

УДК 548.732.

© 1991

ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЛИЯНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА
НА ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ
ЮВЕНИЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
МОНОКРИСТАЛЛОВ CsDSO_4 И CsH_2PO_4
МЕТОДОМ ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ
ДИФРАКТОМЕТРИИ

*Н. В. Шитов, А. А. Ломов, В. А. Бушув,
А. И. Баранов, П. А. Александров*

Методом трехкристальной рентгеновской дифрактометрии исследованы чистые сколы поверхности сегнетоэластических монокристаллов CsDSO_4 и сегнетоэлектриков CsH_2PO_4 сразу после выкальвания, через несколько дней пребывания в атмосфере обезвоженного азота и после низкотемпературного отжига при 80°C . Показано, что кристаллы являются достаточно совершенными с плотностью дислокаций в приповерхностных областях в интервале $8 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, которая для CsDSO_4 зависит от времени вылеживания и процедуры отжига. В приповерхностных слоях неотожженных кристаллов CsDSO_4 зафиксирована значительная отрицательная деформация $\Delta d/d \approx -10^{-3}$. Обнаружено, что при отжиге в течение 2 ч при 80°C параметры структуры тонких приповерхностных слоев кристаллов CsDSO_4 стабилизируются и деформация исчезает. Подобных явлений для монокристаллов CsH_2PO_4 не наблюдается.

Интерес к исследованию состава, структуры и свойств приповерхностных слоев монокристаллов обусловлен как фундаментальным, так и практическим применением полученных результатов. Обычно в первую очередь это относится к полупроводниковым монокристаллам в связи с созданием на их основе различных структур, электрофизические свойства которых зависят не только от распределения легирующей примеси, но и от наличия дефектов структуры в приповерхностном слое. Так, в областях упругой и пластической деформации меняются скорости диффузии, электрической проводимости, плотности поверхностных состояний и т. п.

Однако в последние годы большое внимание уделяют также исследованиям физических явлений и в монокристаллах, принадлежащих к классу протонных проводников. Так, в [1] при изучении образцов CsDSO_4 было обнаружено, что эффект аномального увеличения поверхностной проводимости при $T=120^\circ\text{C}$, предшествующий объемному фазовому переходу в суперионное состояние при $T=139^\circ\text{C}$, сильно зависит от качества обработки поверхности. При этом величина эффекта уменьшается со временем даже при проведении экспериментов на чистых сколах и в инертной атмосфере.

Настоящая работа посвящена изучению влияния низкотемпературного отжига на процессы дефектообразования в тонких приповерхностных слоях монокристаллов $\text{CsDSO}_4(\text{CDS})$ (сегнетоэластик, пространственная группа $P2_1/c$) [2] и $\text{CsH}_2\text{PO}_4(\text{CDP})$ (сегнетоэлектрик, пространственная группа $P2_1/m$) [3] методом трехкристальной рентгеновской дифрактометрии (ТДР) [4]. Оба кристалла имеют подобные структуры и отличаются в основном геометрией сетки D -связей.

Для исследования каждого кристалла выбирались три группы образцов: 1) после выкальвания из основной матрицы, 2) те же образцы по прошествии пяти дней, 3) подвергнутые 2-часовому отжигу при 80°C сразу после выкальвания. Образцы представляли из себя кристаллические пластинки размерами $5 \times 6 \times 1.5$ мм с ориентацией $\{100\}$ (совершенная плоскость спайности). Для предохранения свежих сколов монокристаллов от агрессивного воздействия атмосферной влаги образцы после приготовления помещались в специальную камеру, прокачиваемую во время всего эксперимента обезвоженным азотом и позволяющую проводить их нагрев в диапазоне от комнатной температуры до 200°C .

Запись спектров трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии проводилась с помощью автоматизированного комплекса на базе трехкристалльного рентгеновского спектрометра, управляемого от ЭВМ IBM PC/AT. От всех кристаллов исследовалось (200)-отражение при использовании CuK_α -излучения. Углы Брэгга θ_B для CDS и CDP соответственно равны 12.22 и 11.80° . В качестве монохроматора и анализатора выбирались высокосовершенные монокристаллы кремния (отражение (111), $\theta_B = 14.22^\circ$). Использовалось квазипараллельное расположение кристаллов ($n, -m, n$). При данной геометрии дисперсия схемы не превышала $2.6''$ и практически не сказывалась на форме кривых дифракционного отражения (КДО). Ширины двухкристалльных КДО свежевыколотых образцов CDS и CDP составляют $16.2''$ и $15.5''$ соответственно, что несколько больше теоретических значений $12.9''$ и $13.4''$, вычисленных с учетом свертки и дисперсии. Необходимо отметить, что дисперсия в такой схеме не влияет на ширину и форму главных пиков на спектрах ТРД.

