

УДК 537.9

ОБРАЗОВАНИЕ МАЛОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ЗОЛОТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

© Ю.А. Кочергина, В.А. Федоров, Л.Г. Карьев, П.А. Скородумов

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.

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

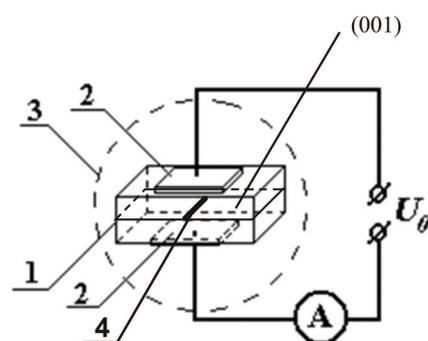


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – исследуемый образец; 2 – электроды; 3 – печь; 4 – металл

образец в течение часа выдерживали 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 (рис. 1). После охлаждения образцы раскалывали по плоскости (100) для проведения микроскопических исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании поверхностей (100) кристалла NaCl было обнаружено появление малоразмерных образований в объеме кристалла (рис. 2).

Диффузия металла в кристалл NaCl сопровождается образованием несплошности, которая представляет собой полость, ограниченную криволинейной поверхностью второго порядка. Средняя толщина полости составляет от 30 до 120 мкм, максимальная глубина полости в кристалле достигает $\sim 0,8$ мм. Поперечный скол по плоскости (100) одной из полостей представлен на рис. 2а, 2б.

Для LiF (рис. 2в): средняя толщина полостей составляет от 50 до 100 мкм, максимальная глубина в кристалле достигает ~ 1 мм.

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

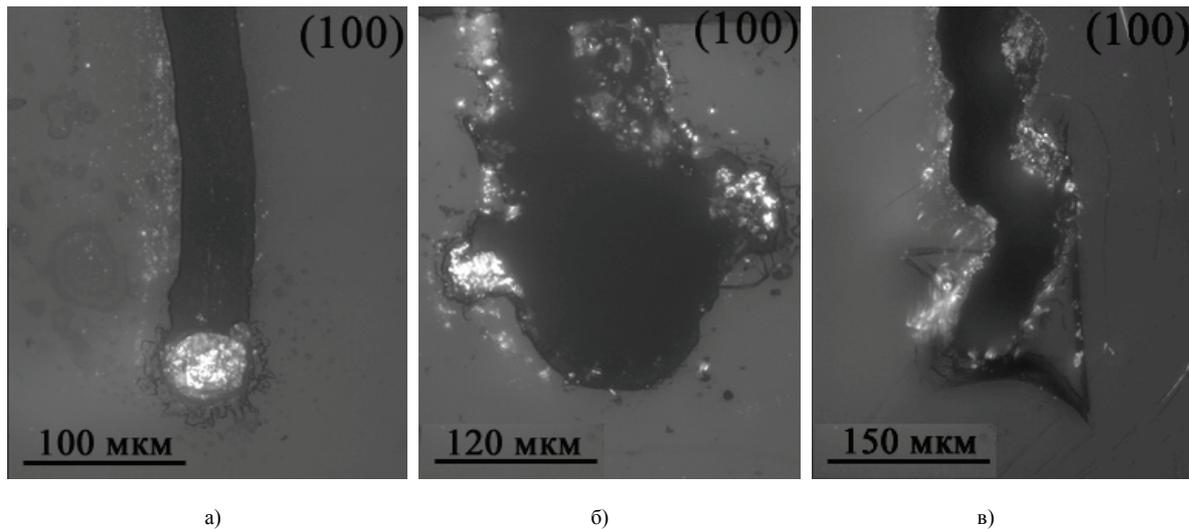


Рис. 2. Поперечное сечение полости, образовавшейся при диффузии металла (Au) в кристалл. Диффузия металла в кристалл NaCl – а), б); в кристалл LiF – в)

При определении элементного состава в вершине полости было обнаружено содержание Na, Cl, Au. Исследование распределения данных элементов в направлениях, отмеченных линиями, показано на рис. 3–5 для линий 1 и 2 соответственно.

Из графиков видно увеличение содержания золота на границе малоразмерного образования и кристалла.

Наряду с внедрением металла в кристалл обнаружено появление мелкокристаллической структуры на границе кристалл–металл (рис. 6).

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 прилегала к отрицательно заряженному электроду.

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. На примере 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 (~4,7 г/см³) больше в сравнении с плотностью хлорида натрия (~2,165 г/см³). Из-за различия объемов образующегося вещества и исходного, а также сгорания Na, появляются пустоты в кристаллической решетке в виде полостей.

