

Направления рукописи

БУТМАН МИХАИЛ ФЕДОРОВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ИОННОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СУБЛИМАЦИИ
ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛОВ $A^I B^{VII}$, $A^{II} B_2^{VII}$, $A_x^{II} B_y^{III, IV}$**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва-2004

Работа выполнена на кафедре физики государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор Кудин Лев Семенович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Сидоров Лев Николаевич

доктор физико-математических наук Смирнов Валерий Константинович

доктор физико-математических наук Галль Николай Ростиславович

Ведущая организация:

Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

Защита состоится 21 октября 2004 г. в 16¹⁵ часов в ауд. 337 на заседании диссертационного Совета Д 501.001.50 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д. 1, стр.3, химический факультет МГУ

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан « 9 » сентября 2004 года

Ученый секретарь

диссертационного Совета

кандидат химических наук



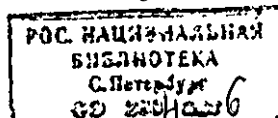
Н.Н. Матушкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследование свойств веществ и процессов при высоких температурах является важной проблемой физической химии. Получение информации о составе и свойствах компонентов высокотемпературного пара и изучение закономерностей сублимации твердых тел представляют ценность для многих современных технологий, проблематика которых связана, например, с высокотемпературным синтезом, деградацией и коррозией материалов, гетерогенным катализом, нуклеацией и ростом кристаллов, взаимодействием материалов с пучками нейтральных и заряженных частиц, получением оптических пленок, коррозионно-устойчивых покрытий и ВТСП-керамик методом осаждения из газовой фазы, - разработкой нового поколения источников света и т.д.

Благодаря многочисленным исследованиям методом высокотемпературной масс-спектрометрии в настоящее время хорошо известно, что насыщенный пар над нагретыми неорганическими соединениями имеет, как правило, сложный химический состав и представлен как нейтральными, так и заряженными компонентами. Следуя классическим традициям, подавляющее большинство современных исследований этим методом проводится в направлении, ориентированном, в основном, на получение термодинамических данных для газообразных соединений. Вопрос же о механизмах перехода молекул и ионов с поверхности твердого тела в паровую фазу и сопутствующих механизмах олигомеризации, т.е., по существу, вопрос о физической природе парообразования, остается пока открытым. Для более полного ответа на него необходимо, во-первых, располагать результатами не только термодинамических, но и кинетических исследований и, во-вторых, иметь детальное представление о процессах, протекающих при высоких температурах на поверхности конденсированной фазы. Например, при изучении сублимации ионных кристаллов, пар которых содержит молекулярные и ионные ассоциаты, для адекватной интерпретации результатов следует принимать во внимание морфологические и электрические свойства их поверхности, обусловленные процессами: термического травления, образования и взаимодействия дислокаций, спонтанной поляризации, перераспределения точечных дефектов и примесей между объемом кристалла и его поверхностью.

В данной работе для изучения закономерностей сублимации в качестве объектов исследования выбраны две важные группы ионных кристаллов с дефектами по Шоттки и по-Френкелю - галогениды щелочных и щелочноземельных металлов (ГЩМ и ГЩЗМ, соответственно), что обусловлено следующими причинами. Во-первых, термодинамика их сублимации изучена к настоящему времени достаточно полно. Во-вторых, интерпретация ранее опубликованных результатов кинетических исследований молекулярной сублимации основана на устаревших или неадекватных моделях и представлениях о свойствах поверхности ионных кристаллов при высокой температуре. В-третьих, именно для этого класса соединений свойства дефектов кристаллической решетки и морфология поверхности тщательно изуча-



лись как теоретически, так и экспериментально. Следует особо подчеркнуть, что масс-спектрометрическое исследование кинетики ионной сублимации монокристаллов, развиваемое в настоящей работе, является пионерским направлением, и поэтому работу в этой области также целесообразно было начать с изучения именно этого класса соединений. В настоящей работе исследованы следующие поли- и монокристаллы ГЩМ: LiF, NaCl, KF, KCl, KBr, KI и CsI, - и ГЩЗМ со структурой флюорита - BaF_2 и $SrCl_2$, — которые интересны прежде всего тем, что они испытывают высокотемпературный фазовый переход в суперионное состояние, характеризующееся аномально высокой ионной проводимостью.

В отличие от ионных кристаллов многие металлы и сплавы сублимируют преимущественно в виде атомов. С практической точки зрения монокристалльный состав пара — это большое преимущество при использовании явления сублимации для надежного определения термодинамических характеристик, таких как активности компонентов в системах и энтальпии образования твердофазных интерметаллических соединений. Данные о термодинамических свойствах интерметаллидов, обладающих особыми физическими, физико-химическими и механическими свойствами, приобретают в настоящее время особую ценность. Ключевым направлением работ в этой области в последние годы является изучение термодинамики сублимации как самих соединений, так и систем, соответствующих областям фазового сосуществования интерметаллидов различного стехиометрического состава. В рамках данного направления в настоящей работе выполнены исследования систем Mg-B, Mg-Si и Al-Ba, что обусловлено в первую очередь научным и практическим интересом к термодинамическим свойствам интерметаллидов, образующихся в этих системах. Достаточно упомянуть, например, что повышенный интерес к боридам магния вызван недавним открытием для MgE_2 наивысшей критической температуры (T_c - 39 K) перехода в состояние сверхпроводимости среди прочих сверхпроводящих интерметаллических материалов.

Цели работы

- разработка новых экспериментальных методик для исследования кинетики ионной сублимации монокристаллов ГЩМ в режимах (1) свободного испарения, (2) обращения полярности внешнего электрического поля, (3) экспонирования молекулярными пучками ГЩМ;
- выявление механизмов эмиссии атомарных и молекулярных ионов и установление закономерностей олигомеризации пара ГЩМ;
- изучение особенностей и аномалий ионной сублимации кристаллов со структурой флюорита в области температур фазового перехода в суперионное состояние;
- проведение анализа влияния дефектной структуры, морфологии поверхности и примесей на эффективность ионной эмиссии ГЩМ и ГЩЗМ (прямая задача) и использование метода ионной сублимации для получения информации об электрических свойствах поверхности и термодинамических свойствах индивидуальных дефектов (обратная задача);
- развитие теории Френкеля-Дебая и ее приложение для исследования свойств

двойного электрического слоя флюорита и вычисления электропроводности нанокристаллических пленок;

- определение констант равновесия гетерогенных реакций в системах Mg-B, Mg-Si и Al-Ba и вычисление на их основе энтальпий образования интерметаллических соединений.

Научная новизна

- Развита новая экспериментальная методика для изучения ионной сублимации монокристаллов, позволившие установить дислокационный механизм эмиссии атомарных ионов.
- Впервые использован методический подход, заключающийся в комплексном исследовании ионной и молекулярной сублимации и служащий основой для системного анализа закономерностей парообразования ионных кристаллов в режиме свободного испарения.
- Впервые изучен химический состав заряженной компоненты пара над монокристаллами ПЦМ и ПЦЗМ.
- Предложены новые методики определения знака поверхностного заряда и индивидуальных энергий Гиббса образования точечных дефектов.
- Впервые установлена степень олигомеризации пара ПЦМ при их свободной сублимации.
- Впервые изучены аномалии ионной сублимации ПЦЗМ со структурой флюорита в области температур фазового перехода в суперионное состояние.
- В рамках теории Френкеля-Дебая реализована новая расчетная методика для изучения свойств двойного электрического слоя на (111) поверхности флюорита и теоретической оценки электропроводности нанокристаллических пленок.
- С использованием методики двойной эффузионной камеры впервые изучена термодинамика сублимации сплавов Mg-B, Mg-Si и Al-Ba и определены энтальпии образования интерметаллических соединений MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 , MgB_{20} , M_2Si , Al_4Ba .

Практическая и научная значимость

Дислокационный механизм эмиссии атомарных ионов может служить основой нового экспериментального метода изучения канальной диффузии и электропроводности в ионике твердого тела. Метод ионной сублимации может быть использован для изучения электрических свойств поверхности ионных кристаллов и определения термодинамических параметров индивидуальных дефектов. Теоретические подходы к описанию свойств двойного электрического слоя на границе раздела кристалл-вакуум могут быть использованы для расчетов электропроводности нанокристаллических материалов. Определенные энтальпии образования интерметаллидов рекомендуются для использования в термодинамических расчетах при моделировании соответствующих высокотемпературных технологических процессов. Результаты работы переданы для использования на Химические факультеты Московского государственного университета им. Ломоносова, Санкт-Петербургского государственного университета и Римского университета La Sapi-

enza, в институт Теплофизики экстремальных состояний объединенного института высоких температур РАН, в частности, для пополнения базы данных автоматизированного банка данных ИВТАНТЕРМО, в институт Общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, в Физико-технический институт РАН им. А.Ф. Иоффе, в институт Химии силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова, в институт Микроэлектроники и информатики РАН, в институт Прикладной химии. Полученные результаты будут использованы в учебном процессе ИГХТУ при изложении соответствующих разделов в курсах "Физика и химия твердого тела" и "Физическая химия".

Достоверность полученных в работе результатов обоснована:

- проведением экспериментальных измерений на оборудовании, прошедшем метрологические испытания и исследованием хорошо охарактеризованных образцов кристаллов с известным количеством содержащихся примесей;
- использованием адекватных теоретических подходов и корректных математических процедур для расшифровки масс-спектров и обработки экспериментальных данных;
- соответствием обнаруженных аномалий ионной сублимации кристаллов-флюоритов температурному интервалу фазового перехода, установленному при изучении других физических свойств данных кристаллов;
- согласием теоретических значений электропроводности нанокристаллических пленок флюорита с экспериментальными;
- хорошей согласованностью масс-спектров и идентичных величин (парциальных давлений, энтальпий сублимации), полученных независимо в лабораториях Японии, Германии и Италии.

Положения, выносимые на защиту

- новые экспериментальные методики исследования кинетики ионной сублимации монокристаллов ПЦМ;
- новые данные по химическому составу ионных пучков, испускаемых поверхностями нагретых поли- и монокристаллов ПЦМ и ПЦЗМ в режимах свободной и равновесной сублимации, временные и температурные зависимости термоионных токов, вольтамперные характеристики ионной сублимации;
- механизмы термической эмиссии атомарных и молекулярных ионов;
- новые методики исследования свойств двойного электрического слоя в ионных кристаллах и определения энергий Гиббса образования индивидуальных дефектов на примере ПЦМ;
- аномалии ионной сублимации кристаллов-флюоритов при температурах фазового перехода в суперионное состояние;
- данные по молекулярной сублимации и олигомеризации пара кристаллов ПЦМ в режиме свободного испарения;
- особенности температурных зависимостей коэффициента сублимации ПЦМ и степени фрагментации молекул, сублимирующих с открытой поверхности;

- развитие теории Френкеля-Дебая и ее приложение для вычисления электропроводности нанокристаллических пленок флюорита;
- термодинамические характеристики интерметаллических соединений, образующихся в системах Mg-B, Mg-Si и Al-Ba.

Личный вклад автора. Выбор данного направления исследований и основополагающие идеи работы принадлежат автору. Автором лично разработаны экспериментальные методики для развития нового направления исследований - ионной сублимации монокристаллов. Основной объем экспериментальных результатов получен как самим автором, так и под руководством автора. Измерения и обработка данных проводились совместно с к.х.н., доц. Г.Г. Бурдуковской, к.х.н. П.Г. Вальковым, к.х.н. А.В. Красновым, к.х.н. А.А. Смирновым, доктором С. Брутти, магистрантами Н.В. Зариповым, Дж. Накамурой и С. Камидо. Теоретические расчеты выполнены при сотрудничестве с к.х.н. В.В. Слизневым и проф. Г. Дабрингхаусом. Автор был лидером обсуждений результатов, в которых принимали участие д.х.н., проф. Л.С. Кудин, д.х.н., проф. К.С. Краснов, проф. Х. Кавано (университет Эхиме, Япония), проф. З. Мунир (Калифорнийский университет, Девис, США), проф. Г. Дабрингхаус (Боннский университет, Германия) и проф. Дж. Балдуччи (Римский университет La Sapienza, Италия). Все вышеперечисленные коллеги являются соавторами публикаций по теме диссертации.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на: Всесоюзных конференциях "Структура и энергетика молекул" (1988, 1990, 1999, Иваново), I Всесоюзном семинаре по высокотемпературной масс-спектрометрии (1990, Ленинград), Всесоюзной конференции «Бориды» (1990, Киев), XII International Mass Spectrometry Conference (Amsterdam, 1991), III Workshop on negative ion formation and beam handling (1993, Tokyo, Japan), семинаре естественно-научного факультета университета Эхиме (1994, г. Мацуяма, Япония), XXXV Международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс" (1997, Новосибирск); Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (1997 г., Саратов); I, II Международных научно-технических конференциях "Актуальные проблемы химии и химической технологии "Химия-97,99" (1997, 1999, Иваново); DC, X International Conferences on High Temperature Materials Chemistry (1997, Pennsylvania, USA; 2000, Julich, Germany), Всероссийских конференциях "Молекулярная физика неравновесных систем" (1998, 1999, 2000, Иваново); Научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетия» (2000, Томск), 193rd and 199th Meetings of the Electrochemical Society (1998, San Diego, California; 2001 Washington DC, USA), XIV International Conference on Chemical Thermodynamics (2002, St-Petersburg), International Conference "Thermodynamics of Alloys" - TOFA 2002 (2002, Rome, Italy), семинаре Института физической и теоретической химии Боннского университета (2002, Германия), семинаре Института материалов и процессов в энергетических системах (2002,

Юлих, Германия), II International symposium on high temperature mass spectrometry (2003, Plyos, Russia).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 36 статей в ведущих отечественных и международных журналах и сборниках.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 12 глав, выводов и библиографии. Общий объем диссертации составляет 341 страницу, включая 181 рисунок, 45 таблиц и список литературных источников из 380 наименований. Работа выполнялась в соответствии с тематическим планом НИР ИГХТУ на 1996-2002 г. по единому заказ-наряду «Экспериментальное и теоретическое исследование структуры, ядерной динамики и энергетики молекул, радикалов и ионов неорганических соединений», хоздоговором 04.37.88 (№ госрегистрации 0188.0006119) и договором о научном сотрудничестве между ИГХТУ и Римским университетом «La Sapienza» (1999-2004). Работа поддержана грантом Международного научного фонда J9L100, грантом РФФИ №96-02-16375 (№ госрегистрации 01.9.70.000694), а также индивидуальными грантами Monbusho (Япония, 1993, 1994), Международной Программы в области точных наук (1999, 2000, 2001), DAAD (Германия, 2002).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и основные задачи работы, отмечены научная новизна и практическая ценность исследования.

