

# Квазиупорядоченные наноструктуры на поверхности титаната стронция

© Н.А. Кулагин<sup>1</sup>, Е. Nieckmann<sup>2</sup>, J. Dojcilovic<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков, Украина

<sup>2</sup> Institut für Angewandte Physik/Halbleiterphysik, Technische Universität Dresden, Dresden, Germany

<sup>3</sup> Physics Department, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

E-mail: nkulagin@bestnet.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 20 апреля 2010 г.)

Приводятся результаты изучения поверхности монокристаллов титаната стронция после воздействия высокоэнергетической плазмы. Методами электронной сканирующей и атомной силовой микроскопии исследовалась морфология поверхности монокристаллов титаната стронция, а также изменение ее характеристик после воздействия плазмы. Методом валентного сдвига рентгеновских линий зафиксировано изменение электронного состояния части ионов титана и стехиометрии в модифицированном приповерхностном слое. Дан предварительный анализ условий образования одно- и двухуровневых систем упорядоченных кристаллитов размерами  $10^{-7}$ – $10^{-10}$  м на поверхности монокристаллов титаната стронция с примесью ионов групп железа или лантана.

Работа выполнена в рамках Украинско-немецкого проекта Ukr 007/08-M83-2008 и проекта № 231 МОН Украины.

## 1. Введение

Изучению электронных, оптических и диэлектрических свойств титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$  (ТС) посвящено большое количество исследований, результаты небольшой части которых приведены в [1–6]. Широкая палитра свойств ТС, изменяющихся при вариации условий выращивания и введения примесных ионов, воздействия термического отжига и облучения, связана с фундаментальными свойствами окиси титана и образованием значительной концентрации анионных вакансий в оксидах [7–9]. Значительное внимание к некоторым кислородсодержащим кристаллам и, в частности, к титанату стронция обусловлено возможностью целенаправленного изменения ряда свойств материалов и перспективой их широкого применения [7–13].

Данные исследований [7,14–16] подтверждают образование во многих кристаллах ТС ионов  $\text{Ti}^{3+}$  в узлах  $\text{Ti}^{4+}$  в значительной концентрации. Их появление связано с нарушением стехиометрии и ростом концентрации кислородных вакансий. При этом параметр кристаллической решетки (согласно [11],  $a = 3.9051$  Å для эталона) уменьшается до  $a = 3.8954$  Å. Отметим, что, согласно данным работы [17], исходный образец  $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$  имел меньшее значение параметра элементарной ячейки ( $a = 3.8922$  Å) по сравнению с параметром решетки идеального  $\text{SrTiO}_3$ .

Первые эксперименты по воздействию плазмы на поверхность кристаллов ТС — как беспримесных, так и активированных ионами групп железа или лантана — выявили образование на поверхности образцов систем пирамидоподобных кристаллитов размерами порядка

$10^{-6}$ – $10^{-10}$  м, зависящих от стехиометрии, а также от концентрации примесей [18,19].

Целью настоящей работы является исследование влияния плазмы на морфологию поверхности и некоторых спектральных свойств монокристаллов  $\text{SrTiO}_3$ , активированных ионами групп железа или лантана (Mn, Ni, Sm, Nd) после воздействия плазмы различной мощности.

## 2. Экспериментальные методики

2.1. Образцы. Как и в работах [17–19], изученные монокристаллы титаната стронция получены методом Вернейля и подробно описаны в [7,13–16]. Беспримесные образцы, используемые в качестве эталона, не содержали парамагнитных примесей в концентрации, превышающей  $10^{-5}$  wt.%. Образцы, активированные ионами Mn, или Ni, содержали по данным ЭПР и химического анализа эти примеси в концентрации  $C_{\text{imp}} \sim 10^{-2}$  wt.%. Содержание других примесей (Ca, Mg и т.д.) по данным спектрального анализа не превышало  $10^{-3}$  wt.%. Кристаллы, активированные редкоземельными ионами (Sm или Nd), содержали примеси в концентрации  $C_{\text{imp}} \sim 10^{-3}$  wt.%, а концентрация неконтролируемых примесей Cr и Fe не превышала  $\sim 10^{-4}$  wt.%. Для всех примесных образцов зарегистрировано присутствие ионов  $\text{Ti}^{3+}$  в различной концентрации [13,15]. Отметим, что спектр оптического поглощения ТС кроме полос, обусловленных переходами в примесных ионах, содержит интенсивные полосы 430 и 520 nm, а также для некоторых кристаллов полосу поглощения с максимумом 620 nm [20–22].

