

05.3; 07

© 1990

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЕ КРИСТАЛЛА $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ ПОД ВЛИЯНИЕМ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ

О.Г. В л о х, В.С. Ж м у р к о,
И.И. П о л о в и н к о, С.А. С в е л а б а

Кристаллы $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ с понижением температуры претерпевают фазовые переходы из исходной D_{2h}^{16} в несоизмерную (НС) фазу при $T_i = 297.1$ К, а при $T_c = 291.1$ К – в моноклинную соразмерную фазу C_{2h}^5 с утроением параметра решетки вдоль оси c [1]. Исходя из калориметрических исследований [2], фазовый переход при T_i можно считать переходом второго рода, а при T_c – размытым фазовым переходом первого рода. Оптическое двулучепреломление этих кристаллов в окрестности НС фазы исследовалось ранее в работе [3], а авторами [4] путем измерения двулучепреломления при изменении температуры и гидростатического давления получена фазовая ρ, T диаграмма. Исследование спектров Рамановского рассеяния света кристаллов $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ [2] свидетельствует, что механизм фазового перехода при T_c связан с движением ионов Cu^{2+} вдоль оси b .

Так как на органические группы разрушающее действие производит рентгеновское облучение (в частности, оно разрушает водородные связи), то актуальным становится изучение влияния рентгеновского облучения на свойства НС фазы и фазовые переходы из НС в соразмерные фазы.

В данной работе исследовано влияние рентгеновского облучения на двулучепреломляющие свойства кристаллов $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$. Выращивание и установка образцов производилась согласно [3]. Изменение двулучепреломления измерялось методом Сенармона на длине световой волны $\lambda = 633$ нм. Облучение образцов производилось при помощи рентгеновской установки „ИРИС“. Доза облучения определялась временем экспозиции кристаллов под излучением Mo -трубки при $U = 40$ кВ, $I = 13$ мА.

На кривой 1 рис. 1 представлена температурная зависимость изменения двулучепреломления для c -среза $S(\Delta n_c)$ необлученного кристалла $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ при скорости изменения температуры $dT/dt = 10$ град/ч. С понижением температуры при T_i происходит фазовый переход второго рода из исходной в НС фазу, а затем при T_c – размытый фазовый переход первого рода из НС фазы в сегнетоэластическую фазу. Так как температурная зависимость $S(\Delta n_c) = f(T)$ измерялась нами с меньшим шагом ΔT и большей точностью, чем в работе [3], то это позволило обнаружить особенности этой зависимости внутри НС фазы, которые заключаются в последовательности линейных участков $S(\Delta n_c) = f(T)$,

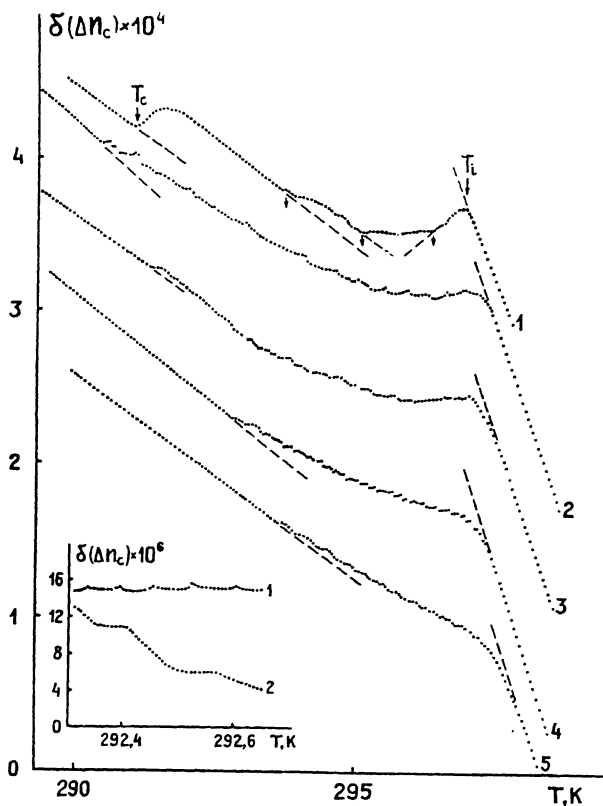


Рис. 1. Температурная зависимость изменения двулучепреломления c -среза кристаллов $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$, выдержанных под рентгеновским излучением на протяжении: 0 ч (1); 1 ч (2); 2 ч (3); 3 ч (4); 4.5 ч (5) (скорость изменения температуры $\partial T/\partial t = 10$ К/ч). На вставке - зависимости $\delta(\Delta n_c) = f(T)$ при $\partial T/\partial t = 150$ мК/ч для времени облучения 0 ч (1); 1 ч (2).