В первой главе рассмотрены теоретические модели - столкновений, газоподобных частиц, активированного состояния - сублимации твердого тела. Дается толкование коэффициента сублимации.

Во второй главе описываются свойства поверхности кристаллов ПЦМ при высоких температурах. При описании морфологии поверхности рассмотрена TLK (terrace-ledge-kink) модель и результаты исследований методами статической и динамической микроскопии, на основе которых дается представление о микроскопической модели сублимации и взаимосвязи коэффициента сублимации с микроскопическими параметрами. Рассмотрены аспекты релаксации поверхности и роль примесей в процессе сублимации. Электрические свойства поверхности проанализированы с точки зрения образования двойного электрического слоя на границе раздела кристалл-вакуум, обусловленного перераспределением точечных дефектов и примесей двухвалентных металлов в приповерхностной области.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований сублимации ПЦМ в режиме свободного испарения гравиметрическим, торсионным и эффузионным методами. Рассмотрены возможности метода молекулярных пучков для определения индивидуальных коэффициентов сублимации олигомеров (измерения со стационарными пучками) и кинетических параметров десорбции, поверхностной диффузии, реакции обмена и ассоциации/диссоциации на поверхности (спектроскопия релаксации модулированных пучков).

Четвертая глава представляет собой экспериментально-методическую часть. В ней рассмотрены методические аспекты применения высокотемпературной масс-спектрометрии для изучения кинетики и термодинамики молекулярно-ионной сублимации и дается описание использованной аппаратуры.

Измерения ионной сублимации поликристаллов ПЦМ выполнены электрометрическим методом с использованием источника ионов, в котором образцы ПЦМ наносились на молибденовую ленту методом осаждения из растворов, которые предварительно анализировались на содержание примесей методом ICPM (inductively coupled plasma mass spectrometry). Данная установка позволяла анализировать также химический состав ионных пучков с помощью квадрупольного масс-спектрометра.

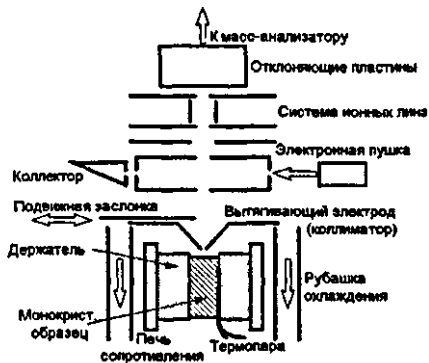


Рис. 1. Схема испарителя - источника ионов.

сколотые образцы размером 3x3x8/10 мм, которые укреплялись в нагреваемом печи сопротивления держателе. Температура измерялась термопарой, плотно прижатой к боковой поверхности кристалла. В случае ПЦМ и ПЦЗМ для сублимации экспонировались, соответственно, (100) и (111) грани кристалла. В режиме ИС сублимирующие ионы вытягивались слабым электрическим полем ($\sim 5 \times 10^4$ В м⁻¹), приложенным между держателем кристалла и вытягивающим электродом. Для исследования релаксации сублимации положительных ионов по методике обращения полярности вытягивающего электрического поля эмиссия ионов подавлялась в течение некоторого времени t_{rev} , после чего в нормальном режиме вытягивания записывались кривые релаксации ионного тока. В режиме ЭУ масс-спектры регистрировались при токе эмиссии электронов 1 мА и энергии электронов 50 — 80 эВ. В обоих режимах ионы формировались системой электростатических линз в тонкий высокоэнергетический (3 кэВ) пучок. После разделения по массам в магнитном поле ионы регистрировались вторичным электронным умножителем в комбинации с электрометрическим усилителем. Чувствительность схемы регистрации по току составляла 10^{-17} А.

При исследовании термодинамики сублимации интерметаллидов методической особенностью являлось использование специально сконструированного испарителя, позволявшего работать с двухсекционными камерами Кнудсена. Блок с эффу-

Большинство измерений с монокристаллами ПЦМ и ПЦЗМ выполнено на магнитном масс-спектрометре МИ 1201, модифицированном для высокотемпературных экспериментов. Комбинированный источник ионов (Рис. 1) позволял работать в двух режимах: электронного удара (ЭУ) и ионной сублимации (ИС) и, таким образом, представлялась возможность анализировать как молекулярные, так и ионные пучки. Использовались свежес-

зионными ячейками можно было перемещать в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости, перпендикулярной оси молекулярного пучка, и, таким образом, независимо регистрировать частицы, эффундирующие либо из одной, либо из другой ячейки. Эмпирически расстояние между эффузионными отверстиями ячеек было выбрано таким, чтобы имело место полное разрешение пиков ионных токов при перемещении ячеек и каждый пик проходил через максимум. Вклад фона прибора в полезный сигнал определялся при закрытой подвижной заслонке, перекрывающей путь молекулярному пучку в область ионизации, т.е. когда регистрировались только ионы фона.

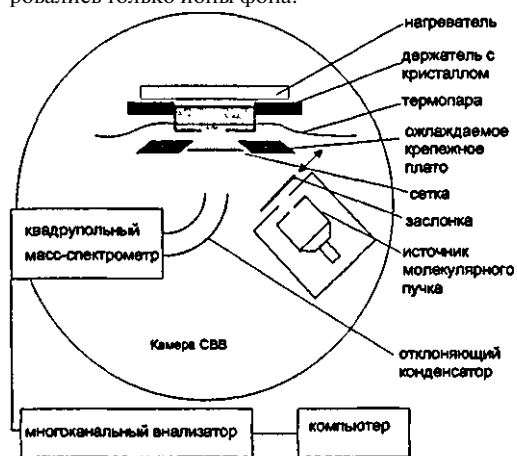


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для проведения кинетических измерений с молекулярными пучками

пучка, которая приводилась в действие с помощью электромагнита. Никелевая фольга полностью закрывала всю поверхность кристалла, размером 17x17x5 мм, за исключением отверстия диаметром 6 мм (см. Рис. 2). Это было необходимо для предотвращения попадания как прямых, так и отраженных потоков сублимирующего вещества на нагреватель. Температуры, до которых нагревались кристаллы KCl и NaCl в ходе эксперимента, были существенно ниже температурного порога поверхностной ионизации для этих солей. Тем не менее в отдельном тестовом эксперименте вся поверхность кристалла закрывалась никелевой фольгой, чтобы убедиться, что ионы щелочных металлов действительно не образуются на поверхности самой фольги при экспонировании ее молекулярными пучками. Отклоняющий конденсатор и ионный источник масс-спектрометра также были закрыты защитными экранами для предотвращения попадания в них рассеянных электронов. Для подавления эмиссии электронов нагревателем на него подавался положительный потенциал относительно держателя кристалла. Сами величины прикладываемых электрических потенциалов диктовались необходимостью сохранения номинальных электрических параметров функционирования ионного источника масс-спектрометра при условии выключения в нем электронной пушки. В частности,

Экспериментальная сверх-высоковакуумная установка, созданная автором в лаборатории проф. Дабрингхауса (Боннский ун-т, Германия) для исследования ионной сублимации кристаллов при экспонировании их поверхности молекулярными пучками, схематично изображена на Рис. 2. Экспонирование кристалла молекулярным пучком осуществлялось посредством открытия и закрытия заслонки перед источником молекулярного

потенциал держателя кристалла составлял 100 В, сетки - 20 В. Внутренняя обкладка отклоняющего конденсатора была соединена с ионизационной камерой источника ионов, на которую подавался потенциал 50 В. На другую обкладку подавался положительный варьируемый потенциал > 50 В. При этом в промежутке кристалл - сетка создавались дефокусирующие условия вытягивания ионов. Система регистрации включала в себя вторичный электронный умножитель, сигнал с которого подавался в цепь усилителя-дискриминатора с последующей регистрацией с помощью многоканального анализатора/счетчика ионов и одновременной компьютерной обработкой. Время задержки на каждом канале для накопления сигнала составляло, как правило, 0,5 с. Регистрируемый ионный ток можно было наблюдать на мониторе компьютера в реальном режиме времени.

В этой же главе охарактеризованы исследованные образцы ионных поли- и монокристаллов и сплавов.

Пятая глава посвящена описанию результатов исследования ионной сублимации поликристаллов ГЩМ (KF и KBr). Обнаружено, что эмиссия ионов достигает режима стационарности лишь по истечении некоторого времени испарения поликристаллических образцов, когда наблюдается почти экспоненциальное уменьшение термоионного тока при данной температуре. В стационарном режиме были получены вольтамперные характеристики (ВАХ) и температурные зависимости ионных токов для положительных и отрицательных ионов. Например, в случае KF измерения выполнялись последовательно в трех температурных интервалах: $(\Delta T)_1 - 670-780$ К, $(\Delta T)_2 = 760-870$ К, $(\Delta T)_3 = 870-990$ К, начиная с низкотемпературного. В каждом случае образец KF первоначально нагревался до наивысшей температуры интервала, при которой выдерживался до перехода эмиссии в стационарный режим.

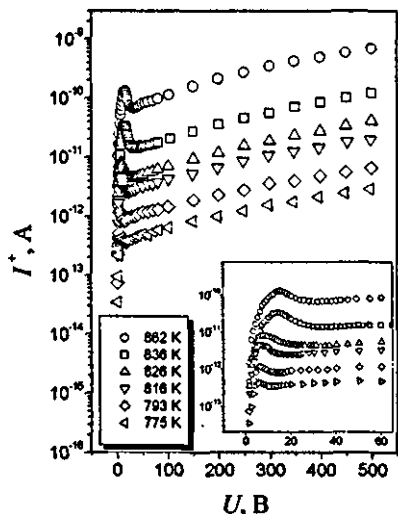


Рис. 3. ВАХ эмиссии положительных ионов фторидом калия (интервал $(\Delta T)_2$)

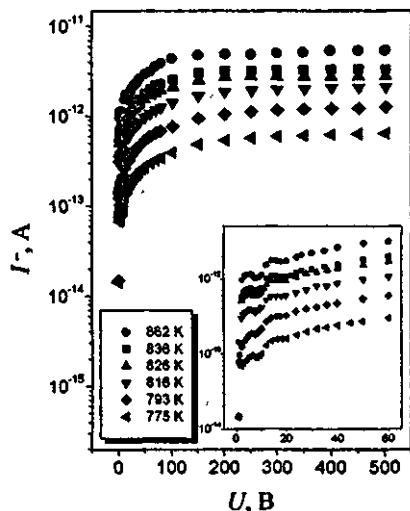


Рис. 4. ВАХ эмиссии отрицательных ионов фторидом калия (интервал $(\Delta T)_2$)

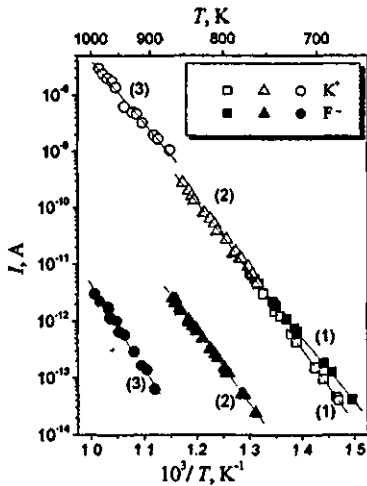


Рис. 5. Температурные зависимости токов «+» и «-» ионов: KF, $U = 450$ В, $(\Delta T)_1$ - (1); $(\Delta T)_2$ - (2); $(\Delta T)_3$ - (3).

