

04,09

Формирование электроиндуцированных приповерхностных слоев в полярном направлении кристаллов триглицинсульфата

© В.И. Аккуратов, А.Г. Куликов[¶], Ю.В. Писаревский, Е.С. Иванова

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

[¶] E-mail: ontonic@gmail.com

Поступила в Редакцию 22 января 2025 г.

В окончательной редакции 11 марта 2025 г.

Принята к публикации 12 марта 2025 г.

Методом рентгеновской топографии впервые получены изображения слоев пространственного заряда, формируемых в приповерхностных областях сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата собственным и внешним электрическими полями вдоль полярного направления [010]. Указанные слои проявляются в увеличении интегральной интенсивности рентгеновского излучения, что указывает на формирование экстинкционного контраста для дифракционного отражения 060 с гораздо менее выраженными изменениями для 400. При повышении напряженности внешнего поля до 150 V/mm наблюдается рост интенсивности в данных областях и отсутствие изменений в центре кристалла, что указывает на компенсацию электрического поля в объеме за счет группировки свободных носителей заряда в слое толщиной порядка 1 мкм. Эффект зависит от полярности и обратим при снятии внешнего электрического поля. Приложение поля вдоль неполярного направления [100] не вызывает изменений на топограммах.

Ключевые слова: приповерхностный заряженный слой, рентгеновская дифрактометрия, рентгеновская топография, сегнетоэлектрики, внешнее электрическое поле, движение носителей заряда

DOI: 10.61011/FTT.2025.03.60258.16-25

1. Введение

Хорошо известно, что в полярных кристаллах существуют наведенные спонтанной поляризацией области пространственного заряда (ОПЗ) вблизи поверхности [1], компенсирующие электрическое поле внутри кристалла. Несмотря на обширные применения пьроэлектриков, структура данных компенсирующих заряженных слоев была практически неизвестна. В то же время изучение структуры и динамики формирования приповерхностных слоев носителей зарядов актуально как с фундаментальной точки зрения, так и в связи с интересом их практического применения в компактных и энергоэффективных устройствах [2].

В диэлектрических кристаллах с шириной запрещенной зоны в несколько eV основной вклад в проводимость при комнатной температуре вносится заряженными дефектами ионно-вакансионного типа. Бесконтактные рентгенодифракционные методы диагностики являются эффективным и чувствительным инструментом исследования дефектов [3], а также электромеханических [4], магнитострикционных [5] и пьезоэлектрических [6] деформаций. В частности, в работах [7,8] с помощью рентгенодифракционных методов было зафиксировано формирование приповерхностных слоев кислородных вакансий толщиной порядка μm в кристаллах парателлурита и титаната стронция при воздействии сильного ($\sim 1000 \text{ V/mm}$) внешнего электрического поля. Указанные кристаллы относятся к неполярным классам и

двойной электрический слой в отсутствии внешнего поля в них не образуется.

Кристалл триглицинсульфата (ТГС) является полярным диэлектриком. Важным преимуществом кристалла ТГС для рентгенодифракционных экспериментов является его состав из легких атомов, позволяющий проводить исследования в геометрии дифракции „на просвет“, что позволяет регистрировать информацию со всего объема образца [9]. Метод рентгеновской топографии позволяет с высоким пространственным разрешением визуализировать искажения кристаллической решетки по контрасту, сформированному за счет интерференции расходящихся от дефекта лучей [10,11].

В настоящей работе были проведены рентгенотопографические исследования структуры сформированных приповерхностных заряженных слоев из точечных дефектов в сегнетоэлектрических кристаллах ТГС как в отсутствие, так и при приложении постоянного внешнего электрического поля.

2. Образцы и методика исследований

2.1. Образцы

Совершенные монокристаллы ТГС широко используются в качестве детекторных элементов для ИК-спектроскопии благодаря примечательным пьроэлектрическим свойствам [12,13]. ТГС имеет моноклинную

