

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ХРОМА В ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ TGS

А. Л. Толстикова¹, Р. В. Гайнутдинов¹, А. К. Лашкова¹, Д. А. Золотов¹,
Б. С. Рошин¹, В. Н. Шут², С. Е. Мозжаров², И. Ф. Кашевич³

¹⁾ *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова*

ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия, e-mail: admir@crys.ras.ru

²⁾ *Витебский государственный технологический институт, Витебск, Беларусь, e-mail: isap@vstu.by*

³⁾ *Витебский государственный университет им. П.М. Машерова, Витебск, Беларусь,
e-mail: kashevich@tut.by*

Путем периодического доращивания затравки кристалла в растворах разного состава получены кристаллы триглицинсульфата, послойно легированные неизоморфной примесью ионов хрома (TGS-TGS+Cr). Впервые методами рентгенофлуоресцентного анализа исследовано пространственное распределение примесного состава кристаллов триглицинсульфата TGS-TGS+Cr с ростовой периодической примесной структурой. Установлено, что примесь в кристалле распределена по синусоидальному закону. Выявлена корреляция образования регулярной доменной структуры и характера распределения примеси для слоистых кристаллов TGS-TGS+Cr. Формирование доменных стенок происходит преимущественно на участках, соответствующих изменению градиента концентрации примеси, причем в местах изменения знака с положительного на отрицательный формируются гладкие стенки, а с отрицательного на положительный – граница доменов имеет изрезанный, неровный контур.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические кристаллы; доменная структура; распределение примеси; рентгеновская микроскопия; зондовая микроскопия.

CHROMIUM IMPURITY DISTRIBUTIONS IN DOPED LAYERED FERROELECTRIC TGS CRYSTALS

A. L. Tolstikhina¹, R. V. Gainutdinov¹, A. K. Lashkova¹, D. A. Zolotov¹,
B. S. Roschin¹, V. N. Shut², S. E. Mozharov², I. F. Kashevich³

¹⁾ *Institute of Crystallography. A. V. Shubnikov Federal Research Center
“Crystallography and Photonics” RAS, Moscow*

²⁾ *Vitebsk State Institute of Technology, Vitebsk, Belarus*

³⁾ *Vitebsk State University P.M. Masherova, Vitebsk, Belarus
Corresponding author: I. F. Kashevich (kashevich@tut.by)*

Triglycine sulfate crystals layer-by-layer doped with a non-isomorphic impurity of chromium ions (TGS-TGS+Cr) were obtained by periodically growing the crystal seed in solutions of different compositions. For the first time, the spatial distribution of the impurity composition of triglycine sulfate TGS-TGS+Cr crystals with a growth periodic impurity structure has been studied by X-ray fluorescence analysis. It is established that the impurity in the crystal is distributed according to a sinusoidal law. A correlation was found between the formation of a regular domain structure and the nature of the impurity distribution for layered TGS-TGS+Cr crystals. The formation of domain walls occurs mainly in

areas corresponding to a change in the impurity concentration gradient, and in places where the sign changes from positive to negative, smooth walls are formed, and from negative to positive, the domain boundary has a rough, uneven contour.

Key words: ferroelectric crystals; domain structure; impurity distribution; X-ray microscopy; scanning probe microscopy.

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия, под влиянием успеха теории полупроводниковых сверхрешеток и квазисинхронизма (ГВГ), сегнетоэлектрическая сверхрешетка стала актуальной темой в материаловедении и фотоэлектронике. Сегнетоэлектрические композиционные сверхрешетки могут состоять из двух видов сегнетоэлектрических материалов или из сегнетоэлектрических и не сегнетоэлектрических материалов, составленных поочередно слой за слоем, образуя так называемые гетероструктуры [1]. Однако большинство из них состоит из материала того же типа, такого как монокристаллы, в котором доменная структура модулируется, например, периодическим внешним воздействием или изменением концентрации легирующих примесей. Сегнетоэлектрические кристаллы со структурой сверхрешетки состоят из модулированных доменов микронного размера, контролируемых современными методами.

Интерес к сегнетоэлектрическим сверхрешеткам лежит не только в области их фундаментальных исследований, но и в практических приложениях. Некоторые из этих сверхрешеток используются в новых оптических и акустических устройствах, совместимых с современной электрооптической технологией.

