

УДК 548.732

© 1993

## ОБНАРУЖЕНИЕ СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ CsDSO<sub>4</sub> МЕТОДОМ ТРЕХКРИСТАЛЬНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

А. А. Ломов, В. А. Бушуев, Н. В. Шитов,  
П. А. Александров, А. И. Баранов

Высокоразрешающим методом трехкристальной рентгеновской дифрактометрии обнаружен и исследован структурный фазовый переход в суперионную фазу при температуре 122 °С в тонком приповерхностном слое сегнетоэлектрического монокристалла CsDSO<sub>4</sub>, выколотого по плоскости спайности {100}. Толщина слоя, в котором происходит переход из моноклинной в суперионную тетрагональную фазу, составляет 15—30 нм, средний размер областей когерентного рассеяния 20 мкм, их разориентация ~7°. Структурные исследования хорошо коррелируют с испытывающей резкий скачок температурной зависимостью поверхностной составляющей проводимости. Проанализированы причины возникновения поверхностного фазового перехода.

Исследование границы раздела между кристаллом и вакуумом, а также дефектов структуры в приповерхностных слоях монокристаллов привлекает пристальное внимание в связи с их сильным влиянием на различные физические свойства материалов [1, 2]. Это относится не только к традиционно изучаемым полупроводниковым кристаллам, но и к сегнетоэлектрикам, сегнетоэластикам и т. п. Так, в [3] при исследовании сегнетоэластических монокристаллов протонных проводников CsHSO<sub>4</sub> (CHS) и CsDSO<sub>4</sub> (CDS) обнаружено аномально высокое (на 4—5 порядков) возрастание поверхностной проводимости при температуре  $T_s$  образцов примерно на 20° ниже, чем температура  $T_v$  объемного суперионного фазового перехода. Качественное подобие аномалий проводимости при  $T_s$  и  $T_v$  позволило авторам [3] предположить наличие в приповерхностном слое CDS структурного фазового перехода. Однако работы, непосредственно подтверждающие изменение кристаллической структуры вблизи поверхности, отсутствуют.

К настоящему времени проведены структурные исследования, а также изучены температурные и барические зависимости протонной проводимости лишь объемных фазовых переходов указанных гидросульфатов [4—8]. С одной стороны, это обусловлено малой чувствительностью стандартной рентгеновской и нейтронной дифрактометрии к изучению сверхтонких слоев толщиной  $\leq 5$  нм, а с другой — разрушающим воздействием электронографических методов. По данным рентгеноструктурного анализа [5], объемный суперионный фазовый переход в кристаллах CDS при  $T_v = 139$  °С сопровождается повышением симметрии от моноклинной  $P2_1/c$  до тетрагональной  $I4_1/amd$  и является одновременно несобственным сегнетоэластическим переходом первого рода. Можно ожидать, что при температуре  $T_s$  аналогичные структурные изменения происходят и в приповерхностном слое.

Настоящая работа посвящена исследованию приповерхностного фазового перехода монокристалла CDS высокоразрешающим методом трехкристальной рентгеновской дифрактометрии (ТРД) [9]. Эксперименты выполнялись на прозрачных бесцветных монокристаллах CsH<sub>1-x</sub>D<sub>x</sub>SO<sub>4</sub> ( $x = 0.7$ ), выращенных из раствора CsDSO<sub>4</sub> в статическом режиме при медленном испарении растворителя. Образцы,