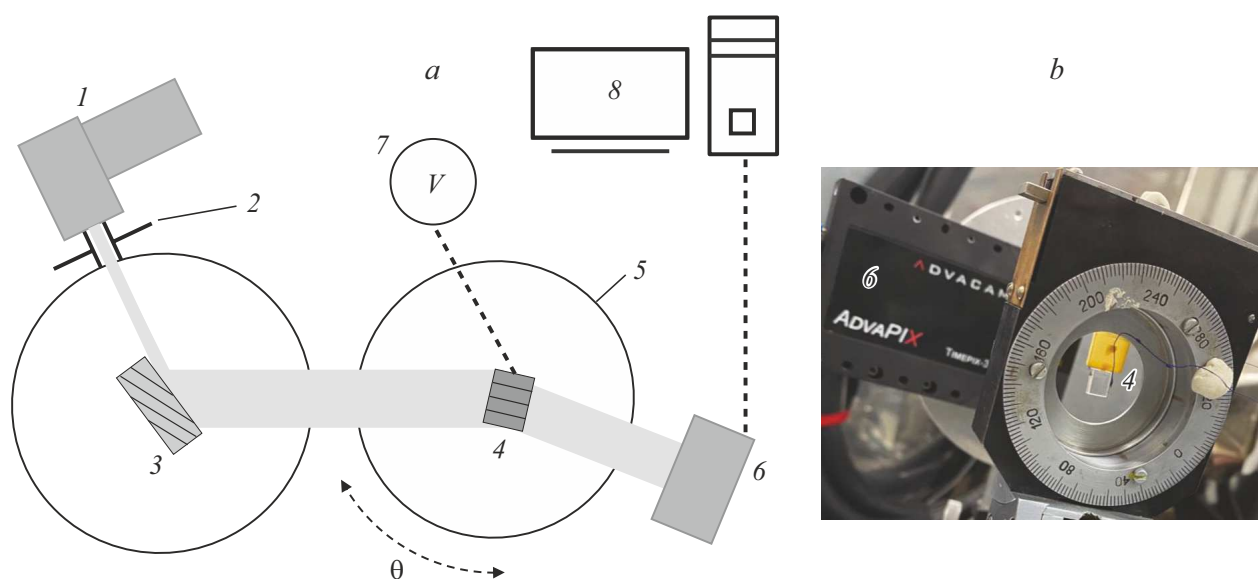


Рис. 1. (а) Рентгенооптическая схема для проведения экспериментов методом двухкристальной топографии содержит в себе источник рентгеновского излучения (1), диафрагму (2), асимметричный кристалл-монокроматор (3), исследуемый образец (4), гониометрическую систему (5), двумерный детектор 6, систему подачи внешнего электрического поля на базе высоковольтного источника электрического напряжения (7), управляющий компьютер (8). (б) Фотография кристаллодержателя с закрепленным образцом ТГС и установленным за ним детектором.

пространственную группу $P2_1$. Параметры элементарной ячейки при комнатной температуре: $a = 9.419 \text{ \AA}$, $b = 12.647 \text{ \AA}$ и $c = 5.727 \text{ \AA}$ с углами $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 110.4^\circ$ [14,15]. ТГС обладает спайностью по плоскостям $\langle 010 \rangle$ [16]. Полярная ось совпадает с осью b . Границы сегнетоэлектрических 180° -градусных доменов в ТГС совпадают с границами двойников [17] и вытянуты вдоль полярной оси $[010]$. Величина электрического напряжения, необходимого для переключения доменов, определяется значениями коэрцитивных и насыщающих электрических полей [18]. Пьезоэлектрические коэффициенты, активные вдоль полярного направления, имеют значения $d_{21} = 28 \text{ pC/N}$, $d_{22} = 45 \text{ pC/N}$, $d_{23} = -85 \text{ pC/N}$ и $d_{25} = -10 \text{ pC/N}$ [19]. Ширина запрещенной зоны кристалла составляет более 5 eV . При комнатной температуре диэлектрическая проницаемость ϵ_{22} в ТГС составляет 43. Спонтанная поляризация падает до 0 при нагреве до фазового перехода при 49°C [20]. Температурная зависимость диэлектрических свойств и величины спонтанной поляризации вблизи точки Кюри изучалась в работах [21,22].

Электрическая проводимость ТГС при слабых (порядка единиц V/mm) полях изучалась в работе [23]. Релаксационный характер проводимости, сильная зависимость от напряжения смещения и температуры указывает на поляронный механизм зарядопереноса [24]. Проводимость вдоль направления b преимущественно реализуется посредством скачков между ионами глицина. При этом формируется пространственный заряд, который ограничивает протекающий ток.

Для рентгенодифракционных экспериментов в качестве образцов использовались высококачественные затравочные монокристаллы ТГС, выращенные в ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН (в настоящее время Курчатовский комплекс Кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“). Образцы ТГС были вырезаны в виде прямоугольных кристаллических пластин размером $7 \times 8 \text{ mm}$ с боковыми гранями, перпендикулярными ортогональным между собой кристаллографическим направлениям $[100]$ и $[010]$ соответственно. При подготовке образцов для исследования свойство спайности использовалось для получения идеально гладких чистых поверхностей на торцах кристаллов. Толщина пластин составляла 3 mm . На эти торцы кристалла, соответствующие плоскостям $\langle 010 \rangle$, наносились токопроводящие серебряные электроды для создания в объеме кристалла равномерного электрического поля вдоль полярного направления. К электродам припаивались тонкие медные электропроводящие жилы, которые подключались к высоковольтному источнику электрического напряжения. Сам кристалл закреплялся в электрически-изолированном кристаллодержателе.