Принципиальная возможность получать регулярные доменные структуры имеется в любых сегнетоэлектриках, т.к. полидоменная структура более выгодная. Но реально сегнетоэлектрические сверхрешетки с регулярной доменной структурой, которые находят практическое применение в нелинейной оптике, получены на высокотемпературных кристаллах ниобата и танталата лития [2, 3]. Монодоменное состояние может быть вызвано охлаждением кристалла в электрическом поле вдоль полярной оси через точки Кюри до комнатной температуры. Поскольку сегнетоэлектрическая сверхрешетка состоит из 180-дюймовых антипараллельных ламинарных доменов, расположенных регулярно, описанный выше подход не подходит для ее изготовления. Были разработаны различные методы управления доменами в сверхрешеточных материалах во время или после роста, метод полосчатого роста, метод поляризации внешнего электрического поля, бомбардировка электронами и поляризация коронным разрядом. Несмотря на этот прогресс, многие из этих методов остаются полупирическими, в которых механизмы обращения поляризации плохо изучены.

В этом плане создание регулярной доменной ламинарной структуры со 180-градусными доменами на сегнетоэлектрических кристаллах, выращиваемых из растворов почти не проводится, хотя такие кристаллы могут служить как модельными объектами для фундаментальных исследований, так и функциональным материалом для практической реализации.

Целью работы явилось получение слоистых сегнетоэлектрических монокристаллов триглицинсульфата, легированных хромом, и исследование профильного распределения примесей хрома по объему кристаллов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом исследования явились сегнетоэлектрические кристаллы, выращиваемые из растворов, послойно легированные неизоморфной примесью ионов хрома (TGS-TGS+Cr). Формирование слоистой периодической структуры проводилось непосредственно в процессе роста кристалла при последовательном наращивании слоев измененного состава, путем поочередного погружения кристалла в растворы различного состава. При методе периодического погружения появляется возможность получения слоистых структур с достаточно резкими различиями состава в соседних слоях и возможность получения слоев, толщина которых может варьироваться в широких пределах, т.к. она определяется исключительно временем наращивания при заданной скорости роста [4].

Выяснение механизма влияния пространственного изменения состава на доменную структуру и характеристики сегнетоэлектрических кристаллов может быть осуществлено только при условии прецизионного исследования неоднородного распределения примеси по объему кристалла. Несмотря на большое количество развитых современных методик, многие из них оказались неприменимы для исследования в отношении кристаллов TGS-TGS+Cr. Это связано с тем, что в большинстве методов для проведения таких исследований требуется создание высокого вакуума, в котором образцы легированных кристаллов TGS, как показала практика, изменяют окраску, прозрачность, что свидетельствует о нарушении кристаллической структуры.

Проведенный в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) и использование методов зондовой микроскопии позволили получить данные о ширине полос, концентрации примеси и характере профильного распределения примеси в слоистых кристаллах TGS-TGS+Cr.

Распределение примеси в кристаллах контролировалось методами РФА (TGS-TGS+Cr) и рентгеновской топографии (РТ). Для исследования методом РФА использовался дифрактометр «ДРШ» с двумерным детектором. Методом РТ измерения проводились на дифрактометре «ДИТОМ-М» с двумерным детектором, разработанным в ИК РАН. Поверхность образцов изучали с помощью сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Prima (НТ-МДТ). Поиск границ полос с примесью и без осуществлялся методами СМП и СЕСМ с использованием кремниевых кантилеверов (НА_FM/Pt, балка В, Tipsnano, Эстония), покрытых Pt, со следующими характеристиками: резонансная частота $f = 140$ кГц, жесткость $k_{tip} = 3.5$ Н/м, радиус закругления острия $R < 30$ нм. Измерения зависимости силы от расстояния проводились в контактном режиме АСМ в центре каждой из полос (легированной и чистой), чтобы исключить влияние возможной диффузии примеси вблизи их границ. Перед измерениями получали исходное топографическое изображение поверхности в прерывисто-контактном режиме, еще свободной от деструкции под воздействием жесткого кантилевера. Затем атомно-силовой микроскоп переключался в контактный режим, и измерялась зависимость силы от расстояния. Для каждой из полос силовые кривые получали в 25 точках поверхности, которые затем усреднялись. Перемещение между точками осуществляли при отсутствии контакта острия кантилевера с поверхностью, чтобы избежать ее разрушения или модификации вследствие жесткого контакта с острием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

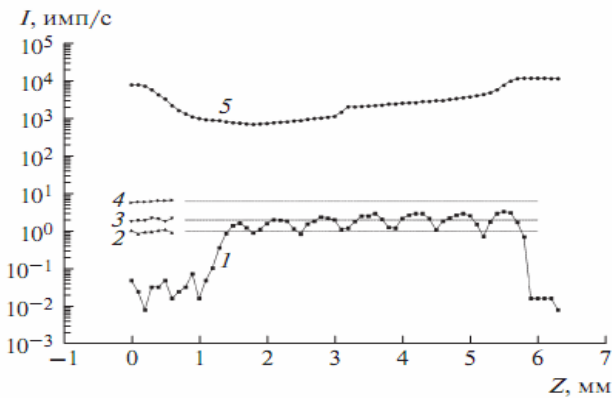


Рисунок 1. Зависимости интенсивностей выхода флуоресцентного излучения линии CrKa (1) и прошедшего сквозь кристалл TGS-TGS+Cr излучения (5) и от вертикального положения кристалла. Зависимости, показанные треугольниками, получены при калибровочных измерениях кристаллов рубина с концентрацией ионов хрома 0.05 (2), 0.12 (3) и 0.7 (4) мас. %.