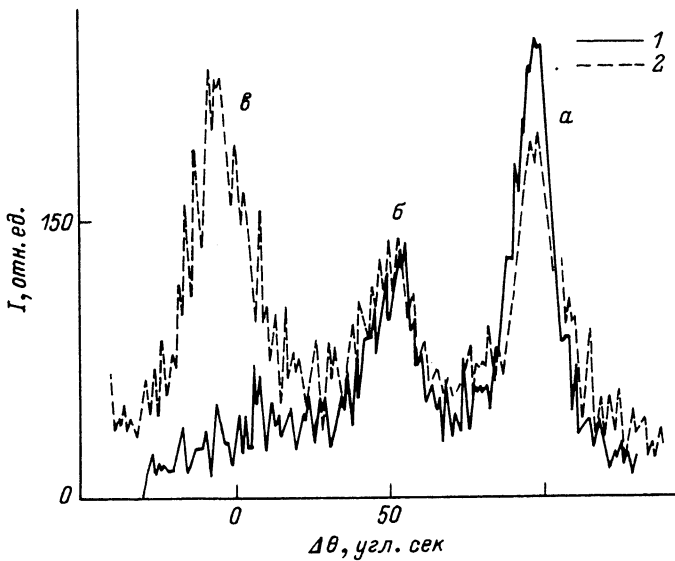


Рис. 1. Спектры ТРД кристаллов CDS, выколотых в вакууме (1) и на воздухе (2), после выдерживания в течение одного дня.

Отражение (200),  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение,  $\alpha = 50'$ . а — главный пик, б — псевдопик, в — диффузный максимум.

представляющие собой пластинки размером  $7 \times 5 \times 1.5$  мм, выкалывались по плоскости спайности {100} из объема монокристалла. Предварительные эксперименты показали [10, 11], что образцы CDS являются достаточно совершенными монокристаллами с плотностью дислокаций  $N_d \leq 8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Исследовалось (200)-отражение  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения в диапазоне углов  $\pm 2000''$  отклонения образца  $\alpha = \theta - \theta_B$  от точного угла Брэгга ( $\theta_B = 12.22^\circ$  при  $T = 20^\circ \text{C}$ ). В качестве монохроматора и анализатора выбирались высокосоввершенные монокристаллы кремния (отражение (111)).

Эксперименты проводились в атмосфере азота сразу после выкалывания образцов при различных температурах (от 20 до  $128^\circ \text{C}$ ) с одновременным измерением поверхностной составляющей проводимости. Температура стабилизировалась с точностью  $\pm 0.1^\circ$ . Ранее было замечено [3], что скачок поверхностной составляющей проводимости при подготовке образцов в вакууме менее выражен, чем при подготовке в атмосфере лаборатории. Проведенные на соответствующих образцах рентгенодифракционные эксперименты (рис. 1) показывают, что кристаллы, выколотые в вакууме (давление  $10^{-11}$  атм), менее дефектны в приповерхностной области (практически отсутствует диффузное рассеяние; полуширины главных и псевдопиков, а также кривых дифракционного отражения хорошо соответствуют теоретически рассчитанным [11]). Для сравнения укажем, что в CDS, находящемся в воздухе при комнатной температуре, процесс дефектообразования в приповерхностном слое идет очень быстро, в атмосфере обезвоженного азота замедляется, а в вакууме практически прекращается. Сравнение спектров ТРД, полученных на  $\text{CuK}\alpha$ - и  $\text{MoK}\alpha$ -излучении, говорит, что толщина слоя, в котором происходят такие изменения, составляет менее 1 мкм.

На рис. 2 представлены угловые зависимости приведенной интенсивности главного пика дифракционного отражения  $P(\alpha) = K I(\alpha) \alpha^2 / I_0$ , полученные из спектров ТРД при различных температурах образца. Здесь  $I_0$  и  $I(\alpha)$  — интенсивности падающего и отраженного пучков;  $K$  — нормировочный множитель, определяемый условием  $P(\alpha) = 1$  в случае совершенного кристалла. Видно, что

