

10,04

Быстрые приповерхностные изменения дефектной структуры в кристаллах тетрабората лития во внешнем электрическом поле

© А.Г. Куликов¹, А.Е. Благов^{1,2}, Н.В. Марченков^{1,2}, Ю.В. Писаревский^{1,2}, М.В. Ковальчук^{1,2}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: ontonic@gmail.com

Поступила в Редакцию 14 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 11 июля 2020 г.

Принята к публикации 13 июля 2020 г.

Приведены результаты исследования процесса изменения дефектной структуры в приповерхностном слое монокристаллов тетрабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) при воздействии внешнего электрического поля вдоль полярного направления [001]. С помощью метода времяразрешающей (2 ms) рентгеновской дифрактометрии определена динамика изменения параметров (углового положения и интегральной интенсивности) кривых дифракционного отражения рефлексов 004 и 008. Зарегистрировано два типа процессов, вызванных перераспределением заряда, локализованного у поверхности полярного диэлектрика, и миграцией ионов лития, отличающихся по времени реакции на включение внешнего поля, скорости протекания и зависящих от полярности. Измерения проводились при напряжениях, обеспечивающих обратимый характер индуцированных полей эффектов.

Использование двух кратных дифракционных рефлексов с различной глубиной экстинкции рентгеновских лучей позволило получить данные о локализации областей пространственного заряда у анода и катода образца по изменению интегральной интенсивности пиков. Оценка эффективной толщины заряженного приповерхностного слоя дает значение $25 \mu\text{m}$ для ионов лития у катода и около $45 \mu\text{m}$ для вакансий лития у анода.

Ключевые слова: миграция носителей заряда, тетраборат лития, времяразрешающая рентгеновская дифрактометрия, внешнее электрическое поле.

DOI: 10.21883/FTT.2020.12.50216.087

1. Введение

Изучение процессов управления функциональными характеристиками материалов представляет большой интерес для создания новейших систем хранения информации и накопления энергии. Обычно для таких целей используют планарные структуры. Возможность формирования квазидвумерных структур в диэлектриках за счет миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле, определяет интерес исследования таких процессов и в случае монокристаллов [1].

Так в монокристаллах титаната стронция (SrTiO_3) со структурой перовскита был обнаружен и изучен обратимый процесс изменения симметрии, вызванный изменением концентрации кислородных вакансий вблизи поверхности анода образца при воздействии внешнего электрического поля высокой напряженности [2–4]. Данный процесс проявляется в виде уширения кривых дифракционного отражения (КДО). Аналогичные эффекты обнаружены и в кристаллах парателлуриата ($\alpha\text{-TeO}_2$) при приложении электрического поля в направлениях [110] и [100] [5–7]. При этом зарегистрированы два типа процессов. Первый связан с увеличением параметра решетки за счет оттока вакансий и происходит вблизи

поверхности анода образца. Второй процесс наблюдался при обеих полярностях прикладываемого электрического напряжения в виде образования медленно релаксирующих доменов с малой угловой разориентацией за счет сильной пьезоэлектрической деформации.

Основные исследования в упомянутых выше работах проводились рентгенодифракционными методами, позволяющими получить информацию о перестройке дефектной структуры, вызванной миграцией носителей заряда. Подобная картина рентгеновской дифракции отражает приповерхностные структурные изменения в кристаллической решетке (искажения за счет дефектов и фазовые переходы), вызванные переносом крупных носителей заряда (ионов и вакансий) в диэлектриках. Титанат стронция и парателлуриат обладают невысокой ионной проводимостью при комнатной температуре с близкими удельными сопротивлениями порядка $\rho = 10^{10} - 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$. Поэтому характерное время (максвелловское время релаксации) миграции носителей заряда и установления равновесия в условиях электрического поля в этих кристаллах составляет сотни секунд, что позволяло изучать динамику дефектной структуры по дифракционным пикам, измеренным посредством традиционного механического ω -сканирования.

В то же время существует большой класс кристаллических соединений, в которых изменения структуры за счет миграции дефектообразующих носителей заряда (ионов и вакансий) происходят за времена порядка миллисекунд после включения электрического поля [8], и наблюдение динамики эффекта традиционным рентгенодифракционным методом становится невозможным. К таким кристаллам можно отнести тетраборат лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), в котором обнаружены схожие с вышеописанными эффекты изменения КДО в постоянном внешнем электрическом поле [9].

Недавно были разработаны методики и аппаратные подходы, позволяющие изучать динамику структурных изменений посредством регистрации картины рентгеновской дифракции с милли- и даже микросекундным временным разрешением на синхротронном источнике излучения [10] и лабораторном дифрактометре [11,12]. При этом методика основана на периодическом импульсном воздействии внешним электрическим полем, что требует воспроизводимости исследуемых процессов и релаксации образца в исходное состояние в течение некоторого времени после подачи каждого импульса.

В настоящей работе проведено исследование процесса формирования казидвумерных структур, вызванных миграцией носителей заряда (ионов лития) из объема в приповерхностную область в кристалле тетрабората лития во внешнем импульсном электрическом поле, приложенном в направлении полярной оси четвертого порядка. Ввиду сравнительно низкого удельного сопротивления кристалла ($\sim 10^8 \Omega \cdot \text{m}$) и малого расчетного максвелловского времени релаксации измерения проводились с использованием метода времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии при импульсном воздействии электрическим полем на образец.

2. Кристаллы тетрабората лития

2.1. Свойства

Тетраборат лития был синтезирован как перспективный материал для использования в инфракрасных передатчиках [13,14]. Впоследствии он нашел применение в газоанализаторах [15], термолюминисцентных дозиметрах ввиду своих пирозлектрических свойств [16,17], а благодаря широкой полосе пропускания — и в нелинейной оптике [18,19]. Кроме того, тетраборат лития используется для пьезотехники и акустоэлектроники [20,21], так как обладает сравнимыми по величине с пьезокерамикой пьезоэлектрическими модулями.

