
ФІЗИКА І ХІМІЯ ПОВЕРХНІ

PACS 61.82.MS, 68.35.DV, 79.75.+G

О.Я. Тузяк¹, М.І. Лосик², М.С. Каркульовська³, П.В. Галій¹

Загасання механоекзоелектронної емісії з поверхонь сколювання номінально чистих та легованих кристалів калій хлориду

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна

²Відокремлений структурний підрозділ Львівський автомобільно-дорожній коледж
Національного університету «Львівська політехніка»,
вул. Личаківська, 2, м. Львів, 79008, Україна

³Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна

Наведені результати дослідження кінетики загасання механоекзоелектронної емісії поверхонь високовакуумних сколів номінально чистих і легованих 0,05мол.% CaCl₂ і 0,1мол.% SrCl₂ кристалів KCl. Вивчено вплив дози опромінення на величину механоекзосуми та структуру спектру загасання механоекзоелектронної емісії. Встановлено, що для забарвлених кристалів спостерігається два максимуми на спектрі. Досліджено вплив температури на релаксацію потенціалу поверхні сколу кристалу. В межах розглянутого оже-дислокаційного механізму явища розраховано час загасання механоекзоелектронної емісії для забарвлених кристалів, який добре узгоджується з експериментом.

Ключові слова: механоекзоелектронна емісія, поверхні сколювання, лужно-галогідні кристали, оже-дислокаційний механізм, центри забарвлення.

O.Ya. Tuziak¹, M.I. Losyk², M.S. Karkul'ovska³, P.V. Galiy¹

Fading of Cleavage Surfaces Mechanoexoelectron Emission from Clean and Doped Calcium Chloride Crystals

¹Ivan Franko Lviv National University,
50, Drahomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine

²National University "Lviv Polytechnic" Automobile and Road College,
2, Lychakivska Str., Lviv, 79008, Ukraine

³National University "Lviv Polytechnic",
12, Stepan Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine

The kinetics of mechanoexoelectron emission fading from the high vacuum cleavage surfaces of nominally pure and 0,05mol.% CaCl₂ and 0,1mol.% SrCl₂ doped alkali-halide crystals KCl was investigated. Irradiation dose effect on mechanoexosum value and structure of the mechanoexoelectron emission fading spectra was established. Colored crystal spectrum appeared to have two maxima. Dependence of cleavage surface potential relaxation on temperature was stated. Time of mechanoexoelectron emission attenuation for colored crystals was estimated within the considered auger-dislocational mechanism of the phenomenon. The result is in a good agreement with the experiment.

Key words: mechanoexoelectron emission, cleavage surfaces, alkali halides, auger-dislocational mechanism, color centers.

Стаття постуила до редакції 31.08.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Механічне збудження, або ж механічна активація поверхонь конструкційних матеріалів широко використовується у хемо-механо-активаційних технологіях, що зумовлює вивчення широкого спектру трибоконтактних явищ і їх застосувань [1-3].

Запропонована нами публікація пов'язана з дослідженням релаксаційних електричних та електронних процесів на поверхнях модельних лужно-галоїдних кристалів, збуджених механічним сколюванням. На свіжосколеній поверхні діелектриків спостерігаються надлишкові електричні заряди, які можуть прискорити емітовані заряджені частинки, наприклад, електрони, до енергій порядку кілоелектронвольтів. Такі високоенергетичні електрони самі по собі можуть викликати хімічні перетворення в оточуючому середовищі, а також вносити додатковий внесок у хімічні перетворення під час диспергування твердого тіла. Тому процес руйнування твердого тіла не є суто механічним, а супроводжується електрофізичними, фізико-хімічними та хімічними процесами.

Дослідження закономірностей механо-екзоелектронної емісії (МЕЕЕ), яка спостерігається як у процесі сколювання лужно-галоїдного кристалу (ЛГК) з утворенням свіжої нерівновагової поверхні сколу, а також опісля, супроводжуючи її релаксацію, є важливими. Механоекзоелектрони, що емітуються під час сколювання, а також релаксуючими поверхнями сколу, є джерелом інформації про маловивчені процеси, які розвиваються на фронті рухомої сколюючої тріщини. В цілому, явище МЕЕЕ становить значний науковий інтерес і при його дослідженні основною проблемою є механізми та природа екзоемісійно-активних центрів, які виникають під час сколювання та руйнування твердих тіл, що й досліджується постійно [4-7].

Відомо, що на реальній поверхні кристалів калій хлориду присутні сходинок, злами та тераси, тобто чиста поверхня є піко- та наношорсткою, і електронна структура таких поверхонь є маловивчена. Теоретично отримано [8], що така поверхня, окрім станів адатомів, має цілий ряд поверхневих станів з глибокими рівнями, які також здатні відігравати активну роль у фотохімічних поверхневих процесах та каталізі.

I. Експериментальна частина

Об'єкт дослідження. Досліджувалися монокристалічні зразки розміром $4 \times 5 \times 20$ мм³ номінально-чистого комерційного KCl та KCl-0,05 мол. % CaCl₂ і KCl-0,1 мол. % SrCl₂, які вирощені методом Кіропулоса.