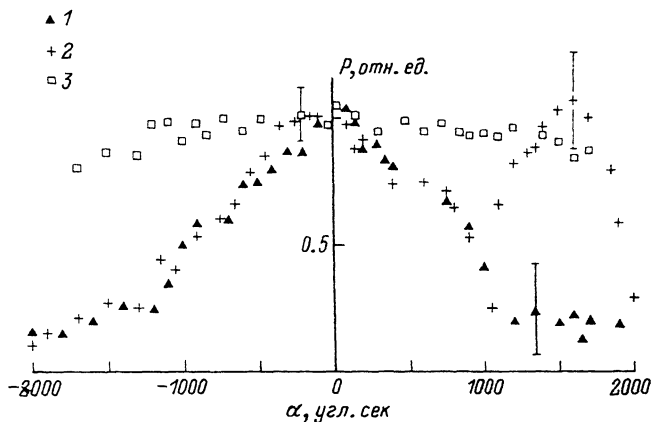


Рис. 2. Угловые зависимости приведенной интенсивности  $P(\alpha)$  дифракционного отражения от кристалла CDS при температурах образца  $T = 110$  (1),  $128^\circ\text{C}$  (2) и от кристалла CDP при  $T = 128^\circ\text{C}$  (3).

при нагревании образца от  $T = 20$  до  $T = 128^\circ\text{C}$  происходит значительное изменение угловой зависимости  $P(\alpha)$  в окрестности угла  $\alpha_0 \approx 1600''$ . В этой области углов наблюдается отчетливо выраженный максимум (кривая 2), который свидетельствует об изменении структуры в приповерхностном слое, что и приводит к возникновению дополнительного дифракционного рассеяния.

Примеры соответствующих спектров ТРД, иллюстрирующих появление дифракционного рассеяния в зависимости от температуры образца, приведены на рис. 3. При нагревании до  $128^\circ\text{C}$  на спектре наблюдается пик (рис. 3, б), соответствующий указанному выше дополнительному дифракционному отражению. В то же время как при комнатной температуре (рис. 3, а), так и при охлаждении образца до  $110^\circ\text{C}$  (рис. 3, в) регистрируется лишь фоновая составляющая рассеяния. Исследования при  $110^\circ\text{C}$  проводились при нагревании от  $90^\circ\text{C}$ , так как аномалии поверхностной проводимости наблюдались [<sup>3</sup>] при  $T_s^+ = 122^\circ\text{C}$  в режиме нагревания и  $T_s^- = 100^\circ\text{C}$  в режиме охлаждения. Соответствующие температуры, при которых проводились дифракционные измерения, показаны точками А, Б и В на рис. 4, на котором представлена измеренная по методике [<sup>3</sup>] температурная зависимость поверхностной составляющей проводимости  $G_s(T)$ . Важно подчеркнуть, что изменения спектров ТРД и  $G_s(T)$  имеют обратимый характер.

Анализ углового положения наблюдаемого при  $T = 128^\circ\text{C}$  максимума дополнительного дифракционного рассеяния, проведенный с учетом теплового расширения кристалла [<sup>6</sup>], показывает, что этот максимум совпадает с брэгговским рефлексом (112), соответствующим отражению от тетрагональной фазы. При этом ориентация оси четвертого порядка тетрагональной ячейки  $c_t$  параллельна оси  $c_m^*$  моноклинной фазы. Этот результат хорошо коррелирует с резким увеличением поверхностной проводимости при температуре  $T_s = 122^\circ\text{C}$  (рис. 4), которая на  $17^\circ$  ниже температуры  $T_v$  объемного суперионного фазового перехода. С другой стороны, наличие одновременно сильного дифракционного отражения в области  $\alpha \approx 0$  свидетельствует о том, что в объеме кристалла структурный фазовый переход еще не произошел и его симметрия остается моноклинной.

