

УДК 539.3

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ, СВЯЗАННЫЕ С ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ В НИХ МЕТАЛЛА

© Ю.А. Кочергина, Л.Г. Карьев, В.А. Федоров, Т.Н. Плужникова

Ключевые слова: ионные кристаллы; термоэлектрическое воздействие; механические свойства.

В работе исследованы малоразмерные структуры, образующиеся в кристаллах при имплантации металла под действием электрического поля и одновременного нагрева. Обнаружено появление микроканалов и различного рода металлических включений в кристаллах. Исследование механических свойств обработанных образцов показало изменение деформационных параметров.

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментально установлено, что термоэлектрическое воздействие на поверхности ионных кристаллов различной кристаллографической ориентации приводит к появлению структурных изменений в виде новообразований аморфного вещества [1–2]. Основной причиной аморфизации ионных кристаллов является нарушение стехиометрии состава, которое обусловлено ионной проводимостью кристаллов при достижении определенной температуры [3]. Под действием локального облучения в видимом диапазоне длин волн, а также в результате длительного вылеживания в объеме новообразований авторы [1] наблюдали появление твердой кристаллической фазы. На ранних стадиях нагрева и воздействия электрического поля на поверхностях трещины, введенной в кристалл по плоскости нормальной к линиям напряженности электрического поля, появляются локальные необратимые изменения в виде монокристаллических наростов, образование которых авторы [4–5] объясняют диффузией материала из внутренних областей кристалла в полость трещины. Кроме того, длительное воздействие стационарного теплового и электрического полей способствует восстановлению сплошности кристалла [6].

Целью данной работы является исследование диффузии металла в ионные кристаллы при термоэлектрическом воздействии, а также влияние формируемых малоразмерных структур на механические свойства кристаллов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованию подвергались образцы NaCl, LiF размером $20 \times 8 \times (2-3)$ мм, которые выкалывались из крупных кристаллов по плоскостям спайности. Каждый образец раскалывали на две части по плоскости (001), между которыми помещали золотую проволочку диаметром ≈ 40 мкм. Затем образец закрепляли между электродами. Электрическое поле ($\vec{E}$) было ориентировано нормально к плоскости (001). Комплекс «кристалл-металл» помещался в печь, где осуществлялся его нагрев до 873 К со скоростью 200 К/ч. После чего образец в течение часа выдержива-

ли при заданной температуре и напряжении между электродами 400 В. Сила тока при этом составляла 10–20 мА. Охлаждали образцы со скоростью 50 К/ч вместе с печью. После охлаждения образцы раскалывали по плоскости (100) для проведения микроскопических исследований.

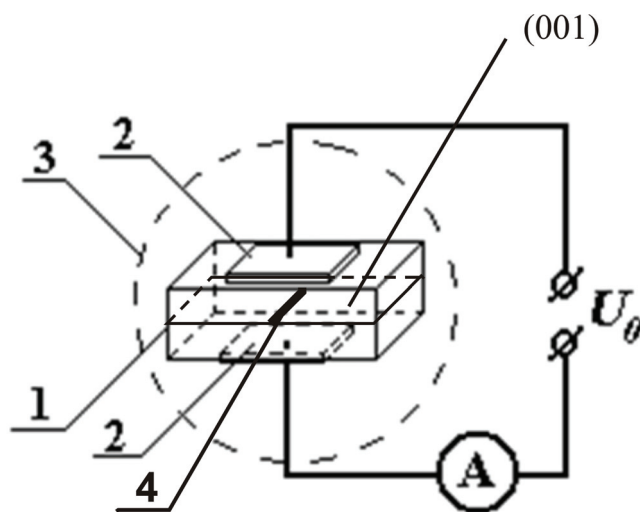


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – исследуемый образец; 2 – электроды; 3 – печь, 4 – металл

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании поверхностей (100) кристалла NaCl было обнаружено появление металлических включений в объеме кристалла (рис. 2). Кроме того, в области нахождения проволоочки наблюдали образование пор (рис. 2).