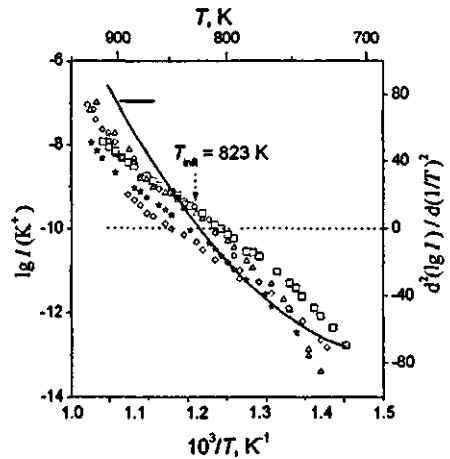


Рис. 6. Температурная зависимость тока положительных ионов и ее анаморфоза (результаты 5 серий измерений с KBr; $U = 450$ В)

Таблица 1. Компиляция значений A^+ и B^+ и энергии активации десорбции ионов, определенные для интервалов температур $(\Delta T)_1$ - $(\Delta T)_3$

Интервал	A^+ (А)	A^- (А)	B^+ (К)	B^- (К)	E_{des}^+ (эВ)	E_{des}^- (эВ)
$(\Delta T)_1$	9.75×10^5	3.19×10^3	3.04×10^4	2.60×10^4	2.62 ± 0.01	2.24 ± 0.01
$(\Delta T)_2$	4.78×10^4	1.27×10^3	2.79×10^4	2.93×10^4	2.41 ± 0.03	2.52 ± 0.02
$(\Delta T)_3$	5.70×10^2	4.89×10^2	2.56×10^4	3.24×10^4	2.21 ± 0.05	2.79 ± 0.06

ВАХ имели различные формы для положительных и отрицательных ионов (см. пример для $(\Delta T)_2$ на Рис. 3, 4) и изменялись при переходе из одного интервала в другой. С увеличением напряжения U наблюдалось экспоненциальное нарастание эмиссионного тока: $I \sim \exp(const U)$. Изменение соотношения констант $const^+ > const^-$ для, соответственно, положительных и отрицательных ионов на противоположное, т.е. $const^+ < const^-$, при переходе из интервала $(\Delta T)_1$ в интервал $(\Delta T)_3$ может свидетельствовать об изменении знака избыточного поверхностного заряда дефектного происхождения с «-» на «+» при переходе с повышением температуры из «примесной» области температур в «собственную». Коэффициенты аппроксимационного уравнения вида $I = A \exp(-B/T)$ для температурных зависимостей эмиссионного тока KF (Рис. 5) представлены в Табл. 1 вместе с энергиями активации десорбции ионов E_{des}^+ . Значения E_{des}^+ последовательно уменьшаются, а значения E_{des}^- , наоборот, увеличиваются при переходе из $(\Delta T)_1$ в $(\Delta T)_3$. Этот факт, по-видимому, также свидетельствует об изменении электрического потенциала по-

верхности в сторону более положительных значений с увеличением температуры. Температурные зависимости эмиссионного тока с поверхности поликристаллических образцов KBr были получены в пяти отдельных опытах в интервале 715 — 930 К (Рис. 6). Несмотря на некоторое различие в величине тока, вызванное, прежде всего, различием в эффективной площади эмиссии каждого из осажденных образцов, формы этих зависимостей - в виде линии с перегибом - оказались однотипными. Изучение ионной сублимации поликристаллов ГЩМ было первым звеном в хронологической последовательности исследований по этой тематике и стимулировало переход к исследованию кинетики ионной сублимации монокристаллов.

В шестой главе представлены основные результаты по исследованию ионной сублимации монокристаллов ГЩМ. Обнаружено, что все исследованные кристаллы в режиме ИС за исключением фторида лития эмитируют в измеримых количествах положительные ионы. В случае KCl, KI и CsI наблюдалась также слабая эмиссия отрицательных ионов. Относительные интенсивности токов зарегистрированных ионов, пересчитанные на суммы изотопных разновидностей, представлены в Табл. 2. Анализ приведенных масс-спектров показывает существенные различия между составами ионных пучков, испускаемых из эффузионной ячейки и с поверхности свободно испаряемого монокристалла. Так, при свободной сублимации зна-

Таблица 2. Масс-спектры ионной сублимации.

MX	T, K	Относительные интенсивности ионных токов							Режим
		M ⁺	M ₂ ⁺	M ₂ X ⁺	M ₃ X ₂ ⁺	X ⁻	MX ₂ ⁻	M ₂ X ₃ ⁻	
KCl	809	79		100	... ^a				ЭЯ [Чупка, 1959] ЭЯ [Кудин и др., 1990] ОП
	846	57		100	0.2				
	867	100	3.4	3.7	... ^a				
	1018	100	0.23	4.39	0.007			ЭЯ [Кудин и др., 1990] ОП	
	1018					9.5	100		
	1018					1.4	100		
KBr	840	100		92.9	... ⁶			ЭЯ [Чупка, 1959] ЭЯ [Кудин и др., 1973] ОП	
	890	100		90	0.7				
	920	100	1.9	35.3	0.6				
KI	850	100		22	0.2	0.1	0.6	ЭЯ ОП	
	852	100	5.5	6.4	0.07	0.003	0.08		
NaCl	899	58.2		100				ЭЯ [Чупка, 1959] ОП	
	896	100	2.4	3.3					
CsI	809	35.7		100	0.52	40.0	100	ЭЯ [Sidorova et al. 1979] ОП ОП	
	877	100	0.30	19.8	0.07				
	877					28.9	100		

Примечания. Обозначения ЭЯ и ОП относятся к измерениям эмиссии из эффузионной ячейки и с открытой поверхности, соответственно. ^a Наблюдался на пределе чувствительности. ⁶ 1 — 5 % от интенсивности тока ионов K₂Br⁺.

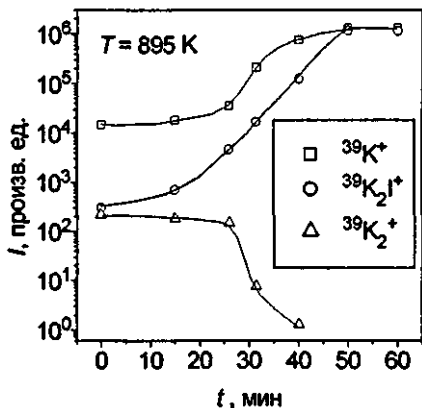


Рис. 7. Изотермы эмиссионного тока I ионов $^{39}\text{K}^+$, $^{39}\text{K}_2^+$ и $^{39}\text{K}_2\text{I}^+$.

трансформации масс-спектра ионной сублимации КИ при переходе от условий свободного испарения к условиям равновесного испарения (Рис. 7). Высокая скорость испарения при данной температуре (около 8 мм/час) обеспечивала быстрое опускание поверхности кристалла внутри канала держателя. При этом происходило увеличение площади испарения по отношению к площади поперечного сечения канала и, тем самым, обеспечивался постепенный переход к условиям эффузионных измерений.

Как и в случае исследованных поликристаллов, обнаружено, что интенсивности ионных токов и их отношения претерпевали значительные изменения на начальной стадии испарения: при неизменной температуре кристалла наблюдалось экспоненциальное уменьшение токов во времени для ионов M^+ и M_2X^+ . Чем выше стартовая температура измерений, тем больше скорость падения эмиссионных токов; причем эта скорость существенно выше для молекулярных ионов.

Для токов ионов M^+ , как наиболее интенсивных, были сняты температурные зависимости в широком диапазоне температур. В качестве примера на Рис. 8 и 9 приведены зависимости $\ln(I(K^+)) - 1/T$ для хлорида и бромида калия. Проявляются две различные тенденции изменения токов эмиссии с температурой. Первая представлена на графике для КСl (Рис. 8) линией с четко выраженным изломом. Аналогичен вид температурной зависимости токов ионов M^+ для йодидов калия и цезия. Другая тенденция характеризуется кривой с экстремумами (Рис. 9). Подобная форма температурной зависимости наблюдается в случае **NaCl** и **KBr** для токов всех регистрируемых ионов (M^+ , M_2^+ и M_2X^+). Обе формы являются воспроизводимыми в циклах нагревания-охлаждения.

Измерение переходных эмиссионных токов в режиме экспонирования поверхности монокристаллов NaCl и КСl молекулярными пучками МСl выполнено для систем КСl/КСl, NaCl/КСl, КСl/NaCl, RbCl/NaCl и CsCl/NaCl. В ходе измерений тем-

чительно снижается относительная интенсивность токов положительных кластерных ионов M_2X^+ и M_3X_2^+ по сравнению с результатами измерений из ячейки. Напротив, доля отрицательных кластерных ионов MX_2^- увеличивается по сравнению с долей ионов X^- . Важной отличительной особенностью масс-спектров в режиме свободной сублимации является регистрация ионов M_2^+ , которые не обнаружены в спектрах эмиссии из ячейки. Этот факт доказан в отдельном эксперименте при изучении изотермической

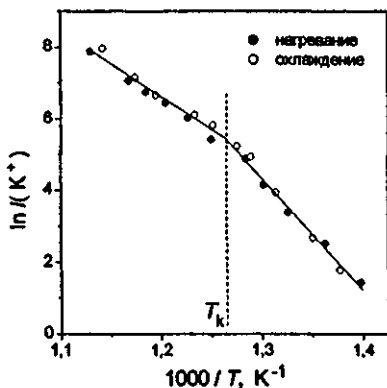


Рис. 8. Температурная зависимость тока ионов $^{39}\text{K}^+$ (произв. ед.), сублимирующих с поверхности монокристалла КСl.

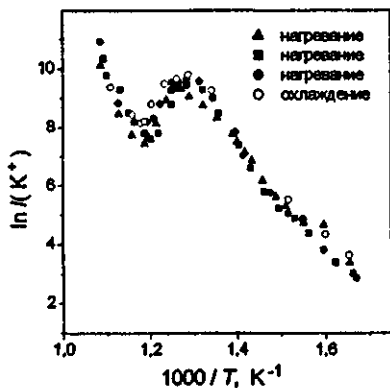


Рис. 9. Температурная зависимость тока ионов $^{39}\text{K}^+$ (произв. ед.), сублимирующих с поверхности монокристалла КВr.

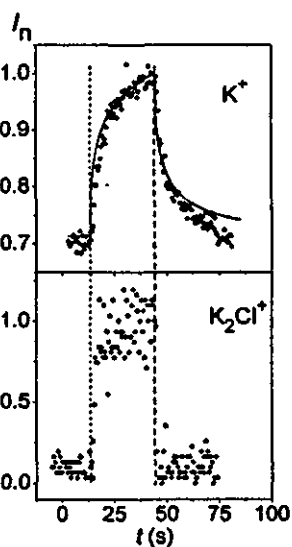


Рис. 10. Система КСl/КСl. $T = 773 \text{ K}$, $f_{\text{on}} = 9.0 \times 10^{12} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}$, $R = 9.3 \times 10^{-4}$.

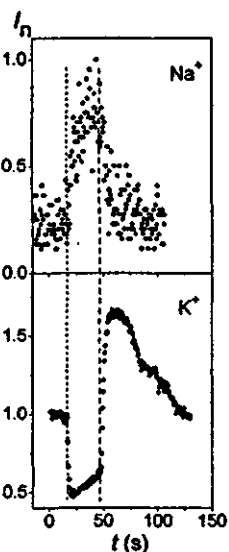
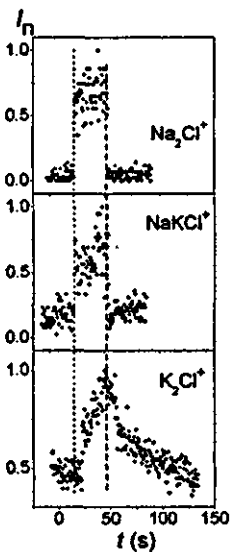


Рис. 11. Система NaCl/КСl. $T = 804 \text{ K}$, $f_{\text{on}} = 1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}$, $R = 2.9 \times 10^{-3}$.



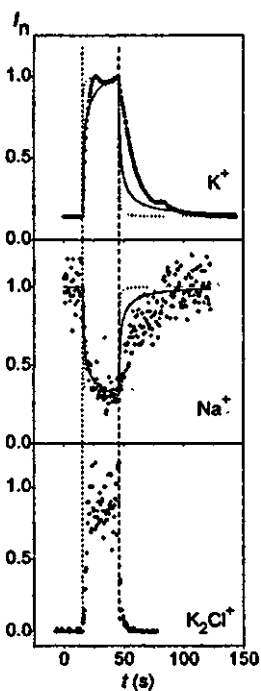


Рис. 12. Система KCl/NaCl.
 $T = 844 \text{ K}$, $j_{\text{он}} = 1.7 \times 10^9 \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}$,
 $R = 2.3 \times 10^{-4}$.

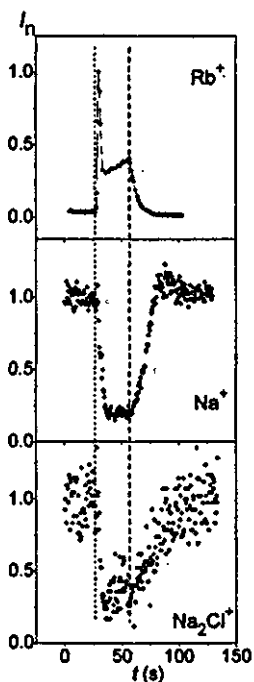


Рис. 13. Система RbCl/NaCl.
 $T = 867 \text{ K}$, $j_{\text{он}} = 1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}$,
 $R = 6.1 \times 10^{-7}$.

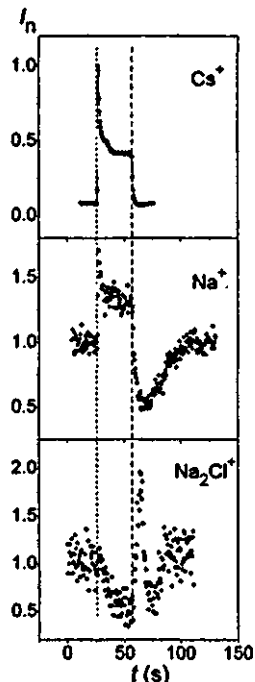


Рис. 14. Система CsCl/NaCl.
 $T = 868 \text{ K}$, $j_{\text{он}} = 1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1}$,
 $R = 8.7 \times 10^{-4}$.

пература кристалла-мишени поднималась до значений, достаточных для измерения ионных токов M^+ и M_2Cl^+ . Было выполнено большое число измерений для каждой из систем при различных значениях потоков $j_{\text{он}}$ и температур кристалла T . В целом, анализ результатов позволяет констатировать воспроизводимость специфических особенностей переходных ионных токов для каждой из систем. С этой точки зрения приводимые на Рис. 10–14 примеры для всех изученных систем — наиболее репрезентативны. Вертикальные пунктирные и штриховые линии на этих рисунках соответствуют моментам открытия и закрытия заслонки молекулярного пучка. Для адекватного сравнения все измерения выполнены для времени экспонирования 30 с.