Кристаллы тетрабората лития относятся к тетрагональной сингонии, пространственная группа $I4_1cd$, с параметрами решетки $a = b = 9.479 \text{ \AA}$, $c = 10.286 \text{ \AA}$. Основным структурным элементом тетрабората лития являются бор-кислородные комплексы (B_4O_9), состоящие из двух плоских тригональных (BO_3) и двух тетраэдрических групп (BO_4), в то время как атомы лития локализованы в междоузлиях [22,23]. Основными

носителями заряда являются ионы лития [24]. Ионная проводимость $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ объясняется вакансиями лития V_{Li}^- [25], так как высокая плотность атомной упаковки и жесткость треугольных и тетраэдрических бор-кислородных полиэдров препятствуют прямым скачкам ионов лития [26]. Передвижение ионов лития происходит через одномерный канал тетрагональной оси [27]. В направлении полярной оси [001] проводимость почти на 5 порядков выше, чем в перпендикулярных направлениях [28].

Пирозлектрический коэффициент для $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ наиболее сильно выражен вдоль направления [001] [29] и при изменении температуры от 50 до -150°C варьируется от $30 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ до $120 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ [20]. Спонтанная поляризация в тетраборате лития при комнатной температуре составляет $1.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. При приложении электрического поля вдоль оси четвертого порядка [001] активными являются три компонента пьезоэлектрического тензора $d_{31} = d_{32} = -2.0 \text{ pC/N}$ и $d_{33} = 20.4 \text{ pC/N}$ [30]. Значение диэлектрической проницаемости $\epsilon = 10.0$ [31].

2.2. Исследуемые образцы

Исследуемые в настоящей работе кристаллы тетрабората лития были выращены из особо чистого сырья методом Чохральского в платиновых тиглях и атмосфере кислорода. Из полученного кристалла были изготовлены образцы для измерений — монокристаллические плоскопараллельные пластины с линейными размерами $13 \times 9 \times 0.55 \text{ mm}$ и ориентацией нормали к поверхности в направлении [001].

Для удаления нарушенного слоя предварительно отполированные пластины были подвергнуты химическому травлению в 50%-ом растворе HNO_3 . На подготовленные поверхности образцов с помощью термического напыления были нанесены сплошные контакты из Ag толщиной 30 nm с подслоем Cr толщиной 70 nm для лучшей адгезии с кристаллической поверхностью. Напыление осуществлялось с небольшим (около 0.5 mm) отступом от краев образца для предотвращения образования электрической дуги по воздуху.

2.3. Электрофизические характеристики

Измерение удельного сопротивления производилось при помощи пикоамперметра (Keithley 6487). Величина электрического тока определялась при разности потенциалов до 200 V на обкладках образца. Результаты представлены на рис. 1. Линейная зависимость тока от напряжения сохраняется приблизительно до 40 V, а сопротивление составляет $\rho = 7.8 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{m}$. При больших напряжениях наблюдалось падение величины электрического сопротивления от времени. При этом, установившееся значение тока достигалось за несколько сотен секунд. Результирующее значение удельного сопротивления для разности потенциалов на обкладках 200 V составило $1.7 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{m}$. Исходя из полученных

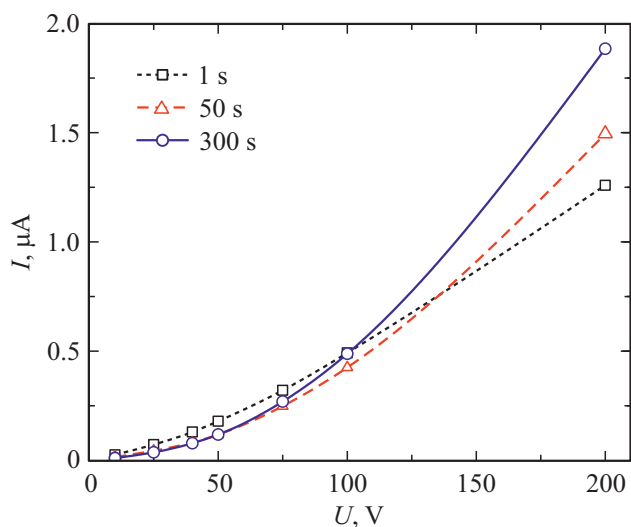


Рис. 1. Зависимость электрического тока от приложенного напряжения при различных временах задержки измерения от начала подачи электрического поля на кристалл.

значений было рассчитано максвелловское время релаксации $\tau_M = \epsilon_0 \epsilon \rho$, величина которого составила 3 ns, где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная.

3. Методика

3.1. Методика рентгенодифракционных измерений с временным разрешением

Высокоразрешающий двухкристальный метод рентгеновской дифрактометрии позволяет с высокой точностью определять и анализировать параметры КДО выбранного рефлекса. Параметр ширины пика на полувысоте — полуширина (FWHM) и интегральная интенсивность (сумма по углу упругой когерентной дифракционной составляющей и неупругого диффузного рассеяния на дефектах) — является одной из основных характеристик степени совершенства кристалла, угол Брэгга связан с параметром решетки. По вариации данных параметров можно судить об изменениях реальной структуры кристалла [32–34].

Суть времяразрешающей методики двухкристальной рентгеновской дифрактометрии в условиях приложения к образцу внешнего электрического поля высокой напряженности подробно описана в [11,12]. КДО исследуемого кристалла измеряется в стандартной двухкристальной геометрии дифракции посредством ω -сканирования образца. Система высокоточной TTL синхронизации на базе генератора электрических импульсов (Tektronix) управляет всем оборудованием, задействованным в эксперименте (рис. 2): многоканальным анализатором интенсивности (ORTEC Easy-MCS), высоковольтным источником постоянного напряжения и гониометром. Для каждого углового положения образца запускается цикл измерения, в процессе которого в определенный момент

времени на образец импульсно подается электрическое поле заданной высоковольтным источником (Matsusada) напряженности. Анализатор MCS позволяет разделить дифрагированный образцом сигнал на короткие временные интервалы, длительность которых и задает реальное временное разрешение (кратно 100 ns). По завершении эксперимента полученные данные имеют вид набора временных зависимостей интенсивности дифрагированного излучения, измеренных для каждого углового положения образца в условиях идентичных актов внешнего воздействия. Таким образом, по изменению параметров КДО можно отследить состояние кристалла в каждый момент времени от начала цикла.