Методика експериментів. Радіаційне забарвлення кристалів проводилося γ -випромінюванням (кобальтове джерело, потужність 2×10^3 рад/с, діа-

пазон доз $10^5 \div 5 \times 10^8$ рад) та X-випромінюванням (джерело УРС-55, 35 кВ, 10 мА, мідний анод).

Для вивчення емісійних та зарядових ефектів у процесі утворення поверхонь сколу ЛГК та їх релаксації використовувалася експериментальна установка, основні вузли якої зображені на рис. 1. Установка (рис. 2) дозволяла проводити багатократний розкол монокристалів у вакуумі *in situ* з одночасною реєстрацією емісії заряджених частинок. Методами циліндра Фарадея та зонда проводилися вимірювання електричного заряду свіжоутвореної поверхні сколу та його релаксацію у часі. Досліджувані залежності вивчалися у діапазоні 130-600 К. Отримання поверхонь сколу кристалів безпосередньо у високому вакуумі давало змогу повністю уникнути потрапляння на досліджувану поверхню неконтрольованих домішок чи адсорбатів з повітря.

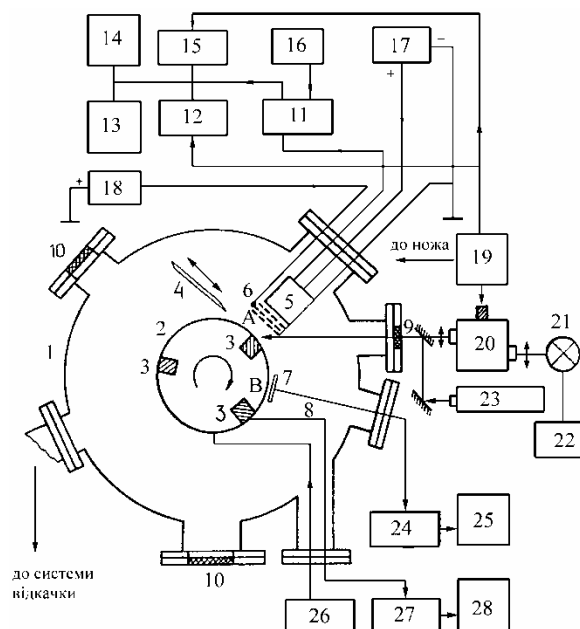


Рис. 1. Функціональна блок-схема установки для дослідження емісійних та зарядових ефектів поверхонь сколу монокристалів: 1 – вакуумна камера; 2 – карусель; 3 – кристал; 4 – сколюючий ніж; 5 – вторинно-емісійний помножувач (ВЭУ-6); 6 – трисітковий енергоаналізатор; 7 – зонд; 8 – термопара; 9, 10 – кварцеві вікна; 11 – підсилювач-перетворювач частота-напруга; 12, 15 – запам'ятовуючі осцилографи (С8-13); 13, 14, 25, 28 – самопишучі швидкодіючі потенціометри (КСП-4); 16 – високостабілізоване джерело живлення (ВИП-010); 17 – висковольтний стабілізатор (ВС-23); 18 – блок подачі напруги на запірну сітку (ВС-22); 19 – блок синхронізації; 20 – монохроматор (УМ-2); 21 – джерело світла (лампа розжарення КГЦ-150 Вт); 22 – джерело живлення лампи; 23 – лазер (ЛГ-61); 24 – електрометр (ЭД-05, ИТН-6); 26 – стабілізоване джерело світла (ТЕС-13); 27 – цифровий вольтметр (В7-21).

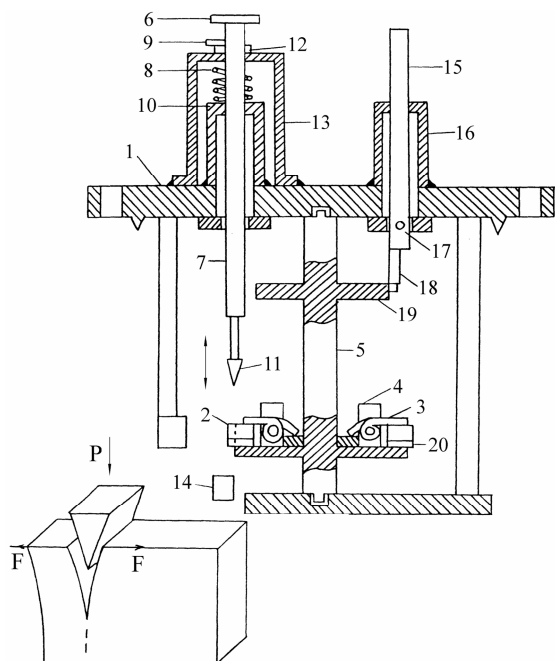


Рис. 2. Фланець (1) з пристроєм для багатократного сколювання монокристалічних зразків; 2 – досліджувані кристали; 3 – пружини; 4 – тримач зразків; 5 – карусель; 6 – рукоятка; 7 – тримач ножа; 8 – пружина; 9 – зачіпка; 10, 16 – сильфон; 11 – сколюючий ніж; 12, 13 – обмежувачі; 14 – контейнер; 15 – важіль; 17 – вісь; 18 – пружна пластина; 19 – храповик; 20 – нагрівач-охолоджувач. На вставці: модельне представлення процесу розколювання з деформацією поверхонь, що при цьому утворюються, та поширення тріщини.