Пунктиром показаны рассчитанные из калибровочных измерений соответствующие средние значения интенсивности для каждой концентрации.

Z – область измерения, мм

полосы с примесью, минимум – внутри полосы без примеси. Для количественной оценки концентрации примеси в полосчатом кристалле было проведено калибровочное измерение серии образцов кристаллов рубина с известной концентрацией Cr: ~ 0.05, 0.12 и 0.7 мас. % . Оценочная концентрация хрома в полосе TGS+Cr составила 0.12 – 0.14 мас. %, в полосе TGS – 0.04–0.06 мас. %.

Таким образом, РФА в отличие от традиционных методов рентгеновского микроанализа позволяет определить содержание примеси в кристалле с точностью 0.02 мас. %. Эта точность определяется как разбросом экспериментальных значений, так и размером сканирующего рентгеновского пучка.

Проведено сравнение полученных результатов по корреляции распределения примеси и формирования доменных границ с аналогичными процессами создания РДС в высокотемпературных кристаллах ниобата лития (LN) путем модулированного введения примесей иттрия. В работе [5] связь между флуктуациями растворенного вещества и сегнетоэлектрической доменной структурой в кристаллах ниобата лития была выявлена с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрального анализа (EDS) над полосами роста. Было показано, что доменные стенки всегда расположены в местах, где градиент концентраций растворенного вещества Y меняет знак с плюса на минус или наоборот. Причем, границы доменных стенок имеют различный характер, а именно – гладкие и изрезанные в зависимости от смены знака градиента концентрации примеси.

Результаты исследований профильного распределения примеси ионов хрома в кристаллах TGS-TGS+Cr РФА методом представлены на рисунке 1. Расстояние между минимумами на кривой 2 составляет 0.7 мм, что соответствует периодичности полос роста, наблюдаемой в оптическом микроскопе и на рентгенотопографическом изображении. Шаг передвижения рентгеновского пятна по образцу 0.1 мм и его размер 150 мкм по вертикали и 5 мм по горизонтали позволили выявить микроскопическую картину распределения примеси. Максимум концентрации хрома приходится на середину

Аналогичные результаты были получены и для кристаллов TGS-TGS+Cr. Установлено, что примесь в кристалле распределена по синусоидальному закону. Выявлена корреляция образования регулярной доменной структуры и характера распределения примеси для слоистых кристаллов TGS-TGS+Cr. Формирование доменных стенок происходит преимущественно на участках, соответствующих изменению градиента

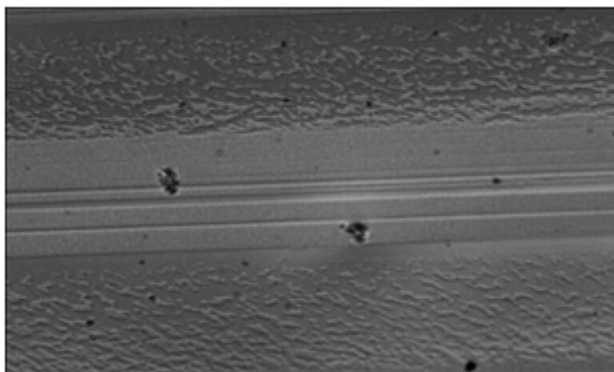


Рисунок 2. Фрагмент доменной структуры кристалла TGS-TGS+Cr с различным типом доменных стенок

концентрации примеси, причем в местах изменения знака с положительного на отрицательный формируются гладкие стенки, а с отрицательного на положительный – граница доменов имеет изрезанный, неровный контур (рисунок 2).