Важно отметить, что неоспоримым преимуществом применяемой в рамках данной работы методики изучения быстрых процессов в монокристалле является возможность определения динамики всех параметров КДО (положения, интегральной и максимальной интенсивностей, а также полуширины пика). Это выгодно отличает данный метод от метода быстрого измерения интенсивности на склоне кривой качания [35], необходимым условием применимости которого является неизменность формы дифракционного максимума.

3.2. Экспериментальное оборудование

Вышеописанная методика времяразрешающей рентгенодифракционной диагностики реализована на базе лабораторного прибора — трехкристального рентгеновского спектрометра (TRC) [36,37]. Установка (рис. 2) оборудована прецизионным многокружным гониометром с субсекундной точностью углового позиционирования в шаговом режиме сканирования, что позволяет измерять пики КДО в высококоразрешающем режиме для дальнейшей количественной обработки результатов. Источником излучения служила молибденовая рентгеновская трубка с длиной волны $K\alpha_1$ -линии 0.70932 Å и мощностью до 2.5 kW. Монохроматизация пучка осуществлялась за счет дифракционного отражения 220 от высокосовершенного кристалла Si среза (110) и установленных перед образцом щелей размером 0.2–5 mm. Полуширина собственной КДО для высокосовершенного монокристалла Si 220 составляет 2.1829 arcsec. Для измерения дифрагированного образцом излучения использовался сцинтилляционный детектор (Radicon) с динамическим диапазоном интенсивности $5 \cdot 10^5$ cps. Щель перед детектором была раскрыта из соображений накопления достаточной статистики в пике.

3.3. Параметры рентгенодифракционного эксперимента с временным разрешением

Измерения проводились при нормальных условиях и термостатировании экспериментального объема. На обкладки образца импульсно подавалось напряжение 500 V, что с учетом толщины кристалла соответствует модулю напряженности электрического поля в его объеме 900 V/mm. Так как направление [001] является полярным, измерения проводились при двух знаках внешнего

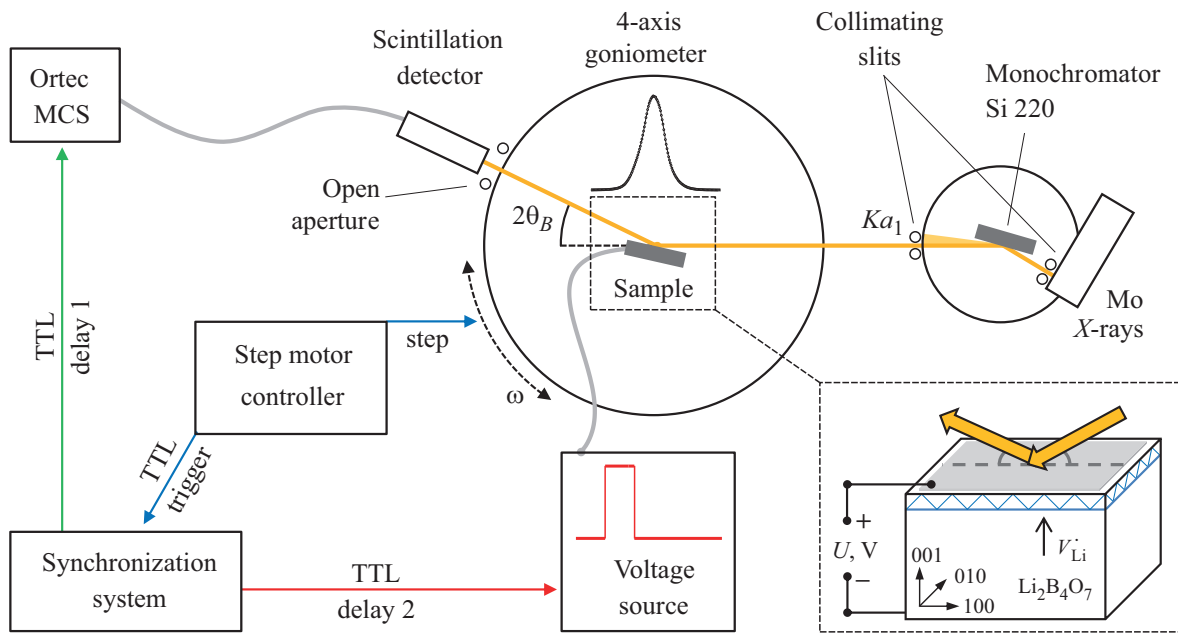


Рис. 2. Схема экспериментальной установки времяразрешающей двухкристалльной дифрактометрии с использованием многоканальной системы детектирования.