Як детектор механоекзоелектронів використовувався каналний вторинно-електронний помножувач (ВЕП) ВЕУ-6 з каналом спірального типу, який працював у режимі лічби електронів (рахунку електронних імпульсів). Коефіцієнт підсилення ВЕП при напрузі живлення 3,5 кВ досягав 7×10^8 , з низьким рівнем власних шумів $\approx 0,1$ імп./с, що дозволяло реєструвати емісійні струми $\approx 10^{-19}$ А. Реєстрація в режимі рахунку імпульсів є більш вигідною, ніж у струмовому режимі, оскільки, за допомогою дискримінатора в тракці реєстрації і підсилення, є можливість досягати оптимального співвідношення сигнал/шум. Застосовували схему включення ВЕП з так званим відкритим входом, яка створювала електронні імпульси додатної полярності, а рівень дискримінації вибирався ≈ 10 імп./с.

II. Результати та обговорення

1. Експериментально встановлено, що процес сколювання досліджуваних зразків, а також релаксація поверхні цих кристалів, збудженої сколюванням у високому вакуумі, супроводжується емісією електронів – МЕЕЕ (рис. 3, 4).

Для всіх досліджених зразків (номінально чистих та легованих) кінетика МЕЕЕ, яка відображає

сколювання і релаксацію поверхонь вакуумного сколу, є схожою, і загасаюча її частина містить швидку і повільну стадії (рис. 3 та 4а), з тією відмінністю, що другий максимум емісії, який повільно наростає та спадає, характерний лише для радіаційно-забарвлених кристалів (РЗК) (рис. 3, крива 2 та рис. 4а), а для чистих кристалів таке явище не спостерігається (рис. 3, крива 1). Можна припустити, і це буде розглянуто нижче, що присутність двох максимумів на спектрі МЕЕЕ з поверхні сколу РЗК зумовлено швидкою та повільною стадіями її релаксації [9].

2. У кінетиці МЕЕЕ поверхонь вакуумного сколу кристалів спостерігається один вузький максимум, початок якого співпадає з моментом сколювання і відрізняється для різних зразків інтенсивністю $(4,1 \div 9,5) \times 10^3$ імп./с та тривалістю у напівширині ($\approx 0,1 \div 1$ с).

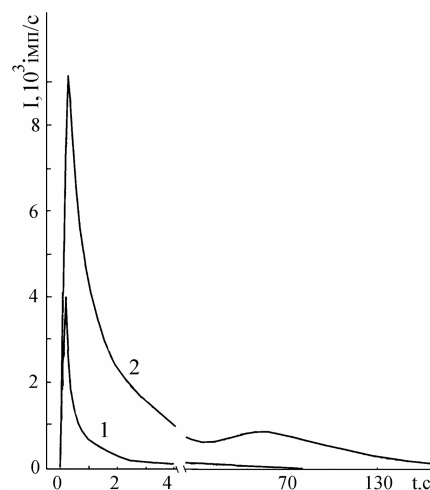


Рис. 3. Кінетика МЕЕЕ кристалу KCl-0,1 мол.% SrCl₂: 1 – неопроміненого, 2 – X-опроміненого ($I = 10$ мА, $U = 35$ кВ, $t = 6$ год.).

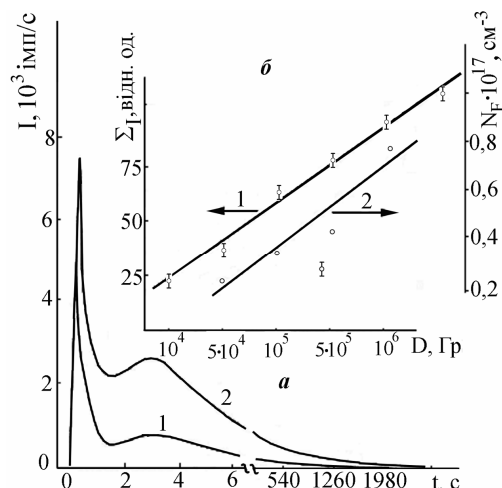


Рис. 4. Кінетика МЕЕЕ поверхні сколу зразка KCl-0,05 мол. % CaCl₂, γ -опроміненого різними дозами: крива 1 – 5×10^4 Гр, крива 2 – 1×10^6 Гр (а); залежність від дози γ -опромінення механо-екзосуми (1) та концентрації електронних F-центрів (2) (б).