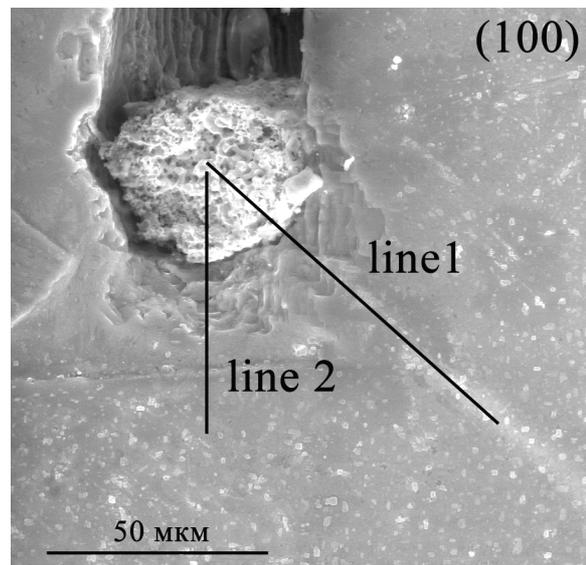


Рис. 3. Поперечное сечение полости, образовавшейся при диффузии металла (Au) в кристалл NaCl. Линиями показано измерение распределения элементного состава

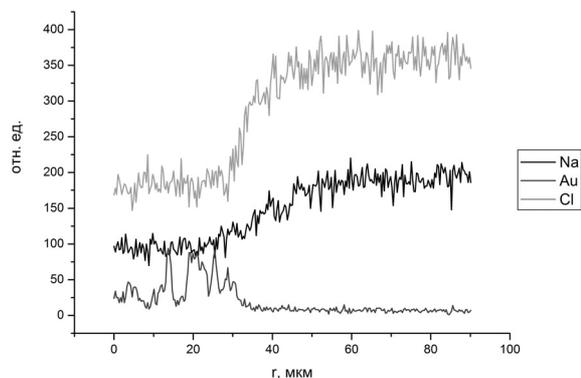


Рис. 4. Распределение элементного состава в направлении, отмеченном линией 1

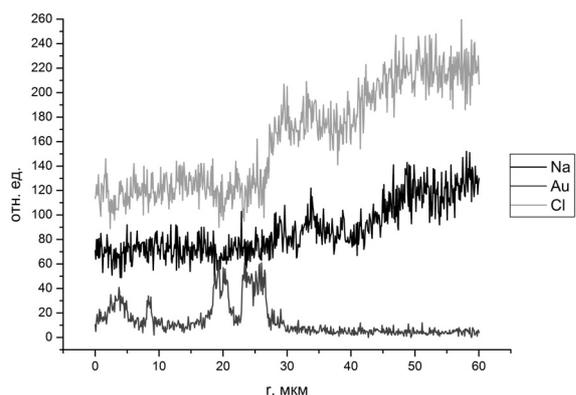


Рис. 5. Распределение элементного состава в направлении, отмеченном линией 2

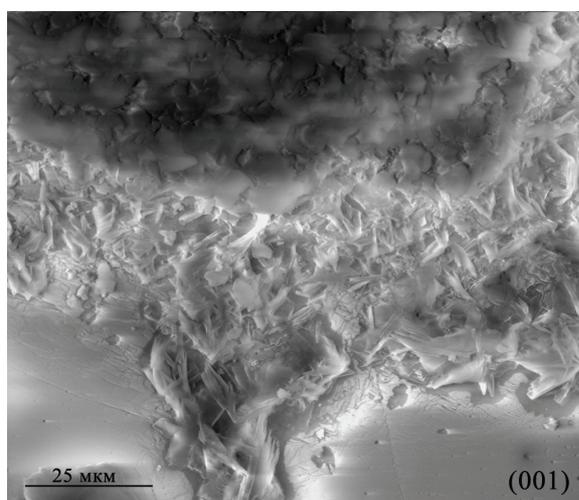


Рис. 6. Мелкокристаллическая структура на поверхности (001) кристалла LiF

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

Присутствующие на поверхности (001) металлические частицы являются центрами кристаллизации, которые способствуют появлению зон кристаллизации 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].

ВЫВОДЫ

Диффузия металла в ионные кристаллы при термоэлектрическом воздействии сопровождается образованием полостей сложной формы, что является следствием разрушения 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.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.
2. Федоров В.А., Карьев Л.Г., Иванов В.П., Николокин А.М. Поведение поверхностей сколов щелочно-галогидных кристаллов в электрическом поле при одновременном нагреве // ФТТ. 1996. Т. 38. № 2. С. 664-666.
3. Fedorov V.A., Kariyev L.G., Meksichev O.A. Influence of heat and electrical field on condition of alkali-halide crystal cleavage surface // Proc. V Russian-Chinese Int. Symp. "Advanced material and processes. Fundamental problems of developing advanced materials and processes of XXI century". Baikal, 1999. P. 68.
4. Мурин А.Н., Лурье Б.Г. Диффузия меченных атомов и проводимость ионных кристаллов. Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1967. 100 с.
5. 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.
6. Молоцкий М.И. Рекомбинационный механизм эмиссии электронов Дерягиной-Кротовой-Карасева после скола // ДАН СССР. 1978. Т. 243. № 6. С. 1438-1441.
7. Федоров В.А., Карьев Л.Г., Мексичев О.А. Поведение поверхности скола щелочногалогидных кристаллов при нагреве в электрическом поле // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 3. С. 77-80.
8. 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.
9. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.П. Державина. Тамбов, 2006. 151 с.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 09-01-97514 р_центр_a.

Поступила в редакцию 12 ноября 2010 г.

Kochergina Y.A., Fedorov V.A., Karyev L.G., Skorodumov P.A. Formation of small size structures at alloying of ionic crystals by gold under the influence of thermal and electric fields

The small size structures formed in crystals at implantation of metal under the influence of electric field and simultaneous heating are investigated.

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