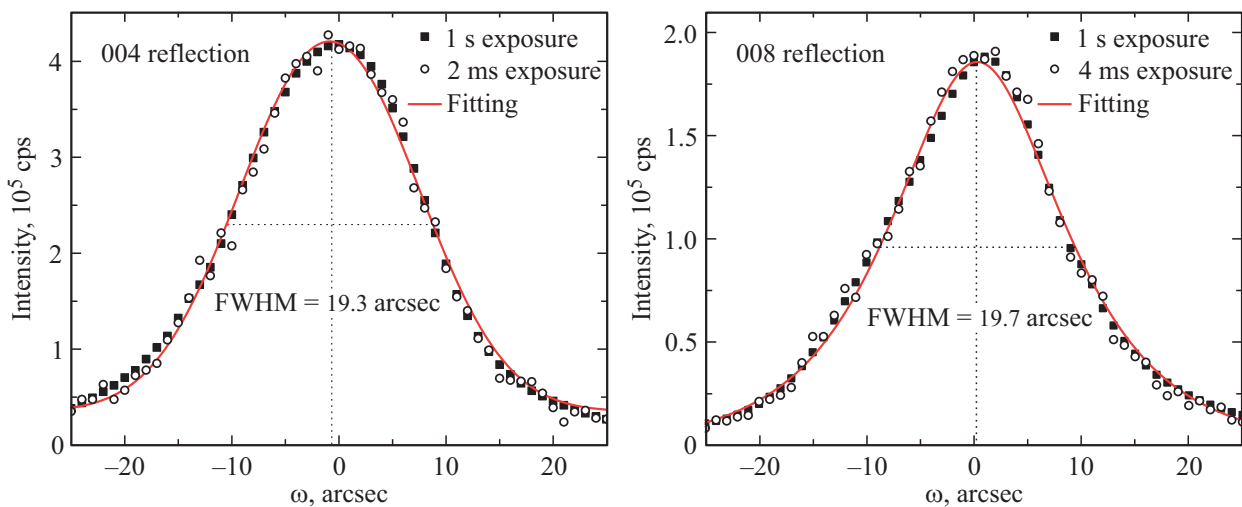


Рис. 3. КДО рефлексов 004 и 008 исследуемого кристалла тетрабората лития, полученные с различным временным разрешением (экспозицией в точке). Линией представлена аппроксимация КДО аналитической функцией псевдо-Войта.

электрического поля, и засвечиваемая рентгеновским пучком поверхность являлась анодом или катодом соответственно. Длительность подаваемого импульса электрического поля составляла 3 с, так как происходящие за это время изменения дефектной структуры являются воспроизводимыми (обратимыми). Между импульсами выжидалось значительно большее время, около 1 мин, для полной релаксации кристалла в исходное состояние.

Эксперименты были проведены в геометрии „на отражение“ для двух порядков симметричного отражения: 004 (угол Брэгга $\theta_B = 7.9 \text{ deg.}$) и 008 ($\theta_B = 16.0 \text{ deg.}$), глубина экстинкции рентгеновских лучей (L_{ext}) для

которых составляла $L_{ext} = 6.0 \mu\text{m}$ и $L_{ext} = 34.1 \mu\text{m}$ соответственно.

Временное разрешение, определяемое длительностью одного канала MCS, задавалось исходя из предельного соотношения сигнал/шум дифрагированного излучения, что необходимо для удовлетворительной аппроксимации всего массива данных аналитической функцией псевдо-Войта в программе обработки, написанной на языке программирования Python. В процессе эксперимента форма профиля пика сохраняется (рис. 3). По результатам обработки были построены временные зависимости параметров аппроксимации КДО: ее углового

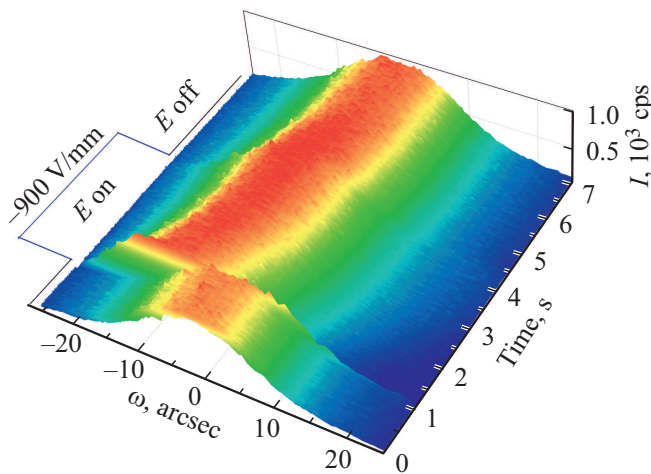


Рис. 4. Эволюция кривых дифракционного отражения (КДО) рентгеновского излучения рефлекса 004 тетрабората лития при воздействии на него внешнего электрического поля напряженностью — 900 V/mm. Цветом показано распределение интенсивности, соответствующее пику КДО. Временное разрешение составляет 2 ms. Электрическое поле включалось на 1-ой секунде цикла длительностью 60 s, выключалось — на 4-ой. Секундная задержка до подачи поля служит для визуализации стабильности состояния кристалла. Длительность цикла в 60 s необходима для релаксации кристалла после воздействия. Гониометр перемещается на следующую точку КДО с шагом 0.5 arcsec в конце цикла.

положения и интегральной интенсивности. Для рефлекса 004 было достигнуто временное разрешение 2 ms, а для рефлекса 008, имеющего меньший коэффициент отражения, — 4 ms.

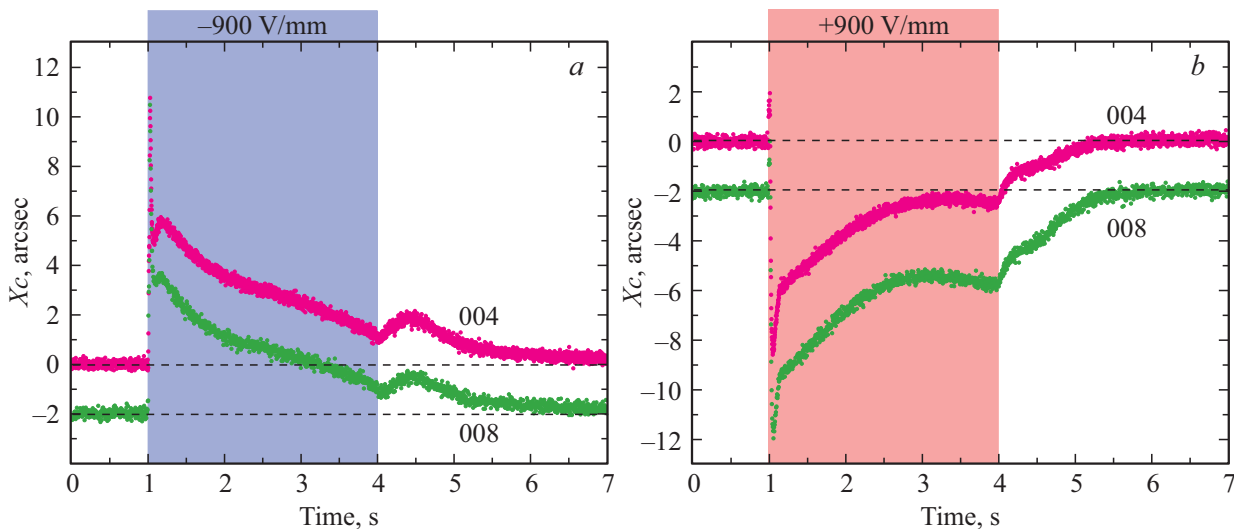


Рис. 5. Временные зависимости положения X_c пика КДО по оси ω для рефлексов 004 ($L_{ext} = 6.0 \mu m$) и 008 ($L_{ext} = 34.1 \mu m$) при воздействии внешнего электрического поля напряженностью —900 V/mm отрицательной (a) и положительной (b) полярности на образец. Поле включается на 1 s и выключается на 4 s цикла соответственно. Положение максимума для 008 сдвинуто на —2 для наглядности.

