

УДК 546.28

ДИСЛОКАЦИОННАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОЭКЗОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

М. И. Молоцкий, А. В. Полетаев, С. З. Шмурак

Выполнены экспериментальные и теоретические исследования природы сенсibilизирующего влияния пластической деформации на фотоэкзоэлектронную эмиссию окрашенных кристаллов. Показано, что интенсивность эмиссии возрастает в 15—30 раз, если одновременно с освещением кристалл подвергнут пластической деформации. Рассмотрен механизм этого явления, связывающий усиление эмиссии с действием электрического поля, возникающего при перемещении заряженных дислокаций. Если до действия деформации на поверхность кристалла при освещении выходили электроны только из тонкого приповерхностного слоя, толщина которого определялась длиной диффузии, то под действием электрического поля, возникающего в результате движения дислокаций, толщина слоя значительно возрастала и определялась длиной дрейфа. Предложенный механизм разумно согласуется с экспериментом.

Наряду с традиционными механическими методами исследования процессов пластической деформации и разрушения твердых тел в последние годы стали широко использоваться современные физические методы, в том числе оптическую и электронную спектроскопию, электронный и ядерный магнитные резонансы и др. Это позволило не только проверить выводы теории, основанной на представлениях механики сплошных сред, но и получить новую информацию о процессах деформации и разрушения на атомно-молекулярном уровне. В последние годы появилась возможность исследования физических процессов, возникающих при выходе дислокаций на поверхность. В работах Бойко и др. (см., например, [1] и приведенные там ссылки) рассматривалась акустическая эмиссия при распаде упругих двойников. Нами изучалась эмиссия электронов при выходе дислокаций на поверхность кристалла [2]. Следует подчеркнуть, что методы [1, 2] дополняют друг друга. В то время как методика [1] применима в основном к кристаллам, деформация которых осуществляется путем двойникования (цинк, исландский шпат), методы электронной эмиссии [2] применимы к большинству кристаллов, деформирующихся по дислокационному механизму.

В настоящее время дислокационная экзоэмиссия электронов (ДЭЭ) хорошо изучена только в окрашенных щелочно-галогенидных кристаллах (ЩГК). В работе [3] был предложен Оже-механизм ДЭЭ, который, вероятно, лежит в основе многих процессов, ответственных за экзоэмиссию электронов с поверхности кристаллов [4].

Согласно [2, 3], движущиеся дислокации захватывают электроны, локализованные первоначально на центрах окраски, главным образом на F -центрах, и выносят их на поверхность образца. Энергия, выделяемая при рекомбинации выносимых электронов с глубокими поверхностными ловушками, резонансно передается другим электронам, захваченным дислокациями, что вызывает их Оже-ионизацию на дно зоны проводимости. Последующее термическое возбуждение электронов со дна зоны проводимости в вакуум приводит к появлению наблюдаемой ДЭЭ. Изучение ДЭЭ позволило определить такие важные параметры поверхности кристалла,

как скорость выхода дислокаций, концентрацию глубоких ловушек, квантовый выход поверхностной деформационной люминесценции [5].

Движение дислокаций способно не только возбудить ДЭЭ, но и сенсibilизировать другие виды эмиссии, например фотоэкзоэлектронную эмиссию (ФЭЭ). ФЭЭ возникает при возбуждении электронов в центрах окраски (см. обзор [6]). Сравнительно давно известно, что пластическая деформация окрашенных ЦГК, осуществляемая во время действия возбуждающего света, приводит к дополнительной по сравнению с ФЭЭ вспышке эмиссии электронов (см., например, [7]). Недавно [8] были выполнены количественные измерения зависимости интенсивности ФЭЭ, возбуждаемой

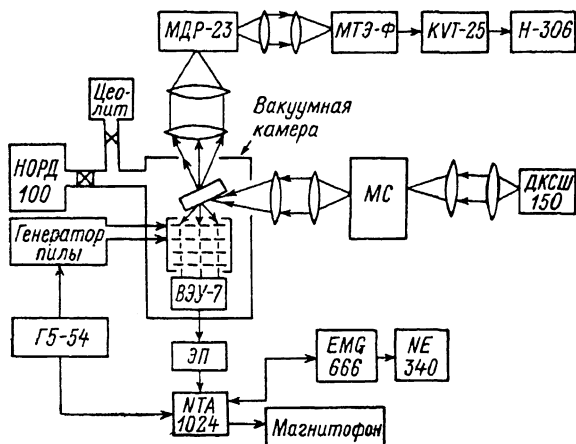


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования люминесценции и эмиссии электронов.

