

05:07;11;12

Временная эволюция трехкристалльных рентгеновских спектров при фторировании структуры Pt/LaF₃/Si

© А.А. Нефедов, С.Е. Сбитнев, С.С. Фанченко

Российский научный центр "Курчатовский институт", Москва

Поступило в Редакцию 8 января 1998 г.

Обнаружено качественное изменение трехкристалльных рентгеновских спектров при фторировании структуры Pt/LaF₃/Si, что может быть объяснено сглаживанием поверхности пленки платины, связанным, скорее всего, с реакцией образования тетрафторида платины, который может частично улетучиваться или частично разлагаться с сублимацией платины.

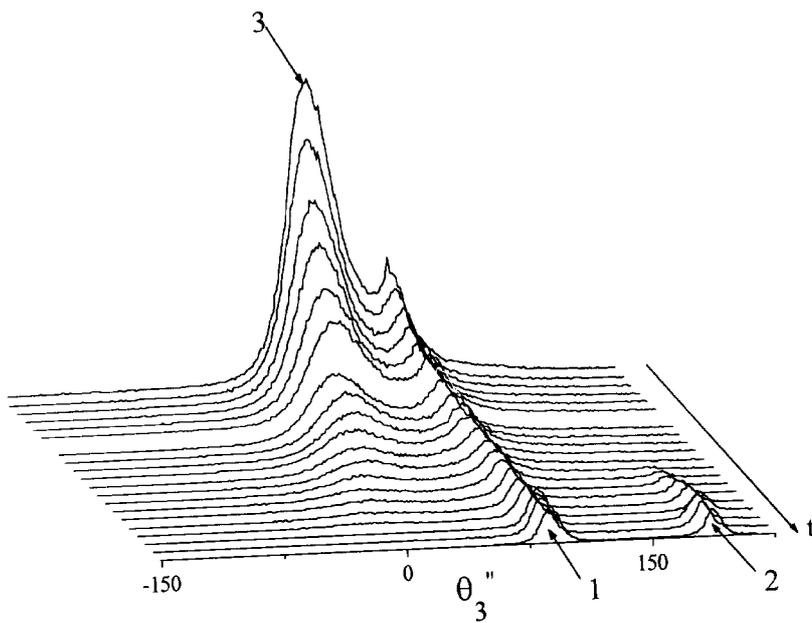
Структура металл-ионный проводник-полупроводник (МИПП) с твердым электролитом LaF₃ в качестве подзатворного слоя представляет собой перспективный сенсор для определения концентрации таких токсичных газов, как фтор или фтористый водород в атмосфере [1,2]. Кристаллическое совершенство границ раздела и количественные характеристики шероховатости поверхности таких структур могут быть определены из анализа спектров [3,4], получаемых методом трехкристалльной рентгеновской спектроскопии (ТРС) [5]. В данной методике измеряется интенсивность потока рентгеновских квантов, последовательно отраженных от всех кристаллов (кристалла-монокроматора, образца и кристалла-анализатора) в зависимости от угла поворота кристалла-анализатора θ_3 при фиксированном угле отклонения α исследуемого кристалла от точного значения угла Брэгга. Получаемая кривая качания состоит обычно из трех пиков — главного пика, псевдопика и диффузного пика. Главный пик обусловлен дифракционным отражением от исследуемого кристалла, псевдопик характеризует кривую дифракционного отражения от кристалла-монокроматора, а диффузный пик — рассеяние рентгеновских лучей на дефектах кристаллической структуры образца.

Изучение методом ТРС структурных характеристик сенсора Pt/LaF₃/Si на воздухе было проведено в работе [6], где было показано, что толщина границы раздела LaF₃/Si, в которой наблюдается искажение

кристаллической структуры кремния, не превышает 0.5 nm, а характерный размер шероховатости пленки платины на поверхности трифторида лантана был того же порядка, что и средняя толщина этой пленки, которая оценивалась в 40 nm. Возможность проведения ТРС экспериментов в контролируемой газовой среде [7] делает эту методику весьма перспективной для изучения кинетики процессов взаимодействия газа с поверхностью, в частности для уточнения механизмов электрохимических реакций, происходящих на трехфазной границе раздела МИПП-сенсора с активной газовой средой. В данной работе излагаются первые результаты исследования структуры Pt/LaF₃/Si в процессе фторирования посредством ТРС.