На рис. 1 представлены примеры спектров ТРД от различных групп образцов обоих кристаллов. От образцов CDS наблюдаются три ярко выраженных дифракционных максимума: главный пик ($\theta = 2\alpha$) — когерентное рассеяние от образца; псевдопик ($\theta = \alpha$) обусловлен расходимостью излучения после кристалла-монохроматора; диффузный максимум ($\theta \approx 0$), связанный с рассеянием на дефектах структуры (α и θ — углы отклонения кристаллов образца и анализатора соответственно относительно точного угла Брэгга). Угловое положение, интенсивность и форма диффузного максимума определяются видом дефектов. Хорошо видно (рис. 1, а), что после пятидневного пребывания сегнетоэластических монокристаллов CDS в атмосфере обезвоженного азота (кривая 2) интенсивность диффузного максимума в несколько раз возрастает по сравнению с интенсивностью на кривой 1, измеренной сразу после выкальвания. Это свидетельствует об увеличении числа дефектов в приповерхностной области толщиной $t \approx 2$ мкм (коэффициент линейного поглощения $\mu = 638 \text{ см}^{-1}$). При этом интенсивность псевдопика (интенсивность излучения, выходящего из слоя толщиной порядка длины экстинкции, где $L_{ex} = 0.98$ мкм) остается практически без изменения, а интенсивность главного пика (ГП), ответственного за структурные искажения в слое $L \ll L_{ex}$, возрастает. С увеличением времени вылеживания процесс дефектообразования продолжается, что приводит к росту интенсивности диффузного пика и уменьшению ГП, а в дальнейшем (через месяц) — к практически полной потере отражательной способности.

Для образцов, подвергнутых отжигу, наблюдается примерно в два раза меньшее увеличение диффузного рассеяния (кривая 3, рис. 1, а). В то же время интенсивность ГП уменьшается по сравнению с интенсивностью ГП от образца сразу после выкальвания. От образцов третьей группы спектры ТРД снимались после их полного остывания до комнатной температуры, на следующий день, через 5, 10 и 25 дней. Следует отметить, что форма спектров при этом практически не менялась и соответствовала кривой 3 на рис. 1, а.

Результаты исследований методом ТРД сегнетоэлектрических образцов CDP представлены на рис. 1, б. Спектры ТРД сразу после выкальвания, через пять дней, а также через более длительный срок полностью совпадают, что указывает на отсутствие изменений в параметрах струк-

туры в приповерхностной области этих кристаллов при длительном хранении в атмосфере обезвоженного азота. Вместе с тем на спектрах ТРД от образцов СДР третьей группы наблюдаются незначительное уменьшение диффузного максимума и сужение ГП на $\sim 0.5''$ (кривая 3, рис. 1, б)