ДКСШ-150 — ксеноновая лампа, МДР-23, МС — монохроматоры. В вакуумной камере размещены: образец, сеточный спектрометр и вторичный электронный умножитель (ВЭУ-7). Норд-100 и цео-лит — вакуумные насосы, МТЭ-Ф — термоэлектрический микрохолодильник, НТА-1024, КВТ-25 — многоканальные анализаторы, Н-306, NE-340 — двухкоординатные графопостроители, ЭП — эмиттерный повторитель, Г5-54 — генератор, EMG-666 — микро-ЭВМ.

светом в области F -полосы, от величины деформации при освещении окрашенных кристаллов NaCl. Оказалось, что интенсивность возникающей эмиссии в несколько раз превышает сумму интенсивностей ДЭЭ и ФЭЭ при раздельном действии деформации и освещения. Следовательно, при их совместном действии возникает сильный интерференционный эффект, приводящий к заметному увеличению интенсивности ФЭЭ. Этот эффект в дальнейшем будем называть дислокационной сенсibilизацией фотоэлектронной эмиссии (ДСФЭЭ).

Для выяснения механизма наблюдаемого процесса нами было проведено подробное исследование спектральных и кинетических характеристик ДСФЭЭ аддитивно окрашенных кристаллов KCl. Рассмотренный механизм ДСФЭЭ может быть также применен при изучении эффектов дислокационной сенсibilизации других видов эмиссии.

Методика эксперимента

Исследования проводились на выращенных из расплава по методу Кироцулоса специально не легированных кристаллах KCl. Для создания центров окраски кристаллы подвергались термической обработке при 600°C в парах щелочного металла (К). Количество возникающих при этом F -центров варьировалось путем изменения длительности термообработки. Концентрация F -центров определялась по контуру F -полосы с использованием формулы Смакулы и в различных образцах составляла $5 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Исследования проводились на выколотых из слитка по плоскостям спайности образцах, типичный размер которых составлял $4 \times 6 \times 8 \text{ мм}$.

Схема экспериментальной установки, на которой проводились исследования, представлена на рис. 1. Установка позволяла изучать эмиссию света и электронов в процессе деформации, проводить исследования температурных, энергетических, временных и механических характеристик процессов, протекающих в объеме и на поверхности кристаллов при механической деформации. Исследуемый образец помещался в камеру, в которой цеолитовым и газоразрядным насосами создавался безмасляный вакуум $\sim 10^{-7}$ Тор.

Деформация проводилась с постоянной скоростью $\dot{\epsilon}$, которая с помощью редуктора могла изменяться в пределах 10^{-5} — 10^{-3} с $^{-1}$.

Для проведения спектральных исследований в качестве источника излучения использовалась ксеноновая лампа ДКСШ-120, свет от которой через конденсоры, светосильный монохроматор и кварцевое окно в ва-

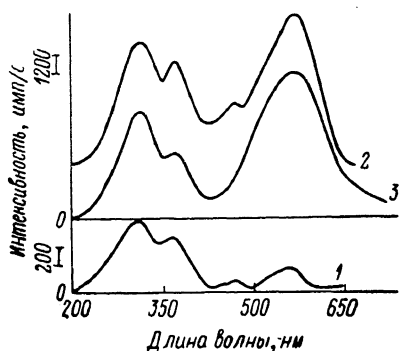


Рис. 2. Спектральные зависимости фотоэкзоэмиссии (ФЭЭ) для аддитивно окрашенного кристалла КСl.

1 — исходный спектр, 2 — спектр ФЭЭ при пластической деформации, 3 — спектр ФЭЭ при приложении внешнего электрического поля $E=10^4$ В/см,

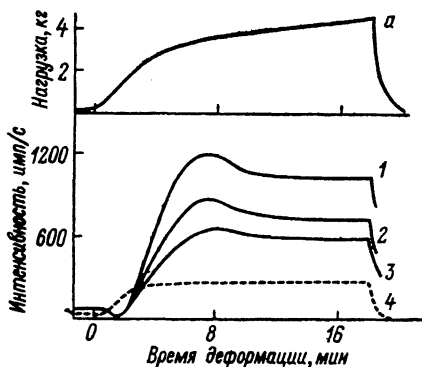


Рис. 3. Фотоэкзоэмиссия при пластической деформации аддитивно окрашенного кристалла КСl.

a — диаграмма деформации. 1—3 получены при освещении кристалла светом с $\lambda_{\max} = 560, 475, 375$ нм соответственно; 4 — дислокационная экзоэмиссия, скорость деформации $\dot{\epsilon} = 4 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$.