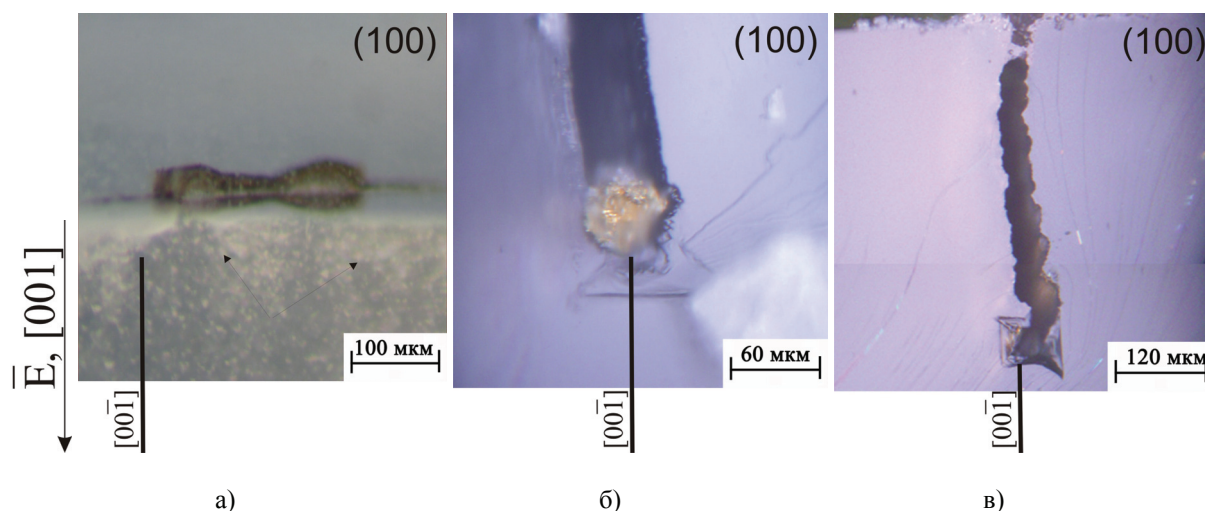


Рис. 2. Диффузия металла (Au) в кристалл: (частицы отмечены стрелками), темное образование в центре – пора (NaCl) – а); б) – вершина микроканала, образовавшегося в кристалле NaCl; в) – поперечное сечение полости, образовавшейся при диффузии металла (Au) в кристалл LiF

Диффузия металла в кристалл NaCl также сопровождается образованием микроканалов (рис. 2 б) в направлении электрического поля, средний диаметр которых составляет от 30 до 120 мкм, максимальная глубина канала в кристалле достигает ~0,8 мм.

В кристаллах LiF имеет место несколько иной вид несплошностей, образующихся при диффузии металла. Несплошность представляет собой полость, ограниченную криволинейной поверхностью второго порядка. Средняя толщина полости составляет от 50 до 100 мкм, максимальная глубина полости в кристалле достигает 1 мм. Поперечный скол по плоскости (100) одной из полостей представлен на рис. 2 в.

Во всех случаях в вершинах каналов и полостей наблюдали частицы вещества, которые приводят к возникновению микротрещин и дополнительных сколов вблизи вершины образующихся несплошностей.

Наряду с внедрением металла в кристалл обнаружено появление новообразований дендритообразной формы на границе кристалл-металл (рис. 3).

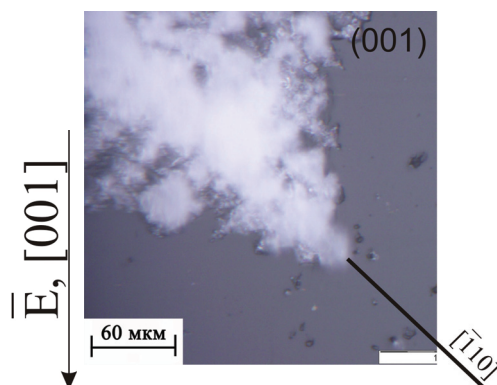


Рис. 3. Дендритообразный нарост на поверхности (001) кристалла LiF

При исследовании морфологических особенностей внутренних поверхностей (001) ионных кристаллов LiF и NaCl, содержащих частицы золота после термоэлектрического воздействия, обнаружено значительное их изменение. Изменения наблюдали только на свободной поверхности той части кристалла, которая прилежала к отрицательно заряженному электроду.

Далее были исследованы механические свойства кристаллов с внедренными частицами металла. Исследования проведены на жесткой испытательной машине Instron 5565. Образцы NaCl, LiF с частицами испытывали на сжатие со скоростью движения траверсы 0,1 мм/мин. Зависимости напряжение–деформация для кристаллов NaCl представлены на рис. 4. Для кристаллов LiF зависимости $\sigma(\epsilon)$ имеют качественное совпадение.