Кінетики МЕЕЕ подібні і складаються: 1) з «миттєвого» ($\cong 10^{-4} \div 10^{-3}$ с) наростання після сколу, причому така інертність частково зумовлена геометрією експерименту та повільним відщепленням сколеної частини кристалу; 2) з швидкої стадії загасання, яка супроводжує релаксаційні рекомбінаційні процеси точкових дефектів на поверхнях вакуумного сколу та у приповерхневому шарі ($\cong 10^{-2} \div 1$ с); 3) з повільної стадії загасання, контрольованої релаксаційними змінами у приповерхневій дислокаційній сітці [8] і загасанням МЕЕЕ $I(t) \rightarrow 0$ при $t \geq 10^2$ с.

Оскільки у кінетиці МЕЕЕ кристалу є швидка та повільна стадії загасання, можна припустити, що існує щонайменше два типи релаксаційних процесів на поверхнях сколу з різними швидкостями протікання, які зумовлюють емісію. Перший вузький часовий інтервал емісії, а саме її «миттєве» наростання під час утворення поверхні вакуумного сколу та швидкий спад після досягнення $I_{\max}(t_{\max})$ може бути зумовлений швидкою релаксацією поверхонь сколу. Це, перш за все, рекомбінація близько розміщених комплементарних пар френкелівських точкових дефектів [9, 10], створених під час сколювання і утворення «свіжих» поверхонь, а також вихід дислокаційних петель на поверхню. Ці процеси зумовлюють «спалахи» струму МЕЕЕ у момент сколювання та в перші моменти після нього, а також тривалість першої швидкої стадії згасання емісії $t \approx 10^{-2} \div 1$ с (рис. 3, 4). Присутність повільної компоненти спаду струму пов'язана з повільною релаксацією поверхонь сколу кристалів і, ймовірно, зумовлена перебудовою дислокаційної сітки у приповерхневому шарі сколу та на поверхні [10], і ці повільні процеси релаксації розтягнуті в часі на сотні секунд.

3. Серед можливих механізмів МЕЕЕ ймовірний автоемісійний (автоіонізаційний) механізм: припускалося, що вона є автоелектронною емісією із стінок зарядженої тріщини під час руйнування або ж з поверхні вакуумного сколу. Однак у [13] було показано, що ймовірність автоіонізації таких пасток є незначною, крім того, у [14] спостерігали залежність густини струму МЕЕЕ від температури, тоді як ймовірність автоіонізації пасток від температури прямо не залежить. Тому тут зосередимося на більш відповідному релаксаційному рекомбінаційному механізмі МЕЕЕ, вперше запропонованому в [15] і детально розробленому в [16].

4. За рекомбінаційним механізмом, іонізація електронних пасток відбувається за рахунок енергії, яка виділяється під час рекомбінації точкових дефектів, що утворюються під час сколювання кристалу [11, 12], і у результаті цього спостерігається релаксаційна рекомбінаційна екзоемісія, тобто збуджена сколюванням МЕЕЕ – в її основі рекомбінаційні оже-процеси [17].

Створені під час сколювання ЛГК електронні збудження релаксують та розпадаються з утворенням у приповерхневому шарі сколу первинних пар

френкелівських дефектів, що приводить до реалізації у забарвлених кристалах релаксаційної рекомбінаційної МЕЕЕ [17]. Крім того, при наявності у кристалах електронних центрів забарвлення, існує інтенсивний канал релаксації електронних збуджень (екситонів) з іонізацією F- та інших електронних центрів забарвлення та утворенням вільних електронів, здатних вийти у вакуум ($e^0 \rightarrow [F(v_a^+ e^-)] \Rightarrow v_a^+ + e^- \uparrow$) (рис. 5). Вказаний процес збільшує інтенсивність першого вузького максимуму МЕЕЕ для РЗК KCl, які містять F-центри ($\sim 10^{18}$ см $^{-3}$), у порівнянні з незабарвленими.

5. Присутність другого максимуму в кінетиці МЕЕЕ сколеної поверхні забарвлених кристалів свідчить про важливу роль дислокацій релаксуючого приповерхневого шару та їх взаємодії з точковими дефектами. Цей максимум викликаний процесами у товстому (~ 100 мкм) приповерхневому шарі сколу, а саме: 1) релаксацією лінійних дефектів (дислокацій), які рухаються до поверхні; 2) їх взаємодією з точковими дефектами (центрами забарвлення) у приповерхневому шарі. Ця взаємодія дислокацій та центрів забарвлення і є джерелом оже-дислокаційної (ОД) МЕЕЕ [18].

У РЗК, що містять комплементарні пари дефектів, можливі декілька варіантів ОД емісії зі свіжої поверхні сколу з розвинутою дислокаційною сіткою у приповерхневому шарі. Рухомі дислокації можуть захоплювати на свої рівні електрони з F-центрів, переносити їх до діркових центрів забарвлення (чи навпаки) з подальшою рекомбінацією та оже-іонізацією електронних пасток

