

УДК 539.211 + 537.533 + 539.611 + 548.0 : 537

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. КРОВА, Э. ЛИНКЕ, Ю. А. ХРУСТАЛЕВ, Й. ВОЛЛБРАНДТ,  
В. И. ШИПОВСКИЙ

## ЭМИССИЯ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком А. И. Ребиндером 2 VI 1972)

Процессы нарушения адгезионного контакта, так же как и разрушения некоторых твердых тел, сопровождаются электрическими явлениями, имеющими различный характер в зависимости от давления окружающей газовой среды. В случае нарушения адгезии при средних давлениях (от

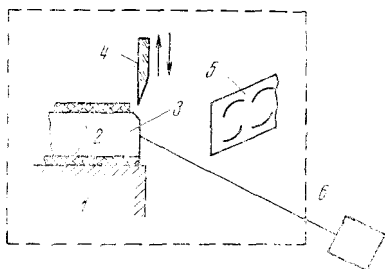


Рис. 1. Прибор для раскалывания кристаллов: 1 — вакуумная камера; 2 — диэлектрик; 3 — монокристалл; 4 — нож из оргстекла; 5 — вторичный электронный умножитель; 6 — монохроматор

атмосферного до нескольких единиц тор) регистрируется свечение, спектр которого и сопровождающие его явления радиоизлучения и генерирования акустических колебаний однозначно говорят о наличии газового разряда <sup>(1)</sup>.

В работах <sup>(2)</sup> при царапании щелочногалоидных кристаллов с помощью корундовой иглы можно было наблюдать скачкообразный характер процесса; при этом газовый разряд зажигался при достижении определенного расстояния между иглой и кристаллом при заданном давлении, т. е. разрядный процесс подчинялся закону Папена. Теоретический расчет показывает, что непосредственно определенная поверхностная плотность зарядов в этом случае имеет тот же порядок величины,

что и вычисленная на основании экспериментальных данных по параметрам газового разряда. Эти результаты подтверждают ранее высказанную П. А. Тиссеном теорию микроплазмы <sup>(3)</sup>. Другие работы в этом направлении также свидетельствуют о наличии газового разряда при разрушении ионных кристаллов <sup>(4)</sup>. При нарушении адгезии в высоком вакууме (порядка  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  тор) интенсивность свечения в зазоре резко снижается и вместо этого наблюдается эмиссия высокоэнергетических электронов. Таким образом, можно принять, что изменение характера электрических явлений в зависимости от давления окружающей газовой среды аналогично наблюдаемому в пространстве между двумя электродами, на которые подано высокое напряжение: газовый разряд в области средних давлений и автоэлектронная или полевая эмиссия в области низких давлений. Развивающаяся при отрыве трещина может рассматриваться как своеобразный ускоритель электронов, так как поля в зазорах достигают  $10^7$  в/см <sup>(5)</sup>.

В наших прежних работах при использовании метода регистрации электронов чувствительной пластиной эмиссия при раскалывании щелочногалоидных кристаллов в вакууме не была обнаружена, хотя для других объектов она наблюдалась <sup>(6)</sup>. В настоящей работе была применена другая методика подготовки образцов к эксперименту и регистрации электронов. В экспериментах использовали монокристаллы NaCl и LiF, выращенные из расплава и применяющиеся для оптических целей. Образцы раз-

мерами  $8 \times 8 \times 15$  мм<sup>3</sup> выкалывали по плоскостям (100) и крепили изолирующими зажимами против входа вторичного электронного умножителя. Откалывание части кристалла осуществляли ножом (без контакта с ним свежееобразующей поверхности) с помощью механизма, действующего через сильфон, и ограничителя движения ножа (рис. 1). Опыты проводили в темноте и при освещении видимым светом. Эмиссию регистрировали в момент раскалывания и затем со свежееобразованного зеркального скола поверхности. Эмиттируемые электроны обладали энергиями порядка  $10^2$ — $10^3$  эв. Скорость их определяли методом отклонения в электрическом поле. Специальные опыты показали, что в темноте поверхность скола обнаруживает темновую эмиссию (т.э.) с начальной интенсивностью  $10^3$  имп/сек, быстро спадающую во времени. Уже через 1 мин. темновая эмиссия достигала уровня фоновых счетов. Освещение поверхности свежего скола видимым светом приводило к мгновенному возрастанию тока эмиссии.

Спад интенсивности эмиссии  $I$  в зависимости от времени  $t$  в двойном логарифмическом масштабе представляет собой прямую и может быть выражен уравнением

$$I = At^{-b}, \quad (1)$$

где  $A$  — константа, характеризующая величину начальной эмиссии,  $b$  — константа, определяющая скорость спада.

