

04,11,13

Образование тонких пленок и малоразмерных монокристаллов из газовой фазы на поверхностях ионных кристаллов в условиях нагрева и электрического поля

© Л.Г. Карьев, В.А. Федоров, А.В. Чиванов

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
Тамбов, Россия

E-mail: karyev@list.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Исследовано поведение поверхностей ионных кристаллов различной кристаллографической ориентации и поверхностей скола в условиях нагрева и электрического поля. Изменения на поверхностях образцов проявляются в виде образования вязкой жидкости или малоразмерных монокристаллов. На поверхностях кристаллов образуется заряд, как результат обеднения или насыщения приповерхностных слоев кристалла положительными ионами, что приводит к стехиометрическому изменению вещества кристалла. Монокристаллы образуются из ионного газа, появление которого инициировано сублимацией матричных ионов с поверхности скола.

Ключевые слова: ионный кристалл, поверхность, нагрев, электрический ток, пленка.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48553.27ks

В настоящее время рождаются и развиваются новые области науки и техники, базирующиеся на широком использовании уникальных свойств ионных кристаллов, которые широко используются в дозиметрии, в оптических и медицинских приборах, компьютерных технологиях. Проблемы роста кристаллов в различных условиях, образование пленок на них представляют не только собственный интерес. Поверхности ионных кристаллов, покрытые пленками из различных материалов, имеют большое практическое применение. В связи с этим проведены исследования образования тонких пленок на поверхности ионных кристаллов и роста микрокристаллов в условиях нагрева и электрического поля.

В первом случае, во всех опытах нагреву и одновременно воздействию поля подвергались кристаллы, ограниченные нетравленными поверхностями $\{100\}$ — NaCl, KCl, CaCO₃ и $\{111\}$, $\{100\}$, $\{350\}$, $\{110\}$ — LiF (соотношение ретикулярных плотностей для исследуемых плоскостей 1.15:1:0.86:0.71, соответственно). Размеры образцов $20 \times 8 \times 3$ мм. Содержание примесей для LiF по Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺ в сумме не превышало $\sim 10^{-3}$ wt.%, для KCl и NaCl — 10^{-2} wt.% по Mn²⁺ и Fe³⁺, соответственно. CaCO₃ — природные кристаллы.

На рис. 1 изображена схема экспериментальной установки. Между плоскими электродами (2) размещался образец (1). Одна грань кристалла контактировала с электродом.

Между свободной поверхностью образца и вторым электродом оставался воздушный зазор $d \sim 0.1$ мм, который регулировался с помощью изолированных подвесов (3). Размеры электродов не превышали размеров кристалла. Вся установка монтировалась на асбоцементной основе с использованием изоляторов из электротех-

нической керамики и размещалась в печи (4). Электроды и все токоподводящие конструкции, находящиеся в печи, изготавливались из нихрома.

От источника тока (5) на электроды подавалось стабилизированное постоянное напряжение $U_0 = 400$ В, как положительной полярности — кристалл соединен с положительным полюсом источника тока, так и отрицательной — кристалл соединен с отрицательным полюсом источника тока. Электрическое напряжение на образце и печь включали одновременно. Величина электростатической индукции в межэлектродном пространстве не превышала $D = 34.5 \cdot 10^{-6}$ Кл/м². Плотность тока достигала значений $j \approx 0.8-1.3$ А/м². Цифрами 6, 7, 8 обозначены — микроамперметр, вольтметр, самопишущий прибор соответственно.

Опыты проводились в температурном интервале 293–1073 К. Скорость нагрева составляла ~ 200 К/ч.

После нагрева до заданной температуры (при положительной полярности) и проведения замеров, электрическое напряжение на образце выключалось, и кри-