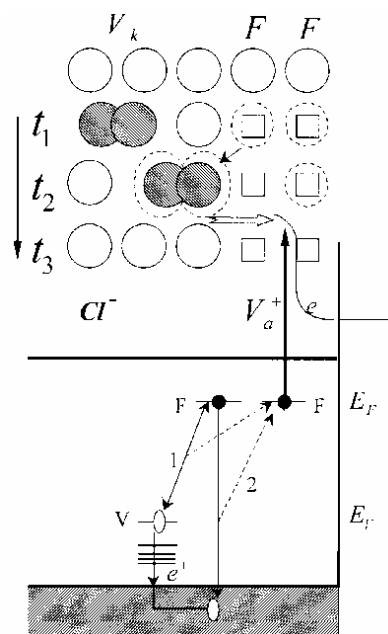
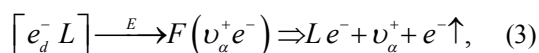
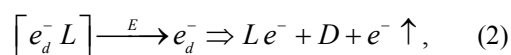
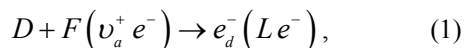


Рис. 5. Енергетичні та «просторово-часові» модельні схеми рекомбінаційного оже-процесу. Процеси ініційовані діркою, утвореною під час розпаду діркового V^- центра (1, 2 – тунельна рекомбінація та рекомбінація v -зонної вільної дірки e^+ ; V^- – дислокаційні рівні (вище) та рівні сходи, яка виникла при розпаді дислокації (нижче)).

різних типів та електронів, локалізованих на неглибоких дислокаційних рівнях. Глибокі електронні пастки, необхідні для оже-йонізації електронів, локалізованих на F-, M-центрах та інших неглибоких пастках, виникають на свіжій поверхні при сколі та створюються дислокаціями. Дислокації у забарвлених ЛГК також транспортують захоплені з електронних центрів забарвлення електрони у приповерхневу ділянку. При виході дислокації на поверхню вона розпадається, її електронний спектр перебудовується, і така перебудова збільшує ефективність оже-йонізації: акцепторні рівні сходина, яка виникає при цьому, розташовані ближче до дна зони провідності (0,49 eВ), ніж рівні дислокації (≈ 2 eВ), відповідно їх легше йонізувати, і більше число точкових дефектів поверхні сколу може стати центрами рекомбінації для електронів, принесених дислокаціями (рис. 5).

6. Схематично мовою твердотільних реакцій ОД механізм МЕЕЕ забарвлених кристалів можна представити так:



де D – дислокація;
 v_a^+ – аніонна вакансія;
 e_d^- – електрон, що захоплений на дислокаційний рівень;
 L – глибока пастка (K^+ на сходинці поверхні сколу чи на їх зламі);
 [] – пара, що рекомбінує в оже-процесі;
 $e^- \uparrow$ – вільний електрон у зоні провідності чи у вакуумі.

7. Розглянутий ОД механізм може застосовуватися для пояснення другого максимуму в кінетиці МЕЕЕ забарвлених кристалів, а також частково проявляється у першому максимумі забарвлених та незабарвлених кристалів під час їх сколювання. ОД механізмом пояснюється залежність механо-екзосуми від концентрації центрів забарвлення, яка при $N_F > 10^{15} \text{ см}^{-3}$ стає лінійною, що підтвердилося і нашими результатами: концентрація центрів забарвлення та механоекзосума зростали симбатно під час збільшення дози опромінення (рис. 4б).

Враховуючи схему оже-процесу на поверхні сколювання при її повільній релаксації, можна припустити, що тривалість ОД МЕЕЕ буде визначатися часом, протягом якого незаповнені дислокаційні глибокі пастки (σ -центри) ще можуть утворюватися на поверхнях сколу.

8. Таким чином, тривалість другого максимуму і його загасання визначається часом існування потоку дислокацій: МЕЕЕ, зумовлена ОД механізмом, існуватиме доти, поки існуватиме потік дислокацій з глибини до поверхні сколу, який переносить захоплені на дислокаційних рівнях елек-

трони (F-центри) та створені при виході дислокацій на поверхню σ -центри. Тривалість емісії повинна співпадати з часом існування дислокаційного струму в дебаївському шарі сколеного кристалу. Для перевірки цього твердження було проведено наступні дослідження.

На рис. 6 наведено отримані криві релаксації потенціалу поверхонь сколювання кристалу KCl у певних температурних діапазонах. Як видно з рис. 6 і табл. 1, сколювання за підвищених температур зменшує поверхневий потенціал у початковий момент після сколювання та збільшує швидкість його релаксації вже за $T > 330$ К.

Підвищення температури кристалів приводить до термоактивації йонних міграційних процесів, що зменшує ефективний заряд дислокацій та розсмоктування хмаринок Дебая-Хюккеля.

У цих випадках ($T \geq 330$ К) дислокації, що створені при вирощуванні та сколюванні, проявляються вже не у ролі стоків вакансій, а є їх джерелами (за температур, що активують їх міграцію). У результаті, рівень дислокаційної поляризації поверхні сколювання зменшується з ростом температури.

За підвищених температур теплові флуктуації та локальні концентрації напруг, що створюються у приповерхневій ділянці сколювання, значно зменшують енергетичний активаційний бар'єр для відриву дислокаційних сегментів від місць закріплення на глибині та початку їх руху до поверхні. Також зростає інтенсивність йонних дифузійно-міграційних процесів. Ці два процеси призводять до зростання швидкості деполаризації приповерхневої ділянки з підвищенням температури, та, відповідно, до швидкого спаду потенціалу поверхні.