4. Результаты исследования

На рис. 4 представлена трехмерная картина распределения интенсивности дифрагированного образцом излучения в угловой окрестности точного брэгговского положения рефлекса 004 тетрабората лития при воздействии на него электрическим полем напряженностью —900 V/mm. Данная картина соответствует полному массиву данных в координатах время—угол—интенсивность, получаемому в процессе эксперимента, и отражает динамику изменения КДО с временным разрешением 2 ms.

На рис. 5 представлены результаты обработки экспериментальных данных — угловые зависимости положения дифракционного пика для положительной и отрицательной полярностей соответственно. Цветом выделена область, соответствующая временному интервалу с включенным полем. Видно, что при изменении полярности, меняется также и направление смещения пика. Однако, в начальный момент времени после включения поля смещение дифракционного пика происходит в одном направлении для обеих полярностей. Описанный процесс имеет обратимый характер. При выключении поля наблюдается постепенная релаксация кристалла в исходное состояние.

На рис. 6 представлены графики относительного изменения интегральной интенсивности для двух порядков дифракционного отражения и обеих полярностей. В момент подачи импульса электрического воздействия наблюдается рост интегральной интенсивности пиков с последующей релаксацией в исходное состояние. Амплитуда эффекта имеет наибольшее значение на порядке дифракционного отражения с меньшей глубиной экстинкции и при одной (отрицательной) полярности приложенной разности потенциалов.

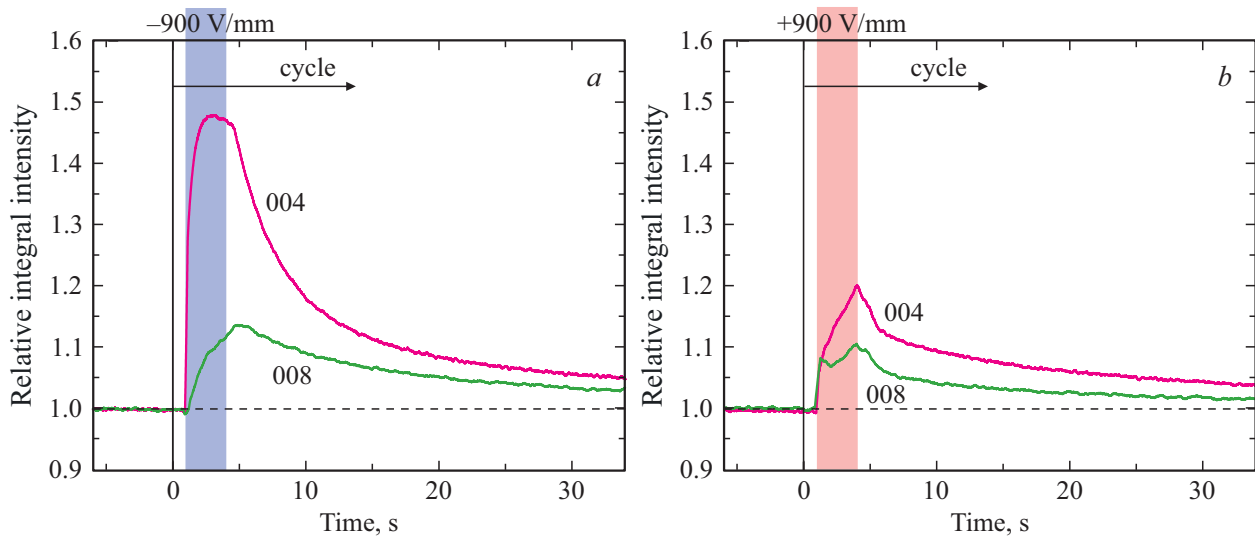


Рис. 6. Временные зависимости изменения интегральной интенсивности в момент подачи поля на образец для двух порядков брэгговского отражения: 004 ($L_{ext} = 6.0 \mu\text{m}$) и 008 ($L_{ext} = 34.1 \mu\text{m}$).

5. Обсуждение результатов

Зафиксированные обратимые изменения как положения (рис. 5, *a, b*), так и интегральной интенсивности (рис. 6, *a, b*) дифракционных максимумов при воздействии на кристалл импульсным электрическим полем характерны для процесса движения заряженных дефектов из объема к приповерхностной области кристалла [2–4], динамика которого определяется максвелловским временем. Изменения обеих вышеуказанных параметров КДО несут комплементарную информацию как о деформации кристаллической решетки, так и о дефектной структуре в кристалле.

Наблюдается схожий характер и величина смещения дифракционных максимумов для обоих порядков дифракционного отражения. Поскольку КДО были измерены с открытой щелью перед детектором, изменение углового положения пика на оси ω вызвано суперпозицией двух изменений — поворотом атомных плоскостей на угол $\Delta\omega_{rot}$ и вкладом $\Delta\theta_d^{hkl}$ за счет изменения межплоскостного расстояния $\Delta d/d$ вдоль оси [001]. Угловой сдвиг экспериментального пика $\Delta\theta_{exp}^{hkl}$ можно представить как сумму этих двух величин

$$\Delta\theta_{exp}^{hkl} = \Delta\theta_d^{hkl} + \Delta\omega_{rot}. \quad (1)$$

Эти два вклада могут быть отделены друг от друга, используя значения углов Брэгга θ_B^{hkl} двух выбранных кратных отражений. В итоге система уравнений будет иметь вид

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta\theta_d^{hkl}}{\tan \theta_B^{hkl}} = -\frac{\Delta\theta_{exp}^{008} - \Delta\theta_{exp}^{004}}{\tan \theta_B^{008} - \tan \theta_B^{004}}, \quad (2)$$

$$\Delta\omega_{rot} = \Delta\theta_{exp}^{004} + \frac{\Delta d}{d} \tan \theta_B^{004} = \Delta\theta_{exp}^{008} + \frac{\Delta d}{d} \tan \theta_B^{008}. \quad (3)$$

Рассмотрим момент подачи электрического поля более детально. Как видно из рис. 7, *a, b*, основной вклад в смещение пика вносят изгибные деформации. Можно выделить несколько характерных временных промежутков с момента подачи электрического поля. На этих общих для обеих полярностей интервалах T_1 , T_2 , T_3 зависимость деформации кристаллической решетки имеет особенности.