2.2. Методика и оборудование

В основных экспериментах использовался метод двухкристальной рентгеновской топографии, реализованный на трехкристальном рентгеновском спектрометре (ТРС). Схема эксперимента приведена на рис. 1. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская Мо

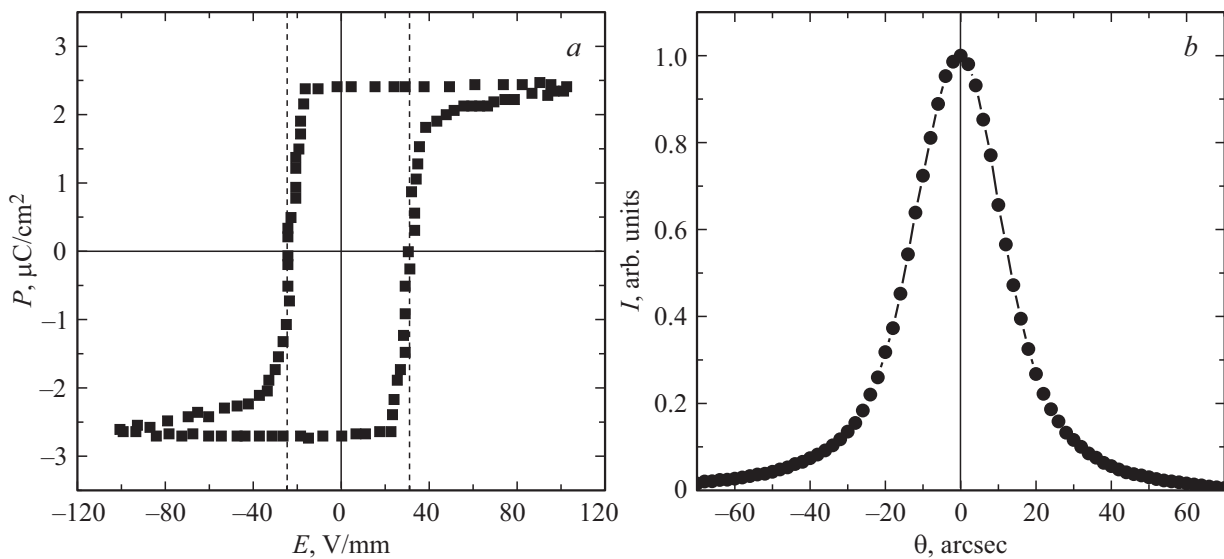


Рис. 2. (а) Петля диэлектрического гистерезиса $P(E)$ исследуемого кристалла ТГС. (б) Исходная КДО, рефлекс 060, полученная от всего объема кристалла в геометрии дифракции „на просвет“ в отсутствии внешнего электрического поля.

трубка с длиной волны $\lambda[\text{MoK}\alpha_1] = 0.70932 \text{ \AA}$. Монохроматор Si(440) с коэффициентом асимметрии 0.025 и с установленной перед ним щелью $150 \mu\text{m}$ позволяет уширить рентгеновский пучок до сечения порядка см, пространственно разделив при этом K_α дублет. Образец в кристаллодержателе юстировался при помощи набора линейных и наклонных подвижек, установленных на многокружном гониометре с возможностью сканирования по осям θ и 2θ с точностью до 0.1 arcsec . Для получения топографических изображений, использовался детектор Advacam TimePix TPX3 на основе двумерной CdTe матрицы с разрешением 256×256 точек и размером пикселя $55 \mu\text{m}$.

Образец настраивался в дифракционное положение, соответствующее рефлексам с индексами Миллера 060 и 400 с углами Брэгга $\theta_{400} = 18.495^\circ$ и $\theta_{060} = 19.378^\circ$ соответственно. Были проведены оценки параметров дифракционного отражения кристалла при помощи онлайн программы „X-ray Server“ [25]. Собственная расчетная кривая дифракционного отражения (КДО) имеет полуширину 0.33 arcsec с глубиной экстинкции $L_{\text{ext}} = 263 \mu\text{m}$ для рефлекса 060 и 0.25 arcsec с $L_{\text{ext}} = 357 \mu\text{m}$. Линейный коэффициент поглощения λ для ТГС составляет 2.5 cm^{-1} .

Рентгенотопографические изображения получали в режиме накопления интегральной интенсивности, которая заключается в записи двумерным детектором дифракционной картины в процессе заданного по времени экспозиции и шагу углового сканирования по оси θ вблизи максимума дифракционного отражения. Диапазон сканирования составлял 140 arcsec , шаг сканирования 2 arcsec , время экспозиции в точке 1 s , суммарное время измерения одной топограммы около 90 s . Для подачи электрического поля на образец использовался высо-

ковольтный источник Keithley 2290-5. Использование геометрии „на просвет“ позволило регистрировать топограммы, сформированные от всего объема кристалла.