разделенных точками изломов, указанными на графике стрелками, при значениях температуры $T_1 = 296.5$ К; $T_2 = 295.2$ К; $T_3 = 293.9$ К. Такая зависимость $\delta(\Delta n_c) = f(T)$ внутри НС фазы, по-видимому, свидетельствует об изменении с температурой волнового вектора НС модуляции, что противоречит данным работы [1], согласно которой параметр несоизмерности δ резко изменяется только при подходе к T_c .

Выдерживание образца под рентгеновским излучением на протяжении 1 ч приводит к расширению температурной области существования НС фазы, а также к появлению на зависимости $\delta(\Delta n_c) = f(T)$ аномалий волнообразного характера (кривая 2 рис. 1), причем период аномалий увеличивается при понижении температуры

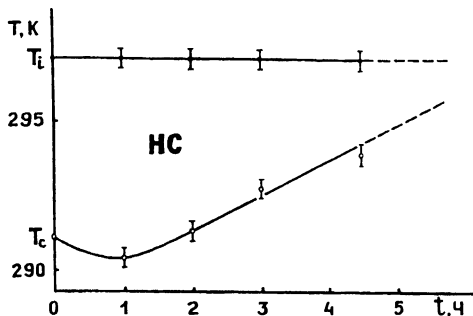


Рис. 2. Зависимость температур фазовых переходов T_i и T_c кристаллов $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ от времени рентгеновского облучения.

до T_c . Дальнейшее увеличение дозы облучения (кривые 3, 4 рис. 1) приводит к сужению области существования НС фазы, к увеличению количества аномалий на зависимостях $S(\Delta n_c) = f(T)$ и уменьшению их периода, а также к изменению характера аномалий от волнообразного к ступенчатому. Для времени облучения 4.5 ч (кривая 5, рис. 1) НС фаза дальше сужается, а аномалии вновь становятся волнообразными. При всем этом следует отметить, что введение рентгеновских дефектов не влияет на свойства исходной фазы (наклон кривой $S(\Delta n_c) = f(T)$ выше T_i остается неизменным), аномалии наблюдаются только в НС фазе, причем в пределах каждой отдельной кривой 2–5 на рис. 1 сохраняется тенденция увеличения периода аномалий с понижением температуры до T_c .

Объяснить вышеописанные аномалии, следуя авторам [5], можно следующим образом. Введенные дефекты изменяют фазу несоответственности в масштабе дальнего порядка, что приводит к потере регулярного распределения солитонов в направлении модуляции. Взаимодействие солитонов с дефектами приводит к изменениям в температурных зависимостях волнового вектора, что и обуславливает появление аномалий на зависимостях $S(\Delta n_c) = f(T)$.

На рис. 2 представлена зависимость температур фазовых переходов T_i и T_c от времени (а следовательно и от дозы) облучения образцов. Как видно из рисунка, увеличение концентрации рентгеновских дефектов, которая пропорциональна времени облучения, практически не влияет на температуру фазового перехода T_i и существенным образом воздействует на температуру T_c . С нарастанием концентрации рентгеновских дефектов сначала увеличивается, а затем сужается температурная область существования НС фазы.

Аппроксимацией рис. 2 в сторону большего времени облучения можно определить трикритическую точку, в которой следовало бы

ожидать исчезновения НС фазы и непосредственного перехода из исходной в сегнетоэластическую фазу. Эта точка соответствует времени облучения ~ 7 ч. Представленная на рис. 2 зависимость напоминает приведенную в работе [4] фазовую ρ, T диаграмму, где достигается трикритическая точка при гидростатическом давлении $p_k = 60$ МПа. Различие состоит в том, что с увеличением ρ значение T_c возрастает, а НС фаза только сужается. Это различие скорее всего связано с тем, что гидростатическое давление изменяет объем кристалла, а рентгеновское облучение влияет на органические группы.