Характерным признаком переходных токов ионов-гостей является их рост после открытия заслонки и уменьшение до нуля после ее закрытия. Для ионов-хозяев типичным (за исключением системы CsCl/NaCl) и наиболее замечательным свойством является подавление их эмиссии малоинтенсивными молекулярными пучками

$(R = j_{\text{гость}} / j_{\text{хозяин}} \ll 1)$ в течение первых секунд экспонирования. Анализ результатов с учетом пропускной способности сетки позволил сделать вывод о том, что на экспонированных участках поверхности происходит практически полное подавление эмиссии ионов-хозяев молекулярными пучками.

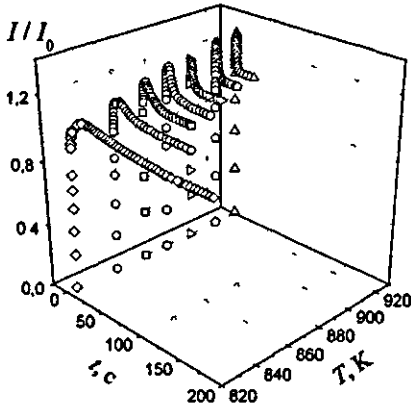


Рис. 15. Релаксационные кривые для ионов K^+ , полученные при различных температурах кристалла ($t_{\text{rev}} = 1$ мин)

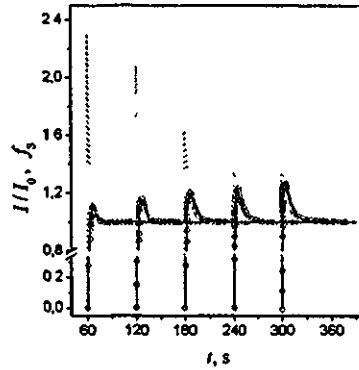


Рис. 16. Релаксационные кривые для t_{rev} в интервале 60 – 300 с ($T = 858$ К) Кружки – экспериментальные данные, сплошные линии – функции сверки, пунктир – функции релаксации $f_1 - t$

Исследование релаксации ионной сублимации при обращении полярности внешнего электрического поля проведено для ионов K^+ и K_2Cl^+ , сублимируемых монокристаллом $KCl(001)$. На начальном этапе испарения форма кривых претерпевала изменения, отражая особенности релаксации. В частности, в течение первого часа испарения при 850 К релаксация эмиссии имела характерную форму «затухающих колебаний» с воспроизводимым «фазовым сдвигом» для атомарных и молекулярных ионов. После достижения стационарной эмиссии ($I_0 = const$), релаксационные кривые также приобретали независимую от времени, воспроизводимую форму. Это обстоятельство позволило провести измерения температурной зависимости релаксационных процессов в интервале 826–930 К ($t_{\text{rev}} = 1$ мин) для ионов K^+ (Рис. 15) и K_2Cl^+ . Результаты изотермического ($T = 858$ К) измерения релаксационных кривых $I(K^+) - t$ для различных значений времени обращения t_{rev} представлены на Рис. 16. Кроме того, эффекты релаксации (Рис. 17) были изучены при более низких температурах (750 – 848 К). Для $T < T_k$ (см. ниже) эти эффекты различались для атомных и молекулярных ионов: в то время как токи ионов K^+ резко возрастали до значений, превышающих $I_0(K^+)$, проходя через максимум, токи ионов K_2Cl^+ достигали значений $I_0(K_2Cl^+)$ довольно медленно, не превышая их.

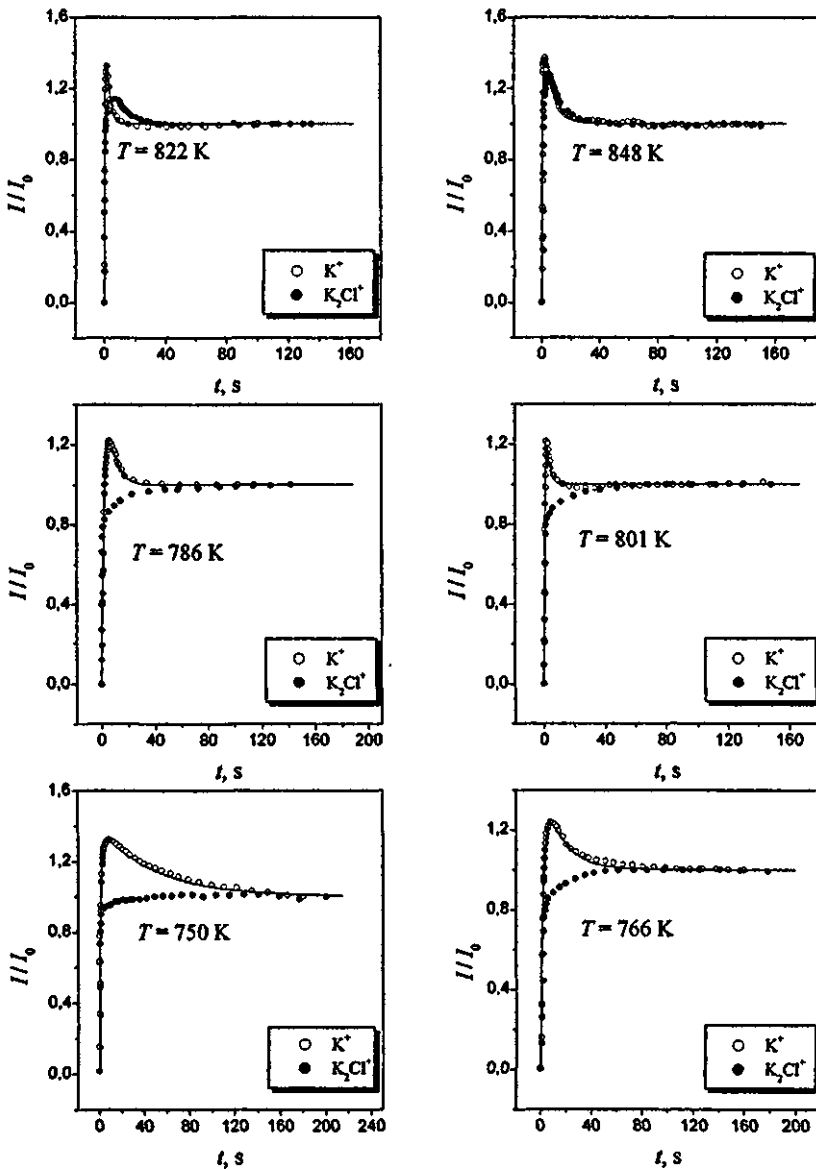


Рис. 17. Релаксационные кривые для K^+ и K_2Cl^+ , измеренные в низкотемпературном интервале ($T=750 - 848$ K); кружками изображены экспериментальные данные, линии – функции свертки.

При математической обработке экспериментальных данных полагалось, что наблюдаемые релаксационные кривые представляют собой свертку аппаратной функции

$f_i(t) = \begin{cases} 0 & : t < 0 \\ \exp(-t/\tau_i) & : t > 0 \end{cases}$ (τ_i - аппаратная постоянная времени) и истинной функции релаксации, которая представлялась в виде

$$I(t) = I_0 [1 + a_0 \exp(-t/\tau)].$$

Это уравнение описывает экспоненциальное уменьшение (с постоянной времени τ) избыточного значения тока $a_0 I_0$ ($a_0 > 0$), составляющего часть полного начального ионного тока $I_0(1 + a_0)$, до нуля в режиме нормального вытягивания. Для определения функции релаксации была использована программа на основе дискретного преобразования Фурье, в которой функции $h(t) = \int_0^{\infty} f_i(u) f_i(t-u) du$, получаемые посредством свертки приведенных функций релаксации $f_i(t) = I(t)/I_0$ и аппаратных функций, подгонялись к приведенным экспериментальным кривым $I/I_0 - t$.

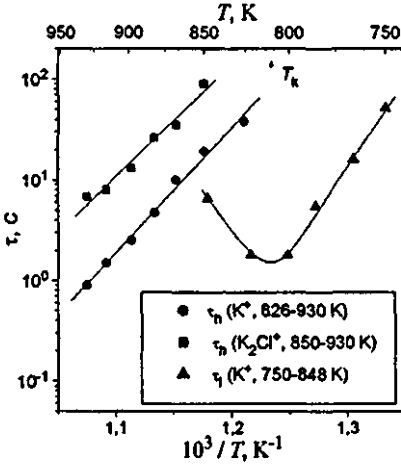


Рис. 18 Температурная зависимость констант времени τ . Индексы «h» и «b» обозначают, соответственно, высоко- и низкотемпературную серии измерений.

представленных в предыдущей главе. В результате анализа выявленных закономерностей, связанных с эмиссией ионов, и, в первую очередь, впечатляющего эффекта подавления ионной эмиссии ионов-хозяев M^+ малоинтенсивными молекулярными пучками - в данной работе впервые выдвинута и обоснована гипотеза о дислокациях как источниках эмитируемых атомарных ионов. Эта гипотеза базируется на идее о том, что ионы-гости могут внедряться в дислокации и тем самым подавлять диффузию ионов-хозяев из данных поверхностных источников эмиссии. На качествен-

Во всех рассмотренных случаях переходных токов ионов K^+ наблюдалось хорошее соответствие между экспериментальными кривыми и теоретическими функциями свертки, что позволило сделать заключение об адекватности функции f_i при описании релаксации эмиссии ионов K^+ . Это, в свою очередь, свидетельствует о возможности использования простой модели адсорбции при интерпретации результатов. Температурные зависимости определенных постоянных времени показаны на Рис. 18 в виде функции $\lg \tau - 1/T$.

Сельмая глава посвящена

обсуждению результатов, представленных в предыдущей главе. В результате анализа выявленных закономерностей, связанных с эмиссией ионов, и, в первую очередь, впечатляющего эффекта подавления ионной эмиссии ионов-хозяев M^+ малоинтенсивными молекулярными пучками - в данной работе впервые выдвинута и обоснована гипотеза о дислокациях как источниках эмитируемых атомарных ионов. Эта гипотеза базируется на идее о том, что ионы-гости могут внедряться в дислокации и тем самым подавлять диффузию ионов-хозяев из данных поверхностных источников эмиссии. На качествен-

ном уровне данная гипотеза подтверждается корреляцией характерных особенностей канальной диффузии в ПЦМ, которые описаны в литературе, и ионной эмиссии ПЦМ. Например, известно, что диффузионная проницаемость дислокаций для катионов существенно выше, чем для анионов. Этот факт позволяет понять, почему эффективность эмиссии отрицательных ионов, имеющих существенно более высокую поляризуемость по сравнению с положительными ионами, значительно меньше, чем эффективность эмиссии положительных ионов.

Роль «размерного» фактора легко выявить и при сопоставлении эффективности эмиссии ионов щелочных металлов в экспериментах с молекулярными пучками. В Табл. 3 приведены величины максимальных эмиссионных токов I_{\max} ион-гостей и соответствующие потоки $j_{\text{он}}$ на поверхность для исследованных систем. Эффективности образования эмитируемых ионов $\epsilon = I_{\max} / j_{\text{он}}$ для разных систем, как видно из таблицы, отличаются на несколько порядков. Например, в системах с кристаллом — мишенью NaCl они уменьшаются от K^+ к Cs^+ , т.е. с увеличением радиуса (поляризуемости) катиона-гостя.

Таблица 3. Эффективность ϵ образования ионов

Ион-гость	Система	$I_{\max}(\text{M}^+)$, имп./с	$j_{\text{он}}(\text{MCl})$, $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$	$\epsilon = \frac{I_{\max}}{j_{\text{он}}}$
Na^+	NaCl/KCl	88	1.0×10^{14}	8.8×10^{13}
K^+	KCl/NaCl	98186	1.7×10^9	5.8×10^5
Rb^+	RbCl/NaCl	5206	1.0×10^{11}	5.2×10^4
Cs^+	CsCl/NaCl	137330	1.5×10^{14}	9.2×10^{10}

В обращенных системах NaCl/KCl и KCl/NaCl величина ϵ почти на восемь порядков меньше в первом случае.

Численное моделирование переходных эмиссионных токов ион-хозяев и ион-гостей проводилось на осно-

ве диффузионно-десорбционной теории Мейера [Surf. Sci. 149 (1985) 256; 268 (1992) 365], развитой для анализа гетероэпитаксиальных процессов на поверхности ионных кристаллов (в частности, ПЦМ). Данная теория позволяет определить объемную концентрацию $c(x, t)$ растворяемого компонента на основе решения диффузионного уравнения

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + w \frac{\partial c}{\partial x}$$

для кристалла, испаряющегося со скоростью w [см/с]. В приложении к рассматриваемой дислокационной модели эмиссии целью решения является определение концентрации c [см⁻¹] ион-гостей в дислокации. Граничное условие в этом случае запишется как

$$i_{\text{он}} - \beta w c(0, t) = -D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} - w c(0, t).$$

Здесь $i_{\text{он}}$ [с⁻¹] — поток ион-гостей, проникающих в дислокацию, D — коэффициент диффузии вдоль дислокации, $\beta w c(0, t) = i_{\text{он}}$ — поток данных ионов, эффундирующих из дислокации. По аналогии с молекулярными системами, для которых эта

теория была впервые применена, параметр β в данном случае можно назвать коэффициентом ионной фугитивности. Решение для концентрации ионов-гостей в точке выхода дислокации на поверхность (восходящая ветвь переходного тока) примет вид:

$$c(0, z) = c(0, \infty) \left\{ \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(-\sqrt{z}) + \frac{\beta}{2(\beta-1)} \operatorname{erfc}(\sqrt{z}) - \frac{2\beta-1}{2(\beta-1)} \operatorname{erfc}[(2\beta-1)\sqrt{z}] \exp(-z) \right\}$$