Для получения информации о сегнетоэлектрических свойствах и структурном совершенстве подготовленного образца использовался метод Сойера-Тауэра измерения петель диэлектрического гистерезиса $P(E)$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

До начала рентгеновского эксперимента на подготовленном образце были измерены петли диэлектрического гистерезиса $P(E)$ в квазистатическом режиме на частоте 7 Hz . Они имели практически симметричную форму, а значения коэрцитивного поля ЕС составили -25 и $+29 \text{ V/mm}$ (рис. 2, а). Такие значения коэрцитивного поля подтверждают высокое качество используемого в экспериментах кристалла ТГС.

Двухкристальная КДО исследуемого кристалла ТГС, рефлекс 060, имела симметричную гауссову форму с полушириной 28.3 arcsec (рис. 2, б). С учетом особенностей выращивания водорастворимых кристаллов и неизбежного наличия в их объеме дефектов, таких как дислокации и включения [26,27], полученные КДО являются показателем высокого совершенства реальной структуры исследуемых кристаллов.

Далее были получены топограммы подготовленного образца ТГС до приложения внешнего электрического поля и в процессе подачи поля заданной величины вдоль полярного направления $[010]$. Проводилось две аналогичные серии измерений для рефлекса 060 и 400 соответственно (рис. 3 и 4). К кристаллу прикладыва-

