

11;12

Влияние кристаллографической ориентации поверхности на термостимулированную экзоэмиссию кристаллов лейкосапфира и оксида цинка

© В.А. Ключев, Ю.П. Топоров, Д.Л. Загорский,
Л.Н. Демьянец, А.И. Мунчаев

Институт физической химии РАН, Москва
Институт кристаллографии РАН, Москва

Поступило в Редакцию 14 марта 2000 г.

Установлено, что характер термостимулированной экзоэмиссии электронов с поверхности кристаллов лейкосапфира и оксида цинка зависит от кристаллографической ориентации излучающей поверхности. Обнаружено, что температура пика экзоэмиссии повышается с ростом поверхностной энергии и ретикулярной плотности изучаемой грани.

Введение. Метод термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (ТС ЭЭЭ) основан на изучении температурной зависимости интенсивности нестационарной эмиссии низкоэнергетичных электронов (энергия 0.2–0.6 eV) с поверхности твердого тела, предварительно приведенного в неравновесное возбужденное состояние. Возбуждение (активация) осуществляется путем воздействия на поверхность потоком γ -квантов или плазмы газового разряда. Измерения проводятся в вакууме при внешней стимуляции процесса экзоэмиссии за счет подвода энергии путем нагрева исследуемого образца до температуры ниже порога возникновения стационарных эмиссионных эффектов (термоэмиссии). Носителями информации являются электроны, эмитированные с возбужденного поверхностного слоя материала.

Запись интенсивности ТС ЭЭЭ при линейном (с постоянной скоростью) нагреве образца дает характерную кривую ("глоу-кривую") с максимумами, температурное положение которых определяется типом структурных нарушений поверхностного слоя образца, а интенсивность пропорциональна концентрации эмиссионно-активных центров [1].

Вследствие высокой чувствительности к дефектности структуры поверхностного слоя метод ТС ЭЭЭ может использоваться для исследования поверхности твердых тел. Применение метода ТС ЭЭЭ для изучения кристаллических материалов требует учета возможного влияния на параметры экзоэмиссии кристаллографической ориентации исследуемой поверхности. Ясно, что такое фундаментальное свойство кристаллических тел, как анизотропия, должно в какой-то мере проявляться и в экзоэмиссионных характеристиках различных граней. В то же время, несмотря на наличие работ, в которых изучалась экзоэмиссия с различных граней кристалла, в частности щелочно-галогидных кристаллов [2], в целом вопрос о характере влияния кристаллографической ориентации излучающей поверхности на спектр ТС ЭЭЭ не ставился.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния кристаллографической ориентации поверхности на параметры наблюдаемой с нее ТС ЭЭЭ на примере кристаллов лейкосапфира и оксида цинка.

Эксперимент. В качестве объектов исследований были выбраны кристаллы диэлектрика-лейкосапфира $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и полупроводника-оксида цинка ZnO. Выбор объектов исследования был обусловлен тем, что оба кристалла являются оксидами с гексагональной структурой решеток, где атомы кислорода образуют плотнейшую гексагональную упаковку [3–7]. В ZnO атомы Zn занимают тетраэдрические пустоты, а в Al_2O_3 атомы Al —соответственно октаэдрические. При этом если первый объект является диэлектриком, то второй — полупроводником. Кроме того, исследуемые оксиды получены разными методами: ZnO — из высокотемпературных водных растворов, Al_2O_3 — из чистого расплава. Эти обстоятельства позволяют исключить из рассмотрения изучаемого эффекта влияние ростовой среды, обработки образцов и при анализе спектров обсуждать лишь ориентационные эффекты.

Монокристаллы лейкосапфира были выращены методом горизонтальной направленной кристаллизации из расплава [4]; скорость кристаллизации 8 mm/h, ориентация верхней поверхности слитка (0001), фронта кристаллизации (11 $\bar{2}$ 0). Слитки подвергали вакуумному отжигу для снятия внутренних напряжений (1600°C, вакуум 0.1 Pa). Выращенные кристаллы имели параметры гексагональной решетки $a = 4.748 \text{ \AA}$ и $c = 12.965 \text{ \AA}$, простр. группа R3c. Для испытаний были вырезаны плоскопараллельные пластинки размером $15 \times 15 \text{ mm}$ и толщиной 0.3–0.5 mm, параллельные граням пинакоида (0001), призмы (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) и ромбоэдра (10 $\bar{1}$ 1) с точностью ориентации $\sim 40'$ и проведена подготовка поверхности.

