эффекта дисперсии на ширину двухкristальной КДО. Образец устанавливался на многокружный гониометр, обеспечивающий его прецизионное угловое позиционирование относительно падающего пучка с точностью до 0.5 угл. с. Для измерения интенсивности дифрагированного образцом излучения использовался сцинтилляционный детектор с широкой приемной апертурой. Для исследования воздействия постоянным электрическим полем установка дополнительно оснащена высоковольтным источником напряжения фирмы Matsusada до 5 кВ. Измерение двухкristальных КДО проводились посредством ω -сканирования образца при отсутствии щели перед детектором.

4. In situ измерения рентгеновской дифракции монокристаллов парателлури-та в условиях внешнего электрического поля. На рис. 1 показана схема эксперимента по измерению КДО монокристалла парателлури-та в процессе приложения разности потенциалов к поверхности образца, создающей постоянное электрическое поле напряженностью 1.8 кВ/мм в его объеме. Спустя некоторое время происходит частичное или полное экранирование внешнего поля за счет скопления у поверхностей кристалла носителей зарядов противоположного внешнему заряду знака, и распределение напряженности электрического поля внутри кристалла принимает неоднородный характер с резким возрастанием вблизи поверхностей (рис. 1b).

В процессе непрерывно и многократно повторяемого измерения двухкristальной КДО была изучена динамика изменения КДО симметричного рефлекса 220 (угол Брэгга $\theta_B = 12.0^\circ$, глубина экстинкции $L_{\text{ext}} = 1.6$ мкм) в геометрии Брэгга в процессе подачи электрического поля обеих полярностей вдоль направления [110] исследуемого образца. Измерение каждой двухкristальной кривой из серии занимало около 3 минут. Время измерения одной кривой определялось диапазоном углового сканирования (80 угл. с), шагом сканирования (1 угл. с) и экспозицией в каждой точке КДО (~ 2 с). Результаты измерения динамики КДО (начальный и конечный вид кривой, а также ее эволюция во времени) были построены на одном графике для каждой полярности прикладываемого электрического поля (рис. 2). Полученные экспериментальные данные были обработаны с целью определения шири-