Основные свойства монокристаллов SrTiO<sub>3</sub>

Кристалл	$C_{\text{imp}}$ , wt.%	$C(\text{Ti}^{3+})$ , %	$\epsilon$
SrTiO <sub>3</sub> , эталон	$10^{-5}$	—	360
SrTiO <sub>3</sub> :Mn	$10^{-2}$	$10 \pm 5$	290
SrTiO <sub>3</sub> :Ni	$10^{-2}$	$15 \pm 5$	260
SrTiO <sub>3</sub> :Sm	$10^{-2}$	$20 \pm 6$	200
SrTiO <sub>3</sub> :Nd, исходный	$10^{-2}$	$22 \pm 6$	160
SrTiO <sub>3</sub> :Nd, поликристаллический слой	$10^{-2}$	$24 \pm 6$	—

Образцы для измерений методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, а также для рентгеноспектрального анализа, определения стехиометрии и электронного состояния регулярных ионов представляли собой шайбы диаметром около  $10^{-2}$  м и толщиной  $(0.8-4) \cdot 10^{-3}$  м.

Сводные данные о параметрах чистых и активированных кристаллов приведены в таблице. Подчеркнем, что образцы с примесью Nd обладали значительной проводимостью, что затрудняло их изучение методом ЭПР.

2.2. Плазма. В настоящей работе были использованы два различных источника плазмы (magneto plasma compressors — MPC). Детальное описание установок приведено в работах [23–25]. Отметим, что MPC представляет собой квазистационарный плазменный компрессор с плотностью пучка до  $10^{22} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  при различной длительности импульса. В работе использованы две различные установки с длительными  $\tau \sim 150 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  [23,24] и короткими  $\tau \sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  [25] импульсами. Образцы подвергались воздействию водородной или гелиевой плазмы с плотностью энергии  $(5, 10, 15, 20 \text{ и } 40) \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  в импульсе. Оценка наиболее вероятной температуры по поверхности образца составляет 2300 К, что вполне достаточно для испарения приповерхностного слоя. Измерение толщины дефектного (поликристаллического) слоя после плазменной обработки на оптическом эллипсометре дает значение около  $10^{-6} \text{ m}$ .<sup>1</sup>

2.3. Локальная рентгеновская спектроскопия. Методом валентных сдвигов рентгеновских линий (ВСРЛ), подробно описанным в работах [3,26], исследовано изменение электронного состояния (валентности) регулярных ионов (титан, стронций) до и после облучения кристаллов ТС, а также возможное нарушение стехиометрического состава образцов.

В основе метода лежит зависимость энергии рентгеновской линии (РЛ) от электронного состояния иона (валентности иона). Изменение энергии РЛ при увеличении или уменьшении числа оптических электронов для ионов групп железа или лантана составляет около 1 eV [3,14,26]. Знак смещения РЛ однозначно свидетельствует о характере изменения электронного состо-

яния иона, а его величина (валентный сдвиг) позволяет рассчитать относительную и абсолютную концентрацию ионов, изменивших электронное состояние в процессе воздействия на образец.

Изучение стабильности электронного состояния регулярных ионов ТС, а также стехиометрии образцов проводилось на рентгеновском микроанализаторе Camebax и двухкристалльном монохроматоре [12,15]. Интенсивность рентгеновского излучения тестируемых образцов (включая эталон) для уменьшения погрешности эксперимента определялась на каждом шаге поворота кристалла-анализатора. Профиль РЛ описывался функцией Лоренца. Точность определения энергии максимума РЛ составляла  $\pm(60-130) \text{ meV}$ .

Порог чувствительности методики (с учетом соответствующих поправок [9]) составлял порядка  $10^{-3} \text{ wt.}\%$ , а при определении стабильности электронного состояния  $\sim 10^{-2} \text{ wt.}\%$ .