Монокристаллы оксида цинка получены методом гидротермальной кристаллизации из щелочных растворов. Рост производился из раствора шихты ZnO (растворитель — 4–8 м раствор КОН с добавлением 0.2–1.5 м LiOH, температура зоны роста 230–280°C, зоны растворения 250–350°C, разность температур 5–25°C). Рост кристалла осуществлялся на затравочных пластинах ZnO, вырезанных перпендикулярно полярной оси c . Выращенные кристаллы характеризуются параметрами гексагональной решетки $a = 3.251 \text{ \AA}$, $c = 5.209 \text{ \AA}$, простр. группа $R\bar{6}_3mc$. Для исследований были приготовлены пластинки, параллельные грани монокристалла (0001) и призмы (10 $\bar{1}$ 0) (размер образцов — 10 × 10 × 1 мм). В первом случае пластинки вырезали из ростовой пирамиды положительного ромбоэдра; точность ориентации $\sim 10'$. Для предварительных исследований специальной обработки поверхности не проводилось.

Активация образцов перед измерениями ТС ЭЭЭ осуществлялась обработкой в плазме отрицательного коронного разряда в воздухе.

Изучение ТС ЭЭЭ осуществлялось с помощью стандартной аппаратуры [8] в вакууме не хуже 10^{-3} Па при линейном нагреве с постоянной скоростью 10 grad/min. В качестве детектора излучения использовался вторично-электронный умножитель открытого типа КЭУ-6. Измерения осуществлялись в режиме счета отдельных импульсов.

Результаты. На рис. 1 приведены полученные спектры ТС ЭЭЭ, т. е. кривые зависимости тока эмиссии от температуры ("глоу-кривые") для всех четырех ориентаций кристалла лейкосапфира, а на рис. 2 — "глоу-кривые" двух ориентаций кристалла оксида цинка. Видно, что характер спектров зависит от кристаллографической ориентации изучаемой поверхности. При этом наблюдаются не только изменения интенсивности тока ТС ЭЭЭ, но и количества пиков и их температурного положения. Известно, что наиболее показательной характеристикой ТС ЭЭЭ являются именно число и температура пиков экзоэмиссии. Если количество пиков отражает количество типов структурных дефектов, на которых захватываются при активации электроны, то температура пика соответствует энергии, необходимой для выхода этих электронов с уровня ловушки в вакуум, т. е. является характеристикой структурного дефекта.

Анализ представленных на рис. 1 спектров ТС ЭЭЭ свидетельствует о том, что поверхности с различной кристаллографической ориентацией имеют ловушки (дефекты структуры) с разной энергетической глубиной.

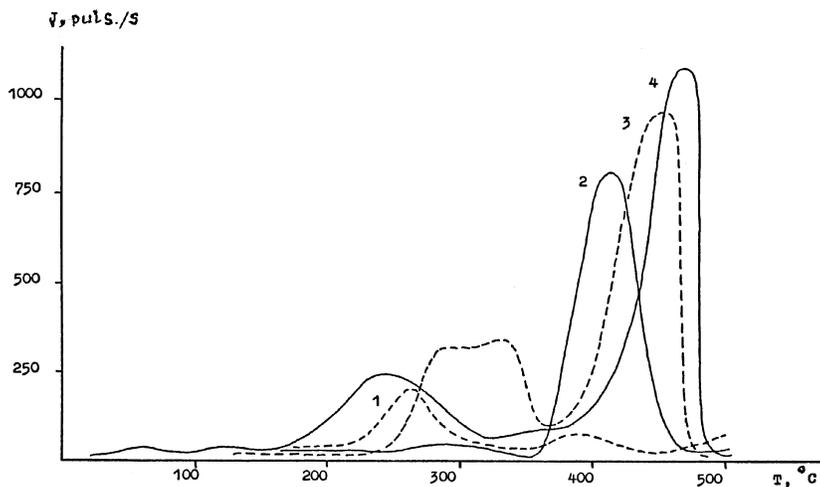


Рис. 1. Глоу-кривые поверхности кристалла Al_2O_3 с ориентациями: 1 — $(11\bar{2}0)$, 2 — $(10\bar{1}1)$, 3 — $(10\bar{1}0)$, 4 — (0001) .