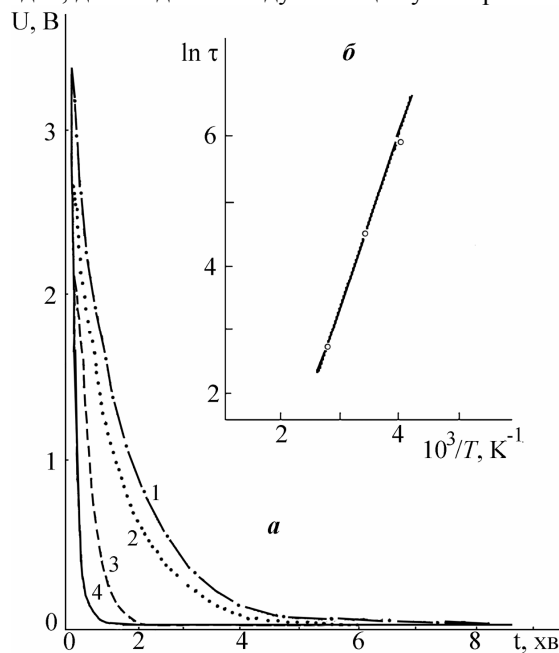


Рис. 6. Кінетика релаксації потенціалу поверхні сколювання KCl за різних температур: 1 – 290-310 К, 2 – 330 К, 3 – 360-380 К, 4 – 400-450 К (а); температурна залежність сталої часу релаксації потенціалу поверхні сколювання KCl (б).

Таблиця 1

Параметри, які характеризують електризацію поверхні сколювання кристалу KCl та її релаксацію за різних температур

| Температура T, K | Потенціал U, V | Густина поверхневого заряду, σ , Кл/м ² | | | Стала часу релаксації, с | |
|-----------------------|---------------------|---|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | | початковий момент, $\sigma_0, 10^{-2}$ | через 20 с, $\sigma_1, 10^{-5}$ | через 960 с, $\sigma_2, 10^{-6}$ | швидка стадія, τ_1 | повільна стадія, τ_2 |
| 295 | 4 | 3,10 | 2,80 | 0,06 | 838 | 588 |
| 355 | 3 | 2,32 | 2,80 | 1,11 | 75 | 240 |
| 415 | 1,9 | 1,47 | 0,75 | 0,15 | 15 | 113 |

9. Розглядаючи залежності релаксації потенціалу поверхні сколу за різних температур та пов'язуючи її кінетику з йонними процесами у приповерхневому шарі, дамо оцінку йонній провідності кристалу. Відомо, що для ЛГК час максвелівської релаксації (сталої часу релаксаційних йонних процесів) нерівновагового розподілу зарядів визначається рівнянням:

$$\tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\sigma_{np}}, \quad (4)$$

де ε – діелектрична проникність кристалу;
 σ_{np} – йонна провідність.

Використавши τ , яку одержали логарифмуванням кривих релаксації потенціалу поверхні сколу $U(t)$ (рис. 6а), для KCl було отримане значення питомої йонної провідності: за $T = 350 K$ за формулою (4): $5 \times 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$, що добре узгоджується з літературними даними – у [19] за $T = 320 K$ для σ_{np} отримано $7,9 \times 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$.

Оскільки $\tau \approx \exp(-E_a/kT)$, з нахилу залежності $\ln \tau = f(1/T)$ (рис. 6б), було знайдено енергію активації E_a релаксаційного процесу загасання потенціалу поверхні сколу $U(t)$. Отримане значення становить $\approx 0,3 \text{ eV}$ і також задовільно узгоджується з визначеною у [21] величиною енергії термічної активації руху носіїв заряду (0,6 eV). Певна різниця підтверджує, що рух негативно-заряджених катіонних вакансій (v_c^-) при релаксації поверхні сколу є дрейфовим, а не міграційно-дифузійним, як у випадку термостимульованої провідності.

Наведені вище дані вказують на те, що розглянуті релаксаційні процеси на поверхні сколу зумовлені йонними процесами у приповерхневому деформованому шарі та пов'язані з напрямленим дрейфом v_c^- , захоплених дислокаціями, до поверхні сколу під дією електростатичних сил зображення. Цей дифузійно-дрейфовий процес руху до поверхні негативно заряджених дислокацій, що захопили v_c^- , спричиняє ніби утворення навколо них додатньо зарядженої хмаринки Дебая-Хюккеля, котра екранує та компенсує термодинамічно нерівноваговий негативний заряд дислокацій, і цим компенсується додатній заряд поверхні сколу.