2.4. Сканирующая микроскопия и исследование поверхности образцов. Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) электронные микроскопы JEOL SEM 700 и Цейс Ультра А55 с силовым эмиттером Шоттки и оригинальным детектором), а также атомной силовой микроскопии (АСМ) (NP 206) были использованы для изучения структуры поверхности образцов до и после воздействия плазмы.

### 3. Экспериментальные результаты

3.1. Сканирующая и атомно-силовая микроскопия. На рис. 1,2 показаны СЭМ-изображения поверхности образцов ТС: эталона (рис. 1) и с примесью Sm (рис. 2) — после воздействия плазмы при плотности энергии  $W = 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Электронно-микроскопическое изображение образца ТС с примесью ионов Nd после воздействия плазмы с плотностью энергии  $10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  приведено на рис. 3. На рис. 4 показано изображение поверхности образца SrTiO<sub>3</sub>:Nd при плотности энергии

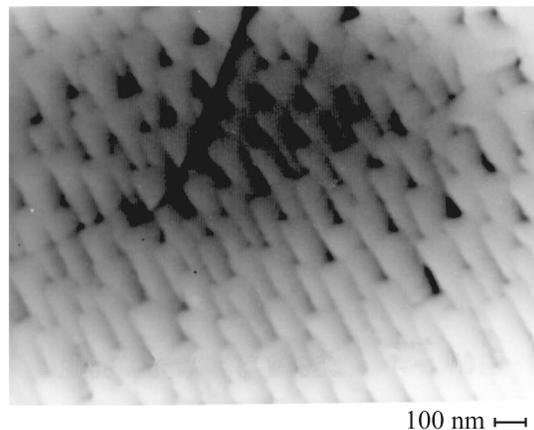
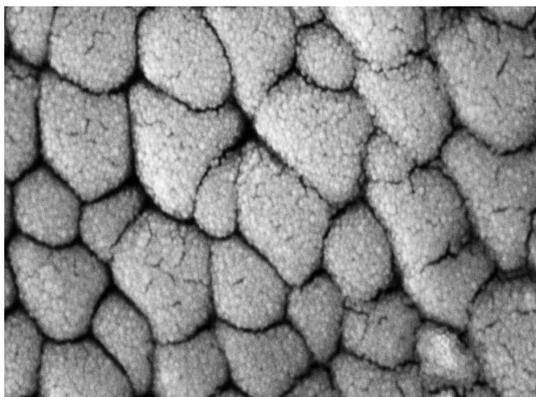


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности монокристалла SrTiO<sub>3</sub> после обработки плазмой с плотностью энергии  $W = 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .

<sup>1</sup> Данные А.Ф. Константиновой.

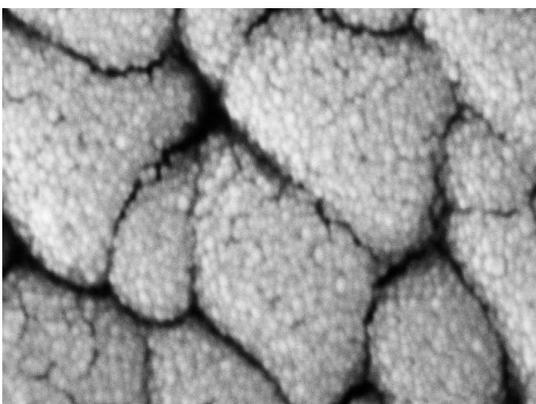
плазмы  $2 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Подобные СЭМ-изображения получены для всех изученных образцов.

На рис. 5,6 представлены некоторые АСМ-изображения поверхности образцов примесных кристаллов



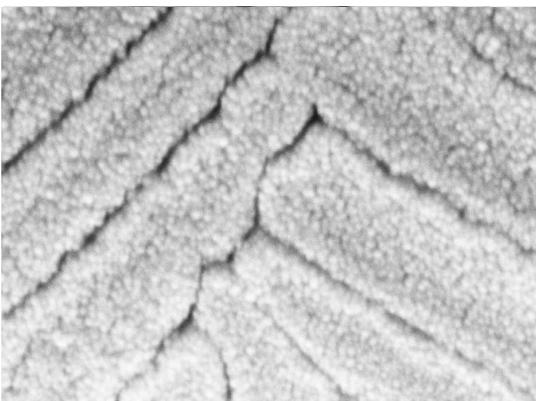
100 nm

**Рис. 2.** СЭМ-изображение поверхности монокристалла  $\text{SrTiO}_3:\text{Sm}$  после обработки плазмой с плотностью энергии  $W = 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .



