

## Электронные возбуждения, возникающие вследствие пластического деформирования ионных кристаллов

© В.А. Закревский, А.В. Шульдинер

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: V.Zakrevsky@pop.ioffe.rssi.ru

Изучались электронная эмиссия и люминесценция, сопровождающие пластическое деформирование щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК). Показано, что пересечение дислокаций может приводить к возникновению электронных возбуждений. Деформационная электронная эмиссия и люминесценция обусловлены релаксацией этих возбуждений.

При изучении влияния механических напряжений на твердые тела основное внимание уделяется реакции на нагрузку решетки, т.е. изменению взаимного расположения атомов, образованию структурных дефектов и разрывов сплошности (трещин). Меньшее значение придается отклику электронной подсистемы, так что до недавнего времени было неясно, возможно ли инициирование электронных переходов механическими нагрузками. Вместе с тем очевидно, что искажения решетки могут создавать условия для реализации электронных переходов, неосуществимых в ненапряженных материалах. Поскольку свойства твердых тел определяются обеими подсистемами, при изучении процессов деформирования и разрушения необходимо учитывать реакцию на нагрузку электронной подсистемы. Действительно, энергия может запасаться не только в упруго деформированной решетке, но и в электронной подсистеме в виде электронных возбуждений. Освобождение энергии электронных возбуждений может ускорять процессы деформирования и разрушения.

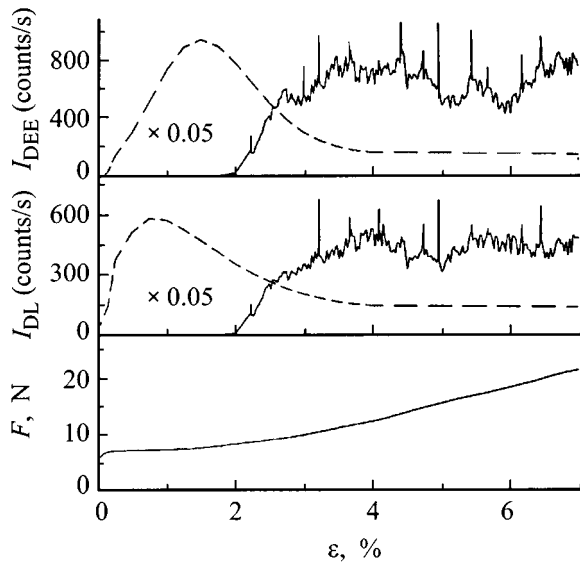
Релаксация электронных возбуждений сопровождается излучением фотонов и электронов. К началу данной работы было известно, что при образовании крупных трещин в кристаллах наблюдаются свечение и электронная эмиссия [1–3]. Однако эти наблюдения были выполнены на воздухе или в относительно низком вакууме и ряд данных указывал на возможную связь регистрируемых излучений с электрическими разрядами, инициированными поляризацией кристаллов под нагрузкой [4]. Роль пластической деформации, которая всегда сопровождает разрушение, также оставалась неопределенной. Поэтому перед авторами стояла задача проведения опытов в условиях, исключающих возникновение разрядов и позволяющих судить о роли пластической деформации. Этим условиям соответствует пластическое деформирование кристаллов с постоянной скоростью в сверхвысоком вакууме. Выбор в качестве объекта исследований ЩГК позволил обоснованно судить о характере взаимосвязи деформационных процессов с эмиссионными явлениями, так как особенности эволюции дислокационной структуры этих кристаллов хорошо изучены.

Исследовались номинально чистые монокристаллы LiF и NaF. Образцы прогревались в вакууме при 550 К 6 ч

и затем подвергались сжатию с постоянной скоростью вдоль направления [001]. Скорость деформирования  $\dot{\epsilon}$  могла меняться от  $10^{-5}$  до  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ , температура образца — от 200 до 700 К. Давление остаточных газов составляло  $10^{-8}$  Па. Электронная эмиссия и люминесценция регистрировались соответственно вторичным электронным умножителем (ВЭУ) ВЭУ-6 и фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) ФЭУ-106. Регистрация излучений производилась в режиме счета импульсов. При измерении спектра люминесценции использовались два ФЭУ, один из которых регистрировал интегральное свечение, а второй, помещенный за выходной щелью монохроматора ДМР-4, — излучение с определенной длиной волны.

