

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ

УДК 537.226.4:537.868

А. Н. Солошенко,
Г. И. Овчинникова, канд. физ.-мат. наук,
Ю. А. Пирогов, д-р физ.-мат. наук, проф.,
В. К. Новик, д-р физ.-мат. наук,
Физический факультет МГУ
им. М. В. Ломоносова
E-mail: novikmp@orc.ru

РЕЛАКСАЦИЯ ДЕФЕКТОВ В ОБЛУЧЕННОМ МИКРОВОЛНАМИ МОНОКРИСТАЛЛЕ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Облучение монокристаллов ТГС высокочастотным излучением (40 ГГц) с плотностью потока мощности не более $10 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ подавляет сингулярность диэлектрической проницаемости при фазовом переходе. В данной статье излагаются итоги исследований релаксации диэлектрических свойств облученных монокристаллов к исходному состоянию. Констатируются особенности поведения, обусловленные двумя видами возбужденных дефектов. Определены постоянные времени процессов релаксации, значение которых составляет 7 и 9 ч.

Макроскопические свойства сегнетоэлектриков, определяемые особой природой их полярного состояния, крайне чувствительны к любым видам искажений их кристаллической решетки. Единственным известным способом привнесения этих искажений (дефектов) в объем монокристалла с возможным (при необходимости) последующим залечиванием дефектов является облучение монокристаллов электромагнитным излучением с различной энергией квантов. Выбор значения этой энергии позволяет реализовать избирательное воздействие на элементы структуры решетки, т. е. в конечном итоге связать формирование дефектов с определенным уровнем энергии связи атомов и, таким способом, в известной мере селективировать атомы, формирующие дефект.

Излучение, проходящее через твердое тело, в той или иной мере разупорядочивает исходную кристаллическую решетку и способствует появлению новых состояний в электронной конфигурации кристалла.

Общим следствием облучения проникающей радиацией (рентгеном, γ -квантами) является формирование ансамбля дефектов из смещенных атомов: из узлов — в междоузлия (дефекты Френке-

ля), в кластерные скопления, в линейные цепочки. Освободившиеся объемы образуют, соответственно, группы вакансий [1]. Наиболее ярко радиационные дефекты проявляются в свойствах водородосодержащих сегнетоэлектриков вследствие относительно большой податливости (слабой устойчивости) водородных связей, ответственных за сегнетоэлектрические свойства. Разрыв или искажение этих связей приводит к значительным подвижкам отдельных атомов или даже молекулярных групп. Среди водородосодержащих сегнетоэлектриков модельным объектом в исследованиях влияния облучения признан монокристалл триглицинсульфат $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (сокращенно ТГС). Эта роль ТГС обусловлена присутствием в его структуре ряда сильных и слабых водородных связей, стягивающих тетраэдры SO_4^{2-} и многоатомные молекулы глицинов в единый кристаллический каркас. Известно [2], что в ТГС при облучении электромагнитными квантами с энергией не более 50 кэВ среди тяжелых атомов серы, углерода, азота, кислорода имеют место только процессы ионизации и возбуждения, в то время как легкие атомы водорода могут смещаться из своих положений. Излучение большей энергии приводит к смещению уже и тяжелых атомов каркаса. Такое нагромождение механизмов отклика сегнетоэлектрика на ионизирующее излучение затрудняет выделение конкретного типа дефекта, доминирующего в макроскопических проявлениях свойств.

В данной работе исследуется создание дефектов микроволновым излучением с крайне малой энергией кванта $\approx 0,5 \text{ мэВ}$. Это воздействие инициирует ряд существенных эффектов, которые обсуждаются ниже. В работе [3] было показано, что облучение микроволнами монокристаллов ТГС приводит к существенному изменению температурной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T) = \varepsilon'(T) + i\varepsilon''(T)$, где ε' и ε'' — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, соответственно, в области структурного, сегнетоэлектрического фазового перехода. Явление состоит в снижении пикового значения и деформации гиперболических кривых $\varepsilon(T)$ выше и ниже точки Кюри $T_K = 49,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Реакция на микроволновое воздействие внешне, казалось бы, идентична реакции на введение примесей или на создание дефектов проникающей радиацией. Однако принципиальное отличие состоит в том, что в данном случае подавление аномалии диэлектрической проницаемости не сопровождается заметным

сдвигом температуры фазового перехода, в то время как проникающая радиация, также уменьшая пиковое значение $\epsilon(T)$, одновременно значительно (на единицы градусов) понижает точку Кюри.