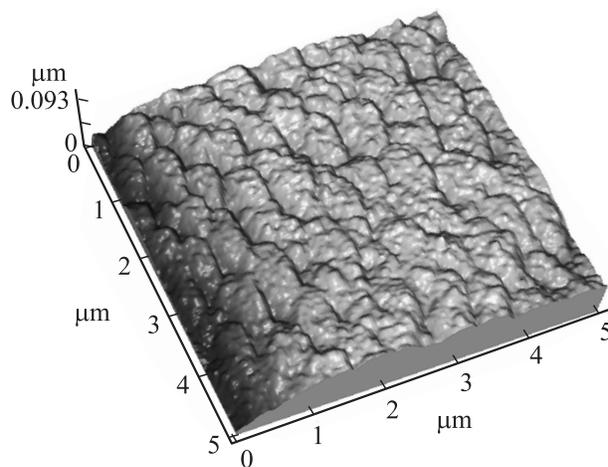
100 nm

**Рис. 3.** СЭМ-изображение поверхности монокристалла  $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$  после обработки плазмой с плотностью энергии  $W = 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .

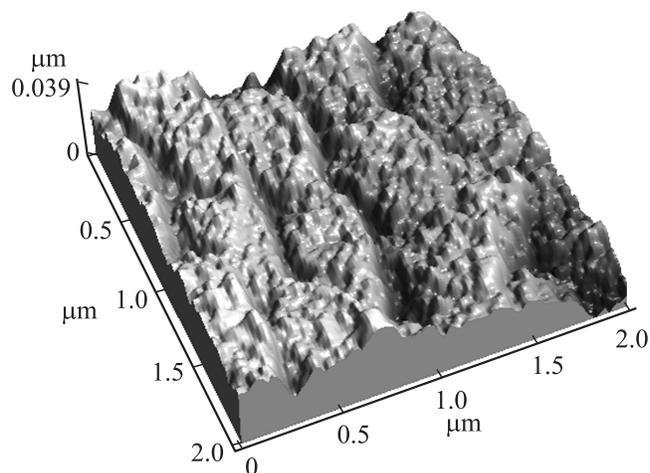


100 nm

**Рис. 4.** СЭМ-изображение поверхности монокристалла  $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$  после обработки плазмой с плотностью энергии  $W = 2 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .



**Рис. 5.** Атомно-силовое микроскопическое изображение поверхности образца  $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$  после воздействия плазмы.  $W = 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .

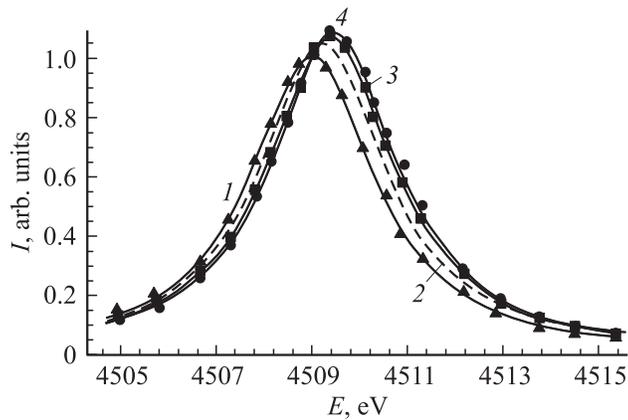


**Рис. 6.** Атомно-силовое микроскопическое изображение поверхности образца  $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$  после воздействия плазмы.  $W = 2 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .

$\text{SrTiO}_3:\text{Mn}$  (рис. 5) и  $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$  (рис. 6) после воздействия потока плазмы квазистационарного источника [23–25]. АСМ-изображения получены и для других кристаллов, легированных ионами групп железа или лантана.