Анализируя интенсивность и ширину дополнительного максимума  $P(\alpha)$  на кривой 2 рис. 2, можно оценить эффективную толщину слоя, в котором происходит фазовый переход. Известно, что если толщина слоя  $t \ll \Lambda$ , то коэффициент

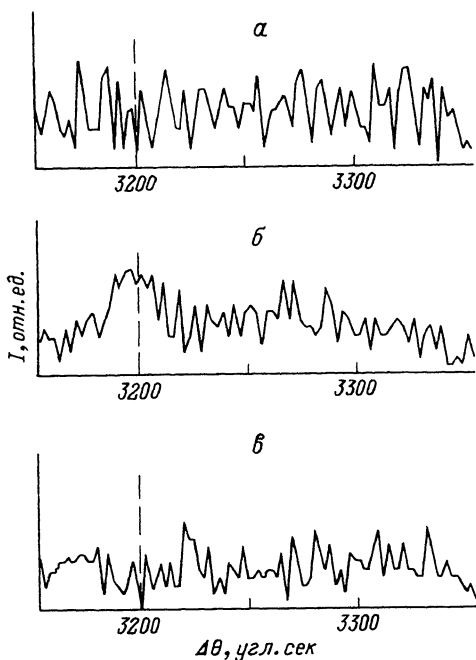


Рис. 3. Участки спектров ТРД, соответствующие дополнительному дифракционному отражению от кристалла CDS при угле отклонения образца  $\alpha_0 = 1600''$ .

Вертикальными линиями обозначено положение главного пика  $\Delta\theta = 2\alpha_0$ .  $T = 20$  (а),  $128$  (б),  $110$  °C (в) (после охлаждения до  $90$  от  $128$  °C и дальнейшего нагревания до  $110$  °C).

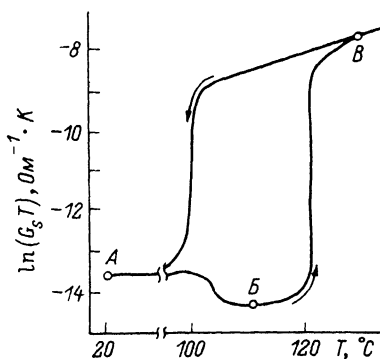


Рис. 4. Зависимость поверхностной составляющей проводимости  $G_s$  от температуры для образцов CDS, выколотых по плоскости спайности {100}.

отражения в максимуме от такого слоя равен  $R_s = (ft/\Lambda)^2$ , где  $\Lambda$  — глубина экстинкции,  $f$  — интегральный по толщине  $\Delta Z \sim \lambda/2\pi\alpha$  [°] статический фактор Дебая—Валлера (фактор аморфизации) в приповерхностной области. Коэффициент отражения от основной части кристалла в области  $|\alpha| \gg \Delta\theta_B$  имеет вид  $R_v = f^2/K\alpha^2$ , где  $K = 16/\Delta\theta_B^2$ ,  $\Delta\theta_B$  — ширина динамического брэгговского отражения. В итоге из соотношения  $P(\alpha) = K(R_v + R_s)\alpha^2$  для толщины слоя получим

$$t = \Lambda (\Delta\theta_B/4f\alpha_0) [P(\alpha_0) - f^2]^{1/2}. \quad (1)$$

Подставляя в (1)  $\Delta\theta_B = 10.6''$ ,  $\Lambda \approx 2.8$  мкм,  $P(\alpha_0) \approx 1.1$  и оцененное из хвостов кривых на рис. 2 значение  $f \approx 0.35$ , получим  $t \approx 13$  нм.

Однако более надежные данные получаются из ширины функции  $P(\alpha)$ , поскольку в этом случае не требуется знания фактора  $f$ . Аппроксимируем коэффициент отражения от слоя лоренцевской функцией вида  $R_s(\alpha) = A/[(\alpha - \alpha_0)^2 + \Gamma_0^2]$ , где  $\Gamma_0 = 1.4\lambda/2\pi t \cos \theta_B^i$  — половина ширины функции  $R_s(\alpha)$ ,  $\lambda$  — длина волны. Процедура умножения  $R_s(\alpha)$  на  $\alpha^2$  искажает форму «истинной» кривой отражения от слоя и ее ширину. Из условия  $P(\alpha + \Gamma_3) = 0.5 P(\alpha_0)$  и явного вида  $R_s(\alpha)$  можно выразить  $\Gamma_0$  через экспериментальную полуширину  $\Gamma_3$ ,

$$\Gamma_0 = \alpha_0 \Gamma_3 / [2(\alpha_0 + \Gamma_3)^2 - \alpha_0^2]^{1/2}. \quad (2)$$