Если микроволновое излучение воздействует только на протонную подсистему ТГС [2], то это открывает возможность исследования индивидуального вклада дефектов этой подсистемы. Обратная релаксация дефектов, восстанавливающая исходную зависимость $\epsilon(T)$, анализируется в данной статье по временным зависимостям действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Здесь же проводится сравнение с особенностями релаксации радиационных дефектов.

Методика эксперимента

Образцы для измерений вырезались из монокристалла, выращенного в сегнетоэлектрической фазе в виде параллелепипеда сечением $5,2 \times 2,6$ мм и толщиной 4,5 мм. Полярная ось ориентировалась вдоль малого размера параллелепипеда, и на грани, перпендикулярные полярной оси, наносились электроды из сусального серебра. Перед измерениями кристаллы отжигались при температуре 80–100 °С. Затем отожженные образцы помещались в короткозамкнутый волновод сечением $5,2 \times 2,6$ мм вплотную к замыкающей пластине, расположенной на расстоянии 40 мм от выходного фланца генератора. Электроды кристалла плотно соприкасались со стенками волновода. Источником высокочастотных сигналов служил генератор Г4-141, работавший в режиме непрерывной генерации на частоте 40 ГГц. Номинальная мощность генератора в режиме бегущей волны составляла ≈ 3 мВт. Никаких специальных мер по согласованию коэффициента стоячей волны тракта облучения не предпринималось.

Реакция образцов на облучение анализировалась по абсолютным значениям и виду зависимости $\epsilon(T)$, измеренной на частоте 10^3 Гц, в интервале температур 15–65 °С. Для проведения этих измерений кристалл устанавливался в термостат с длительной стабилизацией температуры в пределах $\pm 0,05$ °С. Емкость и тангенс угла потерь измерялись мостом Р551. Измерения проводились сразу по окончании облучения и затем последовательно через выбранные интервалы времени в течение нескольких дней.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Первые же эксперименты по облучению микроволнами выявили принципиальную особенность условий восприятия образцами такого рода воздействий. Проникающая радиация деформирует свойства образцов ТГС вне зависимости от их собственной температуры при облучении. Микроволны же оказываются активными в этом смысле лишь в определенном интервале температур образца

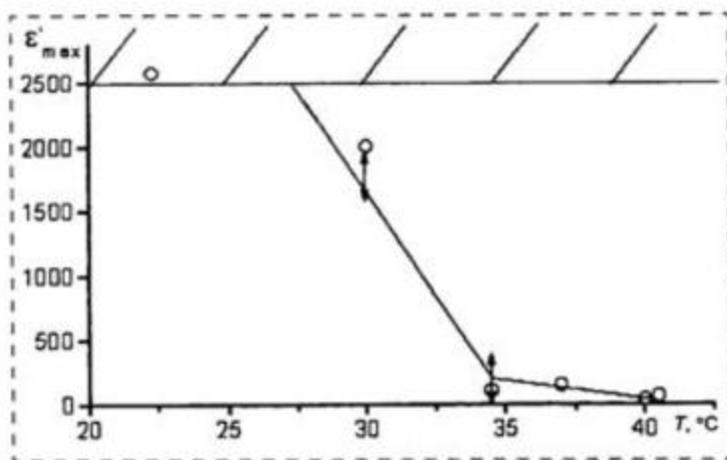


Рис. 1. Зависимость ϵ'_{\max} от температуры, при которой проводилось облучение

($28 < T < 42$ °С). На рис. 1 представлена зависимость максимального значения действительной части диэлектрической проницаемости в пике ϵ'_{\max} от температуры облучаемого образца для интервала 22–42 °С. Заштрихованная область соответствует уровню значений ϵ'_{\max} до облучения. Небольшой разброс значений ϵ'_{\max} в этой области связан с различием условий предваряющих отжигов образцов при сохранении общей тенденции. Зависимость $\epsilon'_{\max}(T)$ имеет немонотонный характер, и заметное подавление пикового значения начинается с температур облучаемого образца выше 35 °С. Именно на этом участке и были выбраны температуры для последующего облучения. По-видимому, именно в этом интервале температур вклад водородных связей является критичным.