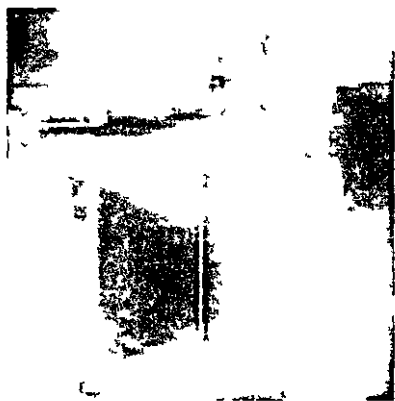
где $c(0, \infty) = i_{\text{он}} / \beta w$; $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$; $\operatorname{erfc}(x) = \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x)$; безразмерная переменная $z = t(w^2/4D) = t/\tau$. Соответствующее решение для случая уменьшающейся концентрации ионов-гостей после прерывания молекулярного пучка (ниспадающая ветвь переходного тока), для которого отсчет по шкале z начинается со значения z_1 , имеет вид:

$$c(0, z) = c(0, z_1) + c(0, \infty) \left[\frac{1}{2(\beta-1)} \{ \operatorname{erf}(\sqrt{z}) + \operatorname{erf}(\sqrt{z_1}) - \operatorname{erf}(\sqrt{z+z_1}) + \right. \\ \left. + (2\beta-1) \exp(-z) \operatorname{erfc}[(2\beta-1)\sqrt{z}] + \exp(-z_1) \operatorname{erfc}[(2\beta-1)\sqrt{z_1}] - \right. \\ \left. - \exp[-(z+z_1)] \operatorname{erfc}[(2\beta-1)\sqrt{z+z_1}] - 1 \} \right]$$

Для ионов хозяев (например Na^+ в системе KCl/NaCl) эмиссионный ток рассчитывался в соответствии с предположением о его пропорциональности величине: $1 - c(0, t) / c(0, \infty)$. Для гомогенной системы KCl/KCl переходные токи ионов K^+ хорошо аппроксимируются в рамках данной теории (см. Рис. 10). В гетерогенных системах данное приближение хорошо аппроксимирует экспериментальные данные на фазе экспонирования (пример приведен на Рис. 12; там же для сравнения приведены литературные релаксационные кривые для молекул (пунктир)). После прерывания пучка восстановление тока ионов-хозяев до стационарного значения требует длительного времени, коррелирующего с релаксационным временем для ионов-гостей. Причиной наблюдаемых "длинных хвостов" переходных токов является диффузия ионов-гостей из объема кристалла, окружающего дислокацию, обратно в ядро после прерывания молекулярного пучка. Особенно ярко эффект аккумуляции ионов вблизи ядра дислокации проявляется для системы NaCl/KCl (Рис. 11). В этом случае подавление сильного эмиссионного тока ионов K^+ за время экспонирования приводит к столь значительному обогащению данными ионами как самих дислокационных каналов, так и окружающего их пространства, что непосредственно после прерывания молекулярного пучка NaCl переходный ток ионов K^+ вырастает до значений, которые приблизительно на 60% превышают стационарное значение. Далее этот ток медленно снижается до стационарной величины. В диссертации подробно обсуждаются и другие особенности переходных токов.

В рамках дислокационной модели эмиссии получает объяснение начальное уменьшение токов ионной сублимации. Данный эффект связан со спецификой развития морфологии поверхности, заключающейся в образовании глубоких ямок испарения, центры которых проецируются в места выхода дислокаций на поверх-

ность (Рис. 19). Это приводит к снижению эффективности вытягивания ионов, эмитирующих из дислокаций, внешним электрическим полем.



2500 nm x 2500 nm

Рис. 19. Глубокие ямки термического травления на поверхности монокристалла KCl. Изображение получено на атомно-силовом микроскопе после испарения образца в течение 1 часа при $T = 803$ K.

Далее рассмотрены вероятные механизмы образования молекулярных ионов M_2X^+ , среди которых в режиме свободной сублимации предпочтение отдается механизму взаимодействия адмолекул с анионными вакансиями. Показано, что стабильность данных ионов в режимах свободной и равновесной сублимации может различаться существенным образом в результате инверсии их геометрической конфигурации $D_{2h} \Leftrightarrow C_{2v}$.

Интерпретация особенностей температурных зависимостей ионных токов проведена исходя из свойств двойного электрического слоя (ДЭС), образующегося на внешних и внутренних (ядра дислокаций) поверхностях. Данные

свойства вытекают из обобщенной в диссертации теории дефектов в ГЩМ, согласно которой зависимость электрического потенциала поверхности ϕ , от температуры в «примесном» (когда доминируют дефекты примесного происхождения) и «собственном» (когда доминируют дефекты термического происхождения) температурных интервалах может быть охарактеризована кривыми, изображенными на Рис. 20. Если энергия Гиббса образования анионных вакансий g^+ больше энергии Гиббса образования катионных вакансий g^- , то зависимость $\phi - T$ имеет вид, изображенный на Рис. 20 (а). При этом изменение энергии активации термической эмиссии в интервале температур выше T_k (knee temperature), определяемой как

$$T_k = -g_s / 2k \ln \alpha$$

(g_s - энергия Гиббса образования пары Шоттки; α - доля неассоциированных катионных вакансий), приведет к проявлению излома на зависимости $\ln I - 1/T$ с изменением коэффициента регрессии на величину, равную $h_s / 2k$ (h_s - энтальпия образования пары Шоттки, k - константа Больцмана).

На Рис. 20 (б) изображен вид зависимости $\phi - T$ для $g^+ < g^-$. В этом случае при повторной перезарядке ДЭС происходит уменьшение доли ступенек экстраплоскостей дислокаций, заселенных катионами, а также можно прогнозировать прохождение величины энергии активации эмиссии E_a через минимум, координата которого на температурной шкале соответствует T_k . Подобное изменение концентрационного и энергетического факторов эмиссии может привести к экспериментально на-

блюдаемой аномалии - уменьшению плотности эмиссионного тока при увеличении температуры кристалла в некотором температурном интервале.

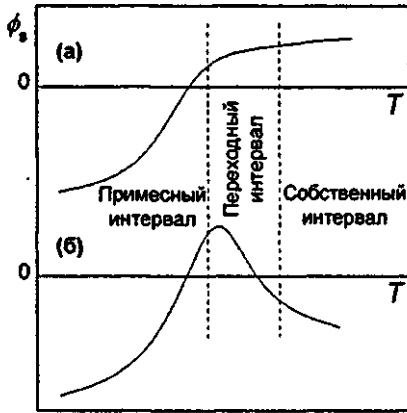


Рис. 20. Изменение поверхностного потенциала ϕ_s с температурой в случаях $g^+ > g^-$ (а) и $g^+ < g^-$ (б).

дефектов Шоттки. В его основе лежит представление о том, что температура, при которой наблюдается максимум на кривой $I = f(T)$, соответствует температуре, при которой наблюдается максимум на кривой $\phi_s = f(T)$ (см. Рис. 20 (б)). Тогда величины g^+ и g^- могут быть определены исходя из условия $d\phi_s/dT = 0$ с использованием известных значений h_s и s_s (s_s — энтропия образования пары Шоттки). Рассчитанные нами значения для KBr ($\Gamma = 795 \text{ K}$) составили $g^- = 0.96 \pm 0.03 \text{ эВ}$ и $g^+ = 0.90 \pm 0.03 \text{ эВ}$; и для NaCl ($\Gamma = 920 \text{ K}$): $g^- = 0.85 \pm 0.03 \text{ эВ}$ и $g^+ = 0.81 \pm 0.03 \text{ эВ}$.

Анализ релаксационных кривых ионной сублимации, полученных по методике обращения полярности вытягивающего поля, позволяет определить дополнительное количество ионов, обогащающих поверхность в течение t_{rev} , в приведенном виде

$$I_0^{-1} \int_0^{\infty} [I(t) - I_0] dt = a_0 \int_0^{\infty} \exp(-t/\tau) dt = a_0 \tau.$$

На основе анализа полученных величин $a_0 \tau$ делается вывод о том, что только небольшая часть из подавленного полем эмиссионного потока ионов проявляет себя после выхода из режима обращения полярности. Изотермические измерения, выполненные для различных значений t_{rev} в диапазоне от 60 до 300 с, демонстрируют, что количество дополнительных ионов, накопленных поверхностью за время t_{rev} , не зависит от времени обращения полярности, т.е. обогащение ионами поверхности имеет свойство насыщения и для данной предыстории развития рельефа поверхности зависит только от одного фактора - температуры кристалла. При повышении температуры в низкотемпературной серии значения τ постепенно приближаются к

По форме кривой $\ln I - 1/T$ можно сделать вывод о том, что знак поверхностного заряда в собственном интервале температур положителен ($g^+ > g^-$) для KCl , KI и CsI и отрицателен ($g^+ < g^-$) для NaCl и KBr . Определенные для первой группы кристаллов значения температур излома T_k и разности энергий активации эмиссии щелочных ионов выше и ниже T_k соответствуют расчетным значениям.

Особая форма температурной зависимости эмиссионного тока в случае $g^+ < g^-$ позволяет предложить оригинальный способ определения энергий Гиббса образования индивидуальных

значениям τ_b . В результате на зависимости $\lg \tau - 1/T$ наблюдается минимум (Рис. 18), координатой которого является температура около 820 К, которая близка к расчетной $T_k = 809 \pm 17$ К. В рамках дислокационной модели эмиссии ионы должны преодолевать поверхностный ДЭС при диффузии вдоль дислокационных трубок к поверхности. При этом в случае КСl в примесном интервале температур ионы движутся в направлении убывания потенциала, и наоборот - в собственном интервале. С этой точки зрения вполне естественно, что в первом случае релаксация будет характеризоваться меньшими значениями τ , чем во втором случае. Образование минимума в данной интерпретации должно наблюдаться именно в области перехода из примесного в собственный интервал температур.

Интерпретация переходных токов эмиссии в рамках модели, согласно которой наблюдаемые релаксационные эффекты обусловлены избыточными ионами, аккумулируемыми дислокациями (адсорбируемыми их структурными элементами), получает подтверждение при сравнении энергий активации $E_a(K^+) = 2.47 \pm 0.14$ эВ и $E_i(K^+) = 2.64 \pm 0.08$ эВ (определены, соответственно, из зависимостей $\lg \tau(K^+) - 1/T$ и $\lg I_0(K^+) - 1/T$ (режим стационарной эмиссии)), которые демонстрируют удовлетворительное согласие. Механизм стока избыточных ионов с поверхности в дислокационные ядра подразумевает механизм аннигиляции адкатионов с катионными вакансиями на поверхностном слое. В частности энергия активации $E = 1.1 \pm 0.1$ эВ, полученная из линейной зависимости $\lg(a_0 \tau_b) - 1/T$, находится в соответствии с энергией образования катионных вакансий на поверхности (≤ 1.2 эВ).

В случае молекулярных ионов значение $E_i(K_2Cl^+) = 3.14 \pm 0.10$ эВ, определенное из зависимости $\lg I_0(K_2Cl^+) - 1/T$, оказалось существенно выше, чем значение $E_i(K_2Cl^+) = 2.21 \pm 0.17$ эВ, определенное из зависимости $\lg \tau(K_2Cl^+) - 1/T$. Последняя величина близка к энергии активации диффузии анионных вакансий в КСl ($E^+ = 2.10$ эВ), что является веским дополнительным аргументом в пользу механизма образования ионов M_2X^+ с участием анионных вакансий.

В восьмой главе анализируются результаты исследования молекулярной сублимации монокристаллов ПЦМ, выполненного в интервалах температур 790 - 900 К (КСl), 779 - 982 К (NaCl), 970 - 1070 К (LiF), 724 - 918 К (KBr) и 656 - 838 К (CsI). В масс-спектре ЭУ обнаружены перекрывающиеся заслонкой пики изотопов ионов M^+ , X^+ (только для KBr и CsI), MX^+ , M_2X^+ , M_2^+ (только для CsI) и $M_3X_2^+$ (только для LiF). Относительные интенсивности ионных токов, пересчитанные на суммы изотопных разновидностей, приведены в Табл. 4. Там же сведены масс-спектры, полученные в экспериментах с эффузионной ячейкой. Эти результаты позволяют заключить, что олигомеризация пара ПЦМ характерна и в условиях их свободного испарения.

Температурные зависимости ионных токов в случае кристаллов KCl, NaCl, KBr и CsI измерялись для наиболее интенсивных ионов M^+ , MX^+ и M_2X^+ . В качестве примера на Рис. 21 и 22 приведены зависимости $\ln(I, T) - 1/T$ для ионов Cs^+ , CsI^+ и

Таблица 4. Масс-спектры ионизации электронным ударом

MX	T, К	E _и , эВ	Относительные интенсивности ионных токов						
			M ⁺	MX ⁺	X ⁺	M ₂ X ⁺	M ₂ ⁺		M ₃ X ₂ ⁺
KCl	826	50	100	67		18			ОП
	910	75	100	16.8		21.4		0.06	ЭЯ, Berkowitz et al. 1958
	833	20	100	...6		12			ЭЯ, Milne et al. 1960
KBr	885	50	100	23.6	6.8	23.1			ОП
	884	75	100	28.6		22.3		0.09	ЭЯ, Berkowitz et al. 1958
CsI	832	70	100	15.9	10.5	5.6	0.7		ЭЯ
	813	...a	100	83.9		13.5			ЭЯ, Ахмиев и др. 1960
	833	21	100	84.5	0.26	14.2	0.35	1.7	ЭЯ, Viswanathan et al. 1984
	820	70	100	14.5	9.8	5.3	0.06		ОП
NaCl	937	50	100	79.3		32.4			ОП
	869	...a	100	66.0		51.2 ^b			ОП, Lester et al. 1968
	935	75	100	59.1		71.3		0.6	ЭЯ, Berkowitz et al. 1958
	1002	40	100	60		52.1		0.88	ЭЯ, Горохов 1972
	930	20	100	72.7		90.9			ЭЯ, Milne et al. 1960
LiF	1110	75	51.7	11.5		100		7.2	ЭЯ, Berkowitz et al. 1958
	954	50	30.2	9.4		100		9.4	ЭЯ, Porter et al. 1958
	1100	80	43.2	8.7		100		18.3	ЭЯ, Сидоров и др. 1971
	1098	75	96.8	13.7		100		8.5	ЭЯ, Горохов 1972
	1078	18	36.4	12.9		100		12.0	ЭЯ, Grimley et al. 1978
	1060	18	15.8	9.7		100		14.4	ОП
	1059	70	14.7	6.5		100		11.5	ОП

Примечания. ^a Не указана. ^b Наблюдался с достаточной интенсивностью для количественных измерений, но не был записан. ^c Без учета трансмиссионных коэффициентов квадратного масс-фильтра.