T_1 (0–50 ms) — быстрая пьезоэлектрическая деформация кристаллической решетки при включении и стабилизации электрического поля. Для обеих полярностей наблюдаются осцилляции параметров $\Delta d/d$ и $\Delta\omega_{rot}$, вызванные перераспределением наведенного у поверхности полярного кристалла заряда за максвелловское время. В кристалле возникают разнонаправленные изгибные деформации за счет градиента электрического поля у поверхности (рис. 7, *a*). К концу данного временного интервала наблюдается стабилизация параметров с разнонаправленной деформацией растяжения/сжатия $\Delta d/d$ (рис. 7, *b*).

T_2 (> 50 ms) — на данном этапе формирование заряженных слоев в кристалле вблизи электродов продолжается уже за счет миграции ионов лития Li^+ и вакансий лития V_{Li}^- из объема. У поверхности с положительным внешним потенциалом (анод) формируется слой V_{Li}^- . Наблюдается увеличение параметра решетки за счет сильной пьезоэлектрической деформации (рис. 7, *b*) с установившимся значением $5 \cdot 10^{-5}$. При этом величина пьезоэлектрической деформации (пьезомодуль d_{33}) в случае однородного по толщине распределения поля меньше и должна составлять $1.9 \cdot 10^{-5}$ [30]. Для поверхности с отрицательным потенциалом (катод) формируется слой с повышенной концентрацией Li^+ в кристаллической решетке, параметр которой постепенно растет. Для обеих полярностей также наблюдаются разнонаправленные изгибные деформации (рис. 7, *a*).

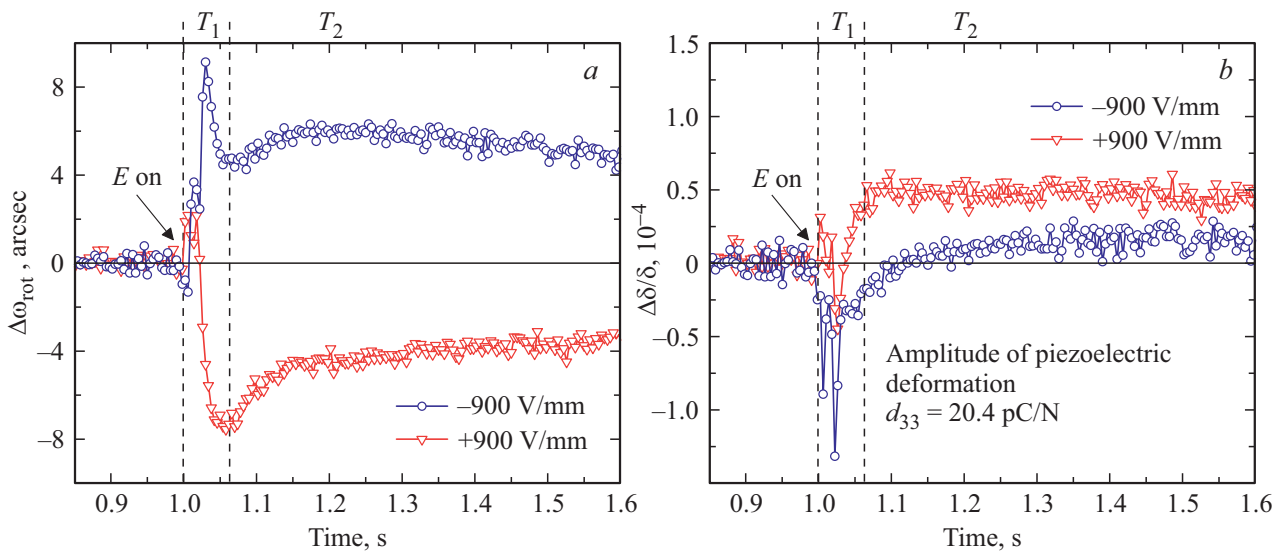


Рис. 7. Графики зависимости угла поворота атомных плоскостей $\Delta\omega_{rot}$ (a) и изменения параметра кристаллической решетки $\Delta d/d$ (b), рассчитанные по двум кратным порядкам дифракционного отражения 004 и 008, в начальный момент включения электрического поля для анода (красным) и катода (синим). Положительное значение деформации $\Delta d/d$ соответствует расширению, а отрицательное — сжатию кристаллической решетки.

Далее к концу электрического импульса наблюдается частичное экранирование внешнего поля. После его выключения скопившийся у обкладок заряд постепенно релаксирует за время, не превышающее периода импульсного электрического воздействия.

Энергия активация ионов лития для монокристаллического $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ при комнатной температуре равна 0.35 eV [38]. Энергия активации кислородных вакансий в тетраборате лития заметно выше, около 1.65 eV, что соответствует меньшей величине проводимости по кислороду и значительно большим характерным временам перемещения кислородных вакансий в кристалле. Приложение импульсного электрического поля (с длительностью импульса 3 s) позволяет наблюдать динамику преимущественно одного типа носителей зарядов — ионов лития.

Скопление носителей заряда вызывает образование компенсирующего электрического слоя с высокой напряженностью электрического поля в приповерхностном слое кристалла толщиной, сопоставимой с глубиной экстинкции рентгеновского излучения, т. е. около нескольких десятков микрон.