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости потерь (мнимой части диэлектрической проницаемости) для двух образцов ТГС, облучен-

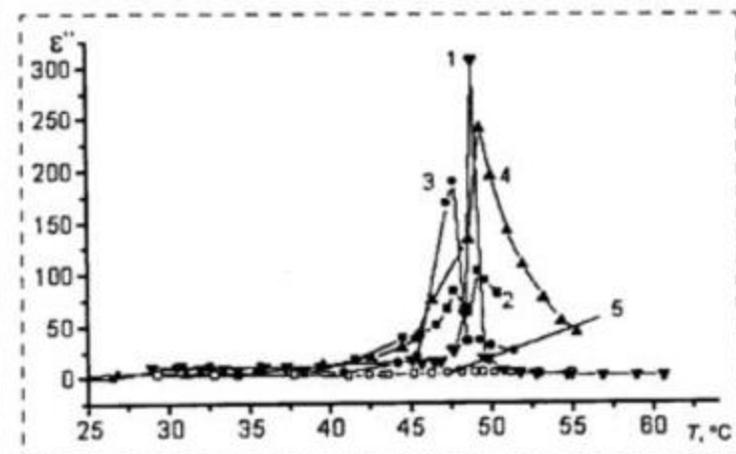


Рис. 2. Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(T)$: чистого ТГС (кривая 1), облученного в течение 4 ч при температуре 37 °С (кривые 2–5). Кривая 2 — через 2 ч после облучения, 3 — через 3,5 ч, 4 — через 45 ч, 5 — через 72 ч

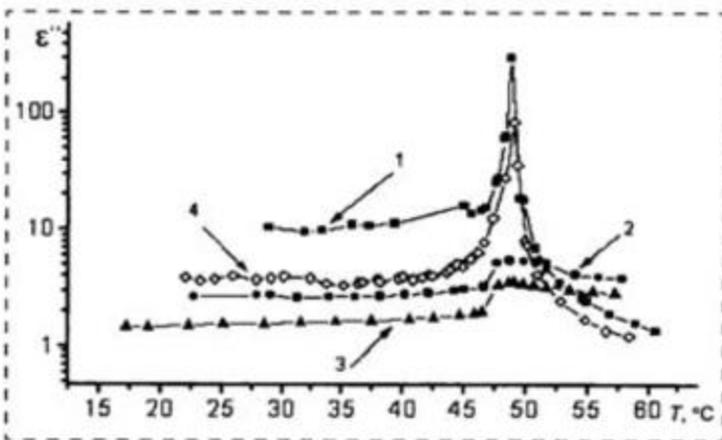


Рис. 3. Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(T)$: чистого ТГС (кривая 1), облученного в течение 5 ч при температуре 40 °С (кривые 2–4). Кривая 2 — через 1 ч после облучения, 3 — через 22 ч, 4 — через 73 ч

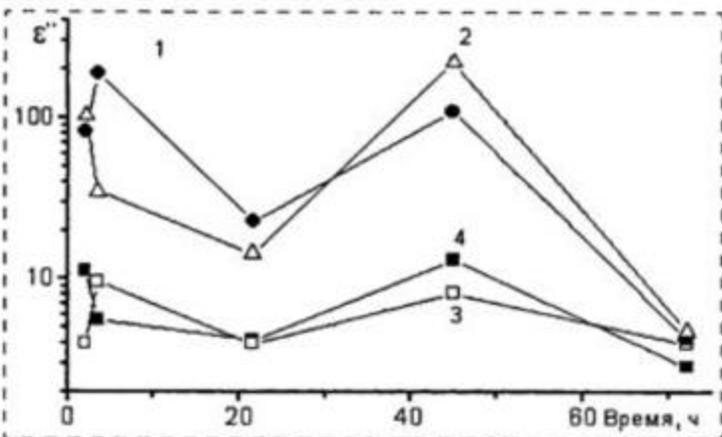


Рис. 4. Временные зависимости изменения мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(T)$ кристаллов ТГС, облученных в течение 4 ч при температуре 37 °С, измеренные соответственно при температурах 47,7 °С (кривая 1), 49,2 °С (кривая 2), 37 °С (кривая 3) и 40 °С (кривая 4)

ных микроволнами при температурах 37 °С (рис. 2) и 40 °С (рис. 3). Оба образца перед облучением были отожжены при температуре 100 °С. Первый образец облучался в течение 5 ч, второй — в течение 4 ч при одной и той же мощности. В первой серии измерений температурные зависимости диэлектрической проницаемости облученного кристалла снимались в течение трех дней (рис. 2–4), во второй — в течение 26 дней (рис. 5).