Температурное положение основного максимума кривой ТС ЭЭЭ кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ возрастает при переходе от ориентации $11\bar{2}0$ к ориентации 0001 ($T\{11\bar{2}0\} < T\{10\bar{1}1\} < T\{10\bar{1}0\} < T\{0001\}$). Для ZnO также наблюдается аналогичная зависимость ($T\{10\bar{1}0\} < T\{0001\}$). Известно [3], что в структуре Al_2O_3 атомы Al занимают $2/3$ октаэдрических пустот в упаковке из атомов O. При этом грани основных простых форм $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ различаются по ретикулярной плотности d_r . Еще более различаются по ретикулярной плотности грани кристалла ZnO , в котором атомы Zn занимают тетраэдрические пустоты в плотнейшей гексагональной упаковке из атомов O. Анализ кристаллографической структуры изученных кристаллов позволяет сделать вывод о том, что как для Al_2O_3 , так и для ZnO ретикулярная плотность возрастает в ряду $d_r\{11\bar{2}0\} < d_r\{10\bar{1}0\} < d_r\{0001\}$. Этот ряд совпадает с рядом температур основного максимума кривых ТС ЭЭЭ граней кристаллов с разной ориентацией. Таким образом, полученные результаты демонстрируют зависимость температуры пика "глоу-кривой" ТС ЭЭЭ кристалла от ретикулярной плотности излучающей поверхности.

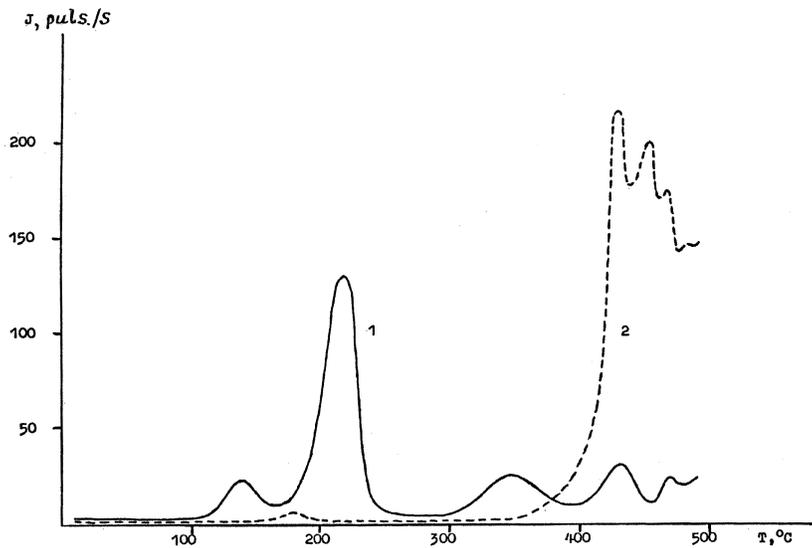


Рис. 2. Глоу-кривые поверхности кристалла ZnO с ориентацией: 1 — (10 $\bar{1}$ 0), 2 — (0001).

На данном этапе исследований это дает возможность сделать вывод о связи положения максимума изучаемых зависимостей с ретикулярной плотностью: с увеличением последней и соответственно с ростом поверхностной энергии растет и температура пика в спектре ТС ЭЭЭ, наблюдаемой с этой поверхности.

Выводы. Результаты проведенной работы подтверждают влияние анизотропии свойств кристаллов на их экзоэмиссионные свойства и свидетельствуют о том, что характер спектров ТС ЭЭЭ и положение пиков тока эмиссии зависят от ретикулярной плотности и поверхностной энергии исследуемого образца. При этом чем выше поверхностная энергия, тем при более высокой температуре наблюдаются пики экзоэмиссионного тока.

Можно предположить, что обнаруженная зависимость характера ТС ЭЭЭ от ориентации грани кристалла должна проявляться и для других веществ и может служить методом определения ориентации граней кристалла.

Список литературы

- [1] *Кортов В.С., Слесарев А.И., Рогов В.В.* Экзоэмиссионный контроль поверхностей деталей после обработки. Киев: Наук. думка, 1986. 176 с.
- [2] *Герасимов А.В., Меркин М.М., Цервадзе А.А.* // Тез. докл. IV Всесоюз. симпозиума "Экзоэлектронная эмиссия и ее применение". Тбилиси, 1985. С. 18–19.
- [3] *Рубин и сапфир.* М.: Наука, 1974. 236 с.
- [4] *Багдасаров Ч.С., Дубровинская Е.Р., Пищик В.В.* // Современные тенденции в развитии методов кристаллографии и возможности получения совершенных монокристаллов корунда. Монокристаллы и техника. Харьков.: Изд. ВНИИ монокристаллов, 1972. Вып. 6. С. 3–10.
- [5] *Кузьмина И.П., Никитенко В.А.* Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984. 168 с.
- [6] *Abrahams S.C., Bernstein I.L.* // Acta Crystallogr. 1969. V. B25. P. 1233–1236.
- [7] *Hirschwald W., Bonsewicz P. Ernst L. et al.* // Current Topics Mater. Sci. 1981. V. 7. P. 143–482.
- [8] *Техника и методика измерения экзоэлектронной и акустической эмиссии* // Труды Уральского политехнического института. Сб. № 215. Свердловск: УПИ, 1973. 182 с.