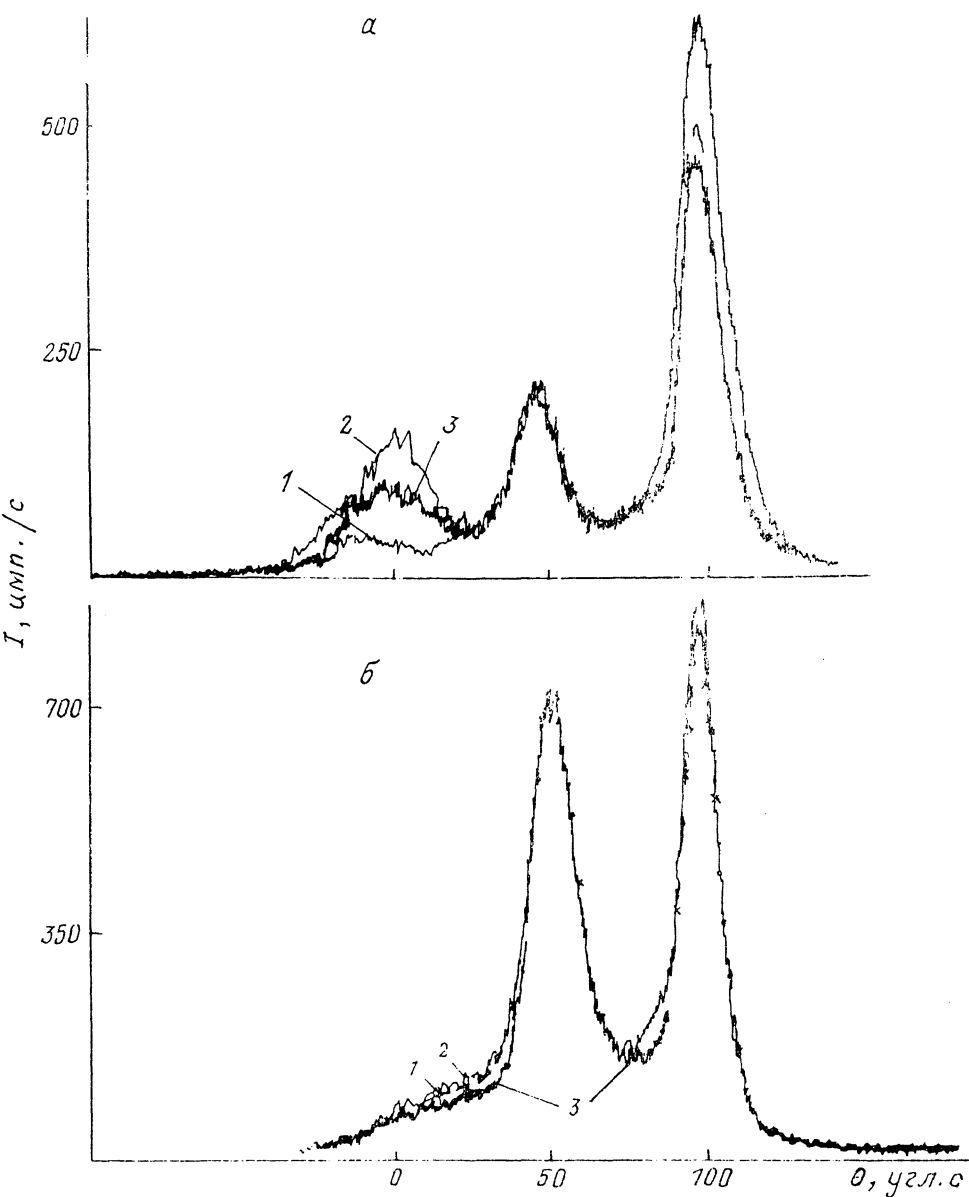


Рис. 1. Спектры ТРД от различных групп образцов СДС (а) и СДР (б).

Отражение (200), $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\alpha=50''$. 1 — исходный образец, 2 — через 5 дней, 3 — после нагрева до 80°C и последующего остывания.

Описанные выше изменения формы спектров однозначно указывают на изменение количества дефектов и искажений структуры в приповерхностных слоях образцов. Изменение интенсивности ГП связано не только с изменением доли диффузного рассеяния [5], но и с результатом интерференции волн, рассеянных основной матрицей образца и областями с измененными параметрами структуры — межплоскостным расстоянием $d(z)$ и разупорядочением кристаллической решетки [4].

Проследить за изменением пика когерентного рассеяния вдали от точного угла Брэгга можно при помощи функции приведенной интенсивности $P(\alpha) = I_{\text{гп}}(\alpha) \alpha^2$ (рис. 2, а), где $I_{\text{гп}}$ — интегральная интенсивность главного пика. Видно, что для кристаллов CDS первой группы при $\alpha = \alpha_0 \approx 50''$ имеется ярко выраженный максимум (кривая 1, рис. 2, а). Этот максимум наблюдается и при исследовании поверхности кристаллов второй группы (кривая 2), однако его величина заметно выше, а значения $P(\alpha)$ со стороны $\alpha > 0$ отличаются от соответствующих значений $P(\alpha)$ при отрицательных углах α . Изменения же в поведении $P(\alpha)$ для образцов CDS третьей группы (кривая 3) характеризуются отсутствием дополнительного максимума в области α_0 . В этом случае уменьшение