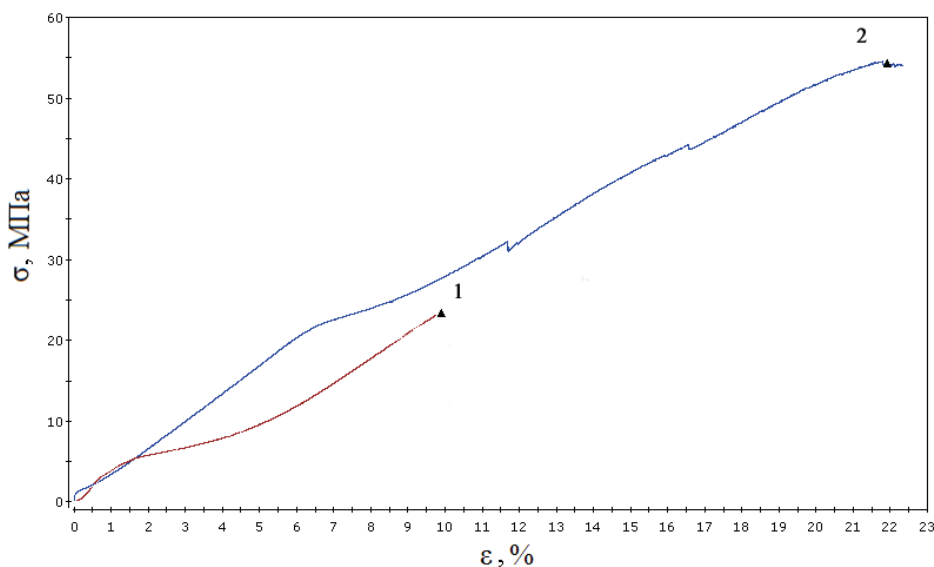


Рис. 4. Зависимость $\sigma(\epsilon)$ для кристаллов NaCl: 1 – в исходном состоянии, 2 – содержащих частицы золота

Различие образцов (исходных и термообработанных с частицами) сказывается на деформационных параметрах, таких как предел упругости, предел прочности и общая величина деформации (табл. 1). Среднее значение коэффициента упрочнения γ для образцов с частицами золота также изменяется в сторону его увеличения.

Таблица 1

Деформационные параметры кристаллов NaCl

Образец	E , МПа	ε_{max} , %	σ_{np} , МПа	$\gamma_{cp} = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$, МПа/%
NaCl	273,42	9,96	23,13	2,18
NaCl+Au	333,38	22,01	54,46	2,52

Морфологические изменения поверхностей кристаллов с внедренными металлическими частицами при термоэлектрическом воздействии обусловлены протекающими химическими твердофазными реакциями, а также процессами диффузии. На ранних стадиях нагрева преобладает примесная проводимость, что способствует ускорению процессов диффузии металла. Как результат появление частиц металла, внедренных в кристаллическую решетку. Распределение примеси по объему вплоть до поверхности может изменяться [7–12] вследствие процесса направленной диффузии в электрическом поле. С увеличением температуры возрастает вероятность химических реакций. Для NaCl взаимодействие металла с хлором приводит к образованию хлорида золота. Это химическое взаимодействие является основной причиной, разрушающей кристаллическую решетку хлорида натрия. Кроме того, плотность соединений золота ($\sim 4,7$ г/см³) больше в сравнении с плотностью хлорида натрия ($\sim 2,165$ г/см³). Из-за различия объемов образующегося вещества и исходного, а также из-за сгорания Na появляются пустоты в кристаллической решетке в виде каналов и полостей.

Появление дополнительных сколов вблизи вершины каналов обусловлено возникновением термоупругих напряжений из-за разницы коэффициентов термического расширения кристалла и частиц, находящихся внутри канала.

Присутствующие на поверхности (001) металлические частицы являются центрами кристаллизации, которые способствуют появлению новообразований дендритообразной формы в области нахождения металла.

Обнаруженные морфологические изменения поверхности после термоэлектрического воздействия на кристалл объяснимы тем, что: стационарное внешнее электрическое поле вызывает диффузию собственных ионов в направлении линий напряженности. В результате в полость раскола сублимируют положительно заряженные ионы, в то время как на свободной поверхности кристалла, соединенного с отрицательным полюсом, образуется объемный отрицательный заряд за счет оттока от нее положительных ионов металла. Испарение ионов галоида в полость несплошности под действием сил электростатического отталкивания, обусловленных внешним электрическим полем, приводит к изменению поверхности (001). В случае положительно заряженной поверхности «растворения» не происходит, т. к. ионы металла, насыщая поверхность зарядом, становятся междоузельными [13].