Предварительный анализ СЭМ- и АСМ-изображений после воздействия плазмы показывает образование на поверхности образцов ТС квазиупорядоченных структур. Для образцов с примесью ионов групп железа или лантана наблюдается выраженная упорядоченная структура кристаллитов размерами  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  м, имеющих в первом приближении пирамидоподобную форму. Особенно это характерно для образца  $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ , СЭМ- и АСМ-изображения поверхности которого показаны на рис. 4 и 6.

**3.2. Рентгеноспектральные исследования.** Как отмечено далее, основой метода ВСПЛ является зависимость энергии рентгеновских характеристических



**Рис. 7.** Профиль  $TiK_{\alpha 1}$  рентгеновской линии монокристаллов титаната стронция. 1 — эталон, 2 —  $SrTiO_3:Ni$ , 3 —  $SrTiO_3:Nd$  (исходный образец), 4 —  $SrTiO_3:Nd$  после воздействия плазмой.

линий от валентности иона. Валентный сдвиг РЛ  $\Delta E_x$  определен как разность значений энергии РЛ иона в состоянии  $Me^{+n}$  и  $Me^{n\pm 1}$ :  $\Delta E_x = E_x^{+n} - E_x^{+n\pm 1}$  [3,14,26]. Профиль  $TiK_{\alpha 1}$ -линий для ряда изученных образцов показан на рис. 7. По мере перехода от эталонного образца ТС к кристаллам с примесью никеля и неодима (кривые 1–3 на рис. 7) наблюдается смещение максимума  $TiK_{\alpha 1}$ -линии в область высоких энергий, что связано с увеличением концентрации ионов  $Ti^{3+}$  в образцах. Зарегистрированное смещение  $TiK_{\alpha 1}$ -линии для  $SrTiO_3:Nd$  после воздействия плазмы (кривая 4 на рис. 7) вызвано, как минимум, двумя факторами: увеличением концентрации ионов  $Ti^{3+}$  на поверхности образцов после воздействия плазмы и небольшой толщиной деформированного слоя. Отметим, что интенсивность  $SrK_{\alpha 1}$ -линии в изученных образцах изменялась в пределах экспериментальной погрешности, и ее положение в спектре одинаково для всех образцов как до, так и после воздействия плазмы.

Для расчета теоретических значений  $E_x^{+n}$  и  $\Delta E_x$  использовался *ab initio* метод расчета электронной структуры кластеров, развитый в работах [14,26]. Для определения экспериментальных значений  $\Delta E_x$  и изменения стехиометрии образцов определялось смещение максимума интенсивности  $TiK_{\alpha 1}$ - и  $SrK_{\alpha 1}$ -линий при обработке экспериментальных данных функцией Лоренца.

Рассчитанные значения валентного сдвига  $TiK_{\alpha 1}$ -линии для образцов, легированных Ni, Nd или Sm, до обработки и образцов с примесью Nd после плазменной обработки следующие:  $\Delta E(TiK_{\alpha 1}) = 0.32 \pm 0.09$  eV для образцов  $SrTiO_3:Ni$  и  $SrTiO_3:Sm$ ;  $\Delta E(TiK_{\alpha 1}) = 0.50 \pm 0.09$  eV для образцов  $SrTiO_3:Nd$  до обработки и  $0.62 \pm 0.09$  eV после плазменной обработки. Отметим, что данные измерений XANES-спектров (X-ray absorption near edge) этих же образцов [19] показали наличие ионов  $Ti^{3+}$  в образцах  $SrTiO_3:Nd$  в исходном состоянии и увеличение их концентрации после воздействия плазмы. Дополни-

тельным подтверждением перехода части ионов титана в трехвалентное состояние при воздействии плазмы являются данные увеличения интенсивности полосы спектра отражения с максимумом в области 340 nm, связанной с переходами ионов  $Ti^{3+}$  [26].