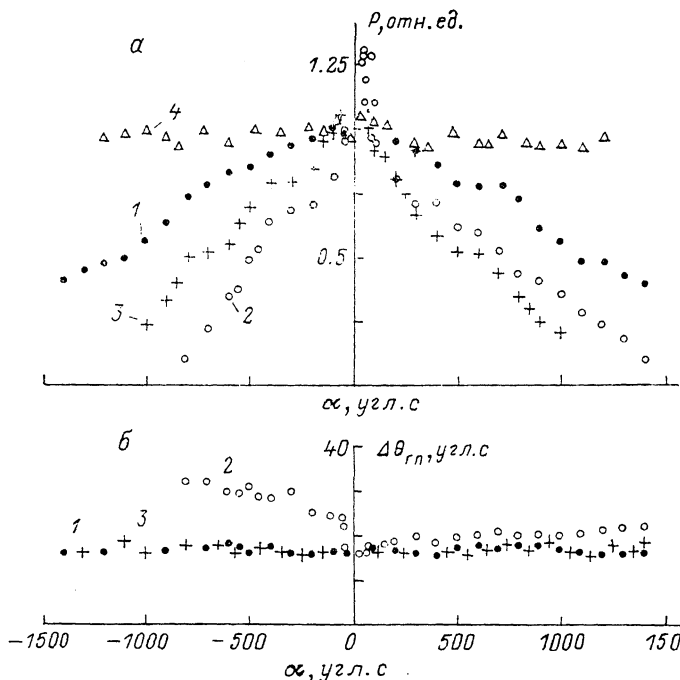


Рис. 2. Экспериментальная зависимость функции приведенной интенсивности $P(\alpha)$ (а) и ширины главного пика $\Delta\theta_{\text{гп}}(\alpha)$ (б) от угла рассогласования α для кристаллов CDS (1—3) и CDP (4).

Отражение (200), $\text{CuK}\alpha$ -излучение. 1 — исходный образец; 2 — тот же образец через 5 дней; 3 — свежесколотый образец, нагретый до 80°C и охлажденный до комнатной температуры; 4 — исходный образец CDP.

интенсивности когерентного рассеяния при отходе от точного угла Брэгга происходит быстрее, чем для свежесколотого кристалла, но медленнее, чем для второй группы, и в пределах статистики вид $P(\alpha)$ не зависит от знака угла рассогласования α .

Функция приведенной интенсивности $P(\alpha)$ для образцов CDP сразу после выкальвания показана на рис. 2, а (кривая 4). Она сохраняет постоянные значения во всем измеряемом диапазоне углов. Для образцов второй группы изменений не происходит, а для кристаллов третьей группы наблюдается уменьшение функции $P(\alpha)$ не более чем на 15% при $|\alpha| \sim 1200''$, поэтому здесь она не приводится.

Отмеченное выше поведение различных компонент рассеяния рентгеновского излучения от монокристаллов CDS и CDP до и после отжига при 80°C может быть объяснено при помощи следующей модели искажений структуры в приповерхностном слое. По величине не зависящего от угла α уширения ГП (рис. 2, б) по сравнению с шириной, определяемой сверткой коэффициентов отражения монохроматора и анализатора, можно сделать вывод, что кристаллы являются дислокационными. Для

свежесколотых кристаллов CDS плотность дислокаций, рассчитанная по спектрам ТРД, $N_D \sim 8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. В случае равномерного распределения дислокаций это соответствует размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) ~ 40 мкм, разориентированных относительно друг друга на 3.2° . Вывод о наличии дислокаций подтверждается также экспериментально измеренной зависимостью $\sim 1/\alpha^{1.85}$ интенсивности диффузного пика от угла отворота образца, которая близка к зависимости вида $1/\alpha^2$, характерной для диффузного рассеяния на хаотически распределенных дислокациях [6].

Толщина образовавшегося после скальвания нарушенного приповерхностного слоя с уменьшенной рассеивающей способностью $\Delta z \approx \lambda/2\pi\alpha$ [4] составляет ~ 5 нм. Кроме того, вблизи поверхности для кристаллов CDS по сравнению с CDP наблюдаются также области сильной деформации с $\Delta d/d \approx -10^{-3}$, о чем свидетельствует максимум функции приведенной интенсивности при α_0 . Механические напряжения, возникающие в результате таких деформаций, способствуют процессу дефектообразования в этом слое. В результате плотность дислокаций возрастает до $\sim 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ (образцы CDS второй группы), размер и разориентация ОКР составляют 20 мкм и 6° соответственно, однако изменения величины деформации при этом не происходит. Максимум на функции приведенной интенсивности не меняет своего углового положения и в то же время его значение увеличивается на 20 %. Видимо, это может быть связано с увеличением вблизи поверхности доли ОКР с уменьшенным периодом решетки. Оценки показывают, что толщины этих областей не превышают десятых долей микрона.