На рис. 1 представлены типичные результаты измерений деформационной электронной эмиссии (ДЭЭ) и деформационной люминесценции (ДЛ), полученные при деформировании образца LiF со скоростью  $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  при комнатной температуре. На графике представлены зависимости интенсивности ДЭЭ  $I_{\text{ДЕЭ}}$ , интенсивности ДЛ  $I_{\text{ДЛ}}$  и нагрузки на образце  $F$  от степени деформации  $\epsilon$ . ДЭЭ и ДЛ возникают, как правило, одновременно после завершения стадии легкого скольжения, когда деформация достигает 1–2%. Обычно интенсивности ДЭЭ и ДЛ сохраняют после короткого периода роста примерно постоянные значения. Подобные результаты были получены и для образцов кристаллов NaF.

Таким образом, пластическое деформирование ЩГК сопровождается электронной эмиссией и люминесценцией. Здесь следует отметить, что в данной работе использовались кристаллы, не подвергавшиеся до деформирования каким-либо возбуждающим воздействиям. Это указывает на радикальное отличие наблюдавшихся явлений (ДЭЭ и ДЛ) от люминесценции деформируемых окрашенных (предварительно облученных) кристаллов, исследованной рядом авторов (см. обзор литературы в работе [5]). Люминесценция облученных кристаллов возникает вследствие стимулированного деформацией разрушения наведенных радиацией центров окраски [6] и по этой причине ее предпочтительней называть в отличие от ДЛ деформационно-стимулированной люминесценцией.



**Рис. 1.** Зависимость интенсивности ДЭЭ  $I_{DDE}$ , интенсивности ДЛ  $I_{DL}$  и нагрузки на образце  $F$  от относительной деформации  $\varepsilon$  для кристалла LiF. Штриховыми линиями показаны  $I_{DDE}$  и  $I_{DL}$  для образцов с лесом дислокаций.

Приведенные на рис. 1 данные позволяют предположить, что ДЭЭ и ДЛ связаны с пересечением дислокаций. Действительно, в LiF пересечение дислокаций начинается по завершении стадии легкого скольжения [7], вызывая деформационное упрочнение кристалла, в это же время возникают ДЭЭ и ДЛ. Тесная взаимосвязь между пересечением дислокаций и ДЭЭ и ДЛ была подтверждена в опытах с кристаллами LiF с лесом дислокаций и с выделенной системой плоскостей скольжения, приготовленными по методикам, предложенным в [7]. Деформирование кристаллов с одиночной системой скольжения, при котором не происходит пересечение дислокаций, не сопровождалось эмиссионными явлениями. Деформирование кристаллов с наклонным лесом дислокаций, напротив, приводило к возникновению интенсивных ДЭЭ и ДЛ (штриховые кривые на рис. 1). Они возникали сразу после прохождения предела упругости, т. е. тогда, когда движущиеся дислокации начинают пересекать дислокации леса.

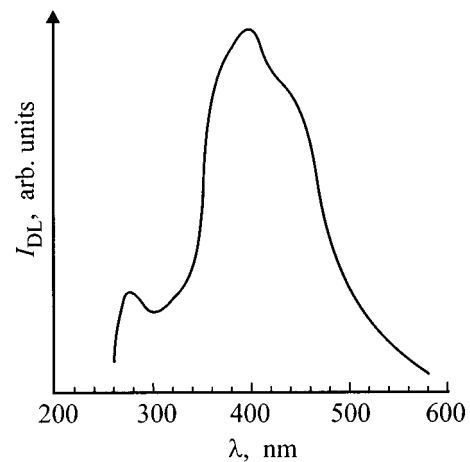
Было показано, что интенсивности ДЭЭ и ДЛ кристаллов LiF изменяются с температурой и скоростью деформирования. Анализ температурных зависимостей интенсивности излучений показал, что ДЭЭ и ДЛ являются термостимулируемыми процессами с энергией активации около 0.3 eV [4].

