

СУБЛИМАЦИЯ ИОНОВ МАТРИЦЫ НА ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЯХ СКОЛА В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕПЛОВОГО И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Федоров В.А., Карьев Л.Г., Занина А.П.

ТГУ им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Россия, E-mail: feodorov@tsu.tmb.ru

Опытные образцы монокристаллов LiF и NaCl выкалывали по плоскостям спайности из крупных блоков. Размеры кристаллов $\sim 20 \times 10 \times 5$ мм. Трещину скола в образцах вводили искусственно. Расстояние между исследуемыми поверхностями составляло $\sim 5 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$ мм. Кристалл с искусственно введенной трещиной помещали в печь между электродами, расположенными параллельно плоскости трещины и надежно контактирующими с кристаллом. На электроды подавалось постоянное напряжение 400 В [1]. Эксперименты проводились в воздушной среде и в вакууме, в температурном интервале 293–893 К. Напряженность электрического поля между поверхностями трещины составляла $\sim 1,6 \cdot 10^6 \leq E_0 \leq 1,3 \cdot 10^7$ В/м. Время в зависимости от температуры обработки и целей опыта варьировали от 1,5 мин. до 7 часов. Плотность ионного тока достигала ~ 27 А/м².

В монокристаллах LiF концентрация примесей Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} изменялась в пределах $10^{-5} - 10^{-3}$ вес. %, а в монокристаллах NaCl концентрация примесей Fe^{2+} $10^{-5} - 10^{-2}$ вес. %.

После проведения опытов морфологические изменения, наблюдаемые на поверхностях трещины скола, качественно отличаются при переходе от температурного интервала примесной проводимости к температурному интервалу собственной проводимости кристаллов.

В температурном интервале примесной проводимости ($T < 823$ К, LiF) и при небольших временах обработки (2–10 мин) локальные изменения противоположных поверхностей скола выражались в виде образовавшихся на них симметрично расположенных дислокационных розеток (рис. 1). Вид этих розеток на положительно заряженной поверхности представлен на рисунке 1 а.

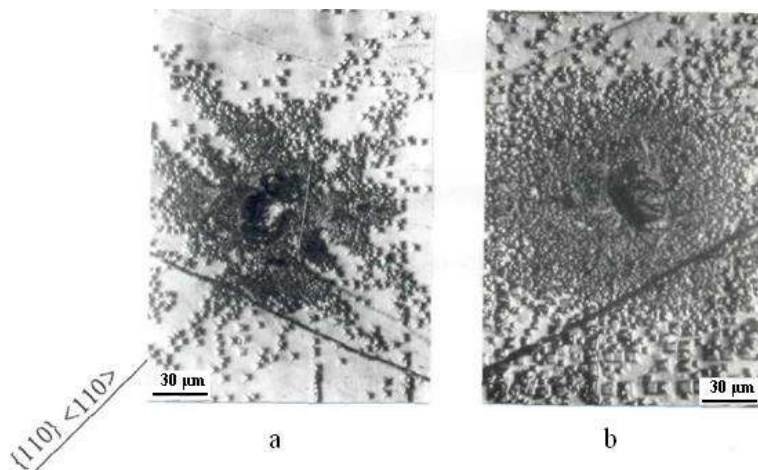


Рисунок 1 – Локальные изменения противоположных поверхностей скола искусственно введенной в кристалл трещины в плоскости {100}: а – дислокационные розетки на положительно заряженной поверхности трещины; б – симметрично расположенные дислокационные розетки на отрицательно заряженной поверхности трещины, LiF

Плотность распределения и форма дислокационных розеток на поверхности искусственно введенной трещины зависят от расстояния между поверхностями: плотность по мере удаления от вершины трещины уменьшается, форма становится округлой. При нагреве образцов в отсутствие электрического поля дислокационные розетки на поверхностях трещины в кристалле не появлялись. При больших временах обработки (0,5–1,5 час) происходит размытие розеток.

В температурном интервале собственной проводимости ($T > 823$ К, LiF) наблюдали образование локальных монокристаллических наростов с размерами $4,4 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$ мм.

Морфология и структура новообразований зависят от расстояния между плоскостями, рельефа поверхностей и режимов обработки. Во всех случаях наслоения появлялись на положительно заряженных поверхностях в местах существования дислокационных розеток, форма наростов соответствовала форме розеток, на которых они образовались (рис. 2, а, б). Полигональные стенки вблизи наростов подтверждают то, что в этой области происходила предварительная пластическая деформация (рис. 2 с). Нарост, увеличиваясь, перемыкает поверхности трещины (рис. 3). В этих участках наблюдается локальное залечивание кристалла.

Так как в воздушной среде между берегами трещины, кроме собственно ионного тока, существуют разряды в газе, были поставлены эксперименты по обнаружению и исследованию наростов в вакууме. Отличий в форме и кинетике развития наростов, полученных в обеих средах, не обнаружено. В вакууме наблюдали монокристаллические наслоения и в монокристаллах NaCl.

