

ОБ АНОМАЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ (001) ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2019 г. В. П. Власов¹, А. Э. Муслимов^{1,*}, В. М. Каневский¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2019 г.

После доработки 13.06.2019 г.

Принята к публикации 13.06.2019 г.

Проведены исследования поверхностей (001) щелочно-галоидных кристаллов (KCl, NaCl), полученных сколом на воздухе и в сверхвысоком вакууме, методом оже-электронной спектроскопии. Установлено, что поверхность, полученная сколом в сверхвысоком вакууме, обладает аномально высокой проводимостью, которая нарушается при прогреве и осаждении атомарного слоя металла (Au).

DOI: 10.1134/S0023476119060262

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что поверхностная электропроводность на твердом диэлектрике определяется наличием тонкого слоя адсорбированной воды [1]. Имеющиеся на поверхности примеси при растворении диссоциируют, образуя ионы. Таким образом создается достаточно высокая электрическая проводимость $\sim 1 \text{ Ом}^{-1}$. У гидрофильных диэлектриков, которые хорошо адсорбируют воду, поверхностная проводимость резко увеличивается (до нескольких порядков) при повышении влажности воздуха. Поверхностная проводимость гидрофобных диэлектриков практически не зависит от относительной влажности воздуха вплоть до выпадения росы. Поэтому считается, что удельная поверхностная проводимость зависит от свойств самого диэлектрика и наличия на поверхности загрязнений и адсорбированной воды. Для снижения поверхностной проводимости применяют промывку в растворителях и отжиг при высоких температурах.

Одним из самых распространенных типов твердых диэлектриков являются щелочно-галоидные кристаллы (ЩГК). Повышенный интерес к ним связан с их уникальными оптическими параметрами (широкой полосой прозрачности), возможностью введения центров окраски, особыми химическими свойствами и т.д. Однако малая величина электропроводности диэлектрических ЩГК сильно препятствует исследованиям атомной структуры их поверхностей путем применения электронных и ионных пучков и сканирующей туннельной микроскопии. Тем более за-

ряженные частицы даже малой кинетической энергии могут изменять структуру поверхности.

Ранние эксперименты [2] по изучению рассеяния и дифракции атомных пучков от поверхности (001) LiF показали наличие дифракционных пиков. Но по этим экспериментам нельзя судить о степени чистоты поверхности, а единственное заключение, сделанное на основании расстояния между дифракционными пиками, состояло в том, что поверхностный слой имеет такую же структуру, как и объем кристалла. Интерес к изучению явлений адсорбции на NaCl и KCl, в том числе адсорбции воды, привел к большому количеству работ, проводимых различными методами: масс-спектрометрии газов, выделяемых при нагревании [3] и раскалывании [4]; оже-электронной спектроскопии и электронно-стимулированной десорбции [5]; эллипсометрии [6]; дифракции медленных электронов [4, 7–10] и т.д. Большинство исследований проводилось на сколах (001) с последующей обработкой поверхности и частично в режимах сверхвысокого вакуума.

Щелочно-галоидные кристаллы обладают совершенной спайностью по плоскости (001). Идеальная не искаженная плоскость (001) обладает квадратной элементарной ячейкой, которая не является полярной и содержит чередующиеся катионные и анионные слои. Расстояние d между слоями постоянно. Отклонение реальной структуры поверхности от идеальной определяется смещением ионов. Ионы с большей поляризуемостью (обычно анионы) смещаются в сторону вакуума, ионы с меньшей поляризуемостью (обычно катионы) – в сторону объема кристалла.

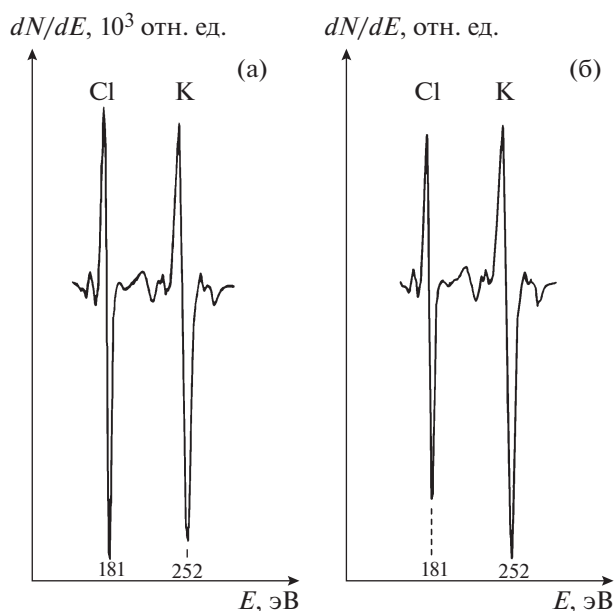


Рис. 1. Дифференциальные оже-электронные спектры от поверхностей (001) KCl, полученных сколом на воздухе (увеличение 10^3) (а) и сколом в сверхвысоком вакууме (б); N — количество электронов, E — энергия электронов.

