

## СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДЕЙТЕРОСУЛЬФАТА ЦЕЗИЯ

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

*Московский институт тонкой химической технологии  
117571, Москва*

Поступила в редакцию 10 февраля 1992 г.

Показано, что монокристаллы  $\text{CsDSO}_4$  с ориентацией поверхности [100] при температуре  $122^\circ\text{C}$  испытывают структурный фазовый переход в слое толщиной 10-20 нм. Средний размер областей когерентного рассеяния составляет 20 мкм, а их разориентация равна  $7''$ .

В последнее время наряду с традиционными исследованиями дефектной структуры приповерхностных слоев монокристаллов <sup>1,2</sup> большое внимание привлекают различные кооперативные явления на поверхности и, в частности, поверхностные фазовые переходы. Так в <sup>3</sup> при исследовании сегнетоэластических монокристаллов протонных проводников  $\text{CsHSO}_4$  и  $\text{CsDSO}_4$  (CDS) обнаружено аномально высокое (на 4-5 порядков) возрастание поверхностной проводимости при температуре  $T_s$  образцов примерно на  $20^\circ$  ниже, чем температура  $T_v$  объемного суперионного фазового перехода. Качественное подобие этих аномалий при  $T_s$  и  $T_v$  позволило авторам <sup>3</sup> 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 лишь объемных фазовых переходов указанных гидросульфатов <sup>4,5</sup>. С одной стороны это обусловлено малой чувствительностью стандартной рентгеновской дифрактометрии к изучению сверхтонких слоев толщиной  $\sim 5$  нм, а с другой — разрушающим воздействием электронографических методов. По данным рентгеноструктурного анализа <sup>4</sup> объемный суперионный фазовый переход в CDS сопровождается повышением симметрии от моноклинной  $P2_1/c$  до тетрагональной  $I4_1/amd$  и является одновременно сегнетоэластическим переходом. Можно ожидать, что при температуре  $T_s$  аналогичные структурные изменения происходят и в приповерхностном слое.

Настоящая статья посвящена исследованию приповерхностного фазового перехода монокристалла CDS высоко разрешающим методом трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии (ТРД). В основе метода лежит угловой анализ с разрешением  $\approx 1''$  интенсивности рентгеновских лучей, отраженных исследуемым кристаллом, при угловом сканировании кристалла-анализатора <sup>6</sup>. Эксперименты выполнялись на прозрачных бесцветных монокристаллах  $\text{CsH}_{1-x}\text{D}_x\text{SO}_4$  ( $x = 0,7$ ), выращенных из раствора  $\text{CsDSO}_4$  в статическом режиме при медленном испарении растворителя.

Образцы, представляющие собой пластинки размером  $7 \times 5 \times 1,5$  мм, выкалывались по плоскостям спайности {100} из объема кристалла. 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)). Предварительные исследования

показали, что образцы CDS являются совершенными монокристаллами с плотностью дислокаций  $\approx 8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Рентгенодифракционные эксперименты проводились в атмосфере азота сразу после выкальвания образцов при различных температурах (от  $20^\circ\text{C}$  до  $128^\circ\text{C}$ ) с одновременным измерением поверхностной составляющей проводимости. Температура стабилизировалась с точностью  $\pm 0,1^\circ$ .

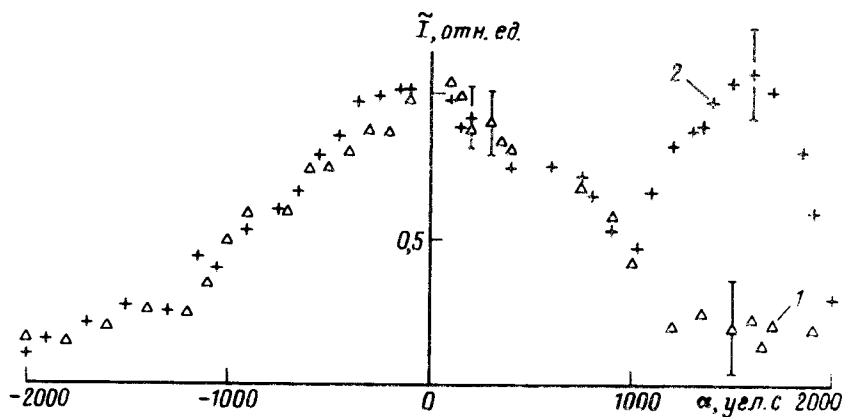


Рис. 1. Угловые зависимости приведенной интенсивности  $\tilde{I}(\alpha)$  дифракционного отражения от кристалла CDS при температурах  $T = 20^\circ\text{C}$  (1) и  $T = 128^\circ\text{C}$  (2). Отражение (200),  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение

