

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, CaCO<sub>3</sub> 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 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> в сумме не превышало  $\sim 10^{-3}$  wt.%, для KCl и NaCl —  $10^{-2}$  wt.% по Mn<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, соответственно. CaCO<sub>3</sub> — 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/м<sup>2</sup>. Плотность тока достигала значений  $j \approx 0.8-1.3$  А/м<sup>2</sup>. Цифрами 6, 7, 8 обозначены — микроамперметр, вольтметр, самопишущий прибор соответственно.

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

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

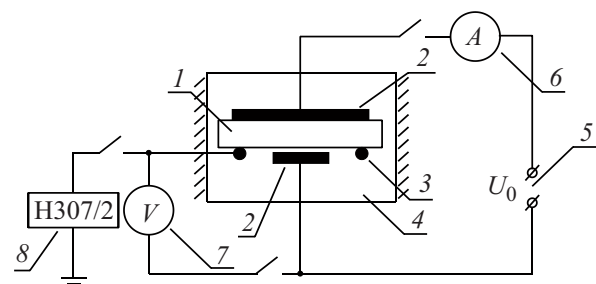
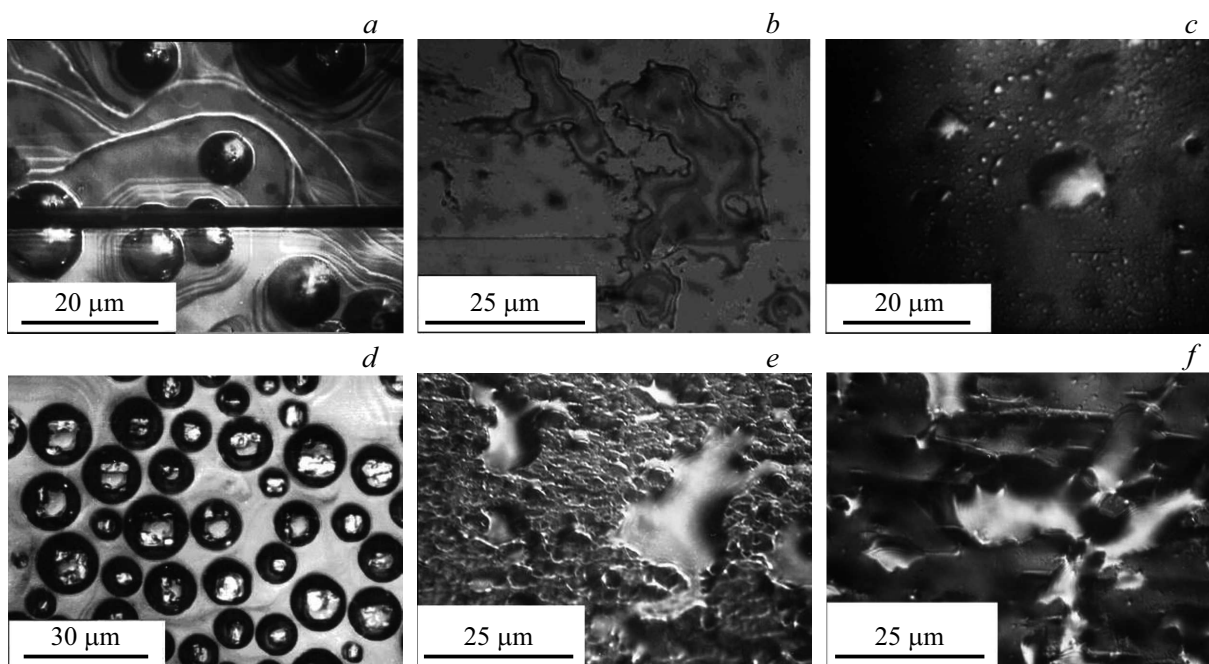


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.



**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  $\{100\}$  CaCO<sub>3</sub>; *c, d, e, f*) новообразования на поверхностях  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{350\}$  и  $\{110\}$  кристаллов LiF соответственно.

сталл остывал до комнатной температуры со скоростью  $\sim 50$  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 CaCO<sub>3</sub>, 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  $\mu\text{m}$ . 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  $\mu\text{m}$  наблюдались при плотности тока  $j \sim 0.015$  A/m<sup>2</sup>; с размерами 3–30  $\mu\text{m}$  — при плотности тока  $j \sim 0.2$  A/m<sup>2</sup>; с размерами 30–300  $\mu\text{m}$  —  $j \sim 0.5$  A/m<sup>2</sup>. При плотности тока  $j > 0.5$  A/m<sup>2</sup> наблюдались следующие варианты дальнейшего развития. Например, на поверхности  $\{100\}$  в некоторых опытах сфероидальные образования имели

размеры 1–3  $\mu\text{m}$ , а вся поверхность кристалла (подвергнутая воздействию поля) между ними была покрыта тонким слоем ( $\sim 1$   $\mu\text{m}$ ) 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.

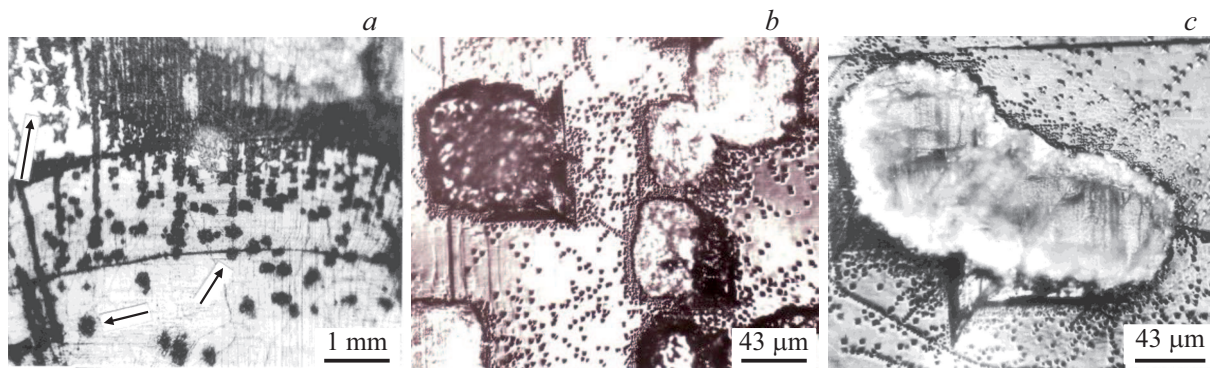
На поверхностях  $\{100\}$  всех исследуемых образцов появление новообразований сопровождается образованием под ними лунок, имеющих определенную кристаллографическую огранку. Поверхности лунок являются поверхностями раздела между кристаллом и желеобразным веществом.

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  $\sim 4$   $\mu\text{m}$ . 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  $\text{Li}^+$  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  $\sim 850 \text{ K}$ ,  $\text{CaCO}_3 \sim 900 \text{ K}$ . 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  $293\text{--}893 \text{ K}$  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  $\sim 5 \cdot 10^{-3}\text{--}10^{-1} \text{ mm}$ . 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  $4.4 \cdot 10^{-2}\text{--}3 \cdot 10^{-1} \text{ mm}$ . 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  $\text{Li}^+$  и ионы примеси [1]. Ионы  $\text{F}^-$  практически неподвижны. Поверхность трещины при этом заряжается положительно без разрушения кристаллической решетки. Являясь энергетическим барьером для ионов  $\text{Li}^+$  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  $\sim 70$  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