Наблюдение электронной эмиссии и люминесценции указывает на возникновение электронных возбуждений (электронных и дырочных центров окраски) в деформируемых кристаллах. Данные о природе этих центров были получены в результате изучения спектра ДЛ, а также фотостимулированной электронной эмиссии и термостимулированной электронной эмиссии деформированных кристаллов.

Спектр ДЛ был получен для кристалла LiF при комнатной температуре. Он показан на рис. 2 без поправки на спектральную чувствительность ФЭУ. Спектр подобен спектру рентгенолюминесценции LiF [8] и содержит две полосы с  $\lambda_{\max 1} \approx 280$  nm и  $\lambda_{\max 2} \approx 400$  nm. Согласно [8], коротковолновая полоса обусловлена рекомбинацией  $F$ -центров с подвижными при комнатной температуре  $V_K$ - (или  $V_F$ -) центрами ( $\alpha$ -люминесценция). Длинноволновая полоса связана с присутствием примесей в кристалле и, скорее всего, возникает при рекомбинации электронных центров, содержащих ион Mg, с  $V_K$ -центрами [4].

Для деформированного кристалла NaF наблюдался селективный фотоэффект, обусловленный возникновением в образцах при нагружении  $F$ -центров. Кроме того, наблюдалась ТСЭЭ LiF и NaF, вызванная термическим разрушением возникших при пластическом деформировании электронных центров окраски [9].

Приведенные экспериментальные данные показывают, что при пластическом деформировании ЦГК возникают центры окраски, подобные тем, какие образуются под действием ионизирующих излучений. С другой стороны, из полученных данных следует, что ДЭЭ и ДЛ не могут возникать из-за микротрещин, образующихся, по мнению некоторых авторов [10], в данных кристаллах уже при небольших деформациях. Действительно, ДЭЭ и ДЛ начинаются по окончании стадии легкого скольжения в LiF, когда возникновение трещин маловероятно. По мере роста деформации и нагрузки в процессе сжатия скорость трещинообразования должна расти, однако интенсивности ДЭЭ и ДЛ остаются практически неизменными. Понижение температуры и увеличение скорости деформации также повышают вероятность возникновения трещин, но при этом число квантов, излученных за время, соответствующее увеличению деформации на 1%, уменьшается [4]. Отсутствие связи между трещинообразованием и эмиссионными явлениями подтверждается и результатами анализа амплитудного распределения импульсов на выходе ВЭУ, полученного в процессе регистрации ДЭЭ [4].



**Рис. 2.** Спектр деформационной люминесценции кристалла LiF.

Для разработки механизма явления было важно выяснить, какие именно пересечения приводят к рождению центров окраски. Как известно, кристаллы с решеткой типа NaCl имеют шесть эквивалентных систем плоскостей скольжения, пересекающихся под углом  $90^\circ$  (ортогональные) или  $60^\circ$  (наклонные). В работе [4] показано, что ДЭЭ и ДЛ являются следствием пересечения только наклонных дислокаций.

Из общих соображений ясно, что электронные переходы, приводящие к возникновению центров окраски, могут осуществляться в результате сильных локальных искажений решетки, сопровождающих пересечение дислокаций. Энергия электронного возбуждения в щелочно-галогидных кристаллах, согласно [11], составляет  $\Delta = (\alpha e^2/c) + E_A - E_I$ , где  $\alpha$  — коэффициент Маделунга,  $e$  — заряд электрона,  $2c$  — постоянная решетки,  $E_A$  — сродство атома галоида к электрону и  $E_I$  — энергия ионизации атома металла. При достаточно сильных искажениях решетки  $\alpha$  может уменьшиться для выделенной анион-катионной пары до величины, удовлетворяющей условию пересечения уровней основного и возбужденного состояний квазимолекулы ( $\Delta \approx 0$ ). В результате становятся возможными неадиабатические электронные переходы между этими уровнями, сопровождающиеся рождением электронно-дырочных пар [12].