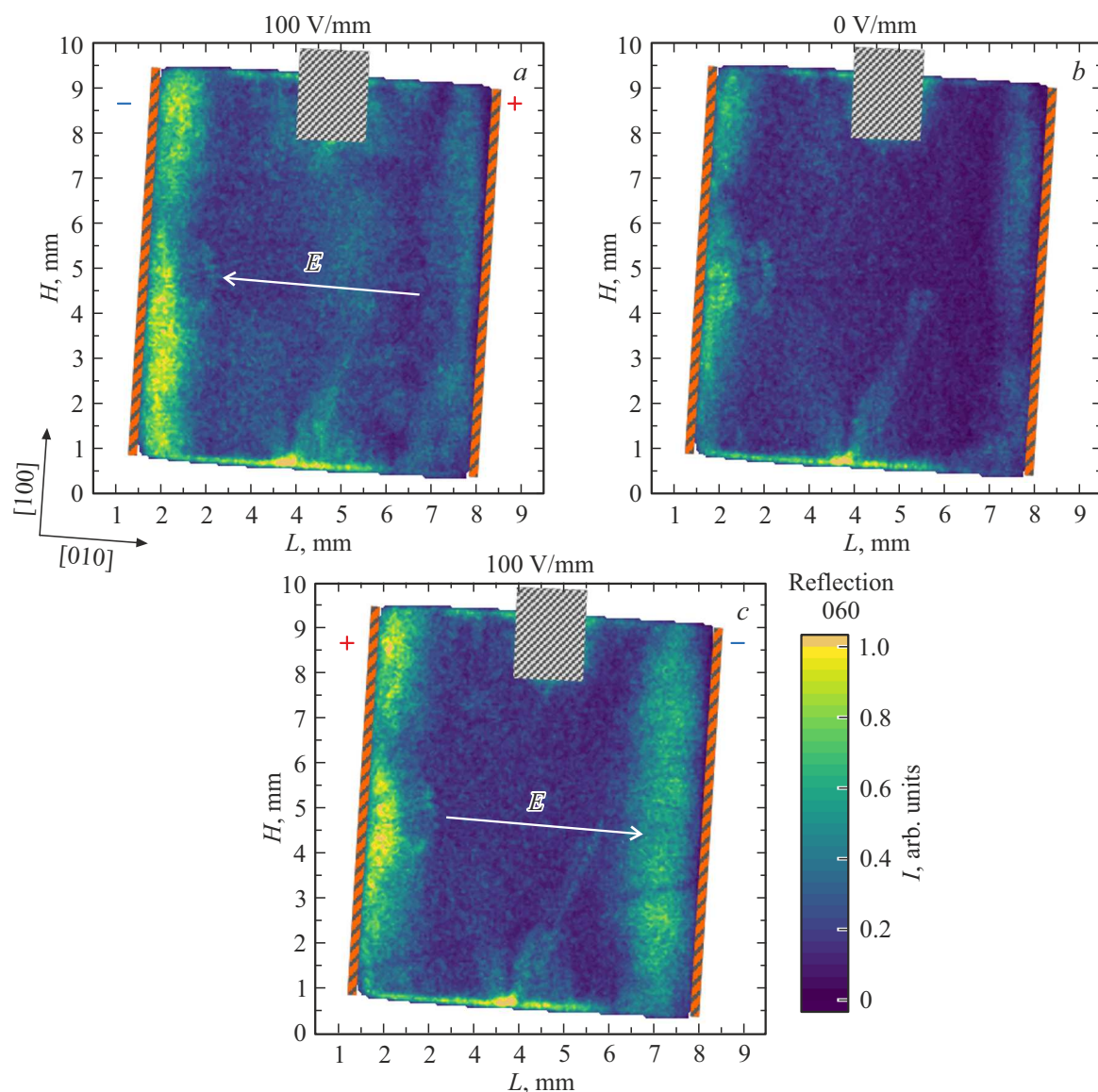


Рис. 3. Пространственное распределение интегральной интенсивности дифракционного отражения 060 кристалла ТГС без приложенного электрического поля (*b*) и во внешнем электрическом поле обеих полярностей (*a, c*). Электрическое поле E напряженностью 100 V/mm приложено вдоль полярной оси [010]. Знак соответствует внешнему потенциалу на электроде. Серым выделена зона закрепления кристалла, оранжевым — электроды.

лось внешнее электрическое поле обеих полярностей напряженностью $E = 30, 55, 100$ и 150 V/mm.

При приложении поля для рефлекса 060 наблюдалось образование областей с увеличенной интегральной интенсивностью вблизи электродов, относительно исходного состояния и среднего значения в объеме (рис. 3). При этом поле противоположной полярности меняет картину распределения интенсивности. Наибольший рост интенсивности наблюдается вблизи электрода с отрицательным потенциалом. Для рефлекса 400 изменение интегральной интенсивности вблизи электродов гораздо слабее (рис. 4).

Как правило, рост интенсивности свидетельствует о наличии деформаций в соответствующей области

кристалла. Градиент деформаций приводит к перераспределению интенсивности между прямым и дифрагированным излучением и появлению экстинкционного контраста на топограмме [28]. Накопление деформаций может проявляться при миграции как заряженных дефектов [29], так их кластеров [30].

На рис. 5, *a* представлены сечения топограмм рефлекса 060, т.е. графики распределения интегральной интенсивности вдоль направления приложения электрического поля [010] для напряженности поля 100 V/mm. Цветной заливкой представлены области пространственного интегрирования интенсивности вблизи электродов, по результатам которого строилась зависимость на рис. 5, *b* для обоих знаков электрического потенциала на соот-