На графиках видно, что релаксация потерь в образцах, облученных при выбранных температурах, имеет качественно разный характер. В образцах, облученных при температуре 40 °С, наблюдаются заметное подавление (ϵ''_{max} уменьшается от 300 до 5) и размытие пика потерь в измерениях сразу после облучения (см. рис. 3, кривые 1 и 2), в то время как в образцах, облученных при температуре 37 °С, отчетливо просматриваются пики потерь, хотя и более размытые, чем в необлученных кристаллах (см. рис. 2, кривые 1–4), как сразу после облучения,

так и в течение последующих двух суток. Первое измерение через два часа после облучения обнаруживает наличие двух пиков потерь, несколько смещенных по температуре в обе стороны от точки фазового перехода: один пик при температуре 47,7 °С, другой — при температуре 49,2 °С (рис. 2, кривая 2). С течением времени сначала развивается низкотемпературный пик потерь, а через двое суток начинается формирование второго пика, и уже через трое суток происходит почти полное подавление аномалий потерь, как и для облучения при температуре 40 °С.

Пиковый характер носят и температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости кристаллов, облученных при температуре 37,7 °С, но они несколько сдвинуты по температуре в низкотемпературную область (47,3 °С вместо 47,7 °С, 48,6 °С вместо 49,2 °С).

Одновременное присутствие двух пиков потерь в отклике на микроволновое воздействие указывает на наличие двух конкурирующих механизмов, ответственных за потери, причем один из них смещает температуру фазового перехода в область низких температур, а другой — в область более высоких температур. Природа микроскопии этих механизмов не ясна, но сам факт их существования уже не вызывает сомнения и должен быть изучен в дальнейшем. Множественные типы дефектов характерны для искажений решетки, образующихся и под воздействием радиационного излучения.

На рис. 4 и 5 представлены временные зависимости ϵ''_{max} для описанных выше двух серий измерений. В первой серии временные зависимости определялись при температурах, соответствующих двум пикам потерь (см. рис. 2, кривая 2), во втором — в более широком интервале температур как в сегнето-, так и в парафазах. Видно, что в обеих сериях временные зависимости имеют ярко выраженный немонотонный характер. В первой серии релакса-

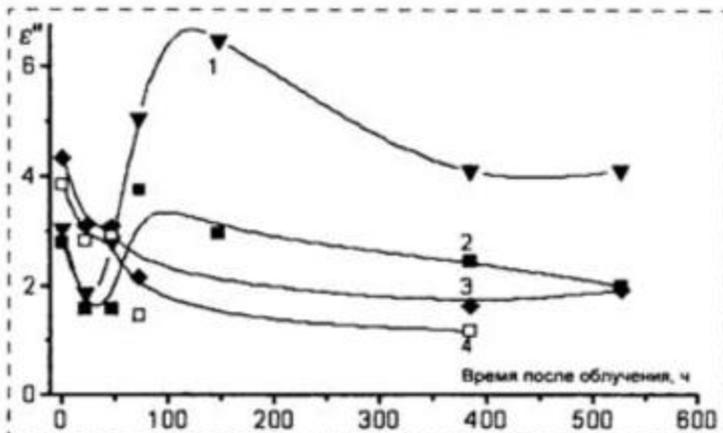


Рис. 5. Временные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(T)$ кристаллов, облученных в течение 5 ч при температуре 40 °С, измеренные соответственно при температурах 44,3 °С (кривая 1), 23,7 °С (кривая 2), 53,5 °С (кривая 3) и 56 °С (кривая 4)

ция дефектов при температурах, соответствующих двум пикам, имеет разный характер (см. рис. 4) рост потерь в течение первых 3 ч после облучения с последующим спадом при температуре 47,7 °С (кривая 1) и уменьшение в течение 24 ч при температуре 49,2 °С (кривая 2). В дальнейшем с течением времени поведение потерь становится одинаковым: они сначала растут, затем уменьшаются. Во второй серии измерений (рис. 5) сразу после облучения потери уменьшаются при всех температурах как в сегнето-, так и в парафазах. По прошествии двух суток начинается рост потерь с последующим выходом на постоянный уровень.