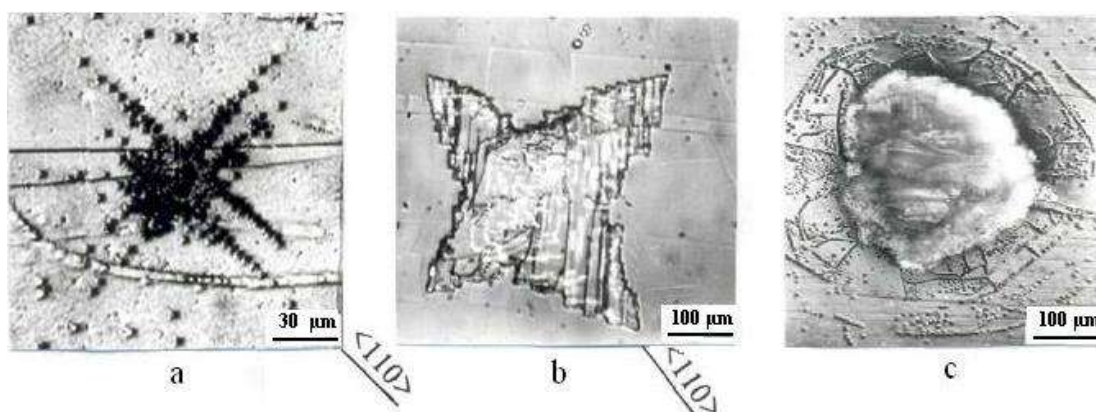


Рисунок 2 – Соответствие форм дислокационных розеток и монокристаллических наростов вблизи вершины трещины – а, б; монокристаллический нарост в удалении от вершины трещины – с. LiF (10^{-3} вес. %)



Рисунок 3 – Участок восстановившейся сплошности в русле трещины на поверхности скола перпендикулярного плоскости трещины. Положительно заряженная поверхность расположена выше русла трещины. LiF (10^{-3} вес. %)

Обнаруженные закономерности объясняются возникновением в определенных точках поверхности (например, в участках минимального расстояния между поверхностями) эмиссионного ионного тока. Противоположные внутренние поверхности трещины по-разному реагируют на обработку их электрическим полем.

В связи с этим были поставлены эксперименты по выявлению эмиссионного ионного тока и его закономерностей, а также определению работы выхода ионов. Опыты проводили в вакууме ($\sim 0,01$ Па) при температурах $293 \text{ K} \leq T \leq 793 \text{ K}$ на кристаллах LiF с концентрацией примесей $\sim 10^{-3}$ вес. %. Эксперименты проводили по схеме плоского конденсатора: между одним из электродов и поверхностью кристалла оставался зазор 0,1 мм, другой электрод надёжно контактировал с противоположной гранью кристалла. Установку размещали под колпаком вакуумного поста УВР-3М. В

экспериментах изменяли полярность: прямая, соответствующая положительному потенциалу на свободном электроде, и обратная - соответствующая отрицательному потенциалу. Постоянное напряжение на образец подавали непрерывно, начиная с $T=293$ К.

Появление эмиссионного тока регистрировали только при температурах $T \geq 573$ К. Его возрастание с ростом температуры при обратной полярности во всех случаях было монотонным, тогда как при прямой полярности, в большинстве случаев, наблюдали скачкообразное возрастание тока.

Проводимость (γ) щелочногалоидных кристаллов удовлетворяет зависимости: $\gamma(T) = A \exp(-U_{акт}/kT)$, где A – термический коэффициент электропроводности, k – постоянная Больцмана, $U_{акт}$ – энергия активации процессов ионной проводимости в кристалле [2]. Очевидно такой же зависимости (с точностью до коэффициентов) подчиняется проводимость (γ_n) участка «поверхность кристалла – электрод», так как определяется идентичным вероятностным механизмом этого процесса [3]. В этом случае $U_{суб}$ будет соответствовать энергии сублимации поверхностного иона (без учета энергии восстановления иона на электроде), электронная эмиссия в LiF практически отсутствует.

Таким образом, определив экспериментально зависимость $\ln(\gamma_n(1/T))$ для разъема между свободной поверхностью кристалла и электродом, получаем значения $U_{суб}$ для прямой и обратной полярности соответственно: 2,16 и 5,02 эВ, подтверждающие анионный характер эмиссионного тока между берегами искусственно введенной макротрещины.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-41-03166

Список литературы:

1. Федоров В.А., Карьев Л.Г., Иванов В.П., Николюкин А.Н. Поведение поверхностей скола щелочногалоидных кристаллов в электрическом поле при одновременном нагреве // Физика твердого тела. 1996. Т. 38, № 2. С. 664-666.
2. Лидьярд, А. Ионная проводимость кристаллов. М.: Иностранная литература, 1962. 222с.
3. Павлов, П.В. Физика твердого тела П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. М.: Высшая школа, 2000. 494 с.