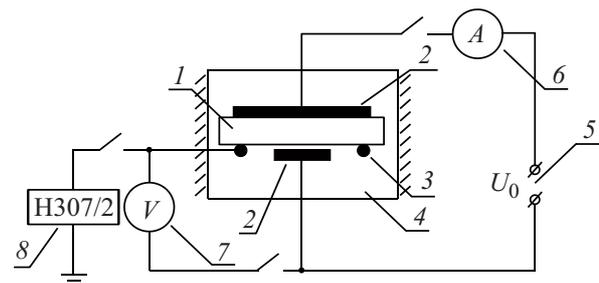


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

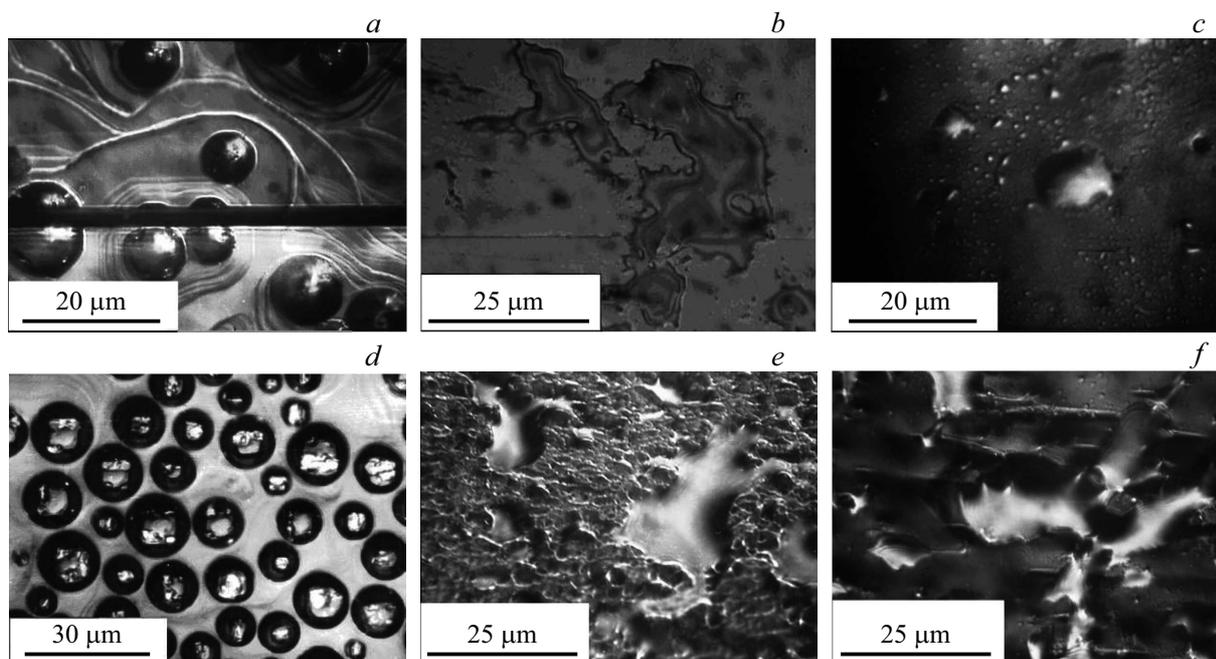


Рис. 2. Новая фаза на поверхности ионных кристаллов: *a*) в виде „капель“ желеобразной консистенции на поверхности {100} KCl; *b*) в виде вязкой жидкости на поверхности {100} CaCO₃; *c, d, e, f*) новообразования на поверхностях {111}, {100}, {350} и {110} кристаллов LiF соответственно.

сталл остывал до комнатной температуры со скоростью ~ 50 K/h, за исключением некоторых опытов, когда напряжение на образце не выключалось при его остывании, а полярность, при этом, изменяли на противоположную.

Отмечено, что на свободных поверхностях {100} образцов из кристаллов NaCl, KCl и CaCO₃, а также на поверхностях {100}, {350}, {110}, {111} — LiF обнаружены изменения в виде каплеобразных островков как правильной, так и неправильной формы (рис. 2). Первоначально изменения появлялись на участках поверхности, содержащих неоднородности, такие как царапины, ступеньки скола и т.д., затем их появление наблюдалось на всем участке поверхности, подверженном воздействию поля. Области поверхности кристалла, выходящие за пределы электродов, не претерпевали видимых изменений. Новообразования имеют характерные размеры 3–300 μm . При нагреве в отсутствие поля изменений этого типа не наблюдали. Новообразования на поверхности {100} желеобразной консистенции, на остальных поверхностях и на поверхности {100} кальцита — представляют собой вязкую жидкость смачивающую поверхность кристалла (рис. 2).

На поверхности {110} кристаллов фтористого лития новообразования с размерами 1–3 μm наблюдались при плотности тока $j \sim 0.015$ A/m²; с размерами 3–30 μm — при плотности тока $j \sim 0.2$ A/m²; с размерами 30–300 μm — $j \sim 0.5$ A/m². При плотности тока $j > 0.5$ A/m² наблюдались следующие варианты дальнейшего развития. Например, на поверхности {100} в некоторых опытах сфероидальные образования имели

размеры 1–3 μm , а вся поверхность кристалла (подвергнутая воздействию поля) между ними была покрыта тонким слоем (~ 1 μm) вязкой жидкости, в других случаях — наблюдалось слияние крупных „капель“ между собой. На поверхностях {350}, {110} и {111} новообразования объединяются в крупные участки неопределенной формы или вся поверхность покрывается слоем вязкой жидкости.