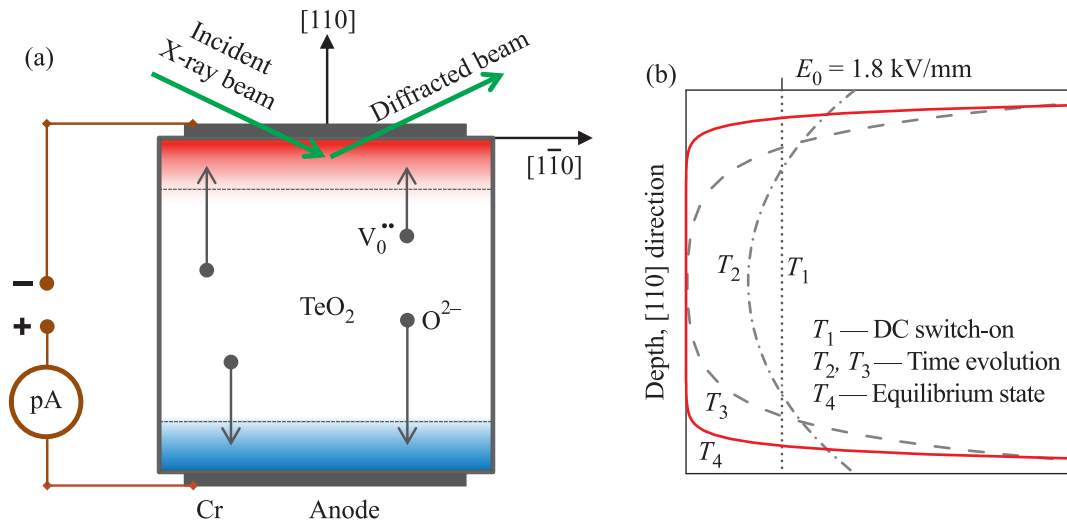


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Схема рентгенодифракционного эксперимента с электрическим полем. Нормаль поверхности кристалла парателлурита ориентирована вдоль направления $[110]$. (б) – Распределение напряженности электрического поля по глубине кристалла, возникающее в результате экранирования внешнего поля E_0 носителями заряда – ионами кислорода и кислородными вакансиями. График T_1 соответствует начальному моменту сразу после подачи напряжения на образец, $T_{2,3}$ – процессу экранирования внешнего поля из-за перераспределения зарядов в объеме, T_4 – установившемуся состоянию после перераспределения подвижных носителей зарядов

ны на полувысоте и интегральной интенсивности КДО.

На рис. 2а, с представлена динамика изменения формы КДО системы атомных плоскостей 220 для положительной и отрицательной полярностей приложенного электрического поля. На рис. 2b, d представлены временные зависимости ширины и интегральной интенсивности КДО для соответствующих полярностей. Области, выделенные цветом, соответствуют временному интервалу, на котором образец находился в условиях воздействия электрическим полем. Так как аппроксимация полученных КДО функциями Лоренца или Гаусса невозможна, их ширина определялась на полувысоте относительно максимальной интенсивности.

Изменение ширины КДО во времени показывает, что переходный процесс спустя длительное время после подачи электрического поля стремится к насыщению: характерное время составляет ~ 800 с для отрицательной и ~ 1000 с для положительной полярности.

Несмотря на сильную деформацию кривой под действием электрического поля, на ней можно различить несколько максимумов. Такая форма указывает на то, что КДО представляет суперпозицию основного максимума, соответствующего объему кристалла, и нескольких менее интенсивных пиков, расположенных в области больших углов, отвечающих отражению рентгеновского излучения от существенно де-

формированной в приповерхностной области образца кристаллической решетки. На фоне уширения КДО, принимающего схожий вид для обеих полярностей внешнего поля, наблюдается также смещение положения основного максимума только для положительной полярности, соответствующей аноду (рис. 1b) на величину около 20 угл. с.

После выключения поля КДО возвращаются к исходному виду за схожее время. При этом интегральная интенсивность отражения остается практически неизменной на протяжении всего эксперимента.

5. Обсуждение результатов и выводы. Причиной наблюдаемых эффектов, по нашему мнению, является процесс индуцированного внешним полем перераспределения зарядов в объеме образца, а именно их движения к поверхностям кристалла и скопления около границы раздела диэлектрик–металл. В свою очередь, это приводит к созданию в узком слое у обеих поверхностей кристалла большой напряженности электрического поля. Вследствие специфики пьезоэффекта в TeO_2 приложение поля вдоль кристаллографического направления $[110]$ вызывает за счет двух сдвиговых пьезомодулей d_{14} и d_{25} [14] механическую деформацию, которая, согласно [7, 8], может стимулировать переход в ферраэластическую β -фазу и образование доменов, что проявляется в виде уширения и расщепления измеряемых КДО. При этом, как видно из