На рис. 2 показана спектральная зависимость фотостимулированной эмиссии (ф.э.) после стимулирования светом различных длин волн, подававшегося через монохроматор УМ-2. Кривые обнаруживают селективный ход ф.э. в зависимости от  $\lambda$  стимулирующего света, причем наблюдается сдвиг красной границы фотоэффекта (2,5 эв вместо 4,3 эв) (<sup>6</sup>). Можно предположить, что центрами эмиссии являются локальные энергетические уровни запрещенной зоны. Максимум всех кривых рис. 2 соответствует  $\lambda = 4900$  Å, т. е. эмиссия связана всегда с одними и теми же дефектами, которыми могут быть центры окраски щелочногалогидных кристаллов.

Образование адсорбированной пленки воды на поверхности кристалла при влажности 80% гасит эмиссию, что связано с изменением поверхностной проводимости. Эмиссия наблюдается только на специально обезвоженных выдерживанием над  $P_2O_5$  образцах щелочногалогидных кристаллов. Отсюда следует, что за эмиссию ответственны поверхностные заряды, стекающие в том случае, если на образце присутствует адсорбированная вода. В наших прежних работах (<sup>5</sup>) это обстоятельство не учитывалось и поэтому эмиссия электронов со щелочногалогидных кристаллов нами не могла быть обнаружена.

Причиной эмиссии высокоэнергетических электронов при расщеплении ионных кристаллов является зарядение их осколков. Для других объектов это явление было известно раньше (<sup>5</sup>) и наблюдалось по засвечиванию чувствительной пленки эмиттирующими участками поверхности расколотого кристалла.

Зарядение поверхности щелочногалогидных кристаллов, расколотых в высоком вакууме ( $10^{-6}$  тор), исследовалось методом скапирующего зонда. Электроны, выходящие на поверхность, индуцируют заряд зонда, который измеряется чувствительным электрометром (рис. 3). Механическое уст-

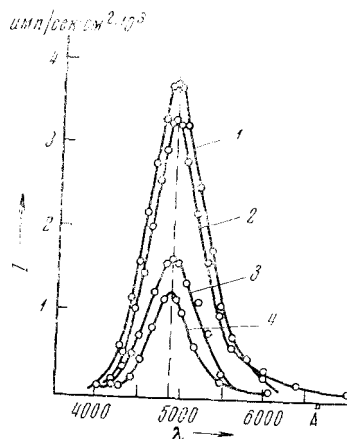


Рис. 2. Зависимость ф.э. со свежей поверхности NaCl через несколько минут после раскола от длины волны стимулирующего света. 1—8 мин.; 2—12; 3—22; 4—33 мин.

ройство позволяет измерять точечный заряд поверхности. Локальное разрешение измерительного устройства отвечает  $1 \text{ мкм}^2$ .

Показано, что каждый свежерасщепленный кристалл обладает поверхностным зарядом, распределенным неравномерно на различных участках

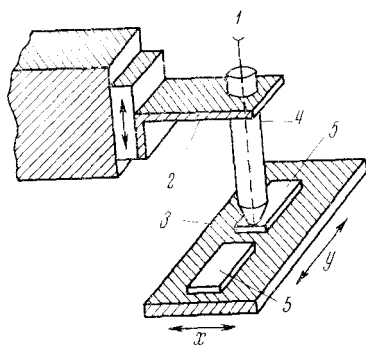


Рис. 3. Прибор для исследования распределения плотности заряда на свежесформированной поверхности: 1 — электрометр; 2 — специальный держатель; 3 — столик, перемещающийся в направлениях  $x$  и  $y$ ; 4 — экранированный скапирующий зонд; 5 — свежая поверхность кристалла

поверхности в виде пятен. Размеры пятна обычно соответствуют нескольким квадратным миллиметрам, причем наблюдаются как отрицательно, так и положительно заряженные области. Максимальные плотности заряда