Обычная система дифракции медленных электронов представляет ряд проблем; например, длительное воздействие электронного пучка приводит к десорбции галогена и обогащению поверхности катионами, а также к зарядке поверхности [11]. Эти проблемы можно преодолеть путем использования системы дифракции медленных электронов, действующих при силе тока в электронном пучке в диапазоне от 1 нА до 1 пА. Кроме того, применялись эпитаксиальные пленки хлористого натрия, выращенные на металлических монокристаллах Pd (100), Pt (111), Ag (001) [12]. Детальные исследования показали, что поверхность сколов ЩГК NaCl и KCl образована структурой типа 1×1 . В дополнение известно [4], что для NaCl имеет место смещение Cl^- в сторону вакуума на $0.07 \text{ \AA}$ и соответственно смещение Na^+ на это же значение в сторону объема. Для KCl смещение составляет $0.03 \text{ \AA}$.

Исследования эпитаксиального роста тонких металлических пленок (обычно Au и Ag) на плоскостях (001) сколов NaCl и KCl показали четкую разницу в поведении расколотых на воздухе и расколотых в вакууме кристаллов. Эту разницу объясняли адсорбцией на воздухе тонкого слоя воды [10, 13, 14]. К сожалению, нет четких данных исследований дифракции медленных электронов от поверхностей (001) ЩГК, полученных сколом в сверхвысоком вакууме. Некоторые данные [15] по дифракции медленных электронов приведены

только при термической обработке вакуумных сколов KCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная камера, изготовленная из нержавеющей стали, откачивалась турбомолекулярным (до $\sim 10^{-5}$ Па) и электроразрядным (до $\sim 10^{-8}$ – 10^{-9} Па) насосами и предварительно прогревалась до $\sim 400 \text{ K}$ в течение 12 ч. Камера оснащена оже-электронным спектрометром (цилиндрическое зеркало), квадрупольным масс-спектрометром, четырехсеточной системой дифракции медленных электронов. Образцы ЩГК $10 \times 12 \times 2 \text{ мм}^3$ получали сколом по плоскостям (001) спайности непосредственно в сверхвысоком вакууме от штабика длиной 30 мм, помещенного в кассету и подаваемого пружинным механизмом. Можно было получить до 20 образцов без нарушения вакуума. Скалываемую пластину вводили в специальный держатель манипулятора между двумя изолированными продольными электродами. Такое устройство позволяло и подавать образец к встроенным приборам, и измерять электропроводность. Также в камере имелись источник и измеритель потока золота.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке а приведен оже-спектр от поверхности KCl, полученной сколом на воздухе. Дифференцированные сигналы от K и Cl относятся к LMM -переходам, где L , M — электронные уровни. Чтобы избежать зарядки поверхности, спектр получали при токе электронного пучка возбуждения около 10 нА. Предварительно на поверхность наносили золотые электроды, через которые осуществляли заземление образца. Сигнал от хлора (LMM — 181 эВ) превосходит сигнал от калия (LMM — 252 эВ), что согласуется с предварительной оценкой [16]. В случае NaCl такое сравнение интенсивностей пиков невозможно вследствие большой разницы энергий LMM -переходов: $\sim 180 \text{ эВ}$ для Cl и $\sim 1000 \text{ эВ}$ для Na.

Совершенно другая ситуация наблюдается при сколе KCl в сверхвысоком вакууме (рис. 1б). В этом случае имеет место обратное соотношение LMM -пиков хлора и калия, т.е. пик калия превосходит пик хлора. Кроме того, поверхность совершенно не заряжается даже при токе первичного электронного пучка $\sim 10 \text{ мкА}$, но нанесение на поверхность золота $\sim 10^{11} \text{ ат/см}^2$ вызывает мгновенное зарядание поверхности так, что даже при токе 10 нА получить спектр становится невозможно.