С понижением скорости изменения температуры до значения 300 мК/ч на температурных зависимостях $S(\Delta n_c) = f(T)$ для необлученных образцов $(N(CH_3)_4)_2CaCl_4$ появляются аномалии, а при 150 мК/ч они четко различаются (кривая 1 на вставке рис. 1). Облучение образца на протяжении 1 ч приводит к увеличению периода и амплитуды таких аномалий при такой же скорости $\partial T / \partial t$ (кривая 2 на вставке рис. 1). Аномалии при малых скоростях движения НС структуры наблюдались ранее в кристаллах кварца [6] и объяснялись "вязким" взаимодействием солитонов с дефектами. В нашем случае увеличение концентрации дефектов (за счет введения радиационных дефектов) приводит к увеличению периода и амплитуды аномалий, что хорошо согласуется с выводами работы [6].

Таким образом, рентгеновское облучение кристаллов $(N(CH_3)_4)_2CaCl_4$ приводит к возникновению дефектов, которые, взаимодействуя с НС структурой, влияют на температурную зависимость ее волнового вектора. Это обуславливает появление аномалий на зависимостях $S(\Delta n_c) = f(T)$. Изменение температуры фазового перехода T_c под воздействием рентгеновского облучения свидетельствует, что на ее значение немаловажным образом влияет движение органических групп $[N(CH_3)_4]^+$. При малых скоростях движения НС структуры увеличение концентрации дефектов влечет за собой усиление "вязкого" взаимодействия солитонов и дефектов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Sawada A., Sugiyama J., Wada M., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jap. Suppl. B. 1980. V. 49. P. 89-91.
- [2] Gomez-Cuevas A., Tello M.J., Fernandez J., Lopez-Echarri A., Herreros J., Couzi M. // J. Phys. C. 1983. V. 16. P. 473-485.
- [3] Влох О.Г., Каминский Б.В., Половинко И.И., Свелеба С.А. // Оптика анизотропн. сред. М., 1987. С. 96-98.
- [4] Vlokh O.G., Kityuk A.V., Mokry O.M., Grybyuk V.G. // Phys. Stat. Sol. A. 1989. V. 116. P. 287-293.

- [5] B z i o u e t M., A l m a i r a c R., S a i n t - G r e g o i r e P. // J. Phys. C. 1987. V. 20. P. 2635-2645.
- [6] M o g e o n F., D o l i n o G., V a l l a d e M. Kinetic Phys. Rev.Lett. 1989. V.62. N 2. P. 179-182.

Львовский госуниверситет
им. И. Франко

Поступило в Редакцию
4 мая 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 23

12 декабря 1990 г.

06.2; 11

© 1990

СИНТЕЗ АМОРФНОЙ ПЛЕНКИ Si_3N_4
В ПРОЦЕССЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ АЗОТА
В КРЕМНИЙ

П.А. А л е к с а н д р о в, Е.К. Б а р а н о в а,
В.В. Б у д а р а г и н, К.Д. Д е м а к о в,
Е.В. К о т о в, С.Г. Ш е м а р д о в

Имплантация химически активной примеси в кремний в настоящее время широко используется в микроэлектронике, главным образом, для создания структур кремний-на-изоляторе [1-5]. При этом предпочтение отдается ионам кислорода, поскольку уже в процессе имплантации происходит перераспределение внедренной примеси и образуется захороненный слой SiO_2 . В то же время при облучении ионами азота в стандартном режиме (температура имплантации $T = 500-600$ °С, энергия ионов $E = 150-200$ кэВ, плотность тока $j = 10-30$ мкА/см²) профиль примеси имеет форму скошенного гауссиана независимо от внедренной дозы. При больших дозах имплантации происходит превышение стехиометрической концентрации азота, требуемой для Si_3N_4 . Избыточный азот выпадает в виде газовых пузырей в центре профиля распределения, что ухудшает изолирующие свойства синтезируемого захороненного слоя и при последующем отжиге может приводит к образованию трещин [4]. Однако, при имплантации с большими плотностями тока наблюдается перераспределение атомов азота на уровне, соответствующем стехиометрии Si_3N_4 и образуется захороненный β -нитрид кремния [6, 7].

В настоящей работе исследуется низкоэнергетичная высокоинтенсивная имплантация ионов азота в кремний с целью создания