Оценки относительной концентрации ионов  $Ti^{3+}$  дают следующие значения:  $C(Ti^{3+}) = 18 \pm 6\%$  для образцов  $SrTiO_3:Ni$  (Mn) и  $C(Ti^{3+}) = 28 \pm 6$  и  $32 \pm 6\%$  для образцов  $SrTiO_3:Nd$  до и после воздействия плазмы соответственно. Относительное изменение интенсивности  $TiK_{\alpha 1}$ - и  $SrK_{\alpha 1}$ -линий  $\kappa = I(Ti)/I(Sr)$  изменяется от 1 для эталона до 0.95 и 0.75 для примесных образцов. Отметим, что плазменная обработка ТС приводит к еще большему увеличению интенсивности  $TiK_{\alpha}$  на поверхности образца.

## 4. Обсуждение

Анализ результатов исследования поверхности монокристаллов титаната стронция показывает, что воздействие плазмы приводит к появлению на его поверхности деформированного слоя толщиной около  $10^{-6}$  м. Согласно результатам работ [18–20], данный слой является поликристаллическим и состоит из отдельных плотно расположенных друг к другу кристаллитов размерами  $10^7$ – $10^{-9}$  м. Кристаллиты имеют пирамидальную форму и предпочтительно ориентированы по одному из кристаллографических направлений кристалла. Для кристаллов  $SrTiO_3:Nd$  с различной ориентацией поверхности зарегистрировано образование двухуровневых наноструктур, когда на упорядоченных областях размерами  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  м образуются квазиупорядоченные структуры кристаллитов размерами  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  м.

При изучении влияния плазмы на образцы с различной кристаллографической ориентацией не обнаружено в первом приближении существенного влияния ориентации на симметрию и плотность наноструктур. Вместе с тем для каждого из образцов обнаружены области, не содержащие упорядоченные наноструктуры.

В отсутствие внешнего магнитного поля в расположении кристаллитов наблюдаются элементы упорядочения. Эти выводы справедливы как для номинально чистых, так и для образцов с примесью ионов групп железа или лантана. Вместе с тем наблюдается зависимость геометрии, размеров кристаллитов и степени упорядочения от стехиометрического состава и диэлектрической проницаемости титаната стронция. Одной из причин упорядочения кристаллитов на поверхности кристаллитов  $SrTiO_3:Nd$  может быть взаимодействие магнитных полей, создаваемых плазмой и индукционными токами в образце, связанными с проводимостью, обусловленной наличием ионов  $Ti^{3+}$ . Как показано в работах [12,13], изменение диэлектрических свойств ТС определяется переходом части ионов титана в состояние  $Ti^{3+}$  с последующим увеличением проводимости образцов.

Рентгеноспектральные исследования показали наличие в примесных образцах ионов  $Ti^{3+}$  с концентрацией до 25% и рост концентрации при плазменной обработке, что является причиной зарегистрированного отклонения стехиометрии от стандартной.

Изменение стехиометрии образцов, вызванное воздействием плазмы, приводит к изменению параметра кубической элементарной ячейки монокристаллического образца и поликристаллических слоев образцов ТС. Результаты уточнения параметров решетки подтверждают сохранение кубической симметрии решетки титаната стронция после воздействия плазмы с плотностью энергии  $10^5$  и  $2 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  [18].

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы.

1) В процессе воздействия плазмы на поверхность монокристаллов титаната стронция происходит образование одно- или двухуровневых квазиупорядоченных структур.

2) Первый уровень характеризуется появлением квазиупорядоченных структур с размерами  $10^{-6} - 10^{-7} \text{ м}$ , на поверхности которых при определенных условиях образуются системы плотно упакованных кристаллитов размерами  $10^{-8} - 10^{-9} \text{ м}$ .

3) Образование микро- и наноструктур происходит в широком диапазоне энергии плазмы.

4) Образование микро- и наноструктур сопровождается увеличением концентрации ионов  $Ti^{3+}$  на поверхности образцов  $SrTiO_3$  (как беспримесных, так и с примесью ионов групп железа и лантана). Изменение стехиометрии образцов приводит к увеличению интенсивности полос поглощения 430, 520 и 620 nm, что и наблюдается в эксперименте.

5) Воздействие плазмы приводит к поликристаллизации приповерхностных слоев монокристаллов титаната стронция вне зависимости от его исходной ориентации и концентрации примеси.