Час релаксації τ пов'язаний з коефіцієнтом дифузії вакансій D таким співвідношенням:

$$\tau = \frac{(\lambda^*)^2}{D}, \quad (5)$$

де λ^* – радіус ділянки навколо лінії дислокації, у якій відбувається формування додатньо зарядженої екрануючої хмаринки. Щоб знайти цей радіус, потрібне значення коефіцієнта дифузії вакансій, який можна обчислити за формулою Нерста-Айнштайна:

$$\frac{\sigma_{np}}{D} = \frac{n_v e^2}{kT}, \quad (6)$$

де e – заряд електрона;

n_v – концентрація вакансій v_c^- (у см^{-3}).

За температури $T = 300 K$ концентрація двовалентних домішок (Me^{2+}), згідно даних кількісного аналізу, для номінально чистого кристалу KCl дорівнювала $1,33 \times 10^{-5} \text{ мол. \%}$, відповідно $n_v = 2,1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Підставивши у формулу (5) отримане значення сталої часу релаксації та розрахований за формулою (6) коефіцієнт дифузії за $T = 295 K$, для радіусу екрануючої хмаринки отримуємо $\lambda^* \sim 3,7 \times 10^{-6} \text{ см}$. Розрахунки за відомою формулою для дебайівської довжини:

$$\lambda^2 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 kT}{2e^2 n_v} \quad (7)$$

дають $\lambda = 1,98 \times 10^{-6} \text{ см}$, тобто дифузійно-дрейфові йонні процеси, що створюють зарядову рівновагу у приповерхневому шарі сколу (тобто компенсують заряд поверхні), відбуваються на дислокаціях у ділянках λ^* , співмірних з радіусом хмаринки Дебая-Хюккеля λ .

10. Таким чином, отримані результати дозволяють стверджувати, що час релаксації потенціалу поверхні сколу визначається йонною провідністю кристалів. Час формування і радіус хмаринки Дебая-Хюккеля навколо термодинамічно нерівновагового заряду дислокацій, який формується через рух дислокацій під час сколу, визначається концентрацією та рухливістю катіонних вакансій.

Отже, після сколювання під дією поля поверхневого заряду починається дифузія заряджених дефектів з шару глибиною λ , яка визначається дебаївським радіусом екранування. При цьому дислокації у приповерхневому шарі звільняються від своїх вакансійних атмосфер Дебая-Хюккеля; це збільшує їх рухливість, тому протягом характерного часу екранування τ буде спостерігатися збільшення числа дислокаційних сходинок (і σ -центрів) на поверхні сколу, оскільки до неї підходять заряджені дислокації, а також дислокації, які захопили електрони з F-центрів забарвлення.

У дебаївському шарі глибиною λ існує значний градієнт швидкостей дислокацій [22], причому найшвидшими дислокаціями є найближчі до поверхні. Тобто, певний час, після сколу, дислокаційний струм до поверхні буде максимальним, згодом зменшиться. Враховуючи схему оже-процесу і компоненти, що беруть участь в ньому, перефразуюмо сформульоване раніше твердження: тривалість дислокаційної МЕЕЕ буде визначатися часом, протягом якого незаповнені глибокі пастки (σ -центри) та захоплені дислокаціями електрони F-центрів будуть доправлені до поверхні, тобто часом існування дислокаційного струму в приповерхневому шарі сколу. Перейдімо до числових оцінок.

11. На основі розглянутої моделі тривалість МЕЕЕ повинна співпадати з характерним часом τ дебаївського екранування вакансіями заряду дислокацій, що відбувається при зміщенні вакансій (v^-_c) на відстань λ під дією поля на поверхні (E_s) за характерний час:

$$\tau = \frac{\lambda}{v_E}, \quad (8)$$

де v_E – швидкість руху вакансій у електричному полі, яка визначається силою eE_s та рухливістю $D/(kT)$:

$$v_E = \frac{DeE_s}{kT}. \quad (9)$$

Таким чином, час дебаївського екранування (8) набуде вигляду:

$$\tau = \frac{\lambda kT}{DeE_s}. \quad (10)$$

Наведені вище міркування використаємо для визначення часу загасання МЕЕЕ у другому максимумі для РЗК КСІ. У цьому кристалі заряджені v^-_c більш рухливі, тому релаксаційні зарядові процеси у приповерхневому шарі сколу визначаються їх напрямленим дрейфом. Згадавши,

що коефіцієнт міграції вакансій (D) пов'язаний із провідністю (σ_{np}) формулою Нерста-Айнштайна (6), а радіус екранування Дебая-Хюккеля (λ) визначається співвідношенням (7), формула (10) для часу екранування набуде вигляду:

$$\tau = \frac{\sqrt{n_v \epsilon \epsilon_0 kT}}{\sqrt{2E_s \sigma_{np}}}. \quad (11)$$

Підставляючи значення $\sigma_{np} = 2,5 \times 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$ (з [23], для опромінених кристалів КСІ) і визначене $E_s = 3,62 \times 10^5 \text{ В/м}$, одержимо з (11) час загасання другого максимуму МЕЕЕ: $3,3 \times 10^3 \text{ с}$, що задовільно співпадає з експериментальними даними на рис. 4.

Висновки

1. Механо-екзоелектронна емісія нерівновагових поверхонь сколу чистих і легованих КСІ зумовлена рекомбінаційними процесами комплементарних пар френкелівських дефектів у аніонній та катйонній підгратках, які створюються у приповерхневому шарі під час сколювання та оже-йонізації електронних пасток енергією, яка виділяється при рекомбінаціях.