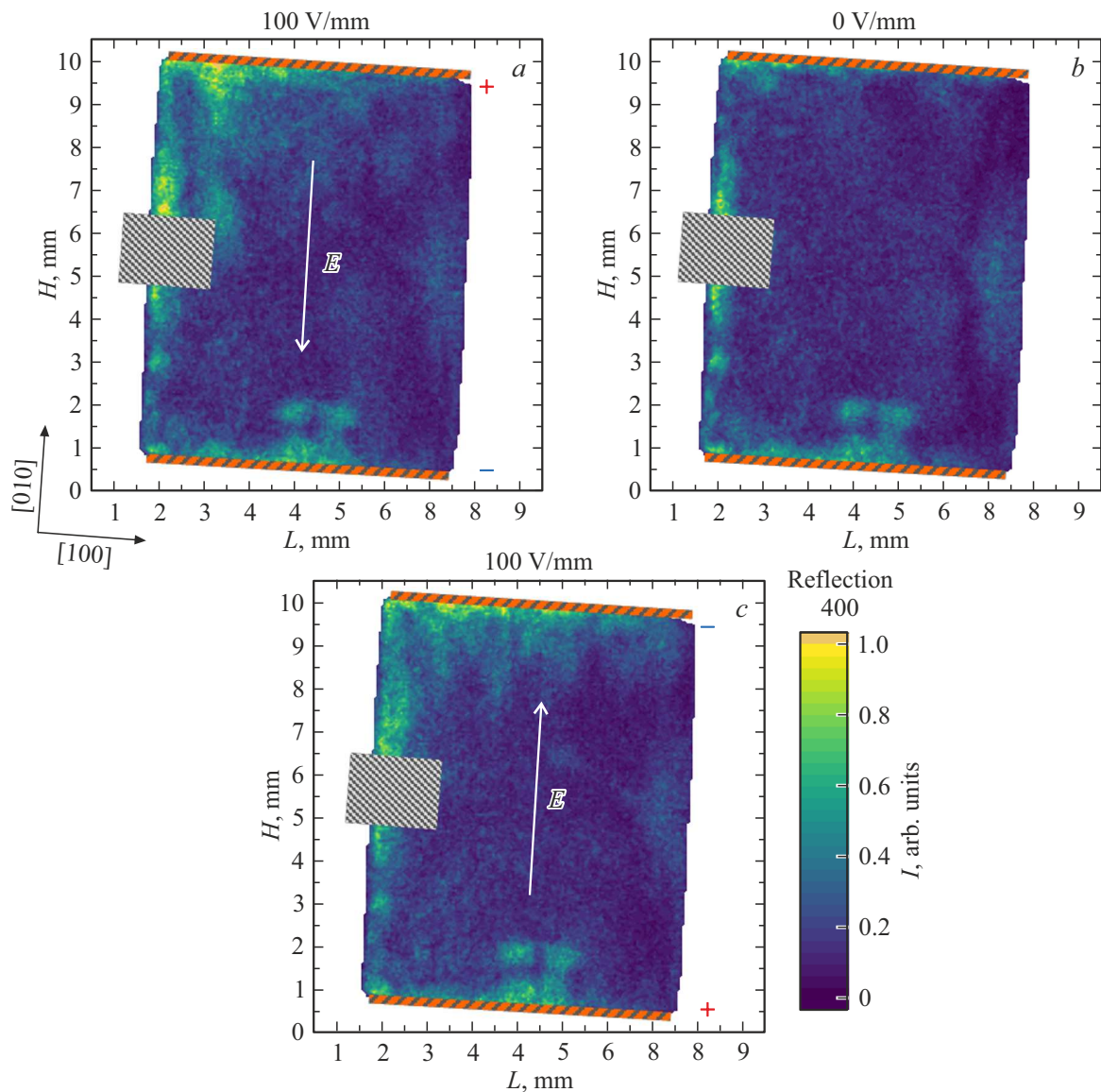


Рис. 4. Пространственное распределение интегральной интенсивности дифракционного отражения 400 кристалла ТГС без приложенного электрического поля (*b*) и во внешнем электрическом поле обеих полярностей (*a, c*). Электрическое поле E напряженностью 100 В/мм приложено вдоль полярной оси $[010]$. Знак соответствует внешнему потенциалу на электроде. Серым выделена зона закрепления кристалла, оранжевым — электроды.

ветствующих электродах. Хорошо видно, что рост интегральной интенсивности возникает в основном вблизи электродов, что соответствует накоплению носителей заряда в слое с эффективной толщиной порядка 1 мм. Таким образом формируется градиент концентрации носителей заряда и экранирующего поля по глубине вдоль полярного направления.

Экранирующее поле и его распределение в приэлектродной области проявляется посредством обратного пьезоэлектрического эффекта. В геометрии нашего эксперимента возможные изменения угла моноклинности β между $[100]$ и $[001]$ нечувствительны для рефлекса 060. Изменение интенсивности отражения 060 возможно лишь за счет активации пьезоэлектрических свойств кристалла.

Зомодулей растяжения/сжатия d_{22} и d_{23} при неоднородном распределении носителей заряда вблизи электродов, что будет давать изгиб отражающих плоскостей. Таким образом градиент деформаций в приэлектродной области, формируемый экранирующими полями и направленный вдоль вектора рассеяния 060, вызывает появление значительного экстинкционного контраста.

В случае измерения рефлекса 400 направление вектора рассеяния перпендикулярно направлению поля и соответственно градиенту возникающих деформаций вдоль $[010]$. Небольшой муар на рис. 4, *a* и 4, *c* вызван возможной неоднородной конфигурацией компенсирующего слоя вдоль электрода.