Наиболее отчетливо концентрацию дефектов у поверхности с усреднением по некоторому слою, толщина которого определяется экстинкцией, характеризуют измерения интегральной интенсивности (рис. 6) на различных порядках дифракционного отражения 004 и 008. При этом эффект также чувствителен к полярности. Временная зависимость изменения полуширины FWHM пика (не приведена на рисунках) идентична интегральной интенсивности, что подтверждает взаимосвязь данных параметров с динамикой дефектной структуры.

Для отрицательной полярности (у катода) скопление в приповерхностной области большого количества

мобильных атомов Li^+ вызывает сильный, около 50% для рефлекса 004, рост интегральной интенсивности дифрагированного излучения, что в 3 раза больше, чем для рефлекса 008. Временной характер роста близок к экспоненциальному закону. Для рефлекса 004 процесс занимает характерное время $\tau \approx 370$ ms, тогда как для рефлекса 008 с большей в 5.6 раз глубиной экстинкции накопление ионов занимает время $\tau \approx 1520$ ms за счет пропорционально большей емкости данного слоя.

В то же время для положительной полярности, соответствующей аноду, скопление вакансий лития V_{Li}^- в приповерхностной области кристалла также вызывает изменение интегральной интенсивности рефлексов (около 10-20%) за счет оставшихся бор-кислородных комплексов, которые деформируют исходную кристаллическую решетку. Для всех описанных случаев релаксация заряда после выключения поля происходит существенно дольше.

На основании различий в интегральной интенсивности были проведены качественные оценки распределения заряда у поверхности, приведенные на рис. 8, в момент окончания импульса воздействия. Расчеты произведены для электростатического случая [39], при котором распределение электрического потенциала φ и наведенной плотности заряда ρ по глубине z подчиняется закону

$$\varphi(z) = \varphi_0 e^{-\frac{z}{\lambda}}, \quad (4)$$

$$\Delta\varphi(z) = -\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} \rho(z), \quad (5)$$

где φ_0 — электрический потенциал на поверхности кристалла, λ — длина экранирования, δ — оператор Лапласа.

Оценка эффективной толщины заряженного слоя λ для катода дает значение около 25 μm , что почти в 2 раза

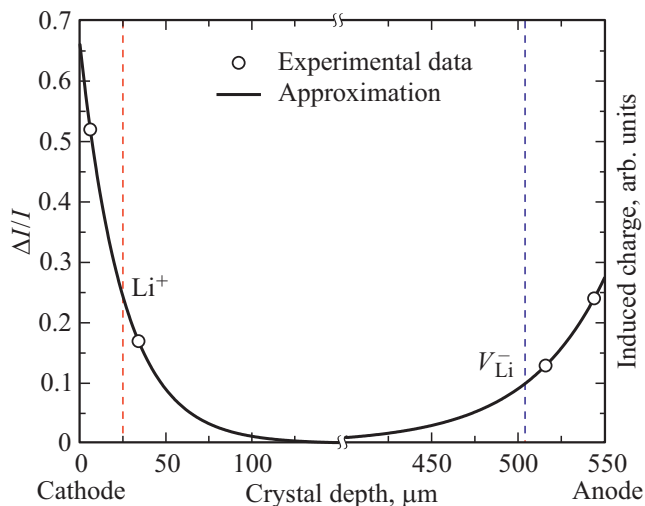


Рис. 8. Изменение интегральной интенсивности $\Delta I/I$ рефлексов 004 и 008, имеющих различную глубину экстинкции (точки) и соответствующее предполагаемое распределение плотности заряда ρ (сплошная линия) в приповерхностной области кристалла, вызванное миграцией ионов лития. Аппроксимация экспоненциальной функцией выполнена в соответствии с уравнением (5). Штриховыми линиями показана эффективная толщина заряженных слоев.

меньше эффективной толщины слоя для анода (около $45 \mu\text{m}$).

Результаты свидетельствуют о концентрации заряда у поверхности со стороны катода и более размытом его распределении вблизи поверхности кристалла с положительным потенциалом.

Сильные отличия в кинетике интегральной интенсивности КДО в зависимости от порядка дифракционного отражения и полярности подтверждают различный характер формируемых приповерхностных областей заряда в кристалле со стороны катода и анода: большого количества положительно заряженных ионов лития и отрицательно заряженных комплексов VO_3 соответственно.

6. Выводы

С помощью времяразрешающей рентгенодифракционной методики выделено два типа процессов изменения дефектной структуры, различающихся по кинетике протекания, в кристалле тетрабората лития под действием импульсного электрического поля, приложенного вдоль полярной оси. Первый, с характерными временами десятки миллисекунд, вызван перераспределением свободных носителей заряда у поверхности, индуцированных за счет собственной поляризации кристалла. Второй, с временами порядка нескольких секунд, связан с миграцией носителей заряда Li^+ и V_{Li}^- из объема и локализацией их у поверхности. Характерные времена процессов, изучаемых в настоящей работе, определяются высокой ионной проводимостью в тетраборате лития.

С помощью времяразрешающего метода рентгеновской дифрактометрии по изменению интегральной интенсивности дифракционных пиков двух порядков отражения при воздействии полем обеих полярностей определены толщины областей локализации пространственного заряда в приповерхностном слое у обоих электродов образца. Скопление у поверхностей образца носителей заряда разного типа (Li^+ и V_{Li}^-) для противоположных полярностей прикладываемого электрического поля хорошо согласуется с наблюдаемым различием в характере изменений дефектной структуры.

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.С. Ильину за помощь в проведении электрофизических измерений и И.И. Аткину за помощь в обработке экспериментальных данных.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части „выращивания, подготовки кристаллов и обработки экспериментальных данных“ и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-52-12029 ННИО_а) в части „разработки времяразрешающей методики и исследования тетрабората лития в условиях воздействия электрического поля“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

Список литературы

- [1] Y. Watanabe, J.G. Bednorz, A. Bietsch, Ch. Gerber, D. Widmer, A. Beck. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3738 (2001).
- [2] 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).
- [3] J. Hanzig, M. Zschornak, E. Mehner, F. Hanzig, W. Münchgesang, T. Leisegang, H. Stöcker, D.C. Meyer. *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 225001 (2016).
- [4] B. Khanbabaee, E. Mehner, C. Richter, J. Hanzig, M. Zschornak, U. Pietsch, H. Stöcker, T. Leisegang, D.C. Meyer, S. Gorfman. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 22, 222901 (2016).
- [5] М.В. Ковальчук, А.Е. Благов, А.Г. Куликов, Н.В. Марченков, Ю.В. Писаревский. *Кристаллография* **59**, 6, 950 (2014).
- [6] 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).
- [7] A.G. Kulikov, A.E. Blagov, A.S. Ilin, N.V. Marchenkov, Yu.V. Pisarevsky, M.V. Kovalchuk. *J. Appl. Phys.* **127**, 065106 (2020).