куумной камере падал на образец. Регистрация деформационной люминесценции (ДЛ) осуществлялась в режиме счета фотонов охлаждаемым фотоэлектронным умножителем ФЭУ-106 или ФЭУ-130. ФЭУ помещался в серийно выпускаемом термоэлектрическом микрохолодильнике МТЭ-Ф. Число шумовых импульсов ФЭУ в охлажденном состоянии при анодной чувствительности 1000 А/лм составляло ~ 1 имп./с.

Для изучения электронной экзоэмиссии, так же как и люминесценции, использовался режим счета. Регистрация ДЭЭ и ФЭЭ осуществлялась при помощи ВЭУ-6 или ВЭУ-7 и многоканального анализатора НТА-1024. Синхронное включение развертки монохроматора и многоканального анализатора позволяло осуществлять точную временную привязку спектров возбуждения и люминесценции. Для изучения зависимости интенсивности экзоэмиссии от величины электрического поля на образец напылялась сетка (размер ячейки несколько микрон, прозрачность 0,8, материал — серебро). Поле подавалось на сетку.

Для автоматизации экспериментальных исследований использовалась микроЭВМ, которая позволяла проводить управление экспериментом и осуществлять обработку экспериментальных данных. ЭВМ позволяет проводить учет спектральной чувствительности измерительного канала, производить накопление, сглаживание, дифференцирование и т. д. Результаты экспериментальных исследований записывались на магнитную ленту или выводились на графопостроитель.

Наряду с классическим фотоэффектом, возникающим при освещении ЦГК ультрафиолетовым светом с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, в окрашенных кристаллах наблюдается эмиссия электронов при возбуждении светом в полосах поглощения F -центров [6]. Спектральная зависимость фотоэмиссии — ФЭЭ для исследуемых кристаллов КС1 приведена на рис. 2. Как видно из этого рисунка, в спектре возбуждения ФЭЭ наряду с F -максимумом ($\lambda_{\max} = 560$ нм) наблюдается максимум в полосах с $\lambda_{\max} = 475, 375$ и 310 нм. Эти полосы соответствуют переходам электрона в F -центре из основного в возбужденные состояния (см. таблицу).

Как видно из рис. 2 (кривая 2), пластическая деформация практически не изменяет положения максимумов полос возбуждения эмиссии, в то время как интегральная интенсивность эмиссии может увеличиться в десятки раз. Изменяется также соотношение между интенсивностями полос. В недеформированных кристаллах основной вклад в эмиссию давали L_1 - и L_2 -полосы, а интенсивности F - и K -полос при комнатной температуре были меньше. Деформация кристалла приводит к резкому увеличению относительного вклада F -полосы. Он возрастает в 5 раз быстрее, чем вклад L -полосы. Интенсивности всех полос также возрастают, хотя и неравномерно. Так, например, при $\epsilon = 4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ F -полоса увеличивается в 28 раз, в то время как K -, L_1 - и L_2 -полосы возрастают соответственно в 20, 9 и 8.5 раз.

Интенсивность ФЭЭ при постоянной подсветке немонотонно зависит от степени деформации ϵ (рис. 3). При малых ϵ , как и в работе [8], нами наблюдалось падение интенсивности эмиссии J_e , что можно объяснить захватом электронов на новые ловушки, образующиеся при деформации. В дальнейшем (с ростом ϵ) J_e быстро возрастает и при $\epsilon \sim 2\%$ достигает максимума, после чего она уменьшается на 10—15% и при $\epsilon \geq 3\%$ остается постоянной вплоть до деформаций, вызывающих разрушение образца. Такая зависимость наблюдается во всех полосах возбуждения.

Для сравнения на том же рисунке приведена зависимость интенсивности дислокационной экзоэмиссии от степени деформации (кривая 4). Видно, что при совместном действии света в F -полосе и деформации интенсивность ДСФЭЭ в 6—10 раз больше интенсивности ДЭЭ.