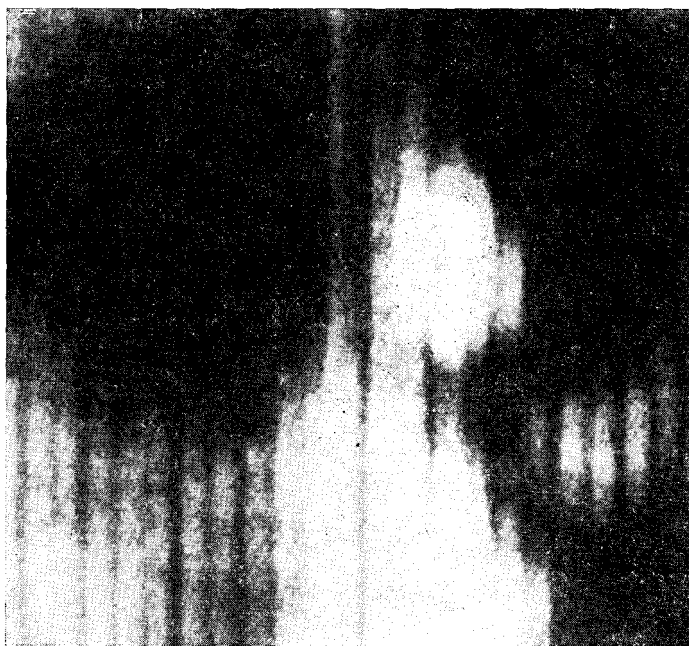


Рис. 4. Распределение зарядов на свежесформированной поверхности LiF. Темные участки — заряды отрицательные, светлые — положительные

имеют порядок  $10^{10}$ – $10^{11}$  зар/см<sup>2</sup>. В высоком вакууме распределение зарядов на поверхности кристалла остается постоянным.

При нейтрализации заряда в рабочей камере наступает явление газового разряда и перераспределение заряженных участков. Если кристаллы помещены в атмосферные условия или же промыты водой, то заряды исчезают. Повторное откачивание рабочей камеры приводит через процессы перекристаллизации опять к возникновению островков заряда на поверхности.

Рисунок 4 дает картину электрического рельефа поверхности свежерасколотого кристалла LiF. Из данных плотности заряда можно рассчитать напряженность поля  $E$

$$E = 4\pi q, \quad (2)$$

здесь  $q$  — плотность заряда; средняя напряженность поля соответствует  $10^6$ – $10^7$  в/см. В участках высокой плотности заряда возможны кратковременные всплески эмиссии под действием поля, в результате чего происходит перераспределение и выравнивание зарядов. Стеkanie зарядов также происходит благодаря тепловым эффектам. При использовании применявшейся в наших опытах аппаратуры в высоком вакууме наблюдается постоянство распределения заряда во времени. Это согласуется с незначительными интенсивностями послеэмиссии, обнаруживаемыми в эксперименте.

Возникновение зарядов на свежееобразованных поверхностях кристаллов наблюдалось Дистлером с сотрудниками. Ими исследован электрический рельеф поверхности, который приводится во взаимосвязь с дефектами кристаллической решетки, которые могут являться центрами окраски, люминесценции и адсорбции. Исследования проводятся методами декорирования на уровне оптической и электронной микроскопии (<sup>7</sup>).

В настоящее время еще невозможно однозначно истолковать сложный механизм, приводящий к картинам распределения электрического заряда (ее электрического рельефа) на свежесколотой поверхности кристалла, однако взаимосвязь существования этого рельефа с наблюдающимися явлениями эмиссии высокоэнергетических электронов очевидна.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
23 V 1972

Центральный институт физической химии  
Академии наук ГДР  
Берлин

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. А. Тюрикова, Ю. М. Евдокимов и др., Тез. докл. и сообщ. II Всесоюз. симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел, Фрунзе, 1969, стр. 13; Л. А. Тюрикова, Б. Г. Авербух и др., ДАН, **201**, 833 (1971).  
<sup>2</sup> К. Meyer, D. Obrikat, M. Rossberg, Kristall u. Technik, **5**, 3 (1970); **5**, 181 (1970).  
<sup>3</sup> P. A. Thiessen, K. Meyer, G. Heinicke, Grundlagen der Tribochemie, Berlin, 1967.  
<sup>4</sup> Ю. Н. Мартышев, Исследование свечения и электрических эффектов, сопровождающих деформацию и разрушение ионных кристаллов, Кандидатская диссертация, Инст. кристаллографии АН СССР, 1971.  
<sup>5</sup> Н. А. Кротова, В. В. Карасев, ДАН, **92**, 607 (1953).  
<sup>6</sup> В. С. Фоменко, Эмиссионные свойства элементов и химических соединений, Киев, 1964, стр. 62.  
<sup>7</sup> Г. И. Дистлер, С. А. Дарюсина, Кристаллография, **7**, 266 (1962); Г. И. Дистлер, Ю. М. Герасимов, Н. М. Борисова, ДАН, **165**, 329 (1965); Ю. М. Герасимов, В. Г. Горов, Г. И. Дистлер, ФТТ, **10**, 3115 (1968).