- [8] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурич. Ионика твердого тела. Изд-во СПб ун-та, СПб (2000). Т. 1. 616 с.
- [9] А.Г. Куликов, Ю.В. Писаревский, А.Е. Благов, Н.В. Марченков, В.А. Ломонов, А.А. Петренко, М.В. Ковальчук. ФТТ **61**, 4, 671 (2019).
- [10] S. Gorfman, O. Schmidt, M. Ziolkowski, M. von Kozirowski, U. Pietsch. J. Appl. Phys. **108**, 064911 (2010).
- [11] N.V. Marchenkov, A.G. Kulikov, A.A. Petrenko, Yu.V. Pisarevsky, A.E. Blagov. Rev. Sci. Instrum. **89**, 095105 (2018).
- [12] Н.В. Марченков, А.Г. Куликов, И.И. Аткин, А.А. Петренко, А.Е. Благов, М.В. Ковальчук. УФН **189**, 2, 187 (2019).
- [13] J.D. Garrett, M. Natarajan-Iyer, J.E. Greedan. J. Cryst. Growth **41**, 225 (1977).
- [14] D. Robertson, I. Young. J. Mater. Sci. **17**, 1729 (1982).
- [15] R. Mohandoss, S. Dhanuskodi, B. Renganathan, D. Sastikumar. Current Appl. Phys. **13**, 957 (2013).
- [16] I. Ketsman, D. Wooten, J. Xiao, Ya.B. Losovyj, Ya.V. Burak, V. Adamiv, A. Sokolov, J.C. Petrosky, J.W. McClory, P.A. Dowben. Phys. Lett. A **374**, 891 (2010).
- [17] J.H. Schulman, R.D. Kirk, E.J. West. In: Proceedings of the international conference on luminescence dosimetry. Stanford (June 1965). CONF-650637, Clearinghouse, Springfield. P. 113–118 (1967). OCLC 841357796.
- [18] S. Furusawa, O. Chikagawa, S. Tange, T. Ishidate, H. Orihara, Y. Ishibashi, K. Miwa. J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2691 (1991).
- [19] R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Uda, T. Fukuda, K. Yamanouchi. Appl. Phys. Lett. **70**, 3492 (1997).
- [20] A.S. Bhalla, L.E. Cross, R.W. Whatmore. Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 727 (1985).
- [21] R.W. Whatmore, N.M. Shorrocks, C. O'Hara, F.W. Ainger, I.M. Young. Electron. Lett. **17**, 11 (1981).
- [22] С.В. Радасев, Л.А. Мурадян, Л.Ф. Малахова, Я.В. Бурак, В.И. Симонов. Кристаллография **34**, 6, 1400 (1989).
- [23] L. Hanbin, S. Guangqiu, W. Xiaoqing, W. Jingzhi, S. Denzhong. Prog. Cryst. Growth Character **40**, 235 (2000).
- [24] А.Э. Алиев, Я.В. Бурак, И.Т. Лысейко. Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы **26**, 1991 (1990).
- [25] C.-S. Kim, D.J. Kim, Y.-H. Hwang, H.K. Kim, J.N. Kim. J. Appl. Phys. **92**, 4644 (2002).
- [26] И.М. Ризак, В.М. Ризак, Н.Д. Байса, В.С. Биланич, М.В. Богуславский, С.Ю. Стефанович, В.М. Головей. Кристаллография **48**, 4, 727 (2003).
- [27] M.M. Islam, T. Bredow, C. Minot. Phys. Chem. B **110**, 17518 (2006).
- [28] C.-S. Kim, Y.H. Hwang, H.K. Kim, J.N. Kim. Phys. Chem. Glass. **44**, 166 (2003).
- [29] V.T. Adamiv, Y.V. Burak, D.J. Wooten, J. McClory, J. Petrosky, I. Ketsman, J. Xiao, Y.B. Losovyj, P.A. Dowben. Materials **3**, 4550 (2010).
- [30] И.М. Сильвестрова, П.А. Сенищенков, В.А. Ломонов, Ю.В. Писаревский. ФТТ **31**, 10, 311 (1989).
- [31] S. Furusawa, S. Tange, Y. Ishibashi, K. Miwa. J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 7, 2532 (1990).
- [32] V. Holy, J. Kubena. Phys. Status Solidi B. **151**, 23 (1989).
- [33] V.G. Baiyakhtar, M.V. Kovalchuk, Yu.M. Litvinov, V.B. Molodkin, V.V. Nemoshkalenko, S.I. Olikhovskii, E.N. Kislovskii, A.I. Nizkova. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **308**, 291 (1991).
- [34] M.G. Tsoutsouva, V.A. Oliveira, J. Baruchel, D. Camel, B. Marie, T.A. Lafford. J. Appl. Cryst. **48**, 645 (2015).
- [35] S. Annaka. J. Appl. Cryst. **10**, 354 (1977).
- [36] М.В. Ковальчук, Э.К. Ковьев, Ю.М. Козелихин, А.В. Миренский, Ю.Н. Шилин. Приборы и техника эксперимента **1**, 194 (1976).
- [37] А.Е. Благов, Н.В. Марченков, Ю.В. Писаревский, П.А. Просеков, М.В. Ковальчук. Кристаллография **58**, 1, 28 (2013).
- [38] L. Bohaty, S. Haussuhl, J. Liebertz. Cryst. Res. Technol. **24**, 1159 (1989).
- [39] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. Мир, М. (1977). 678 с.

Редактор Ю.Э. Кутаев