На поверхностях {100} всех исследуемых образцов появление новообразований сопровождается образованием под ними лунок, имеющих определенную кристаллографическую огранку. Поверхности лунок являются поверхностями раздела между кристаллом и желеобразным веществом.

В случае охлаждения кристаллов при полярности противоположной полярности нагрева и равенстве проходящих зарядов „капли“ исчезают.

Масс-спектрографические исследования показывают, что вещество новообразований по качественному составу отличается от матричной лишь присутствием ионов газовой среды.

Химический состав „капель“ одинаков с матрицей, а морфологическое отличие поверхностей после обработки может быть связано с изменением стехиометрического состава.

Исследование обработанных образцов методом рентгеноструктурного анализа показало наличие структурных изменений на поверхностях, подвергшихся обработке. Рентгенограммы снимались непосредственно с вещества „капель“. Диаметр рентгеновского пучка составлял ~ 4 μm . В веществе новообразований в результате тер-

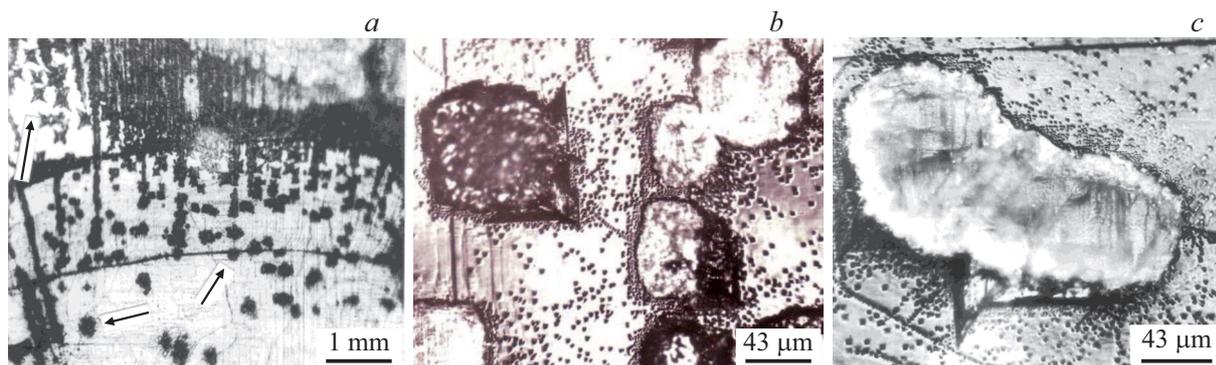


Рис. 3. Монокристаллические наросты на положительно заряженной поверхности искусственно введенной трещины скола: *a*) — общий вид в области вершины трещины наросты крестовидной формы по мере удаления от вершины становятся округлой формы (*b, c*); LiF.

молекулярного воздействия происходит аморфизация, а в переходной зоне „капля“ кристалл еще сохраняется дальний порядок.

У всех образцов отмечено смещение кристаллических рефлексов от их положений в идеальном кристалле. Положение рефлексов позволяет оценить межплоскостное расстояние (межатомный параметр) по методу Вульфа–Брэгга с использованием автоматизированной системы расчета. Так, для LiF межатомное расстояние $d = 2.015 \text{ \AA}$, тогда как в приповерхностных областях для обработанных образцов LiF межатомное расстояние в случаях положительно и отрицательно заряженных поверхностей составляет $d = 2.065 \text{ \AA}$ и $d = 2.072 \text{ \AA}$ соответственно. Аналогичные результаты получены для кристаллов NaCl и KCl.

Образование новой фазы на поверхностях ионных кристаллов обусловлено миграцией ионов в интервале температур, соответствующих собственной проводимости. Для обеих полярностей имеет место примесная и преобладающая катионная проводимость, анионная проводимость становится заметной лишь в области высоких температур [1]. На поверхностях кристаллов образуется заряд, как результат обеднения или насыщения приповерхностных слоев кристалла положительными ионами. При обеднении поверхности положительными ионами возможно ее разрушение за счет сил кулоновского взаимодействия.

Заметный вклад в образование поверхностного заряда также вносит различная скорость сублимации компонент матрицы, вызванная различным давлением насыщенных паров составляющих кристалл элементов при температурах близких к температуре плавления. Таким образом, присутствие нескомпенсированного заряда на поверхностях ионных кристаллов приводит к изменению стехиометрического соотношения ионов по отношению к стехиометрии матрицы.