Временные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ведут себя идентично потерям в образцах, облученных при температуре 37 °С, а в образцах, облученных при 40 °С, имеет место только рост значений ε'_{\max} — медленный сразу после облучения и резкий по прошествии двух суток.

Таким образом, временные зависимости ε'_{\max} в монокристаллах ТГС обнаруживают наличие максимумов, которые, по-видимому, связаны не только с образованием, но и временной трансформацией самих дефектов. В случае облучения при температуре 40 °С (см. рис. 3) присутствует один максимум при температуре фазового перехода $T_K = 49,2$ °С. В случае облучения при температуре 37 °С в пике (см. рис. 2) потерь присутствуют два максимума: один при температуре 47,7 °С, другой — при температуре 49,2 °С. Характерно, что релаксационные процессы при температурах, равных температурам облучения, также различаются, указывая на смену механизма потерь в окрестности этих температур. Исследования спектров электронного парамагнитного резонанса могли бы пролить свет на временную эволюцию структуры дефектов, объясняющую немонотонный характер кривых на рис. 4 и 5 в процессе залечивания дефектов, т. е. возвращения монокристалла к исходной структуре.

Зависимости, подобные полученным нами при облучении кристаллов ТГС микроволнами, наблюдались в этом сегнетоэлектрике ранее по измерениям проводимости образцов ТГС, подвергнутых малым дозам рентгеновского излучения [4]. Авторы работы [4] связывают два пика во временных зависимостях проводимости с образованием двух типов дефектов, влияющих на состояние доменной структуры. Исходя из данных по ЭПР-исследованиям таких кристаллов ТГС [5] было показано, что дефекты одного типа — это метастабильные радикалы CH_2COOH , образующиеся на глицине I, а другого — стабильные, имеющие устойчивую конфигурацию, радикалы $\text{NH}_3^+ \text{CHCO}_2^-$, формирующиеся на глицинах II и III. Оба указанных радикала стабилизируют направление полярности в домене [5]. В нашем случае представляется наиболее

вероятным уход протонов с двух самых длинных и слабых водородных связей 0,3037 нм между азотом глицина II и кислородом SO_4 -группы, а также 0,2976 нм между азотом глицина III и кислородом связанной с ним SO_4 -группы.

Оба спадающих участка временных зависимостей в работе [4] аппроксимировались экспоненциальными функциями, по которым и были определены времена релаксации. Подобные оценки проведены и в нашей работе. Значения времен релаксации для всех спадающих участков кривых рис. 4 и 5 оказались равными:

- 8 ч на участке первого спада в образцах, облученных при 37 °С, и 7 ч в образцах, облученных при температуре 40 °С;
- 7–8 ч на участке второго спада в образцах, облученных при 37 °С, и 19 ч в образцах, облученных при 40 °С.

Иными словами, облучение при 40 °С формирует более устойчивые дефекты. Времена релаксации микроволновых дефектов лежат в пределах времен релаксации радиационных дефектов [4]. Единственное различие состоит в том, что в наших экспериментах в пределах точности измерений не была обнаружена зависимость времен релаксации от температуры.

Заключение

Проведенные исследования релаксации низкочастотной диэлектрической проницаемости облученных микроволнами кристаллов ТГС позволяют сделать следующие выводы:

- микроволновое излучение малой мощности, воздействующее на кристаллы ТГС в течение 4–5 ч, приводит к возникновению в кристаллах двух типов дефектов, что подтверждается наличием двух областей аномального поведения временных зависимостей диэлектрических потерь;
- наличие температурного интервала (35–40 °С), в котором возможно формирование дефектов микроволновым излучением, и совпадение этого интервала с областью спонтанной перестройки доменной структуры, обусловленной повышенной лабильностью протонов, указывает на связь механизма воздействия микроволн с протонной подрешеткой кристалла;
- температурный интервал 35–40 °С является областью, в которой происходит смена механизма дефектообразования, что подтверждается наличием двух пиков потерь в образцах, облученных при температуре 37 °С, и только одного, почти полностью подавленного, максимума потерь в образцах, облученных при 40 °С;
- если имеет место корреляция между типом дефекта в ТГС и смещением температуры максимума потерь, то доминирующая разновидность дефектов, сформировавшаяся через 45 ч после облучения (рис. 2, кривая 4), должна быть по-