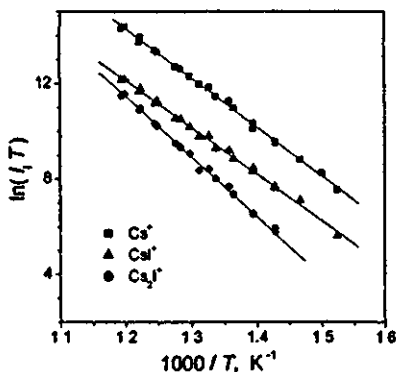


Рис. 21. Температурные зависимости ионных токов (произв. ед.) (CsI, ЭЯ).

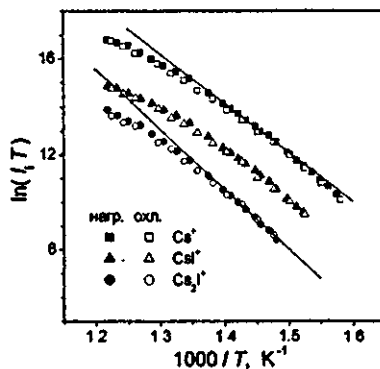


Рис. 22. Температурные зависимости ионных токов (произв. ед.) (CsI, ОП).

Cs_2I^+ , измеренные в данной работе в режимах ЭЯ и ОП, соответственно. Для всех кристаллов в случае ОП ход экспериментальных точек для каждого типа ионов описывается линиями с выраженной кривизной. Это указывает на зависимость коэффициента сублимации от температуры. Теоретически этот эффект объясняется совокупностью факторов, связанных с морфологией поверхности, ее дефектной

структурой и наличием примесей. Анализ этих факторов подробно проведен в диссертации.

Для определения соотношения потоков мономерных и димерных (тримерных) молекул проведена расшифровка масс-спектров, которые в общем случае представляют собой перекрывающиеся индивидуальные масс-спектры мономеров и олигомеров. Опираясь на литературные сведения, при расчете данного соотношения в случае KCl, KBr и CsI пренебрегали вкладом от димерных молекул в интенсивности токов ионов M^+ и MX^+ . В случаях NaCl и LiF при вычислениях использовались известные из литературы значения коэффициентов масс-спектра (отношений парциальных сечений ионизации). Результаты расчета величин J_D / J_M приведены в качестве примера для LiF и CsI на Рис. 23 и 24 вместе с аналогичными величинами для состояния термодинамического равновесия. Там же показана также температурная зависимость скорости изменения соотношения потоков «димер-мономер» $d(J_D / J_M) / dT$. Обнаружено, что в состоянии свободной сублимации в случае LiF отношения как «димер-мономер», так и «тример-мономер» увеличиваются с возрастающей скоростью по сравнению с аналогичными величинами в случае равновесного испарения. В случае NaCl производная $d(J_D / J_M) / dT$ возрастает, изменяя знак с «-» на «+» в переходной области температур. В случае же KCl, KBr и CsI на температурной зависимости производной в переходной области температур наблюдается максимум. Различная форма кривых $d(J_D / J_M) / dT - T$, очевидно, является отражением изменений в скорости реакции ассоциации на поверхности кристалла. Анализ результатов на основе TLK модели и концепции поверхностного заряда показывает, что преимущественное заселение изломов ступеней ионами одного знака может привести как к увеличению вероятности образования димеров по одному из двух механизмов — взаимодействие ионных пар вблизи ступеней испарения и отрыв «в готовом виде» из положений кинков, — так и к замедлению скорости их сублимации по сравнению с мономерами, если лимитирующими стадиями процесса сублимации являются поверхностная диффузия и десорбция. В частности, энергии активации диффузии и десорбции будут больше возрастать для димерных молекул, чем для мономерных, что обусловлено их существенно более высокой поляризуемостью. В этом случае максимумы на зависимостях $d(J_D / J_M) / dT$ должны наблюдаться в переходном интервале температур, когда напряженность поля поверхностного заряда минимальна. Принимая во внимание значительное увеличение поляризуемости димеров ГЩМ по сравнению мономерами с увеличением молекулярной массы, сделано предположение о том, что в случае LiF и NaCl увеличение скорости $d(J_D / J_M) / dT$ на стадии образования димеров превосходит уменьшение этой скорости на стадиях диффузии и десорбции, тогда как в случае KCl, KBr и CsI, по-видимому, наблюдается обратный эффект.

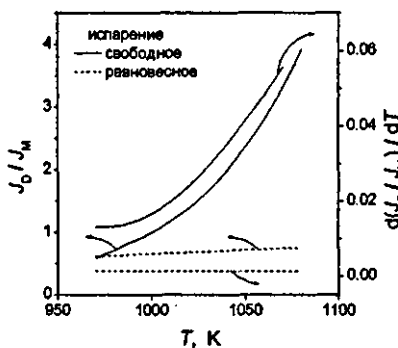


Рис. 23. Температурная зависимость J_D / J_M и $d(J_D / J_M) / dT$ для LiF.

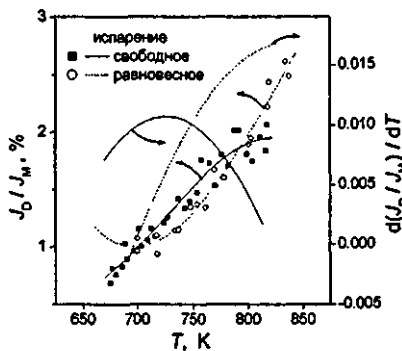


Рис. 24. Температурная зависимость J_D / J_M и $d(J_D / J_M) / dT$ для CsI.

В данной работе изучена температурная зависимость степени фрагментации Φ молекул MX при их ионизации ЭУ, которая зависит от состояния колебательного и вращательного возбуждения молекул и рассчитывается как

$$\Phi(MX) = \frac{I(M^+)}{I(MX^+) + I(M^+)}$$

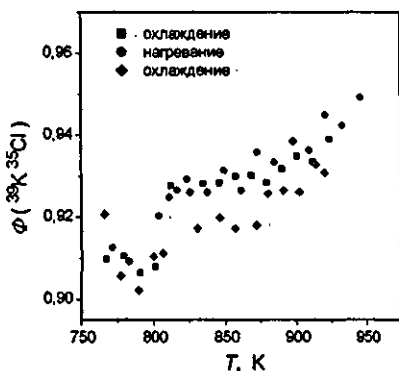


Рис. 25. Температурная зависимость степени фрагментации молекул KCl.

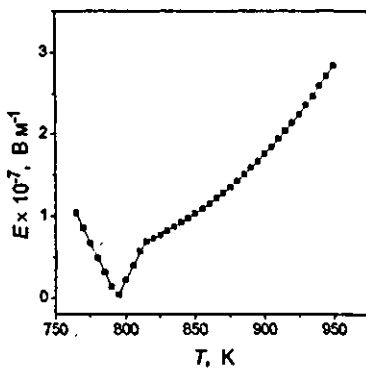


Рис. 26. Вид температурной зависимости напряженности поля поверхностного заряда, рассчитанной для кристалла KCl.

Обнаружена убедительная корреляция данной зависимости с температурной зависимостью модуля вектора напряженности электрического поля поверхностного заряда для всех исследованных кристаллов. Иллюстрацией служат Рис. 25 и 26 (данные для KCl). На основании этого сделан вывод о том, что Штарковская энергия поляризации в данном поле, для которой проведены оценочные расчеты, трансформируется в энергию сверхтеплового колебательно-вращательного возбуждения у молекул, сублимирующих с открытой поверхности кристалла, что и является

причиной немонотонной зависимости степени фрагментации от температуры. Минимум на этой зависимости наблюдаются при так называемой изоэлектрической температуре ($E = 0$).

В девятой главе рассмотрены физические свойства: теплоемкость, электропроводность и диффузия, рассеяние электромагнитного излучения и тепловых нейтронов, - кристаллов ГШЗМ со структурой флюорита при температурах фазового перехода в суперионное состояние. Возникновение аномалий свойств связывается с сильным разупорядочением анионной подрешетки, которое возникает в результате быстрого по времени протекания кооперативного поведения анти-Френкелевских пар, обусловленного преимущественно электростатическим взаимодействием дефектов противоположных знаков, и соответствующим резким увеличением их концентрации вблизи критической температуры T_c фазового перехода. Материал, изложенный в этой главе, служит аналитической основой для интерпретации результатов исследования ионной сублимации монокристаллов данной группы.

В десятой главе приводятся результаты исследования ионной сублимации BaF_2 и $SrCl_2$ и их обсуждение. В масс-спектрах ионной сублимации BaF_2 как с открытой поверхности (111), так и из эффузионной ячейки, при температурах выше 1000 К зарегистрированы положительные ионы: BaF^+ , Ba^+ , $BaCl^+$, $Ba_2F_3^+$ ($T > 1150$ К) и M^+ (M: щелочной металл). Кроме того, при измерениях с открытой поверхности идентифицированы ионы $Ba_2F_2Cl^+$ и $Ba_2FCl_2^+$. Слабые токи отрицательных ионов F^- , Cl^- ,

Таблица 5. Масс-спектр ионной сублимации BaF_2 с открытой поверхности (ОП) и из эффузионной ячейки (ЭЯ)

Ион	I^o (ОП) $T = 1327$ К	I^o (ЭЯ) $T = 1392$ К
BaF^+	29600	330
Ba^+	5800	8000
$BaCl^+$	1100	120
$Ba_2F_3^+$	400	10
$Ba_2F_2Cl^+$	27	
$Ba_2FCl_2^+$	12	
Li^+	2050	550000
Na^+	2000	580000
K^+	20800	8240000
Rb^+	7900	107000
Cs^+	1800	344000
BaF_3^-	21	
BaF_2Cl^-	30	
$BaFCl_2^-$	36	
$BaCl_3^-$	47	
F^-	170	
Cl^-	4360	

BaF_3^- , BaF_2Cl^- , $BaFCl_2^-$ и $BaCl_3^-$ регистрировались при температурах выше 1300 К только в условиях свободного испарения. При этом следует отметить, что измерения при температурах около 1400 К и выше были затруднены по техническим причинам - ухудшение вакуума, возникновение токов утечки и электрических пробоев в источнике ионов. Для сравнения интенсивности токов ионной сублимации BaF_2 приведены в Табл. 5. В случае $SrCl_2$ при температурах выше 900 К нами зарегистрирована эмиссия положительных ионов $SrCl^+$, Sr^+ и M^+ как при свободной, так и равновесной сублимации. Пики ионов $Sr_2Cl_3^+$ регистрировались в масс-спектре при температурах выше примерно 1030 К. Отрицательные ионы Cl^- и $SrCl_3^-$ были обнаружены при $T > 920$ К только в случае свободной сублимации

кристалла. Во время начальной фазы испарения наблюдалась также непродолжительная слабая эмиссия примесных ионов $SrBr^+$, SrF^+ , Br^- , и F^- . В диссертации обос-

новываются наблюдаемые соотношения эмиссионных токов на основе термодинамического подхода, обсуждаются вероятные механизмы образования ионов, включая дислокационную модель, и анализируются возможные причины различного характера изменения во времени токов эмиссии собственных и примесных ионов на начальной стадии испарения.

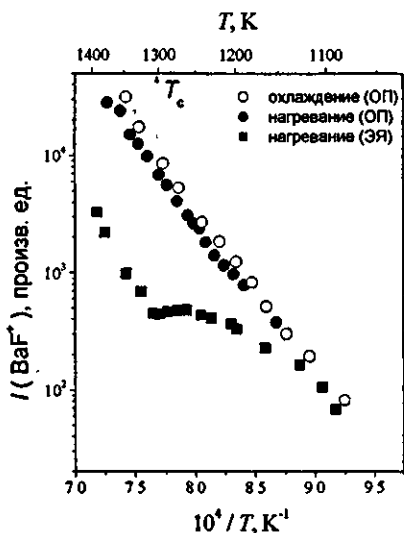


Рис. 27. Температурная зависимость эмиссионного тока ионов BaF^+

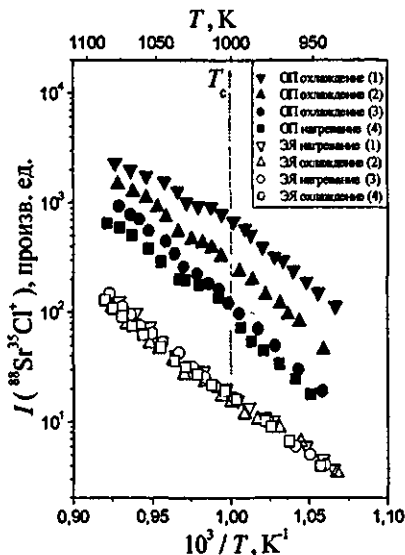


Рис. 28. Температурная зависимость эмиссионного тока ионов $SrCl^+$

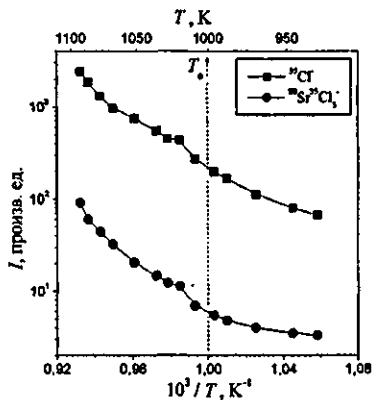


Рис. 29. Температурная зависимость эмиссионного тока ионов Cl^- и $SrCl_3^-$ (ОП)