Непосредственное измерение удельной проводимости поверхностей (001) KCl и NaCl, полу-

ченных в сверхвысоком вакууме, показало $\sim 0.3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для KCl и $0.42 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для NaCl. Причем эти значения могут быть и меньше с учетом потерь в области контактов. При нанесении ~ 0.1 монослоя золота удельная проводимость NaCl резко уменьшалась до значения 2×10^{-9} – $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; при дальнейшем наполнении слоя золота проводимость плавно увеличивалась. При нанесении золота (~ 0.1 монослоя) на поверхность (001) KCl, полученную сколом на воздухе, происходило аналогичное снижение удельной проводимости от $4 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ до $1.2 \times 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Поведение поверхности, полученной сколом в сверхвысоком вакууме, когда ее проводимость близка к металлической, можно объяснить наглядно. Заметим, что раскол кристаллов (в том числе ЩГК) сопровождается механоэмиссионными явлениями: эмиссией электронов и фоонов, статической электризацией и т.д. [17, 18]. В ЩГК на свежесколотой поверхности (001) в неглубоких ловушках стабилизируются электроны (до 10^{15} см^{-2}), которые регистрируются методом электронного парамагнитного резонанса [19]. Самые современные методы исследования структуры поверхности кристаллов дают только общую интегральную картину и не отражают в целом особые поверхностные состояния электронов. В приповерхностном слое, где нарушена периодичность потенциала, вакансии находятся в иных условиях, что проявляется в различных концентрациях анионных и катионных вакансий (выполняется для кристаллов с ионной связью) в приповерхностном слое и в объеме. Это приводит к скоплению вакансий на поверхности. В таком случае на поверхности может возникнуть ситуация, когда из-за имеющихся на ней разрешенных таммовских состояний уровень Ферми может попасть внутрь одной из энергетических полос, сплошь заполненных поверхностными состояниями. Формируется поверхностная зона, содержащая как занятые электронами, так и свободные уровни, что является отличительным свойством металла. Кристалл в этом случае является диэлектриком в объеме и металлом на поверхности. Поверхность может локально (в области точечных дефектов) перестраиваться при адсорбции примесей (в том числе Au) при сохранении общей структуры. Примесные атомы являются ловушками, которые снижают поверхностную проводимость фактически до нулевого значения.

Картины дифракции медленных электронов от поверхностей ЩГК (структурный тип 1×1), полученных сколом в сверхвысоком вакууме, удалось получить только после прогрева образцов при 450 К в течение 15–20 мин. При этом удельная проводимость снижалась до $\sim 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Аналогичный результат получен в [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из экспериментальных данных, можно предположить, что при скалывании кристалла по плоской спайности (001) происходит разрушение поверхностного слоя на отдельные атомы. Предположительно атомы (или ионы) галогена десорбируются с поверхности, а атомы (или ионы) металла адсорбируются (беспорядочно) на поверхности, формируя поверхностную зону с металлическим типом проводимости. Последующее осаждение атомов металла (Au), которые являются ловушками на поверхности, приводит к восстановлению первоначальной структуры. К аналогичному результату приводит и прогрев образца вследствие десорбции адсорбированных при сколе атомов металла.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части “спектрометрических исследований” и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12099 мк) в части “анализа результатов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maier F., Riedel M., Mantel B. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 3472.
2. Boato G., Cantini P., Mattera L. // J. Appl. Phys. Jpn. 1974. Suppl. 2. Pt 2. P. 553.
3. Green A., Bauer E. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 2769.
4. Vogt J., Weiss H. // Surf. Sci. 2001. V. 491. P. 155.
5. Gallon T.E., Higginbotham I.G., Pratton M., Tokutaka H. // Surf. Sci. 1970. V. 21. P. 224.
6. Chengchao W., Jianyu L., Liu L. // Appl. Opt. 2017. V. 120. P. 27.
7. Vogt J. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 125423.
8. Gaire C., Tang F., Wang G.-C. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 4509.
9. Vogt J., Henning J., Weiss H. // Surf. Sci. 2005. V. 1–3. P. 57.
10. Chen P., Kuttipillai P.S., Wang L., Lunt R.R. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 40542.
11. Wurz P., Becker C.H. // Surf. Sci. 1989. V. 224. P. 559.
12. Cabailh G., Henry C.R., Barth C. // New J. Phys. 2012. V. 14. P. 103037.
13. Green A., Bauer E., Peck R.L., Dancy J. // Kristall Technik. 1970. B. 5. S. 345.
14. Ostradrahimi A.H., Dabringhaus H., Wandelt K. // Surf. Sci. 2002. V. 521. P. 139.
15. Корсунов В.Е., Князев С.А., Бутенко П.Н. и др. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 2. С. 308.
16. Powell C.S., Seah M.P. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8. P. 735.
17. Nepijko S.A., Kostyuk D.M., Protsenko S.I. et al. // Appl. Phys. A. 2013. V. 111. P. 237.
18. Ostendorf F., Schmitz C., Hirth S. et al. // Nanotechnology. 2008. V. 19. № 30. P. 5705.
19. Томилин С.В., Бержанский В.Н., Милокова Е.Т. и др. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 7. С. 1251.