добна дефектам, обусловленным малыми дозами проникающей радиации. В обоих случаях пик потерь располагается выше температуры Кюри;

- отклик водородосодержащих сегнетоэлектриков на микроволновое излучение является устойчивым, сильным и воспроизводимым эффектом, обусловленным реакцией водородных связей. Его исследование должно привести к выводам, общим для такого рода связей, в том числе применительно к таким объектам, как полимеры и биологические структуры.

Список литературы

1. **Пешиков Е. В.** Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках. Ташкент: Фан. 1986. 140 с.
2. **Донцова Л. И., Тихомирова Н. А., Шувалов Л. А.** Дефекты и их роль в процессах переполяризации и формирования внутренних смешанных полей в сегнетоэлектриках // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 1. С. 158—175.
3. **Новик В. К., Овчинникова Г. И., Пирогов Ю. А., Солошенко А. Н.** Подавление микроволновым излучением диэлектрической аномалии при фазовом переходе в триглицинсульфате // Известия РАН, сер. физическая. 2000. Т. 64. № 12. С. 2452—2456.
4. **Голицына О. М., Камышева Л. Н., Дрождин С. Н.** Релаксация радиационных дефектов в облученном триглицинсульфате // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 1. С. 116—117.
5. **Демьянчук А. П.** Автореферат канд. дис. Киев. 1976. 28 с.

УДК 539.211

П. А. Шиляев, Д. А. Павлов, д-р физ.-мат. наук,
А. Ф. Хохлов, д-р физ.-мат. наук,
В. Г. Шенгуров, канд. физ.-мат. наук,
Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

СВЯЗЬ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Методом атомно-силовой микроскопии была исследована поверхность пленок поликристаллического кремния, полученных молекулярно-лучевым осаждением. Одновременно с топографией регистрировалась латеральная сила, а также смещение зонда в режиме z-модуляции. Проанализирована фрактальная размерность поверхности (Fd), определенная "озерным" алгоритмом, и выявлена корреляция между значением Fd и такими свойствами поверхности, как коэффициент трения и микротвердость.

Введение

Очень часто перед исследователями, изучающими поверхность материалов с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ), стоит задача классификации огромного экспериментального материала. Это задача значительно упрощается при выборе правильной системы параметров для математического описания рельефа поверхности. Наиболее широко применяемые статистические параметры поверхности (шероховатость, средняя квадратическая шероховатость и т. д.) не сильно упрощают эту задачу. Они дают лишь представление об амплитудных характеристиках рельефа

и совершенно не характеризуют его структуру. Абсолютно разные на вид поверхности могут быть неразличимы по этим параметрам, а судить о физических свойствах самого материала по шероховатости и родственным ей параметрам практически невозможно.

Но существуют и другие способы описания поверхности. Данная статья посвящена одному интересному параметру поверхности — ее *фрактальной размерности*. Одним числом, заключенным в интервале от 2 до 3 и практически не зависящим от амплитудных характеристик рельефа, мы четко определяем структуру поверхности, что очень удобно для прак-

тического применения. Но фрактальная размерность поверхности непосредственно связана с внутренней структурой самого материала и его свойствами. Например, при молекулярно-лучевом осаждении (МЛО) геометрия растущей поверхности определяется теми же самыми процессами (адсорбцией, десорбцией, поверхностной миграцией и встраиванием атомов в решетку), что и внутренняя структура пленки. В частности, нам удалось установить связь между кристаллической структурой пленок кремния и фрактальной размерностью поверхности [1]. И это справедливо не только для получения пленок методом МЛО.

Еще более заманчивой является перспектива извлечения дополнительной информации о физических свойствах объекта с использованием только данных о топографии поверхности. Коль скоро поверхностная геометрия и внутренняя кристаллическая структура пленки тесно связаны, то взаимосвязаны геометрия и все остальные физические свойства объекта. Задача данной работы — попытаться установить связь физических свойств пленок кремния и геометрии их поверхности, используя аппарат фрактальной геометрии.