Полевой механизм ДСФЭЭ

Нами было рассмотрено несколько возможных механизмов влияния пластической деформации на ФЭЭ. Например, можно предположить, что электроны, возбуждаемые светом с F -центров на дно зоны проводимости, более эффективно захватываются движущимися дислокациями, чем электроны с основного состояния центров окраски, и поэтому возрастает число электронов, выносимых дислокациями на поверхность. Последующий Оже-процесс, согласно механизму [3], способен привести к эмиссии электронов. Можно также предположить, что внутреннее электрическое поле, возникающее при движении заряженных дислокаций, вызывает изгиб зон вблизи поверхности, приводящий к уменьшению работы выхода и увеличению вероятности термического возбуждения электрона со дна зоны проводимости в вакуум. Однако простые оценки показывают, что такие механизмы вносят очень малый дополнительный вклад в ток фотоэмиссии.

Наиболее вероятным представляется следующий полевой механизм ДСФЭЭ. Внутреннее поле, возникающее при движении заряженных дислокаций, вызывает дрейф возбужденных электронов к поверхности на участках с положительным поверхностным зарядом. Так как дрейфовая длина

	Полоса			
	F	K	L_1	L_2
λ нм	560	475	375	310
эВ	2.21	2.61	3.3	4.0

пробега электрона может существенно превышать длину диффузии, то увеличивается размер области, из которой возбуждаемые электроны выходят на поверхность, и, следовательно, происходит рост интенсивности эмиссии.

Покажем, что полевой механизм действительно способен объяснить основные закономерности наблюдаемого явления. Прежде всего установим связь между пластической деформацией кристалла ϵ и напряженностью возникающего поля E . Если кристалл деформируется со скоростью $\dot{\epsilon}$, то возникает дислокационный ток, плотность которого $\dot{\epsilon}q/b$ пропорциональна линейному заряду дислокации q ; b — величина вектора Бюргера. Смещение зарядов при движении дислокаций вызывает появление внутреннего электрического поля. В приближении времени релаксации τ_m рост поля определяется уравнением

$$\frac{dE}{dt} = \frac{4\pi\dot{\epsilon}q}{\kappa b} - \frac{E}{\tau_m},$$

где κ — диэлектрическая проницаемость. Решением этого уравнения, соответствующим отсутствию поля до действия деформации, является функция

$$E(t) = \frac{4\pi\dot{\epsilon}q\tau_m}{\kappa b} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) \right].$$

При $t \ll \tau_m$ напряженность поля растет пропорционально величине деформации ϵ

$$E = 4\pi\epsilon q/\kappa b, \quad (1a)$$

а при $t \gg \tau_m$ пропорционально ее скорости $\dot{\epsilon}$

$$E = 4\pi\dot{\epsilon}q\tau_m/\kappa b. \quad (16)$$

Из-за низких значений удельной проводимости ЦГК при комнатной температуре ($\sigma < 10^{-15}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$) время максвелловской релаксации $\tau_m = \kappa/4\pi\sigma \sim 10^4$ с очень велико, и поэтому в дальнейшем будет использоваться выражение (1a). Однако резкий рост проводимости при нагревании кристаллов должен привести к уменьшению времени релаксации τ_m . Поэтому следует ожидать, что в высокотемпературной ДСФЭЭ будет проявляться зависимость эффекта от скорости деформации.

Распределение плотности возбуждаемых электронов n в поле E должно удовлетворять уравнению непрерывности

$$\partial n/\partial t + \text{div } \mathbf{j} = g - f. \quad (2)$$

Здесь \mathbf{j} — плотность потока электронов, g — скорость возбуждения F -центров, f — скорость рекомбинации. В рассматриваемом случае все параметры зависят только от расстояния x до поверхности кристалла, т. е. задача является одномерной. Так как интенсивность возбуждающего света экспоненциально затухает в глубь кристалла, то скорость возбуждения равна

$$g(x) = g_0 \exp(-\alpha x), \quad (3)$$

α — коэффициент поглощения, $g_0 = g(0)$. Если среднее время жизни электрона в зоне проводимости равно τ_0 , то скорость рекомбинации $f = n/\tau_0$. Поскольку время τ_0 значительно меньше времени освещения, в уравнении (2) можно опустить член $\partial n/\partial t$. Тогда в стационарном случае уравнение непрерывности принимает вид

$$\partial j/\partial x + n/\tau_0 = g(x). \quad (4)$$

Ток j обусловлен диффузией и дрейфом электронов

$$j = -D_e (\partial n/\partial x) - n\mu_e E, \quad (5)$$

где D_e — коэффициент диффузии, μ_e — абсолютная величина подвижности электронов. При температуре T коэффициенты D_e и μ_e связаны между