Пленки LaF₃ выращивались на поверхности (111) монокристалла кремния методом высоковакуумного термического газофазного осаждения при температуре подложки 550°C, пленка платины осаждалась методом магнетронного распыления в аргонной плазме. Для высокой чувствительности сенсора граница раздела газ/Pt/LaF₃ должна быть трехфазной, что обеспечивалось последующим термическим отжигом на воздухе при температуре 350°C. Образец помещался в герметичную камеру с двумя трубками для подвода и отвода газа и с прозрачными для рентгеновского излучения окнами. Камера закреплялась на держателе образца стандартного трехкристального спектрометра, после чего одна из трубок подсоединялась к вытяжке, создававшей разрежение в камере в 20 mm ртутного столба, а вторая — к камере, в которую помещался кристаллический порошок ХеF₂. Данное вещество является легколетучим при комнатной температуре и имеет парциальное давление газообразного дифторида ксенона около 2.5 mm ртутного столба. По своим реакционным способностям ХеF₂ близок к фтору, и это позволяет предположить, что реакция фторирования платины дифторидом ксенона с образованием слаболетучего тетрафторида платины идет так же, как и реакция с чистым фтором. Причем присутствие паров воды в камере (влажность в данном эксперименте не контролировалась) может существенно ускорять образование тетрафторида платины даже при комнатной температуре. Использование ХеF₂ вместо чистого фтора позволило заметно упростить экспериментальную установку, и в результате удалось провести измерения ТРС спектров *in situ* при фторировании структуры Pt/LaF₃/Si.

Была проведена серия ТРС экспериментов при фиксированном угле отклонения образца $\alpha = 100''$ от точного значения угла Брэгга (для



Зависимости интенсивности потока рентгеновских квантов, последовательно отраженных от трех кристаллов, от угла поворота кристалла-анализатора θ_3 , полученные *in situ* в процессе фторирования: 1 — главный пик, 2 — псевдопик, 3 — диффузный пик (угол отклонения образца $\alpha = 100''$, t — время после подачи XeF_2 в камеру, кривые приведены с временным интервалом 10 min).

кремния $\theta_B = 14.22^\circ$) с интервалом около 10 min между измерениями после подачи XeF_2 в камеру. Использовалось CuK_α — излучение с длиной волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Результаты экспериментов представлены на рисунке. Из рисунка видно, что диффузный пик (3) уменьшается и со временем практически полностью исчезает, а главный (1) — увеличивается по амплитуде и становится все более узким. Следует отметить, что, хотя на начальных кривых этот пик практически неразличим на фоне диффузного, при значительно больших величинах угла отворота образца α он хорошо может быть виден, что и было подтверждено в другой серии экспериментов [6]. Такое существенное изменение формы главного пика происходит, тем не менее, с сохранением его

площади, что свидетельствует об отсутствии изменений на границе кремния с трифторидом лантана (толщина данной границы раздела порядка 0.5 nm). Большая интенсивность диффузного пика может быть связана с рассеянием рентгеновских лучей на неоднородностях границы раздела LaF₃/Si, индуцированных напряжениями в LaF₃, возникающими при отжиге платиновой пленки или в результате накопления неоднородного электрического заряда на трехфазной границе раздела газ/Pt/LaF₃. Большая интенсивность псевдопика по сравнению с главным связана с малоугловым рассеянием волны, падающей на неоднородную пленку платины [4]. Поэтому уменьшение диффузного пика и сужение главного могут свидетельствовать о сглаживании шероховатой поверхности платины до "зеркальной" за время эксперимента, составлявшее около 3 h. Это сглаживание поверхности платины, скорее всего, связано с реакцией образования тетрафторида платины, который может частично улетучиваться и частично разлагаться с сублимацией платины. Измерения ТРС спектров после продолжительной (2 недели) выдержки образца на воздухе показали, что форма спектров больше не меняется, что свидетельствует о необратимости данного процесса. Причем их вид практически совпадает с формой ТРС спектров, полученных в другой серии измерений для структур LaF₃/Si без верхнего слоя платины как до, так и после фторирования в аналогичных условиях (по ходу процесса фторирования эти спектры практически не изменялись).

Список литературы

- [1] Krause S., Moritz W., Grohmann I. // Sensors and Actuators B. 1992. V. 9. P. 191–195.
- [2] Moritz W., Krause S., Vasiliev A.A. et al. // Sensors and Actuators B. 1995. V. 24–25. P. 194–200.
- [3] Афанасьев А.М., Ковальчук М.В., Лобанович Э.Ф. и др. // Кристаллография. 1981. Т. 36. С. 28–35.
- [4] Александров П.А., Афанасьев А.М., Мелконян М.К. // Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 1275–1281.
- [5] Iida A., Kohra H. // Phys. Stat. Sol. A. 1979. V. 51. P. 533–538.
- [6] Нефедов А.А., Фанченко С.С., Шипов И.А. и др. // Поверхность. 1998. № 3 (в печати).
- [7] Нефедов А.А., Ржанов А.Е., Филиппов В.И. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 5. С. 453–455.