Плотность кристаллитов после облучения плазмой достигает значений  $10^{-6} - 10^{-7} \text{ м}^2$ , что может быть достаточным для решения прикладных задач.

Авторы признательны И.Е. Гаркуше и сотрудникам Института физики плазмы НТЦ ХФТИ НАНУ за помощь в проведении облучения.

## Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1985). 680 с.
- [2] R. Blinz, B. Zeks. Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics. North Holland, Amsterdam (1975). 398 p.
- [3] Н.А. Кулагин, Д.И. Свиридов. Введение в физику активированных кристаллов. Высш. шк., Харьков (1990). 320 с.
- [4] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. Phys. Rev. B **54**, 3151 (1996).
- [5] В.В. Леманов. ФТТ **39**, 1645 (1997).
- [6] В.В. Леманов, А.В. Сотников, Е.П. Смирнова, М. Weihmacht, W. Haessler. ФТТ **41**, 1091 (1999).
- [7] Н.А. Кулагин. ФТТ **25**, 392 (1983).
- [8] Я. Дойчилович, Н.А. Кулагин. ФТТ **38**, 2012 (1996).
- [9] Л.Б. Баринский, В.И. Нефедов. Рентгено-спектральное определение заряда атомов и молекул. Наука, М. (1966). 387 с.
- [10] F.W. Little. J. Appl. Phys. **35**, 2212 (1964).
- [11] M. Fischer, A. Lahmar, M. Maglione, A. San Miguel, J.P. Itie, A. Polian, F. Baudelet. Phys. Rev. B **49**, 12451 (1994).
- [12] N.A. Kulagin, J. Dojcilovic. Physica B **269**, 1645 (1999).
- [13] N.A. Kulagin, J. Dojcilovic, D. Popovic. Cryogenics **41**, 745 (2001).
- [14] Н.А. Кулагин, Д.Т. Свиридов. Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов. Наука, М. (1986). 280 с.
- [15] Н.А. Кулагин, М.Ф. Озеров. ФТТ **35**, 2472 (1993).
- [16] M. Gusso, L. De Caro, L. Tapfer. Thin Solid Films **302**, 239 (1997).
- [17] J. Dojcilovic, I. Dojcinovic, D. Popovic, J. Puric, N.A. Kulagin. Fal MRS Proc. Symp. O. Nano-Structures. Boston (2006). V. 961E. P. 0961-015-09.
- [18] Н.А. Кулагин, А.А. Levin, E. Langer, I. Dojcinovic, D.C. Meyer. Кристаллография **53**, 1118 (2008).
- [19] А.А. Levin, N.A. Kulagin, T. Weissbach, T. Leisang, E. Langer, D.C. Meyer. Verhandlungen der DPG. Dresden (2009). P. SCHA215.
- [20] А.Ф. Константинова, Л.А. Коростель, Н.А. Кулагин. Кристаллография **40**, 995 (1995).
- [21] А.Ф. Константинова, Л.А. Коростель, С.Н. Сульянов. Кристаллография **43**, 903 (1998).
- [22] Н.А. Кулагин, Л.А. Коростель, В.А. Сандуленко, А.Ф. Константинова. Изв. РАН. Сер. физ. **58**, 21 (1994).
- [23] M.M. Kuraica, V.M. Astashinski, I.P. Dojcinovic, J. Puric. In: Physics of laser crystals / Eds J.-C. Krupa, N.A. Kulagin. Kluwer Academic Publ., Bruxelles (2003). P. 245.
- [24] J. Puric. M.M. Kuraica, V.M. Astashinski, I.P. Dojcinovic. Vacuum **73**, 261 (2004).
- [25] A. Makhilax, A.N. Bandura, O.V. Burka, V.V. Chabatavov, I.E. Garkusha, V.v. Garkusha, N.V. Kulik, I. Landman, S.I. Lebedev, I.M. Neklyudov, V.I. Tereshin. J. Nucl. Mater. **313-316**, 686 (2003).
- [26] N.A. Kulagin. In: Physics of laser crystals / Eds J.-C. Krupa, N.A. Kulagin. Kluwer Academic Publ., Bruxelles (2003). P. 135.