собой соотношением Эйнштейна $D_e = (kT/e_0) \mu_e$. Из (3)–(5) легко получить уравнение, описывающее распределение плотности возбужденных электронов

$$\frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{l_e}{l_d^2} \frac{dn}{dx} - \frac{n}{l_d^2} = -\frac{g_0}{D_e} \exp(-ax), \quad (6)$$

где $l_d = \sqrt{D_e \tau_0}$ — длина диффузии, $l_e = \mu_e E \tau_0$ — дрейфовая длина.

Будем считать, что электроны, выходящие на поверхность кристалла, либо захватываются поверхностными ловушками, либо эмитируются в вакуум, т. е. поверхность играет роль связывающей границы. Решение уравнения (6), удовлетворяющее соответствующему граничному условию $n(0) = 0$ и затухающее в глубь кристалла, имеет вид

$$n(x) = \frac{g_0}{D_e \left(a^2 - a \frac{l_e}{l_d^2} - \frac{1}{l_d^2} \right)} [\exp(-\beta x) - \exp(-ax)],$$

где

$$\beta = \frac{1}{l_d} \left(\frac{l_e}{2l_d} + \sqrt{1 + \frac{l_e^2}{4l_d^2}} \right).$$

Тогда плотность поверхностного потока (5) равна

$$j(\epsilon) = g_0 (a - \beta) \left(a^2 - a \frac{l_e}{l_d^2} - \frac{1}{l_d^2} \right).$$

В отсутствие деформации и соответствующего тянущего электрического поля ($l_e = 0$, $\beta = 1/l_d$) плотность электронного потока, выходящего на поверхность

$$j(0) = g_0 l_d / (1 + a l_d),$$

зависит от длины диффузии l_d , определяющей глубину слоя, из которого возбужденные электроны способны достигнуть поверхности.

Появление тянущего поля при пластической деформации не изменяет механизма эмиссии — вероятность выхода электрона из кристалла одинакова для частиц, достигнувших поверхности путем диффузии или путем дрейфа в поле. Поэтому относительное изменение интенсивности эмиссии при пластической деформации равно

$$\frac{\Delta J_e(\epsilon)}{J_e(0)} = \gamma_s \frac{j(\epsilon) - j(0)}{j(0)} = \gamma_s \left\{ \frac{(a - \beta) \left(a + \frac{1}{l_d} \right)}{a^2 - a \frac{l_e}{l_d^2} - \frac{1}{l_d^2}} - 1 \right\}, \quad (7)$$

γ_s — доля поверхности, на которой при пластической деформации образуется положительный заряд. При небольшой деформации $\epsilon \ll (xb/4\pi q) \times \sqrt{kT/l_0 \tau_0 \mu_e}$ выполняется условие $l_e \ll l_d$. Тогда $\beta \simeq (1/l_d) (1 + l_e/2l_d)$, и относительное изменение потока эмиссии

$$\frac{\Delta J_e(\epsilon)}{J_e(0)} \approx \frac{2\pi\gamma_s q \epsilon}{xb} \sqrt{\frac{\mu_e \tau_0 \epsilon_0}{kT}} \quad (8)$$

линейно возрастает с ростом деформации ϵ .

При большой деформации, когда глубина выхода электронов l_e становится сравнимой с глубиной их возбуждения a^{-1} , наступает насыщение, так как большинство возбуждаемых электронов достигает поверхности кристалла. Насыщению соответствует критическое значение деформации

$$\epsilon_c = xb/4\pi q \mu_e \tau_0 \epsilon_0 \quad (9)$$

В этом случае $\beta \simeq l_e/l_d^2$ и, согласно (7), предельный рост интенсивности равен