Отжиг кристалла CDS при 80°C , вероятно, приводит к исчезновению деформации и, как результат, к стабилизации структурных параметров когерентно рассеивающих областей вблизи поверхности. При этом разориентация ОКР составляет 4.8° , $N_D \approx 1.7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. Однако в результате отжига происходит увеличение толщины нарушенного слоя вблизи поверхности до ~ 10 нм. Это связано как со смещением атомов из положения равновесия, так и, возможно, с испарением атомов из приповерхностного слоя.

Напротив, у кристаллов CDP после отжига прослеживается уменьшение разориентации ОКР с 2.1° до 1.9° . Это же подтверждается уменьшением диффузного рассеяния из приповерхностной области образца, что свидетельствует о несущественном увеличении размеров ОКР. Атомы CDP, по-видимому, более жестко связаны с остовом решетки, и температуры отжига недостаточно для значительного разупорядочения ее в приповерхностном слое. Толщина нарушенного слоя практически не меняется и остается ~ 3 нм.

Обращает на себя внимание тот факт, что для кристаллов CDS после пятидневного выдерживания в атмосфере азота ширина ГП линейно возрастает с увеличением $|\alpha|$ (кривая 2, рис. 2, б). Это можно объяснить появлением на поверхности образца крупномасштабного рельефа. Оценки, проведенные согласно [4], показывают, что среднеквадратичные отклонения наклона поверхности кристалла по отношению к отражающим плоскостям составляют $\approx 5'$. Отметим, что для свежесколотых и отожженных кристаллов CDS, а также CDP рельеф поверхности не наблюдается, что следует из отсутствия зависимости ширины ГП от угла α (кривые 1, 3 на рис. 2, б).

Такие изменения структурных параметров в приповерхностных слоях монокристаллов CDS по сравнению с CDP связаны, возможно, с различием энергий и кинетики образования собственных протонных дефектов. Кроме этого, увеличение для кристаллов CDS толщины нарушенного слоя до 10 нм после отжига может быть обусловлено интенсивной десорбцией воды при температуре 60°C [1], адсорбированной на поверхности за время приготовления образцов, или же частичным термическим разложением кристалла [7]. При этом на поверхности образуется рентгеноаморфная пленка, предохраняющая матрицу от дальнейших структурных искаже-

ний. Можно предположить, что деформации в тонком приповерхностном слое у кристалла CDS имеют сегнетоэластическую природу [8].

Таким образом, при нагревании до 80 °С параметры структуры монокристаллов CDS стабилизируются, что позволяет при помощи метода ТРД проводить исследования тонких приповерхностных слоев этих кристаллов в течение месяца и более. Это особенно важно при исследовании структурных изменений CDS вблизи суперионного фазового перехода, который одновременно является сегнетоэластическим. Результаты этих исследований будут представлены в отдельной публикации.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Баранов А. И., Синицин В. В., Понятовский Е. Г., Шувалов Л. А. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 4. С. 186—189.
- [2] Меринов Б. В., Баранов А. И., Шувалов Л. А., Максимов Б. А. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 86—92.
- [3] Itoh K., Ozaki T., Nakamura E., // Acta Cryst. B. 1981. V. 37. N 6. P. 1908—1909.
- [4] Афанасьев А. М., Александров П. А., Имамов Р. М. Рентгеновская диагностика субмикронных слоев. М.: Наука, 1989. 151 с.
- [5] Iida A. // Phys. Status Solidi (a). 1979. V. 54. N 2. P. 701—706.
- [6] Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд. МГУ, 1978.
- [7] Домбровский Н. М. // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. В. 2. С. 131—137.
- [8] Баранов А. И., Шувалов Л. А., Шагина Н. М. // Кристаллография. 1984. Т. 28. № 1. С. 35—41.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
1 июля 1991 г.