Авторами работы [5] предложен градиентный механизм формирования доменных стенок в слоистых кристаллах, однако до сих пор до конца не выяснен вопрос о корреляции доменной и примесной структуры. Поэтому в дальнейшем планируется провести практическое изучение и теоретические расчеты по влиянию градиента примеси на формирование доменной структуры и разработать рекомендации по получению РДС в сегнетоэлектрических кристаллах, выращиваемых из растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской топографии была проведена оценка степени равномерности вхождения примеси в объеме неоднородных кристаллов TGS-TGS+Cr, а также установлена ширина легированной и чистой полосы. Изучены доменные границы методами оптической и атомной силовой микроскопии. Установлено, что примесь в кристалле распределена по синусоидальному закону. Выявлена корреляция образования регулярной доменной структуры и характера распределения примеси для слоистых кристаллов TGS-TGS+Cr.

Установлено, что формирование доменных стенок происходит преимущественно на участках, соответствующих изменению градиента концентрации примеси, причем в местах изменения знака с положительного на отрицательный формируются гладкие стенки, а с отрицательного на положительный – граница доменов имеет изрезанный, неровный контур.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Лебедев, А.И. Основное состояние и свойства сегнетоэлектрических сверхрешеток на основе кристаллов семейства перовскита/ Лебедев А.И.// Физика твердого тела.- 2010. -Т.52, В.7.- С. 1352–1364.
2. Mantese, J.V. Graded Ferroelectrics, Transpacitors and Transponents/ Mantese, J.V., Alpay S.P.- Springer Science+Business Media, Inc., 2005. — 160 p..
3. Периодическая доменная структура в кристаллах LiNbO₃:Y, выращиваемых методом Чохральского/ Евланова Е.Ф. [и др.] // Физика твердого тела.- 2000. -Т.42, В.9.- С.1678–1681.

4. Формирование регулярной доменной структуры в кристаллах TGS–TGS + CR с профильным распределением примеси / Н. В. Белугина, И. Ф. Кашевич [и др.] // Кристаллография. – 2015. – Т. 60, № 4. – С. 609–615.
5. Fabrication of LiNbO₃ phase gratings by excimer laser ablation through a silica phase mask / Ya-lin Lu, Yan – ging Lu [et al.] // Appl. Phys. Lett.,- 1996.- V.68, 6 May.- P. 2642–2644.

ИНЖЕНЕРИЯ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗЕ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

А. А. Хомич¹, Р. А. Хмельницкий^{1,2}, М. В. Козлова³, Х.-J. Ну⁴, А. В. Хомич¹

-
- ¹⁾ *Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, пл. Введенского, 1, 141190 Фрязино, Россия, e-mail: antares-610@yandex.ru*
- ²⁾ *Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский просп., 53, 117924 Москва, Россия, e-mail: khmelnitskyra@lebedev.ru*
- ³⁾ *Московский государственный университет, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, 119991 Москва, Россия, e-mail: marija-kozlova@yandex.ru*
- ⁴⁾ *Zhejiang University of Technology, 18 Chaowang Rd, Xiacheng District Hangzhou, Zhejiang 310014, People's Republic of China, e-mail: huxj@zjut.edu.cn*

Исследованы спектры фотолюминесценции природных алмазов, имплантированных ионами гелия с набором энергий и доз, обеспечивающих однородное радиационное повреждение в приповерхностном слое алмазов. Показано, что гелий в радиационно-модифицированном алмазе формирует многочисленные дефектные комплексы, проявляющиеся в виде довольно узких линий в спектрах люминесценции и что состав и концентрация этих дефектных центров изменяются при повышении температуры вакуумного отжига образцов. Обнаружено, что наиболее интенсивные линии с максимумами вблизи 536 и 561 нм (HR1 и HR2) имеют различающиеся зависимости от интенсивности возбуждающего излучения, что позволило выделить спектральную форму фононных крыльев полос HR1 и HR2.

Ключевые слова: алмаз; гелий; ионная имплантация; фотолюминесценция; центры окраски.

DEFECT ENGINEERING IN HELIUM IMPLANTED DIAMONDSG

A. A. Khomich¹, R. A. Khmelnitsky^{1,2}, M. V. Kozlova³, X.-J. Hu⁴, A. V. Khomich¹

-
- ¹⁾ *Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, pl. Vvedenskogo 1, 141190 Fryazino, Russia, e-mail: antares-610@yandex.ru*
- ²⁾ *Lebedev Physical Institute RAS, Leninskii prospekt 53, 117924 Moscow, Russia, e-mail: khmelnitsky-ra@lebedev.ru*
- ³⁾ *Moscow State University, Leninskie Gory 1, 119991 Moscow, Russia, e-mail: marija-kozlova@yandex.ru*
- ⁴⁾ *Zhejiang University of Technology, 18 Chaowang Rd, Xiacheng District Hangzhou, Zhejiang 310014, People's Republic of China, e-mail: huxj@zjut.edu.cn*
Corresponding author: A. A. Khomich (antares-610@yandex.ru)