$$(\Delta J_e/J_e)_{\max} \approx \gamma_s / a l_d. \quad (10)$$

Поскольку резервуар возбуждаемых электронов при $\epsilon \sim \epsilon_c$ исчерпывается, дальнейший рост ϵ не может привести к увеличению интенсивности эмиссии. Такая зависимость интенсивности ДСФЭЭ от деформации качественно согласуется с экспериментально наблюдаемой, хотя пока до конца не понятна природа максимума при $\epsilon \sim 2\%$. Легко видеть, что предложенный механизм также находится в разумном количественном согласии с экспериментом. Согласно выражению (9), наблюдаемому критическому значению $\epsilon_c \approx 2\%$ при $q \approx 10^{-4}$ СГСЭ/см, $\mu_e = 6.4$ см²/В·с [9], $\chi = 6$, $b = 4$ Å, $\alpha \approx 25$ см⁻¹ соответствует $\tau_0 \approx 2 \cdot 10^{-7}$ с, что является разумным значением для времени жизни электрона в зоне проводимости [10]. При таком τ_0 длина диффузии неравновесных носителей $l_d = \sqrt{D_e \tau_0} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ см, и, согласно (10), при $\gamma_s = 0.5$ $(\Delta J_e / J_e)_{\max} \approx 100$, что по порядку величины совпадает с экспериментальным значением $(\Delta J_e / J_e)_{\max} \approx 30$.

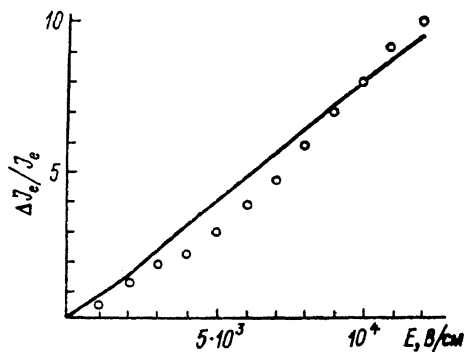


Рис. 4. Зависимость интенсивности ФЭЭ от напряженности электрического поля для аддитивно окрашенного кристалла КС1.

Точки — экспериментальные данные, сплошная кривая — расчетная зависимость ФЭЭ от напряженности электрического поля E . $\Delta J_e / J_e = f(E)$ при $\mu_e \tau_0 = 2.2 \cdot 10^{-7}$ см²/В.

Для дальнейшего подтверждения полевого механизма ДСФЭЭ нами были проведены эксперименты по прямой проверке предсказываемой зависимости изменения относительной интенсивности эмиссии от напряженности электрического поля. Предсказываемая зависимость (7) $\Delta J_e / J_e$ от E и экспериментальная зависимость $\Delta J_e / J_e = f(E)$ представлены на рис. 4. Видно, что обе кривые при $\mu_e \tau_0 = 2.2 \cdot 10^{-7}$ см²/В близки друг к другу.

Следовательно, предложенный механизм ДСФЭЭ, основанный на смене режима выхода возбуждаемых электронов с диффузионного на дрейфовый, позволяет объяснить наблюдаемое влияние пластической деформации на фотостимулируемую электронную эмиссию. Легко видеть, что подобный механизм влияния деформации должен проявляться не только в ФЭЭ, но и в других видах эмиссии, для которых выход электронов на поверхность в отсутствие деформации осуществляется путем диффузии. Следует также ожидать, что движение заряженных дислокаций в диэлектриках будет сенсibilизировать как эмиссию электронов, так и любые другие процессы, связанные с переносом электронов и дырок, например твердофазные реакции или термостимулированную люминесценцию.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бойко В. С., Нацик В. Д. // Элементарные процессы пластической деформации кристаллов. Киев: Наукова думка, 1978. С. 159—189.
- [2] Полегаев А. В., Шмурак С. З. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 7. С. 1352.
- [3] Молоцкий М. И. // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 121.
- [4] Толыго Е. И., Толыго К. Б., Шейнкман М. К. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1966. Т. 30. С. 1901.
- [5] Полегаев А. В., Шмурак С. З. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87, С. 657.
- [6] Бичевин В. В. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1975. Т. 43. С. 90.
- [7] Pigor M., Sujak V. // Acta Phys. Polon. 1968. V. 33. P. 865.
- [8] Цаль Н. А., Спитковский И. М., Струк Я. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. С. 902.
- [9] Hirth N., Töddeheide-Haupt U. // Phys. St. Sol. 1969. V. 31. P. 425.
- [10] Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: Мир, 1962.