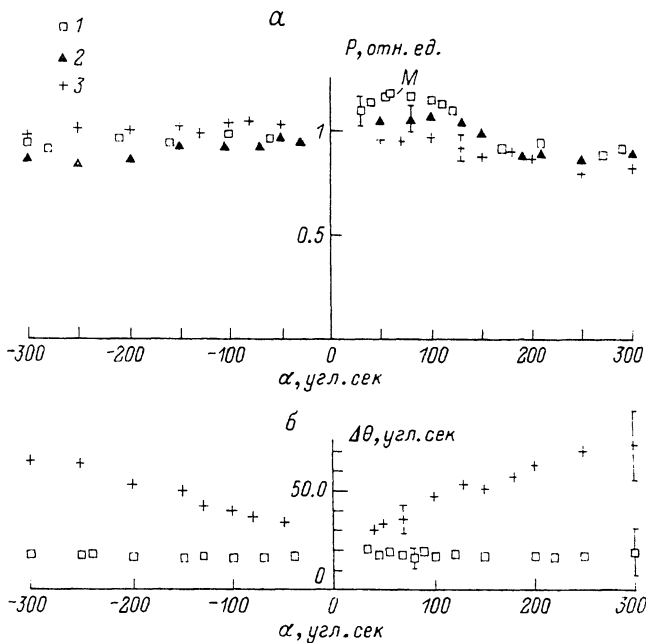


Рис. 5. Функция приведенной интенсивности  $P(\alpha)$  (а) и угловые зависимости ширины главного пика (б) для образцов CDS при  $T = 20$  (1), 110 (2) и  $128^\circ\text{C}$  (3).

Подставляя в (2) значения  $\alpha_0 = 1600''$ ,  $\Gamma_3 = 380''$ ,  $\theta_B^s = 12.66^\circ$ , получим, что  $\Gamma_0 = 265''$ , откуда  $t = 27$  нм. Аппроксимация  $R_s(\alpha)$  гауссовской функцией дает близкое значение  $t = 24$  нм.

Из спектров ТРД, измеренных при  $T = 128^\circ\text{C}$  в области углов  $\alpha \sim 50\text{--}200''$ , видно, что ширина главного пика (ГП)  $\Delta\theta_{\text{ГП}}(\alpha)$  линейно увеличивается с ростом  $|\alpha|$  (рис. 5, б). Например,  $\Delta\theta_{\text{ГП}}(\alpha) = 30''$  и  $50''$  при  $\alpha = 40''$  и  $100''$  соответственно, тогда как определяемая сверхтонкой монокроматором и анализатора собственная ширина ГП совершенного кристалла составляет  $\Delta\theta_0 = 10.1''$ . Это связано с наличием крупномасштабных искажений (шероховатостей) поверхности или границы раздела [9–12]. Среднеквадратичные отклонения наклона поверхности кристалла в различных ее точках по отношению к отражающим плоскостям составляет примерно  $2.1^\circ$ . Кроме того, имеется постоянная составляющая уширения  $\Delta_m = 0.5 [\Delta\theta_{\text{ГП}}(0) - \Delta\theta_0^2]^{1/2}$ , которая не зависит от  $\alpha$  и равна  $\Delta_m = 6.8''$ . Следует отметить также, что полученная из спектров ТРД величина  $\Delta_m$  хорошо совпадает со значением  $\Delta_m = 6.4''$ , полученным из ширины кривой дифракционного отражения

$$\Delta\alpha_{\text{кдо}} = (\Delta\theta_{\text{Si}}^2 + \Delta\theta_B^2 + \Delta_m^2 + D^2)^{1/2},$$