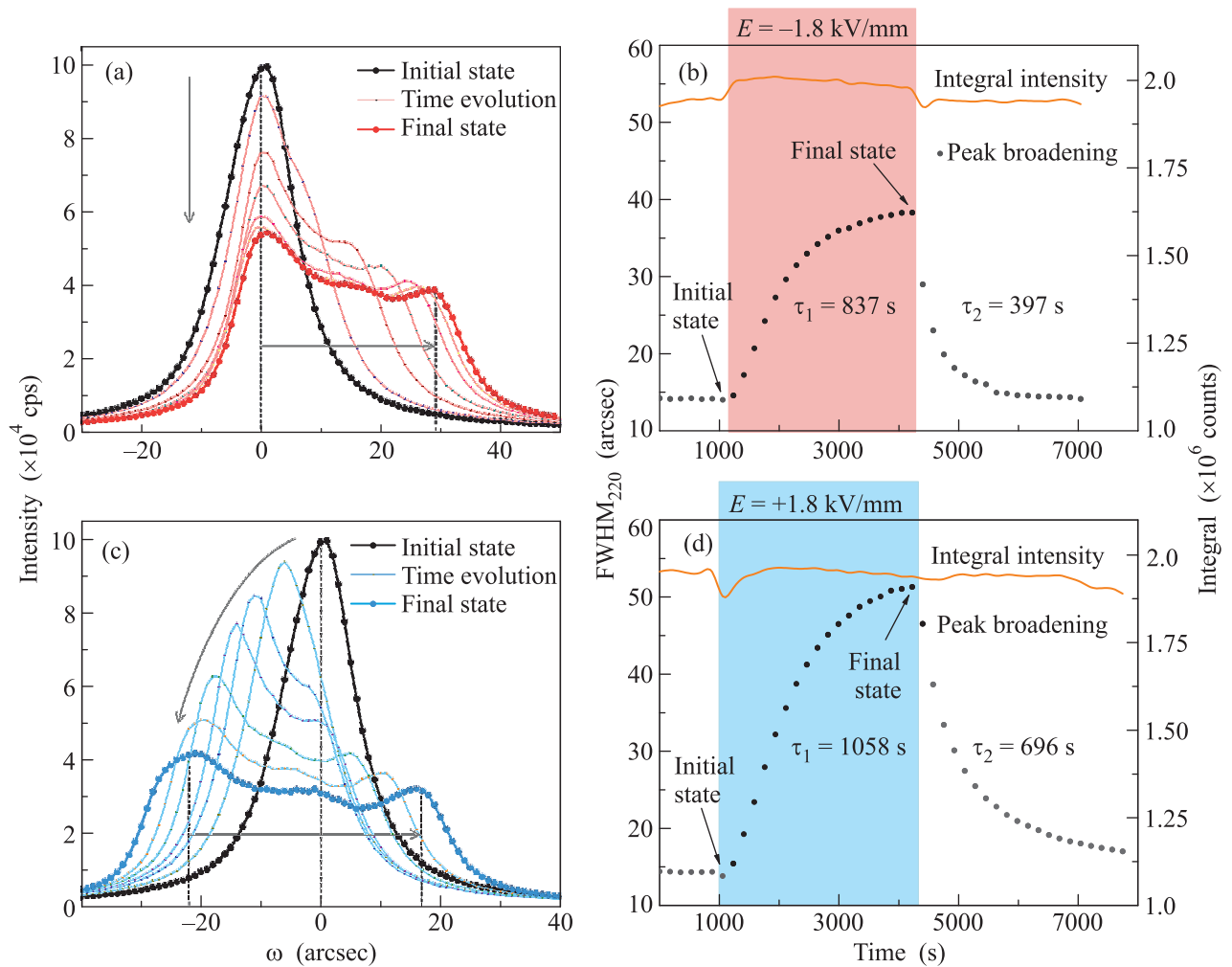


Рис. 2. (Цветной онлайн) Динамика изменения (а), (с) и временная зависимость ширины на полувысоте и интегральной интенсивности (b), (d) КДО рефлекса 220 кристалла парателлурида при приложении к нему внешнего электрического поля напряженностью $E = 1.8$ кВ/мм отрицательной (а), (b) и положительной (с), (d) полярностей

рис. 2а, с, уширение кривой наблюдается и носит схожий характер как у отрицательно, так и у положительно заряженной поверхности. Предварительные оценки показывают, что для создания требуемых условий фазового перехода в приповерхностном слое посредством пьезоэффекта с учетом используемой напряженности электрического поля дебаевская глубина экранирования должна составлять менее 0.4 мкм. Оценочные расчеты экранировки электрического поля были проведены для стационарного состояния кристалла, однако для более точного расчета динамики процесса следует учитывать подвижность носителей зарядов. Разница во времени протекания переходного процесса для двух полярностей может быть вызвана различием в подвижности ионов и вакансий, а отличие в величине уширения КДО на $\sim 25\%$ – концентрацией ионов кислорода в

более узком, по сравнению с вакансиями, приповерхностном слое.