На рис.1 представлены угловые зависимости приведенной интенсивности главного пика дифракционного отражения  $\tilde{I}(\alpha) = I(\alpha) \cdot \alpha^2 / I_0$ , полученные из спектров ТРД при различных температурах образца. Здесь  $I_0$  и  $I(\alpha)$  - интенсивности падающего и отраженного пучков соответственно. Видно, что при нагревании образца от  $T = 20^\circ\text{C}$  до  $T = 128^\circ\text{C}$  существенное изменение угловой зависимости  $\tilde{I}(\alpha)$  происходит лишь в окрестности угла  $\alpha \approx 1600''$ . В этой области углов наблюдается отчетливо выраженный максимум (кривая 2), который свидетельствует о появлении дополнительного дифракционного рассеяния. Соответствующие примеры спектров ТРД, иллюстрирующие появление дифракционного рассеяния в зависимости от температуры, приведены на рис.2. При нагревании образца до  $128^\circ\text{C}$  на спектре наблюдается пик (рис.2б), соответствующий дополнительному дифракционному отражению. В то же время как при комнатной температуре (рис.2а), так и при охлаждении образца до  $110^\circ\text{C}$  (рис.2в) регистрируется только фоновая составляющая рассеяния. Соответствующие температуры, при которых проводились дифракционные измерения, показаны точками А, Б и В на рис.3, на котором представлена температурная зависимость поверхностной составляющей проводимости, испытывающей резкий скачок при  $T_s = 122^\circ\text{C}$ . 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>5</sup>, показывает, что этот максимум совпадает с брэгговским рефлексом (112), соответствующим отражению от тетрагональной фазы. При этом ориентация оси четвертого порядка тетрагональной ячейки  $\vec{c}_T$  параллельна оси  $\vec{c}_M^*$  моноклинной фазы. Этот результат хорошо коррелирует с резким увеличением проводимости при температуре  $T_s = 122^\circ\text{C}$ , которая на

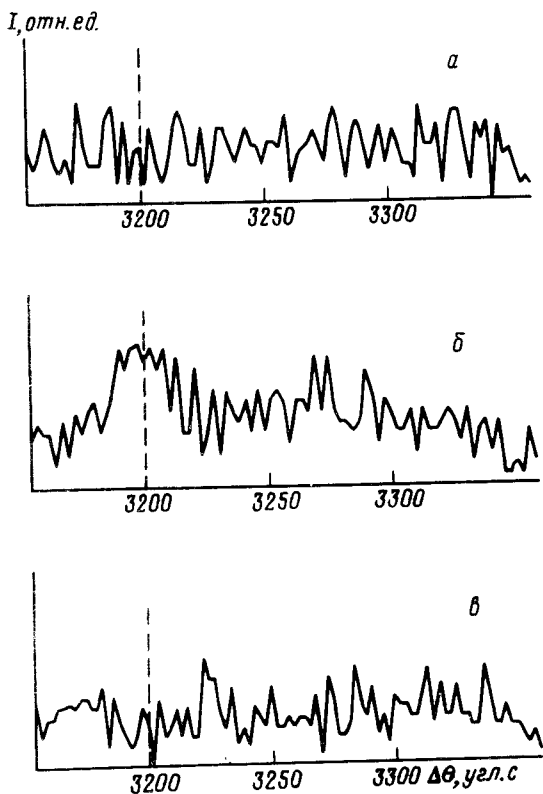


Рис.2

Рис. 2. Участки спектров ТРД, соответствующие угловому отклонению образца  $\alpha = 1600''$ . Вертикальными линиями обозначено положение главного пика  $\Delta\theta = 2\alpha$ . а -  $T = 20^\circ\text{C}$ ; б -  $T = 128^\circ\text{C}$ ; в -  $T = 110^\circ\text{C}$  (после охлаждения до  $90^\circ\text{C}$  от  $128^\circ\text{C}$  и нагревания вновь до  $110^\circ\text{C}$ )