где  $\Delta\alpha_{\text{кдо}} = 14.4''$ ,  $\Delta\theta_{\text{Si}} = 7''$ ,  $D = 2.2''$  — дисперсия. Это уширение объясняется наличием в образце дислокаций с плотностью  $N_d \approx 1/s^2$ , разбивающих приповерхностный слой кристалла на блоки (области когерентного рассеяния) с разориентацией  $\Delta_m$  и средним размером  $s = b/\Delta_m$ , где  $b$  — модуль вектора Бюргера. Так как в данном случае  $b = 5.635 \text{ \AA}$  [11], то средний размер блоков  $s \approx 17$  мкм (заметьте, что  $s \gg \lambda$ ), а плотность дислокаций  $N_d \approx 3.5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ .

Интересно также поведение слабого максимума (М) на функции приведенной интенсивности при  $\alpha \approx +60''$  (рис. 5, а). Этот пик хорошо регистрируется и при

комнатной температуре. Его угловое положение не зависит от предистории образца (выкальвание в вакууме, в воздухе и др.), что свидетельствует о наличии постоянной по величине деформации сжатия  $\Delta d/d \approx -10^{-3}$  в приповерхностном слое. В то же время его интенсивность растет при выдерживании при комнатной температуре в атмосфере азота, а в вакууме процесс замедляется. При температуре же  $128^\circ\text{C}$  пик пропадает и функция приведенной интенсивности в этом диапазоне  $|\alpha| = 50'' - 200''$  симметризуется. Наличие отрицательной деформации в приповерхностной области на ювенильных поверхностях  $\{100\}$  является характерной особенностью кристаллов CDS и CHS [11]. Эти деформации, возможно, и приводят к постепенному увеличению плотности дислокаций в приповерхностном слое. Можно предположить, что напряжения вблизи поверхности (вызванные этой деформацией) обуславливают понижение температуры фазового перехода в приповерхностном слое.

Для сравнения подобные эксперименты были проведены также на сегнетоэлектрических кристаллах  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  (CDP), которые имеют подобную CDS структуру [13] с плоскостью спайности  $\{100\}$ , но в отличие от последнего не являются сегнетоэластиками и не имеют поверхностных фазовых переходов. В интервале температур  $20^\circ\text{C} < T < 130^\circ\text{C}$  кривая приведенной интенсивности в указанном выше угловом диапазоне (как при комнатной температуре, так и при  $128^\circ\text{C}$ ) симметрична, т. е. областей с сильными деформациями в приповерхностной области не наблюдается (рис. 2). Анализ интенсивности диффузного рассеяния, полуширин КДО и главных пиков на спектрах ТРД при тех же температурах показывает, что плотность дислокаций  $N_d \cong 1.7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$  не зависит от времени термоклирования [10].

Полученные в данной работе результаты указывают, что приповерхностный слой CDS состоит из одной или нескольких макроскопических областей с параметрами элементарной ячейки, несколько отличающимися от объема. Диффузное рассеяние, обусловленное дислокационной структурой образцов, а также увеличение его интенсивности при приближении к  $T_s$  позволяют предполагать, что существование спонтанных напряжений, возникающих при аккомодации решеток с различными параметрами, частично компенсируется возникновением дислокаций несоответствия. Это проявляется в исчезновении при  $T_s$  на кривых  $P$  ( $\alpha$ ) максимума при  $\alpha \approx +60''$ .