Изменение параметра решетки матричного кристалла на границе раздела с новой фазой объясняется 1) повышением концентрации в междоузлиях ионов Li^+ на положительно заряженной поверхности и

2) обеднением ионами лития отрицательно заряженной поверхности. Новая фаза, имея тот же компонентный состав, что и кристалл, но отличаясь стехиометрическим соотношением компонентов, приобретает новые свойства. Образование новой фазы начинается при температуре T_k — температуре перехода от примесной проводимости к собственной. Для исследованных кристаллов это температуры: LiF $\sim 850 \text{ K}$, KCl $\sim 820 \text{ K}$, NaCl $\sim 850 \text{ K}$, CaCO₃ $\sim 900 \text{ K}$. Как показывает эксперимент эти температуры зависят от ретикулярной плотности исследуемых поверхностей: для поверхности {111} LiF T_k составляет $\sim 925 \text{ K}$, для {100} $\sim 850 \text{ K}$, для {350} $\sim 950 \text{ K}$ и для {110} $\sim 975 \text{ K}$.

Во втором случае, теплоэлектрическому воздействию подвергали трещину скола в кристаллах фтористого лития и хлористого натрия. Оба электрода, в этом случае, контактировали с гранями образца параллельными полостями трещины. Опыты проводили в температурном интервале 293–893 K в воздушной среде и в вакууме ($\sim 0.01 \text{ Pa}$). Плотность ионного тока достигала $\sim 27 \text{ A/m}^2$. Расстояние между поверхностями трещины составляло $\sim 5 \cdot 10^{-3} - 10^{-1} \text{ mm}$. Напряженность электрического поля между поверхностями составляла $1.6 \cdot 10^6 \leq E_0 \leq 1.3 \cdot 10^7 \text{ V/m}$.

В температурном интервале собственной проводимости ($T > 823 \text{ K}$) наблюдали образование локальных монокристаллических наростов с размерами $4.4 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1} \text{ mm}$. Формированию малоразмерных монокристаллов предшествовало появление дислокационных розеток. Во всех случаях кристаллы появлялись на положительно заряженных поверхностях (рис. 3).

Появление кристаллов в полости трещины обусловлено тем, что в части кристалла, находящейся на положительном электроде, перемещаются, в основном, в направлении внешнего электрического поля более подвижные ионы Li^+ и ионы примеси [1]. Ионы F^- практически неподвижны. Поверхность трещины при этом заряжается положительно без разрушения кристаллической решетки. Являясь энергетическим барьером для ионов Li^+ и примесей, поверхность препятствует

эмиссии последних. Отрицательно заряженная поверхность трещины обедняется положительным зарядом, диффундирующим к отрицательному электроду. Межионные кулоновские силы и внешнее электрическое поле способствуют отрыву ионов F^- (энергия сублимации последних уменьшается), что приводит к разрушению поверхностных слоев кристалла.

Возникающий анионный эмиссионный ток [3], бомбардируя положительно заряженную поверхность, приводит к деформационным сдвигам. Энергия ионов F^- при отмеченных напряженностях электрического поля достигает ~ 70 eV. Пробой возникает в первую очередь в участках концентрации электрического поля (например, ступеньки скола).

Таким образом, наблюдаемые дислокационные розетки имеют различную физическую природу. На положительно заряженной поверхности несплошности розетки — результат микропластических сдвигов при бомбардировке ионами F^- , а на отрицательно заряженной — результат разрушения кристаллической решетки при электролизе.

Образование кристаллических наслоений связано с тем, что при бомбардировке ионами фтора положительно заряженной поверхности трещины в зонах пластических сдвигов имеет место механоэмиссия ионов лития [2]. В результате на положительно заряженной поверхности окруженной газом отрицательных ионов происходит рост малоразмерных кристаллов. Эксперименты по обнаружению и исследованию наростов в вакууме показали, что отличий в форме и кинетике развития наростов, полученных в обеих средах, не обнаружено. В вакууме наблюдали монокристаллические наслоения и в монокристаллах NaCl.

Таким образом, показано, что при нагреве в электрическом поле 1) на поверхностях ионных кристаллах различной кристаллографической ориентации образуется тонкая пленка или желеобразное вещество в виде малоразмерных правильных сфероидальных образований, 2) на положительно заряженной поверхности скола находящейся в ионном газе образуются малоразмерные монокристаллы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов. ИЛ, М. (1962). 222 с.
- [2] М.И. Молоцкий. ДАН СССР **243**, 1438 (1978).
- [3] Л.Г. Карыев, В.А. Федоров, А.П. Занина. Изв. РАН. Сер. физ. **82**, 1 (2018).

Редактор К.В. Емцев