ское равновесие между конденсированной фазой и нейтральной составляющей пара. Поэтому в режиме ЭЯ мы имеем дело с равновесным рельефом кристаллической поверхности, тогда как в случае режима ОП морфология поверхности специ-

фически эволюционирует в процессе необратимого испарения. В условиях равновесной сублимации кристаллическая поверхность характеризуется малой плотностью ступеней испарения, поскольку ямки испарения не образуются. С этой точки зрения в режимах ОП и ЭЯ различным будет параметр λ – расстояние между ступенями испарения. Проведенный анализ на основе уравнения для коэффициента сублимации в рамках микроскопической модели

$$\alpha = \frac{d}{\lambda} \tanh\left(\frac{\lambda}{d}\right),$$

где d – среднее смещение адиона при поверхностной диффузии, позволяет заключить, что с возрастанием фактора ангармоничности, характеризующего колебательное движение в анионной подрешетке, с учетом анизотропии ангармоничности в направлении [111] падение эффективности ионной эмиссии при $T \rightarrow T_c$ в режиме ЭЯ будет значительно более выраженным по сравнению с режимом ОП. Предполагается, что вблизи T_c происходит смена лимитирующей стадии эмиссии. В частности, ниже T_c эмиссия лимитируется замедленной поверхностной диффузией, тогда как выше T_c лимитирующей стадией становится процесс отрыва от исходных «положений адсорбции». Вид температурных зависимостей, полученных в режиме ОП для **BaF₂** и **SrCl₂**, указывает на то, что эффективность эмиссии положительных ионов для этих двух кристаллов демонстрирует противоположные тенденции изменения с температурой. Такое различное поведение можно объяснить только в рамках модели поверхностного заряда. Подобно другим физико-химическим свойствам флюоритов плотность поверхностного заряда должна быть подвержена аномальным изменениям благодаря значительному увеличению концентрации дефектов в области температур фазового перехода в суперионное состояние. Это обстоятельство не может не отразиться на эффективности ионной эмиссии. Результаты, полученные для **BaF₂** в режиме ОП свидетельствуют о том, что заряд поверхности в исследованной области температур вблизи T_c положителен, тогда как для **SrCl₂** – отрицателен. Зеркально противоположный характер температурной аномалии для положительных и отрицательных ионов в случае **SrCl₂** является ярким подтверждением этого вывода. Дополнительные подтверждения сказанному получены посредством анализа отношений токов ионов **MeX⁺** и **Me⁺** (Me: Ba, Sr; X: F, Cl), которые демонстрируют противоположные пропорции в режимах ОП и ЭЯ, на основе TLK модели. Кроме того аргументируется возможность структурной перестройки ступеней испарения при переходе в суперионную фазу с образованием их другой устойчивой конфигурации, которая предсказана теоретически в литературе. В этой же главе сделано заключение о том, что эффективность эмиссии многоатомных ионов в значительной степени зависит от концентрации примеси. Например, увеличение концентрации анионов хлора в твердом растворе **BaF₂-BaCl₂** приводит к росту относительной интенсивности тока ионов **Ba₂F₃⁺** по сравнению с током ионов **BaF⁺**.

Одиннадцатая глава посвящена развитию теории Френкеля-Дебая — теории ДЭС на поверхности ионных кристаллов. До настоящего времени не было попыток свя-

зять свойства ДЭС с реальными свойствами поверхности, т.е. с конкретными величинами энергий связи ионов, несущих избыточный заряд, для их различной локализации на поверхности: на террасах, у ступеней, у изломов ступеней (кинков), - с учетом реальной плотности структурных элементов поверхности. Данный подход применен для макро- и микрорекристаллов флюоритов, для которых теория Френкеля-Дебая не рассматривалась вовсе, несмотря на то, что помимо чисто научного интереса свойства ДЭС данной группы кристаллов имеют важное значение в современных полупроводниковых технологиях, где их наносят в виде тонких эпитаксиальных слоев на кремний. В фокусе исследования было определение энергий адсорбции анти-Френкелевских дефектов - междуузельных фтор-анионов - на (111) поверхности беспримесного кристалла CaF_2 и расчет свойств ДЭС с использованием данных микроскопических исследований о морфологии поверхности. С практической точки зрения конечная цель состояла в том, чтобы продемонстрировать применимость теории Френкеля-Дебая для расчета электропроводности тонких кристаллических слоев в широком температурном интервале.

Полная энергия Гиббса этого кристалла с дефектами термического происхождения в термодинамическом равновесии может быть представлена уравнением

$$G = G_0 + \int_0^{\infty} \{n_s(x) F_s + 0.5 \rho(x) \phi(x) - kT \ln \frac{(2N_b)!}{[2N_b - n_s(x)]! n_s(x)!} - kT \ln \frac{N_b!}{[N_b - n_s(x)]! n_s(x)!}\} dx +$$

$$n_k F_k + n_l F_l + n_t F_t - kT \ln \frac{N_k!}{(N_k - n_k)! n_k!} - kT \ln \frac{N_l!}{(N_l - n_l)! n_l!} - kT \ln \frac{N_t!}{(N_t - n_t)! n_t!}$$

где G_0 представляет энергию Гиббса совершенного кристалла, интегральный член представляет энергию Гиббса диффузной обкладки (области объемного заряда) ДЭС, остальные члены учитывают вклад поверхности. N_b - число доступных междуузельных позиций, $2N_b$ - число регулярных анионных узлов; N_k , N_l и N_t - число доступных положений адсорбции, соответственно, в кинках, у ступеней и на террасах. Концентрации анионных вакансий и междуузельных ионов обозначены, соответственно, как n_v и n_s , а концентрации анионов, адсорбированных в изломах ступеней, у ступеней и на террасах, соответственно, - n_k , n_l и n_t . F_s - энергия Гиббса образования анти-Френкелевской пары. F_k , F_l и F_t - энергии Гиббса перемещения анионов из нормальных узлов кристаллической решетки в вышеперечисленные положения на поверхности, соответственно. $\phi(x)$ и $\rho(x)$ - обозначают, соответственно, электрический потенциал и объемную плотность заряда в ДЭС. В диссертации подробно описаны процедура минимизации энергии Гиббса и решение сопряженной электростатической задачи о связи потенциала в области объемного заряда с концентрациями междуузельных ионов и вакансий, а также концентрациями избыточных анионов на поверхности. Определение энергий адсорбции E_{ad} фтор-аниона на структурных элементах поверхности CaF_2 основано на расчетах полных энергий взаимодействия с использованием Кулоновского потенциала и потенциала вида

$$V_{ab}(r) = \frac{q_a q_b}{r} + A_{ab} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{ab}}\right) - \frac{C_{ab}}{r^6}$$

для ближайшего ионного окружения, где r - расстояние между ионами a и b с зарядами q_a и q_b ; остальные параметры - константы, известные из литературы. Электронной поляризацией ввиду ее пренебрежимо малого вклада в полную энергию взаимодействия пренебрегали. Расчетная процедура состояла в следующем. Лидион F^- изначально позиционировался в соответствующие структурно обоснованные положения на террасе, ступени и кинке. При этом координаты ионов всех структурных элементов соответствовали полностью релаксированной «чистой» поверхности. Методом суммирования Эвальда рассчитывалась Кулоновская энергия взаимодействия аниона с ионами тонкого кристаллического слоя, включавшего 4 тройных слоя $F^- - Ca^{++} - F^-$, что было достаточно для достижения точности на уровне 10^{-5} эВ. Затем из полученной энергии вычиталась энергия взаимодействия с ионами зоны релаксации в их первоначальных положениях и прибавлялась энергия взаимодействия с теми же ионами зоны релаксации в их обновленных положениях с дополнительной релаксацией, вызванной анионом и новым взаимным расположением ионов данной зоны. Положение адсорбции определялось по критерию минимальной полной энергии системы, которая достигалась посредством варьирования координат как самого аниона, так и ионов зоны релаксации. При адсорбции на террасе, ступени и кинке величина $E_{ад}$ изменяется, соответственно, в ряду: -2.590, -3.623 и -4.351 эВ.

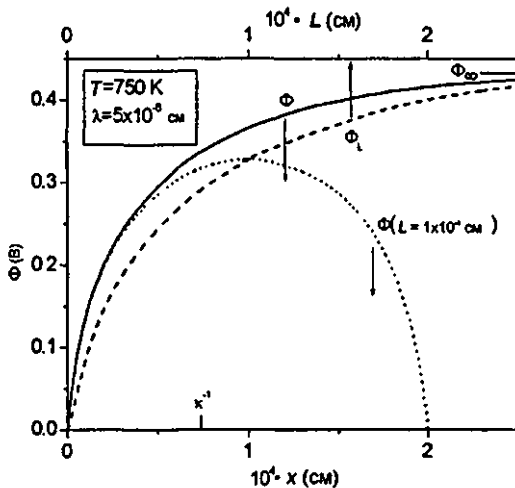


Рис. 30. Сравнение потенциала ϕ_L , рассчитанного как функция L для кристалла CaF_2 толщиной $2L$ (штрих), с функцией $\phi(x) - x$, полученной для полубесконечного кристалла (сплошная линия), при $T = 750$ К и $\lambda = 5 \times 10^{-6}$ см. В качестве примера приведена также зависимость $\phi(x) - x$ для кристалла толщиной $2L = 2 \times 10^4$ см (пунктир).

На Рис. 30 демонстрируется результат расчета распределения потенциала в области приповерхностного объемного заряда для конкретного значения λ , определенного в микроскопических исследованиях [Engelhardt et al. *Surf. Sci.* 448 (2000) 187]. Определение концентрации свободных дефектов в области объемного заряда позволило рассчитать электропроводность тонких кристаллических слоев флюорита (Рис. 31).

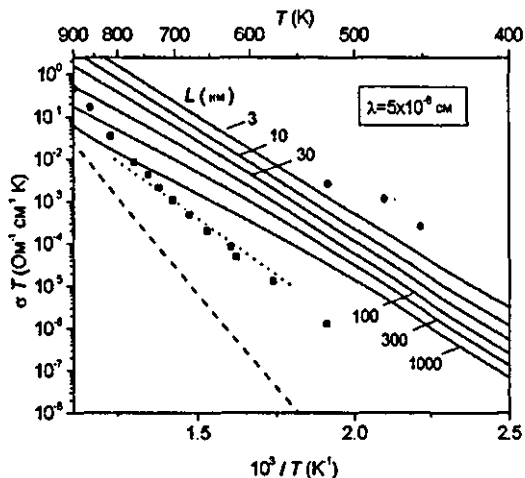


Рис. 31. Температурная зависимость ионной электропроводности (i) тонких кристаллических слоев CaF_2 , полученная (а) теоретически [данная работа] для разных значений их полутолщины L (сплошные линии) и (б) экспериментально для $L = 500$ нм [Sata et al, 2000] (пунктир); (ii) в объеме CaF_2 [Bollmann et al, 1973] (штрих); (iii) зерен CaF_2 (■ — размер зерна $r = 0.2$ мкм; ● — $r = 9$ нм) [Maier, 2000]

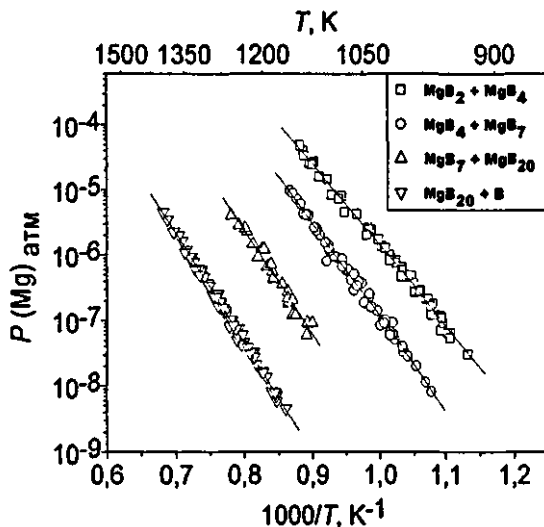


Рис. 32. Температурная зависимость давления насыщенного пара магния над различными составами системы **Mg-B**.

влияния диффузионного сопротивления, создаваемого продуктом термического разложения Mg_2Si — аморфным кремнием, на коэффициент испарения соединения. На

В двенадцатой главе изложены, и обсуждены результаты исследования термодинамики сублимации интерметаллических соединений. С использованием сдвоенной эффузионной камеры по методике "отношения ионных токов" определены парциальные давления пара атомарных металлов над двойными системами **Mg-B**, **Mg-Si** и **Al-Ba**. Для первой системы исследованы составы, отвечающие в соответствии с фазовой диаграммой двухфазным доменам: **MgB₂ + MgB₄**, **MgB₄ + MgB₇**, **MgB₇ + MgB₂₀** и **MgB₂₀ + β-B**. Из-

меренные температурные зависимости $P(\text{Mg})$ показаны на Рис. 32. Для двух других систем изучено термическое разложение интерметаллических соединений **M₂Si** и **Al₄Ba** и отмечено хорошее согласие результатов данного исследования с ранее опубликованными результатами тензиметрических измерений по интегральным методикам. Для **Al₄Ba** впервые определено давление пара обоих компонентов: Al и Ba. В случае сплава **Mg-Si** выявлен кинетический эффект влия-

основе рассчитанных констант равновесия гетерогенных реакций определены их энтальпии по методикам II и III законов термодинамики и рассчитаны энтальпии образования соответствующих интерметаллидов (Табл 6).