Как видно из рис. 2с, вблизи положительно заряженной поверхности помимо уширения КДО наблюдается существенный сдвиг положения дифракционного максимума. В начале статьи упоминалось описанное в [1] появление полярной приповерхностной фазы в титанате стронция при приложении внешнего электрического поля. Эта фаза возникала только вблизи поверхности с положительным потенциалом и причиной ее появления авторы [1–3] называли миграцию кислородных вакансий к катоду образца. В парателлуриде, как следует из [15, 16], основными носителями зарядов при комнатной температуре также являются кислородные вакансии, что типично для оксидных материалов, и их отток под действием поля к отрицательно заряженной поверхности вызыва-

ет скопление ионов кислорода у катода, что, в свою очередь, искажает кристаллическую решетку.

Таким образом, можно сделать вывод, что в кристалле парателлуриата под воздействием внешнего электрического поля происходит два параллельных процесса, вызванных миграцией кислородных вакансий:

– резкое увеличение напряженности электрического поля в узких слоях вблизи обеих поверхностей, которое с учетом пьезоэлектрических свойств парателлуриата создает условия для фазового перехода и проявляется в виде уширения и расщепления КДО;

– существенное увеличение параметра решетки у положительно заряженной поверхности образца, вызванное скоплением вблизи нее отрицательно заряженных ионов кислорода.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение # 007-ГЗ/ЧЗ363/26) в части “выращивания и подготовки кристаллов” и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 16-32-60045 мол_а_дк, # 16-29-14057 офи_м) в части “исследования структурной перестройки парателлуриата в условиях электрических полей”.

1. J. Hanzig, M. Zschornak, F. Hanzig, E. Mehner, and H. Stocker, *Phys. Rev. B* **88**, 024104 (2013).
2. J. Hanzig, M. Zschornak, E. Mehner, F. Hanzig, W. Münchgesang, T. Leisegang, H. Stöcker, and D. C. Meyer, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 225001 (2016).
3. B. Khanbabaee, E. Mehner, C. Richter, J. Hanzig,

- M. Zschornak, U. Pietsch, H. Stöcker, T. Leisegang, D. C. Meyer, and S. Gorfman, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 222901 (2016).
4. М. В. Ковальчук, А. Е. Благоев, А. Г. Куликов, Н. В. Марченков, Ю. В. Писаревский, *Кристаллография* **59**(6), 862 (2014).
5. A. Mori, H. Masuda, K. Shikano, and M. Shimizu, *J. Light. Tech.* **21**(5), 1300 (2003).
6. P. A. Thomas, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 4611 (1988).
7. P. S. Peercy and I. J. Fritz, *Phys. Rev. Lett.* **32**(9), 466 (1974).
8. T. G. Worlton and R. A. Beyerlein, *Phys. Rev. B* **12**(9), 1899 (1975).
9. J. C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, and B. Frit, *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 1499 (2000).
10. M. Ceriotti, F. Pietrucci, and M. Bernasconi, *Phys. Rev. B* **73**, 104304 (2006).
11. А. Е. Благоев, Н. В. Марченков, Ю. В. Писаревский, П. А. Просеков, М. В. Ковальчук, *Кристаллография* **58**(1), 28 (2013).
12. А. Е. Благоев, А. Г. Куликов, Н. В. Марченков, Ю. В. Писаревский, and М. В. Ковальчук, *Exp. Tech.* **41**(5), 517 (2017).
13. А. Г. Куликов, Н. В. Марченков, А. Е. Благоев, К. Г. Кожемякин, М. Ю. Насонов, *Акустический журнал* **62**(6), 675 (2016).
14. Y. Ohmachi and N. Uchida, *J. Appl. Phys.* **41**, 2307 (1970).
15. H. Jain and A. S. Nowick, *J. Phys. Stat. Sol.* **67**, 701 (1981).
16. E. Hartmann and L. Kovacs, *J. Phys. Stat. Sol.* **59**, 59 (1982).