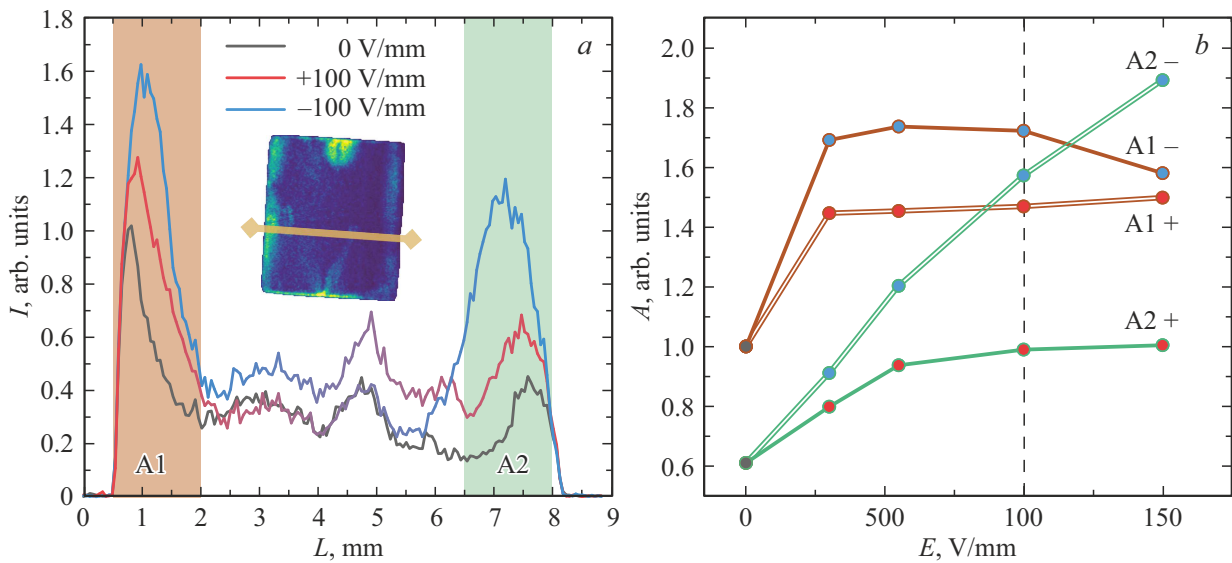


Рис. 5. (а) Профили распределения интегральной интенсивности дифракционного отражения 060 в зависимости от координаты вдоль кристаллографического направления [010] ТГС при приложении внешнего электрического поля 100 V/mm различной полярности вдоль кристаллографического направления [010]. На вложенной топограмме схематично представлена линия построения профилей. Значения на графиках приведены к максимальному значению для графика $E = 0$ V/mm. Красный (+) и синий (–) цвет на графиках соответствует потенциалу на ближайшем электроде. Области A1, A2, выделенные коричневым и зеленым цветами, соответствуют областям суммирования шириной 1.5 mm. (б) Зависимость прироста интегральной интенсивности дифракционного отражения 060 в областях A1, A2 и двух знаков потенциала на электроде (+, –) от величины прикладываемого внешнего напряжения. Пунктирная линия соответствует полю 100 V/mm.

При смене полярности (рис. 3) распределение интенсивности не инвертируется полностью. Данный факт может быть вызван влиянием остаточной поляризации в кристалле ТГС из-за существования малоподвижной ОПЗ заряженных дефектов у границ, что подтверждается наличием более яркой области на топограмме вблизи одного из электродов при $E = 0$ V/mm (рис. 3, б). Таким образом, наличие остаточных ОПЗ ионно-вакансионного типа является тем фактором, благодаря которому может возникать различие в конфигурации слоя носителей заряда с разных сторон кристалла (рис. 5).

Обратимость эффекта подтверждается тем, что сразу после выключения поля все накопленные деформации исчезают, возвращая распределение интенсивности в топограмме к исходному состоянию.

Важным фактом является то, что приложение поля вдоль направления [100], перпендикулярного поляроному, не вызывает формирования областей деформаций вблизи электродов на соответствующих торцах, что проявляется в отсутствии изменения интенсивности на топограммах как для рефлекса 400 так и 060.

4. Заключение

Методом двухкристалльной рентгеновской топографии впервые зарегистрировано формирование областей пространственного заряда вблизи электродов кристалла ТГС. Эффект проявляется в увеличении интегральной

интенсивности дифракционного отражения 060 за счет экстинкционного контраста на деформациях, вызванных скоплением носителей заряда. Данные приповерхностные заряженные слои формируются как за счет спонтанной поляризации, так и во внешнем электрическом поле, приложенном вдоль полярного направления [010]. Топограммы демонстрируют, что носители заряда группируются в сравнительно протяженной области толщиной до 1 mm, компенсируя поле внутри кристалла. Носители заряда группируются не вплотную к электродам, а на расстоянии порядка половины толщины слоя.

Среди ключевых особенностей наблюдаемого в ТГС эффекта следует выделить зависимость распределения деформаций от полярности внешнего электрического поля, анизотропию их формирования вдоль кристаллографических направлений [100] и [010], а также нелинейный характер их величины от значений напряженности внешнего поля с выходом на насыщение. Важно, что при снятии электрического поля картина интегральной интенсивности возвращается к исходной, несмотря на существенное превышение прикладываемого поля над коэрцитивным.

Полученные результаты, с одной стороны, демонстрируют возможности активно развивающегося класса *in-situ* рентгенодифракционных методов, реализуемых в т.ч. на синхротронных источниках, а с другой, могут служить основой для получения важных деталей влияния дефектной структуры на формирование электрических полей в пьезоэлектриках, что может быть использовано

для актуальных разработок в сфере электроники и систем хранения информации.

Благодарности

Авторы благодарят Е.Д. Якушкина (НИЦ „Курчатовский институт“) за помощь в измерении петель диэлектрического гистерезиса.