Из всех типов пересечения дислокаций к наиболее сильным искажениям решетки типа NaCl приводят термоактивированные пересечения наклонных дислокаций [12]. Можно думать, что именно с такими пересечениями связано возникновение ДЭЭ и ДЛ. Важно, однако, отметить, что пересечения наклонных дислокаций в LiF происходят преимущественно по атермическому механизму Орована [7]. Доля термоактивированных пересечений невелика и экспоненциально растет с температурой, как и интенсивность ДЭЭ и ДЛ. Величина энергии активации пересечения наклонных дислокаций в LiF была оценена в  $0.3 \text{ eV}$  [4], что совпадает с энергией активации ДЭЭ и ДЛ. Эти данные указывают на верность сделанного предположения о связи ДЭЭ и ДЛ именно с термоактивированными пересечениями наклонных дислокаций. Зависимость интенсивности излучений от скорости деформирования можно объяснить в этом случае тем, что при увеличении  $\dot{\epsilon}$  снижается время взаимодействия пересекающихся дислокаций и, следовательно, уменьшается доля термоактивных пересечений. Соответственно снижается число излученных квантов и электронов.

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы. При пересечениях дислокаций указанного выше типа, сопровождающихся резкой перестройкой атомной структуры, создаются условия для неадиабатических электронных переходов (с вероятностью  $\sim 10^{-2}$  [12]). Возбужденные электроны захватываются возникающими при деформировании анионными вакансиями, образуя электронные центры окраски. Возникшие дырочные  $V_K$ - и  $V_F$ -центры мигрируют по кристаллу и рекомбинируют с неподвижными электронными центрами. В результате возникают ДЭЭ и ДЛ, причем ДЭЭ является

следствием протекания межцентрового трехчастичного Оже-процесса. Наконец, следует отметить, что безызлучательная рекомбинация сопровождается локальным разогревом решетки. При этом возможно значительное ускорение процессов деформирования и разрушения, поскольку в объеме, соответствующем одной элементарной ячейке, выделяется энергия в несколько eV.

## Список литературы

- [1] Н.А. Кротова, В.В. Карасев. ДАН СССР **92**, 3, 607 (1953).
- [2] L.M. Belyaev, Yu.N. Martyshev. Phys. Stat. Sol. **34**, 1, 57 (1969).
- [3] J. Wollbrandt, E. Linke, K. Meyer. Phys. Stat. Sol.(a) **27**, 2, K53 (1975).
- [4] V.A. Zakrevskii, A.V. Shuldiner. Phil. Mag. **B71**, 2, 127 (1995).
- [5] Molotskii, S.Z. Shmurak. Phys. Lett. **A166**, 3–4, 286 (1992).
- [6] A.V. Shuldiner, V.A. Zakrevskii. Radiation Protection Dosimetry **65**, 1–4, 113 (1996).
- [7] Б.И. Смирнов. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Наука, Л. (1981). 235 с.
- [8] A. Tomita, N. Hirai, K. Trutsumi. Jpn J. Appl. Phys. **15**, 1899 (1976).
- [9] В.А. Закревский, А.В. Шульдинер. ФТТ **27**, 10, 3042 (1985).
- [10] R. Albrecht, V. Schmidt, V.I. Betekhtin. Phys. Stat. Sol. **39**, 2, 621 (1977).
- [11] Р. Нокс. Теория экситонов. Наука, М. (1966). 219.
- [12] А.А. Кусов, М.И. Клиггер, В.А. Закревский. ФТТ **32**, 6, 987 (1990).