2. На відміну від незабарвлених, у кінетиці механо-екзоелектронної емісії забарвлених номінально чистих і легованих КСІ спостерігаються два максимуми. Наявність другого максимуму та повільне загасання його інтенсивності для релаксуючих поверхонь сколу забарвлених кристалів вказує на характерну тільки для них повільну релаксацію та визначальну роль в цьому процесі взаємодії центрів забарвлення та дислокацій, які виходять на поверхню. Визначальним механізмом механо-екзоелектронної емісії у другому максимумі є оже-дислокації.

3. Для радіаційно-забарвлених кристалів інтенсивність першого оже-рекомбінаційного і другого оже-дислокаційного максимумів механо-екзоелектронної емісії збільшується з ростом дози опромінення вихідних кристалів, спричиняючи зростання інтегральної механо-екзосуми пропорційно росту концентрації центрів забарвлення. Тривалість другого максимуму і його загасання визначається часом існування у приповерхневому шарі сколювання потоку дислокацій до релаксуючої поверхні. В межах оже-дислокаційного механізму розрахований час загасання механо-екзоелектронної емісії у другому максимумі для забарвлених кристалів КСІ, який добре узгоджується з експериментом.

Література

1. Г.О. Сіренко, Створення антифрикційних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон (Дис. ... докт. техн. наук, Київ, 1997).

2. Л.М. Солтис, Фізико-хімічні трибоконтактні явища на мікрошорстких поверхнях полімерного композиту та металу (Дис. ... канд. хім. наук, Івано-Франківськ, 2012).
3. М.Б. Складанюк, Фізико-хімія металізації поверхонь та трибологічні властивості високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих за хемо-механо-активаційною технологією (Дис. ... канд. фіз.-мат. наук, Івано-Франківськ, 2015).
4. I. Wollbrandt, E. Linke, K. Meyer, Phys.Stat.Sol., A27 (2), K53 (1975).
5. M.I. Molotskii, S.Z. Shmurak, Phys. Stat. Sol. (a), 120 (1), 83 (1990).
6. В.А. Закревский, А.В. Шульдинер, ФТТ, 42 (2), 263 (2000).
7. B.P. Chandra, N.L. Patel, S.S. Rahangdale, R.P. Patel, V.K. Patle, Pramana – J. Phys., 60 (1), 109 (2003).
8. Ю.К. Тимошенко, В.А. Шунина, А.Н. Латышев, ФТТ, 37 (6), 1569 (1995).
9. I.D. Nabitovich, P.V. Galiy, M.I. Losyk, V.I. Chikh, Поверхность. Физ. хим. мех., 8, 54 (1993).
10. М.І. Лосик, Емісійні і зарядові ефекти поверхонь сколювання іонних кристалів, що мають різні типи дефектів (Автореф. дис. канд. фіз.-мат. наук, Львів, 1993).
11. М.І. Молоцкий, ФТТ, 22(8), 2531 (1980).
12. А.А. Кусов, М.И. Клигер, В.А. Закревский, ФТТ, 32 (6), 1694 (1990).
13. П.В. Галий, М.І. Лосик, Укр. фіз. журн., 43 (2), 200 (1998).
14. Л. Воллбрандт, Ю.А. Хрусталева, Э. Линке, Н.А. Кронова, Б.В. Дерягин, Докл. АН СССР, 225 (2), 342 (1985).
15. М.И. Молоцкий, Письма в ЖТФ, 6 (24), 1523 (1980).
16. P.V. Galiy, M.I. Losyk, O.Ya. Mel'nyk, Ukr. Journ. Phys., 50 (5), 469 (2005).
17. P.V. Galiy, O.Ya. Mel'nyk, O.V. Tsvetkova, Journal of Luminescence, 112 (1-4), 105 (2005).
18. М.И. Молоцкий, ФТТ, 25 (1), 121 (1983).
19. А.Г. Липсон, В.А. Кузнецов, Д.М. Саков, В.А. Клюев, Ю.П. Топоров, Б.В. Дерягин, ДАН СССР, 294 (5), 1161 (1987).
20. А.А. Воробьев, С.А. Воробьев, Томский политехн. ин-т., Томск, 1983, ДЕП. ВИНТИ 28.03.83. - №1330.
21. И.Д. Набитович, П.В. Галий, Н.И. Лосык, В.И. Чих, Изв. АН СССР, Сер. физ., 55 (12), 2437 (1991).
22. А.В. Полетаев, С.З. Шмурак, ЖЭТФ, 87 (2), 657 (1984).
23. Ч.Б. Лушик, А.Ч. Лушик, Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах (Наука, Москва, 1989).

Тузяк Оксана Ярославівна – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла.

Лосик Микола Іванович – кандидат фізико-математичних наук, викладач фізики вищої категорії.

Каркульовська Мар'яна Савівна – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної фізики.

Галий Павло Васильович – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики напівпровідників.