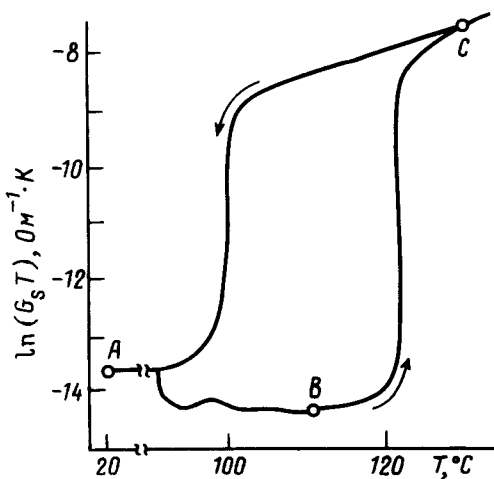


Рис.3

Рис.3. Зависимость поверхностной составляющей проводимости  $G_s$  от температуры для образцов CDS, выколотых по плоскости спайности {100}

$17^\circ$  ниже температуры объемного фазового перехода. Наличие одновременно сильного дифракционного отражения в области  $\alpha \approx 0$  свидетельствует о том, что в объеме кристалла структурный фазовый переход еще не произошел.

По уширению главных пиков на спектрах ТРД в области  $\alpha = 50 - 200''$ , измеренных при  $T = 128^\circ\text{C}$ , можно определить <sup>7</sup>, что плотность дислокаций в приповерхностном слое образца составляет  $N_d \sim 4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ , то есть почти в пять раз превышает соответствующую величину при комнатной температуре. Известно <sup>4</sup>, что объемный суперионный переход в CDS сопровождается большими сегнетоэластическими деформациями ( $\geq 10^{-2}$ ). Поэтому, по-видимому, увеличение  $N_d$  в окрестности  $T_s$  вызвано спонтанными деформациями, возникающими в приповерхностной области в результате фазового перехода. Увеличение плотности дислокаций  $N_d$  в приповерхностном слое может быть также следствием напряжений на границе структур, соответствующих тетрагональной (в поверхностном слое) и моноклинной (в объеме) фазам. Анализируя интенсивность и ширину дополнительного максимума на кривой 2 рис. 1, можно заключить, что эффективная толщина слоя, в котором происходит фазовый переход, составляет 10-20 нм. Средний размер блоков

(областей когерентного рассеяния) равен при этом примерно 20 мкм, а их разориентация  $\approx 7''$ .

Таким образом, полученные в данной работе результаты указывают, что монокристаллы CDS с ориентацией поверхности [100] испытывают при температуре 122°С суперионный фазовый переход в слое толщиной порядка 10-20 нм. Следовательно, наблюдаемая аномалия поверхностной составляющей проводимости обусловлена именно структурными изменениями монокристалла дейтеросульфата цезия вблизи поверхности.

Авторы благодарны В.В.Долбининой за предоставление кристаллов.

- 
1. Б.А.Нестеренко, О.В.Снитко, Физические свойства атомарно чистой поверхности полупроводников. Киев: Наук. думка, 1989.
  2. E.Vlieg, J.F. van der Veen, S.J.Gurman et al., Surface Science 210, 301 (1989)
  3. А.И.Баранов, В.В.Синицын, Е.Г.Понятовский, Л.А.Шувалов, Письма в ЖЭТФ 44, 186 (1986).
  4. Б.В.Меринов, А.И.Баранов, Л.А.Шувалов, Б.А.Максимов, Кристаллография 32, 86, (1987).
  5. Р.А.Диланян, В.Ш.Шехтман, ФТТ 29, 3577 (1987).
  6. А.М.Афанасьев, П.А.Александров, Р.М.Имамов, Рентгеновская диагностика субмикронных слоев. М: Наука, 1989.
  7. Н.В.Шитов, А.А.Ломов, В.А.Бушуев и др., ФТТ 33, 3625, (1991).