Финансирование работы

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Känzig. Phys. Rev. **98**, 2, 549 (1955). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.549>
- [2] B.B. Tian, Y.Liu, L.F. Chen, J.L.Wang, S. Sun, H. Shen, J.L. Sun, G.L. Yuan, S. Fusil, V. Garcia, B. Dkhil, X.J. Meng, J.H. Chu. Sci. Rep. **5**, 1, 18297 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1038/srep18297>.
- [3] Д.А. Золотов, А.В. Бузмаков, Д.А. Елфимов, В.Е. Асадчиков, Ф.Н. Чуховский. Кристаллография **62**, 1, 12 (2017).
- [4] А.Г. Куликов, Н.В. Марченков, А.Е. Благов, К.Г. Кожемякин, М.Ю. Насонов, С.С. Пашков, Ю.В. Писаревский, Г.Н. Черлухина. Акустический журнал **62**, 6, 675 (2016).
- [5] Н.И. Снегирёв, А.Г. Куликов, И.С. Любутинов, А.Ю. Серегин, С.В. Ягупов, М.Б. Стругацкий. Письма в ЖЭТФ **119**, 6, 452 (2024).
- [6] Э.С. Ибрагимов, А.Г. Куликов, Н.В. Марченков, Ю.В. Писаревский, А.Е. Благов, М.В. Ковальчук. ФТТ **64**, 11, 1760 (2022). DOI:
- [7] А.Г. Куликов, А.Е. Благов, Н.В. Марченков, В.А. Ломонов, А.В. Виноградов, Ю.В. Писаревский, М.В. Ковальчук. Письма в ЖЭТФ **107**, 10, 679 (2018).
- [8] J. Hanzig, M. Zschornak, F. Hanzig, E. Mehner, H. Stöcker, B. Abendroth, C. Röder, A. Talkenberger, G. Schreiber, D. Rafaja, S. Gemming, D.C. Meyer. Phys. Rev. B. **88**, 024104 (2013). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.024104>
- [9] V. Akkuratov, A. Kulikov, Yu. Pisarevsky, A. Blagov, M. Kovalchuk. J. Appl. Crystallogr. **56**, 1, (2023). DOI: 10.1107/S1600576722012183
- [10] B.B. Лидер. ФТТ **63**, 165 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.02.50461.212
- [11] D. Bowen, B. Tanner. High resolution X-ray diffractometry and topography. CRC press. (1998). 252 с.
- [12] C. Bowen, J. Taylor, E. Leboulbar, D. Zabek, A. Chauhan, R. Vaish. Energy Environ. Scie. **7**, 10 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1039/C4EE01759E>
- [13] R.W. Whatmore. Rep. Prog. Phys. **49**, 12 (1986). DOI: 10.1088/0034-4885/49/12/002
- [14] S. Fletcher, E. Keve, A. Skapski. Ferroelectrics **14**, 775 (1976). DOI: <https://doi.org/10.1080/00150197608237797>
- [15] M. Kay, R. Kleinberg. Ferroelectrics **5**, 45 (1973). DOI: <https://doi.org/10.1080/00150197308235778>
- [16] N. Nakatani. Jpn. J. Appl. Phys. **18**, 3, 491 (1979). DOI:
- [17] V.P. Konstantinova, I.M. Sil'vestrova, V.A. Yurin, Kristallografiya **4**, 125 (1959). DOI: 10.1143/JJAP.18.491
- [18] R. Gainutdinov, E. Ivanova, E. Petrzhik, A. Lashkova, T. Volk. JETP Letters **106**, 97 (2017). DOI: <https://doi.org/10.1134/S0021364017140053>
- [19] В. Константинова, И. Сильвестрова, К. Александров. Кристаллография **4**, 69 (1959).
- [20] C.J. Raj, S. Kundu, K.B.R. Varma. Appl. Phys. A **105**, 1025 (2011). DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6541-7>
- [21] S. Hoshino, T. Mitsui, F. Jona, R. Pepinsky. Phys. Rev. **107**, 5, 1255 (1957). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.107.1255>
- [22] S. Triebwasser. IBM J. Res. Dev. **2**, 3, 212 (1958). DOI: 10.1147/rd.23.0212
- [23] W. Osak, K. Tkacz-Smiech, C. Strzalkowska. Ferroelectrics **158**, 1, 331 (1994). DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199408216038>
- [24] W. Osak. Z. Naturforsch. A **52**, 621 (1997). DOI: <https://doi.org/10.1515/zna-1997-8-913>
- [25] Сайт онлайн программы „X-ray Server“ <https://x-server.gmca.aps.anl.gov/x0h.html>
- [26] R.B. Lal, A.K. Batra. Ferroelectrics **142**, 51 (1993). DOI: 10.1080/00150199308237884
- [27] A. Izrael, J.F. Petroff, A. Authier, Z. Malek. J. Cryst. Growth **16**, 2, 131 (1972). DOI: 10.1016/0022-0248(72)90104-2
- [28] A. Authier. Adv. X-ray Anal. **10**, 9 (1966).
- [29] J. Hanzig, M. Zschornak, E. Mehner, F. Hanzig, W. Münchgesang, T. Leisegang, H. Stöcker, D.C. Meyer. J. Phys. Condens. Matter **28**, 225001 (2016). DOI: 10.1088/0953-8984/28/22/225001
- [30] C. Ludt, E. Ovchinnikova, A. Kulikov, D. Novikov, S. Gemming, D.C. Meyer, M. Zschornak. Crystals **11**, 693 (2021). DOI: 10.3390/cryst11060693

Редактор А.Н. Смирнов