Анализируя причины возникновения фазового перехода в приповерхностном слое при  $T_s < T_v$  в CDS, необходимо отметить, что переход из одной структуры в другую как при объемном, так и при поверхностном фазовом переходе происходит подобным образом. Объемный фазовый переход, как известно [4], является сегнетоэластическим и сопровождается изменением точечной симметрии  $2/m \leftrightarrow 4/mmm$  [5]. Описывающий его тензор спонтанной деформации имеет вид

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} u_{11} & 0 & u_{11} \\ 0 & u_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Значения компонент спонтанной деформации  $u_{11}$  и  $u_{13}$  равны  $2 \cdot 10^{-2}$  и  $9 \times 10^{-2}$  соответственно. Учитывая большую величину этих деформаций, можно предполагать, что механические напряжения, возникающие при аккомодации решеток поверхностного слоя и объема, будут стабилизировать симметричную параэластическую фазу, понижая температуру  $T_s$  поверхностного фазового перехода. Действительно, поскольку наблюдаемая при  $T > T_s$  плотность дислокаций выше, чем при  $T < T_s$ , то при повышении симметрии поверхностного слоя от моноклинной до тетрагональной (при сохраняющейся структуре объема) происходит дальнейшее нарушение когерентности сопряжения решеток на их границе. Этот эффект находится в соответствии с появлением ярко выраженного

рельефа поверхности когерентно рассеивающих моноклинных областей. Дальнейшее увеличение плотности дислокаций несоответствия на границе моноклинной и тетрагональной фаз приводит к изменению констант взаимодействия, ответственных за этот фазовый переход, в результате изменения параметров элементарной ячейки и, как следствие, к понижению температуры фазового перехода.

Таким образом, монокристаллы CDS с ориентацией поверхности {100} испытывают при температуре 122 °С суперионный фазовый переход в слое толщиной порядка 15—30 нм. Следовательно, наблюдаемая аномалия поверхностей составляющей проводимости обусловлена именно структурными изменениями монокристалла дейтеросульфата цезия вблизи поверхности.

Авторы благодарны А. В. Шульдинеру за помощь при проведении исследований в вакууме и В. В. Манаенкову за участие в рентгенодифракционных экспериментах.

#### Список литературы

- [1] Нестеренко Б. А., Снитко О. В. Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников. Киев: Наукова думка, 1989. 264 с.
- [2] Vlieg E., Van der Veen J. F., Gurman S. J. et al. // *Surface Science*. 1989. V. 210. N 2. P. 301—321.
- [3] Баранов А. И., Синицин В. В., Понятовский Е. Г., Шувалов Л. А. // *Письма в ЖЭТФ*. 1986. Т. 44. № 4. С. 186—189.
- [4] Меринов Б. В., Баранов А. И., Максимов Б. А., Шувалов Л. А. // *Кристаллография*. 1986. Т. 31. № 3. С. 450—454.
- [5] Меринов Б. В., Баранов А. И., Шувалов Л. А., Максимов Б. А. // *Кристаллография*. 1987. Т. 32. № 1. С. 86—92.
- [6] Диланян Р. А., Шехтман В. Ш. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 12. С. 3577—3580.
- [7] Синицин В. В., Понятовский Е. Г., Баранов А. И. и др. // *ЖЭТФ*. 1991. Т. 100. № 2. С. 693—706.
- [8] Belushkin A. V., Carlile C. J., David W. I. F. et al. // *Physica B*. 1991. V. 174. N 2. P. 268—271.
- [9] Афанасьев А. М., Александров П. А., Имамов Р. М. Рентгеновская диагностика субмикронных слоев. М.: Наука, 1989. 151 с.
- [10] Шитов Н. В., Ломов А. А., Бушуев В. А. и др. // *ФТТ*. 1991. Т. 33. № 12. С. 3539—3544.
- [11] Ломов А. А., Шитов Н. В., Бушуев В. А. // *Кристаллография*. 1992. Т. 37. № 2. С. 444—450.
- [12] Александров П. А., Завьялова А. А., Ломов А. А. // *Кристаллография*. 1984. Т. 29. № 4. С. 652—656.
- [13] Itoh K., Ozaki T., Nakamura E. // *Acta Cryst. B*. 1981. V. 37. N 6. P. 1908—1912.

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию  
22 июня 1992 г.