Таблица 6. Результаты расчетов энтальпий (кДж/моль) гетерогенных реакций по II и III законам термодинамики и энтальпий образования интерметаллидов

Реакция	$\Delta_r H^{\circ}_{<T>}$ II закон	$\Delta_r H^{\circ}_{298}$ II закон	$\Delta_r H^{\circ}_{298}$ III закон	$-\Delta_f H^{\circ}_{298}$
$2 \text{MgB}_2(\text{тв}) = \text{MgB}_4(\text{тв}) + \text{Mg}(\text{г})$	238.1 ± 2.6 ($\langle T \rangle = 989 \text{ K}$)	243.3 ± 2.6	236.7 ± 1.3	122.7 ± 6.6
$7/3 \text{MgB}_4(\text{тв}) = 4/3 \text{MgB}_7(\text{тв}) + \text{Mg}(\text{г})$	274.3 ± 3.6 ($\langle T \rangle = 1037 \text{ K}$)	279.7 ± 3.6	244.6 ± 2.4	149.1 ± 10.0
$20/13 \text{MgB}_2(\text{тв}) = 7/13 \text{MgB}_{20}(\text{тв}) + \text{Mg}(\text{г})$	293.4 ± 5.4 ($\langle T \rangle = 1192 \text{ K}$)	300.0 ± 5.4	276.2 ± 1.4	161.4 ± 12.0
$\text{MgB}_{20}(\text{тв}) = 20 \beta\text{-B}(\text{тв}) + \text{Mg}(\text{г})$	321.2 ± 2.5 ($\langle T \rangle = 1297 \text{ K}$)	324.0 ± 2.5	323.2 ± 1.3	176.9 ± 12.6
$\text{Mg}_2\text{Si}(\text{тв}) = 2\text{Mg}(\text{г}) + \text{Si}(\text{тв})$	403.2 ± 2.6 ($\langle T \rangle = 755 \text{ K}$)	407.0 ± 2.6	361.5 ± 4.0	65.9 ± 2.3
$\text{Al}_4\text{Ba}(\text{тв}) = 4\text{Al}(\text{г}) + \text{Ba}(\text{г})$	1616.1 ± 16.1 ($\langle T \rangle = 1270 \text{ K}$)	-	-	177 ± 17

Основные результаты и выводы

- Развито новое научное направление исследований в области высокотемпературной химии - ионная сублимация монокристаллов, — в рамках которого предложены и успешно апробированы новые экспериментальные методики высокотемпературной масс-спектрометрии: эмиссия ионов в режимах (1) свободной сублимации, (2) релаксации при обращении полярности внешнего электрического поля и (3) экспонирования поверхности молекулярными пучками. Метод ионной сублимации может быть заявлен как новый подход в ионике твердого тела для установления вклада дислокаций в образование свободных носителей заряда и электропроводность ионных кристаллов.
- При изучении закономерностей ионной сублимации ГЩМ выявлена роль дислокаций и поверхностных вакансий в механизмах образования атомарных и молекулярных ионов. С использованием данных микроскопии проанализировано влияние морфологии поверхности на эффективность эмиссии ионов. Предложена новая методика изучения электрических свойств поверхности и определения энергий Гиббса образования индивидуальных дефектов.
- Впервые масс-спектрометрическим методом проведено систематическое изучение закономерностей молекулярной сублимации монокристаллов ГЩМ. Проанализирована степень олигомеризации пара. Выявлена существенная температурная зависимость коэффициентов сублимации данной группы кристаллов. Сделано за-

ключение, что молекулы, сублимирующие с открытой поверхности, обладают "сверхтепловым" колебательно-вращательным возбуждением.

- Закономерности ионной сублимации монокристаллов ГЦЗМ со структурой флюорита исследованы в области температур фазового перехода в суперионное состояние. Обнаружено, что подобно другим физическим свойствам флюоритов возрастание фактора ангармоничности колебаний в анионной подрешетке позволяет наблюдать аномалии ионной эмиссии, имеющие существенные различия в режимах свободной и равновесной сублимации.

- Получила дальнейшее развитие теория Френкеля-Дебая, на основе которой показано, что наличие объемного заряда в нано-кристаллических пленках флюорита объясняет их высокие электропроводящие свойства.

- Изучена термодинамика сублимации двойных систем **Mg-B, Mg-Si, Al-Ba**, и определены энтальпии образования интерметаллических соединений **MgB₂, MgB₄, MgB₇, MgB₂₀, Mg₂Si, Al₄Ba**.

По теме диссертации опубликованы следующие статьи:

1. Бурдуковская Г.Г, Кудин Л.С., Бутман М.Ф., Краснов К.С. Ионные формы в парах над иодидом калия. // *Журн. неорганической химии*. 1984. Т. 29. № 12. С. 3020-3023.
2. Кудин Л.С., Бутман М.Ф., Бурдуковская Г.Г., Краснов К.С., Божко Н.В. Отрицательные ионы в парах дихлоридов щелочноземельных металлов. // *Межвуз. сборник "Строение и свойства молекул"* (отв. ред. Краснов К.С.) 1988. С. 146-151.
3. Kudin L.S., Butman M.F., Burdukovskaya G.G., Krasnov K.S. Mass Spectrometric Investigation of Ion Molecule Equilibria. Enthalpies of Formation of Negative Ions MC_1^3 , $M_2C_1^5$ (M- Ba, Sr). // *Advances in Mass Spectrometry* 1988. V. 1 IB. P. 1128-1129.
4. Кудин Л.С., Бутман М.Ф. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики сублимации сплавов Mg-B. Сборник научных трудов "Бориды". АН УССР Ин-т пробл. материаловедения им. Францевича (отв. ред. Серебрякова Т.И.) Киев, 1990. С. 81-86.
5. Кудин Л.С., Бутман М.Ф. Термодинамика сублимации сплавов Mg-B. // *Межвуз. сборник "Молекулярная структура"* (отв. ред. Краснов К.С.) Иваново. 1990. С. 156-159.
6. Бутман М.Ф., Вальков П.Г., Краснов А.В., Краснов К.С. Термодинамика сублимации барий-алюминиевого сплава. // *Журн. физической химии* 1991. Т. 65. № 2. С. 308-311.

7. Butman M.F., Nakamura J., Kawano H. Thermal ion emission from potassium fluoride deposited on metal - substrate surface. // *Applied Surface Science* 1994. V. 78. P. 421-435.
8. Butman M.F., Nakamura J., Kamidoi S., Kawano H. Influence of surface charge on thermal positive ion emission from potassium bromide. // *Applied Surface Science* 1995. V. 89. P. 323-329.
9. Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S. Influence of surface charge and surface structure on the molecular and ionic sublimation of KCl single crystal. // *Applied Surface Science* 1998. V. 126. P. 185-197.
10. Butman M.F., Kudin L.S., Smirnov A.A., Munir Z.A. Mass spectrometric observation of enhanced rate of association reactions $n\text{LiF} = \text{Li}_n\text{F}_n$ ($n=2,3$) at LiF single crystal surface. // *Journal of Materials Synthesis and Processing* 1999. V. 7. No.2. P. 113-118.
11. Бутман М.Ф., Кудин Л.С. О взаимосвязи энергий сублимации и дефектообразования на примере галогенидов щелочных металлов. // *Известия ВУЗов: Химия и химическая технология* 1999. Т. 42. № 2. С. 111-112.
12. Butman M. F., Smirnov A. A., Kudin L. S., Munir Z. A. Mass spectrometric Study of the Kinetics of Ionic and Molecular Sublimation of Sodium Chloride Single Crystals. // *Journal of Materials Synthesis and Processing* 1999. V. 7. No. 6. P. 379-385.
13. Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S. and Munir Z.A. Mass Spectrometric study of the vaporization kinetics of potassium bromide single crystals. // *Journal of Materials Synthesis and Processing* 2000. V. 8. No. 1. P. 55-63.
14. Бутман М.Ф., Смирнов А.А., Кудин Л.С. Ионная сублимация как отражение электрических свойств поверхности ионных кристаллов. // *Поверхность* 2000. № 4. С. 75-78.
15. Butman M.F., Kudin L.S., Smirnov A.A., Munir Z.A. Mass spectrometric study of the molecular and ionic sublimation of cesium iodide single crystals. // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2000. V. 202. P. 121-137.
16. Butman M. F., Smirnov A. A., Kudin L. S., Munir Z. A. Mass-Spectrometric Study of the Temperature Variation in the Dimer-to-Monomer Ratio in the Free-Surface Vaporisation Fluxes from Alkali Halide Single Crystals. // *Journal of Materials Synthesis and Processing* 2000. V. 8. No. 2. P. 93-100.
17. Butman M. F., Smirnov A. A., Kudin L. S., Munir Z. A. Mass Spectrometric Observation of the Influence of Surface Charge Field of Defect- Related Origin on the Electron Impact Fragmentation Pattern of KCl Molecules Vaporizing from a Free Surface of Potassium Chloride Single Crystal. // *International Journal of Mass Spectrometry* 2000. V. 194. P. 55-63.
18. Butman M. F., Smirnov A.A., Kudin L.S., Munir Z.A. Mass spectrometric study of the molecular and ionic sublimation of alkali halide single crystals. // *High Temperature Materials Chemistry*. Proceedings of the 10th International IUPAC Conference

- held from 10 to 14 April 2000 at the Forshungszentrum Julich, Germany. /Eds. K. Hilpert, F.W. Froben and L. Singheiser. Vol. 15. Part II. P. 439-442.
19. Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., Munir Z.A. Vacancy formation energies and mechanisms of ion-molecule reactions from ionic sublimation measurements on potassium bromide single crystal. // *Philosophical Magazine B*. 2000. V. 80. No. 9. P. 1653-1666.
 20. Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., Munir Z.A. Determination of the sign of the intrinsic surface charge in alkali halides from ionic sublimation measurements. // *Surface Science* 2000. V. 458. P. 106-112.
 21. Бутман М.Ф., Смирнов А.А., Кудин Л.С. Определение энергий Гиббса образования индивидуальных дефектов Шоттки в бромиде калия методом ионной сублимации. // Сборник научных трудов "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий". Томск: Изд-во ТПУ, 2000. Т. 2. С. 179-182.
 22. Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., Dabringhaus H. Mass spectrometric study of the thermal ion emission from crystalline BaF₂ at the temperatures of phase transition to the superionic state. // *Surface Science* 2001. V. 489. P. 83-99.
 23. Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S. Anomaly in the Thermal Ion Emission from Crystalline BaF₂ at the Temperatures of Phase Transition to the Superionic State. // *High Temperature Corrosion and Materials Chemistry III. Proceedings Volume* of 199th Meeting of the Electrochemical Society. Washington DC, USA, 2001-12. P. 330-341.
 24. Бутман М.Ф., Слизнев В.В., Кудин Л.С. Экспериментальное и теоретическое определение энтальпии реакции $\text{Li}_3\text{F}_2^+ = \text{Li}_2\text{F}^* + \text{LiF}$. // *Журн. физической химии* 2002. Т. 76. № 1. С. 22-28.
 25. Бутман М.Ф., Смирнов А.А., Кудин Л.С. Термическая эмиссия положительных ионов моно- и поликристаллическим бромидом калия. // *Журн. физической химии* 2002. Т. 76. № 2. С. 381-384.
 26. Бутман М.Ф., Смирнов А.А., Кудин Л.С. О влиянии примеси хлор-анионов в кристаллическом BaF₂ на соотношение термоионных токов в условиях равновесной и неравновесной эмиссии. // *Журн. неорганической химии* 2002. Т. 47. № 6. С. 999-1003.
 27. Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., Dabringhaus H. Thermal ion emission Measurements with the crystalline SrCb at the temperatures of phase transition to the superionic state. // *Surface Science* 2002. V. 511. P. 331-339.
 28. Бутман М.Ф., Кудин Л.С. Масс-спектрометрическое определение энтальпии образования додекаборида магния. // *Журн. неорганической химии* 2002. Т. 47. № 9. С. 1522-1525.
 29. Бутман М.Ф., Кудин Л.С. Масс-спектрометрическое исследование термической диссоциации Mg₂Si. // *Журн. физической химии* 2003. Т. 77. № 4. С. 610-616

30. Бутман М.Ф., Кудин Л.С. Масс-спектрометрическое исследование ионной сублимации монокристалла KI. // *Журн. физической химии* 2003. 1.11. №6. С.997-1001.
31. Бутман М.Ф. К оценке поля поверхностного заряда монокристалла KCl в рамках дислокационной модели поверхности. // *Известия ВУЗов: Химия и химическая технология* 2003. Т. 46. № 3. С. 141-143.
32. Butman M.F., Kudin L. S., Zaripov N.V. Thermal decomposition of the compounds АЦВа and Mg₂Si. // Proceedings of the II International symposium on high temperature mass spectrometry July 7-10, 2003 Plyos, Russia (Eds.: L.S. Kudin, M.F. Butman, A.A. Smirnov) P. 208-213.
33. Butman M.F. Kinetic studies of the ionic sublimation of the alkali halide single crystals. // Proceedings of the II International symposium on high temperature mass spectrometry July 7-10, 2003 Plyos, Russia (Eds.: L.S. Kudin, M.F. Butman, A.A. Smirnov) P. 99-103.
34. Butman M. F., Dabringhaus H. Transient behavior of the thermal ion emission from KCl(OOl) upon polarity reversal of the electric extraction field. // *Surface Science* 2003. V. 540. P. 313-325.
35. Dabringhaus H., Butman M.F. Theory of the Frenkel-Debye boundary layer at the (111) surface of pure CaF₂. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2003. V. 15. P. 5801-5820.
36. Dabringhaus H., Butman M.F. Dislocations as sources of ions from NaCl and KCl(OOl) surfaces. // *Surface Science* 2004. V. 560.2004. P. 167-182.



Подписано в печать 2.09.04 г. Усл.п.л. 2.33 Уч.изд.л. 2.58
Формат 60x84 1/16 Тираж 100 экз. Заказ 74
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального
образования «Ивановский государственный химико-технологический
университет: 153000 г.Иваново, пр-т Ф.Энгельса, 7.
Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов
ГОУ ВПО «ИГХТУ»

16001