Изменение деформационных параметров, таких как модуль упругости, предел прочности и среднее значение коэффициента упрочнения, кристаллов с частицами обусловлено внедрением частиц золота в кристаллическую решетки. Увеличение общей деформации обусловлено блокировкой микротрещин в образце при деформации, что видно из диаграммы напряжения. В этом случае релаксация приложенной нагрузки происходит за счет пластического течения кристалла.

ВЫВОДЫ

Диффузия металла в ионные кристаллы при термоэлектрическом воздействии сопровождается образованием микроканалов и полостей сложной формы, что является следствием разру-

шения кристаллической решетки, связанного с протекающими химическими твердофазными реакциями.

Металлические частицы на поверхности раскола, являющиеся центрами кристаллизации, обуславливают возникновение дендритообразных структур.

Изменение состояния поверхности, прилегающей к отрицательно заряженному электроду, («растворение») связано с нарушением стехиометрического состава приповерхностных областей кристалла.

В ионных кристаллах изменение деформационных параметров связано с внедрением частиц металла в кристаллическую решетку и блокировкой разрушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федоров В.А., Карьев Л.Г., Иванов В.П., Николюкин А.М. Поведение поверхностей сколов щелочно-галогенидных кристаллов в электрическом поле при одновременном нагреве // ФТП. 1996. Т. 38. № 2. С. 664-666.
2. Feodorov V.A., Kariev L.G., Meksichev O.A. Influence of heat and electrical field on condition of alkali-halide crystal cleavage surface // In: Proc. V Russian-Chinese Int. Symp. "Advanced material and processes. Fundamental problems of developing advanced materials and processes of XXI century". Baikal'sk, Russia, 1999. P. 68.
3. Мурин А.Н., Лурье Б.Г. Диффузия меченных атомов и проводимость ионных кристаллов. Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1967. 100 с.
4. Федоров В.А., Карьев Л.Г. Влияние исходной дислокационной структуры на зарождение трещин в кристаллах LiF при микроиндентировании // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 5. С. 1020-1022.
5. Молоцкий М.И. Рекомбинационный механизм эмиссии электронов Дерягиной-Кротовой-Карасева после скола // ДАН СССР. 1978. Т. 243. № 6. С. 1438-1441.
6. Федоров В.А., Карьев Л.Г., Мексичев О.А. Поведение поверхности скола щелочногалогенидных кристаллов при нагреве в электрическом поле // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 3. С. 77-80.
7. Бондаренко В.Б., Давыдов С.Н., Филимонов А.В. Естественные неоднородности потенциала на поверхности полупроводника при равновесном распределении примеси // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. Вып. 1. С. 44-41.
8. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987.
9. Гавриловец В.В., Бондаренко В.Б., Кудинов Ю.А., Кораблев В.В. Равновесное распределение мелкой примеси и потенциала в приповерхностной области полупроводника в модели полностью обедненного слоя // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 4. С. 455-458.
10. Дмитриев С.Г., Маркин В.Ю. Распределение подвижных ионов в тонких пленках диэлектрика вблизи границы диэлектрик – полупроводник // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 8. С. 970-975.
11. Дмитриев С.Г., Маркин В.Ю. Сегрегация подвижных ионов на границах раздела диэлектрик – полупроводник в МДП структурах // ФТП. 2002. Т. 36. Вып. 2. С. 205-210.
12. Козловский В.В., Иванов П.А., Румянцев Д.С., Ломасов В.Н., Самсонова Т.П. Стимулирование металлических реакций на интерфейсе Ni-SiC протонным облучением // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 7. С. 778-783.
13. Стерелюхин А.А. Структурно-фазовые превращения на поверхностях ионных кристаллов, обусловленные совместным действием электрического и нестационарного теплового полей: дис. ... канд. физ.-мат. наук / ТГУ им. Г.Р. Державина. Тамбов, 2006. 151 с.

Поступила в редакцию 3 сентября 2010 г.

Kochergina Y.A., Karyev L.G., Fedorov V.A., Pluzhnikova T.N. The structural changes of ionic crystals connected with thermoelectric implantation in them of metal

In work the small size structures formed in crystals at implantation of metal under the influence of electric field and simultaneous heating are investigated. The occurrence of micro channels and any metal inclusions in crystals is revealed. The research of mechanical properties of the processed samples has shown change of deformation parameters.

Key words: ionic crystals; thermoelectric influence; mechanical properties.