

ОБРАЗОВАНИЕ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ СИНЕРГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОБРАЗЕЦ НАГРЕВА И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Л.Г. Карьев, В.А. Федоров

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
Тамбов, Россия, karyev@list.ru, fedorov@tsutmb.ru

В работе исследовано поведение поверхностей ионных кристаллов различной кристаллографической ориентации в условиях синергического воздействия на них нагрева и электрического поля. Изменения на поверхностях образцов проявляются в виде образования вязкой жидкости, локализованной в виде капель или распределенной по всей поверхности. Образование новой фазы объясняется миграцией ионов в интервале температур, соответствующих собственной проводимости. На поверхностях кристаллов образуется заряд, как результат обеднения или насыщения приповерхностных слоев кристалла положительными ионами, что приводит к стехиометрическому изменению вещества кристалла. Размеры, количество и консистенция новой фазы зависят от режима воздействия и ретикулярной плотности поверхности. Образование новой фазы можно рассматривать в концепции образования тонкой пленки на поверхности образца из вещества кристалла. В результате длительного вылеживания новообразования кристаллизуются. На скорость кристаллизации новообразований влияет излучение в видимом диапазоне длин волн.

Ключевые слова: ионный кристалл; ионный ток; диффузия; фазовый переход; тонкие пленки; поверхности; кристаллографическая ориентация.

FORMATION OF A LIQUID PHASE ON THE SURFACES OF ION CRYSTALS UNDER THE CONDITIONS OF SYNERGISTIC EFFECT ON A HEATING AND ELECTRIC FIELD SAMPLE

L.G. Karyyev, V.A. Fedorov

G.R. Derzhavina Tambov State University,
Tambov, Russia, karyev@list.ru, fedorov@tsutmb.ru

The paper studies the behavior of surfaces of ion crystals of different crystallographic orientation under the conditions of synergistic effect of heating and electric field on them. Changes on the sample surfaces are manifested as the formation of a viscous liquid localized in the form of droplets or distributed over the entire surface. The formation of a new phase is explained by the migration of ions in the temperature range corresponding to their own conductivity. On the surfaces of crystals, a charge is formed as a result of depletion or saturation of the near-surface layers of the crystal with positive ions, which leads to a stoichiometric change in the substance of the crystal. The size, quantity and consistency of the new phase depend on the mode of action and the reticular density of the surface. The formation of a new phase can be considered in the concept of the formation of a thin film on the surface of the sample from the crystal substance. In the result of a long maturing tumors crystallization. The rate of crystallization of tumors is affected by radiation in the visible wavelength range.

Keywords: ionic crystal; ion current; diffusion; phase transition; thin films; surface; crystallographic orientation.

Введение

В настоящее время рождаются и развиваются новые области техники и науки, базирующиеся на широком использовании своеобразных, а порой и уникальных свойств монокристаллов, в частности ионных.

Монокристаллы и изделия из них нередко эксплуатируются в экстремальных условиях и в условиях комплексного воздействия на них (магнитное поле и механическое воздействие, электрическое поле и повышенные температуры и т.д.). В связи с этим, повышаются требования к качеству монокристаллических материалов и изделий из них. Эти и другие проблемы, связанные с использованием монокристаллов в науке и технике, а также исследования поведения их при комплексных воздействиях делают актуальными изыскания, направленные на изучение поведения поверхностей ионных кристаллов при воздействии на них электрических полей в области предплавления температур. В настоящей работе экспериментально исследованы структурно-фазовые превращения на поверхно-

стях различной кристаллографической ориентации ионных кристаллов при синергическом воздействии на них нагрева и электрического поля. Результаты экспериментов можно рассматривать и в концепции образования тонких пленок на поверхности кристаллических образцов.

Материалы и методы исследования

Во всех опытах нагреву и одновременному воздействию поля подвергались кристаллы, ограненные нетравленными поверхностями {100} – NaCl, KCl, CaCO₃ и {111}, {100}, {350}, {110} – LiF (соотношение ретикулярных плотностей (ρ_p) для исследуемых плоскостей 1,15:1:0,86:0,71, соответственно). Размеры образцов 20×8×3 мм. Содержание примесей для LiF по Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺ в сумме не превышало ~ 10⁻³ вес. %, для KCl и NaCl – 10⁻² вес. % 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 размещалась в печи (4). Электроды и все токоподводящие конструкции, находящиеся в печи, изготавливались из нихрома.

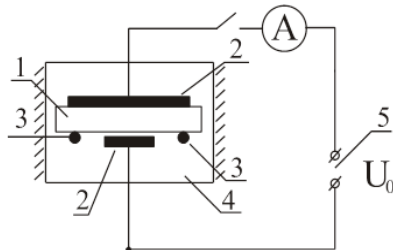


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Fig. 1. Scheme experimental setup

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. Опыты проводились в температурном (T) интервале 293-1073 К. Скорость нагрева составляла ~ 200 К/ч.

Результаты и их обсуждение

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 мкм. При нагреве в отсутствие поля изменений этого типа не наблюдали. Новообразования на поверхности {100} желеобразной консистенции, на остальных поверхностях – представляют собой вязкую жидкость смачивающую поверхность кристалла. Новообразования на поверхностях {100} с меньшим характерным размером 3–50 мкм имеют правильную сферическую форму для кристаллов KCl и LiF, для CaCO₃ – неопределенную форму.

Масс-спектрографические исследования поверхностей обработанных кристаллов показали, что вещество «капель» отличается от химического состава исходного кристалла незначительным наличием примесей, т.е. химический состав «капель» одинаков с матрицей кристалла.

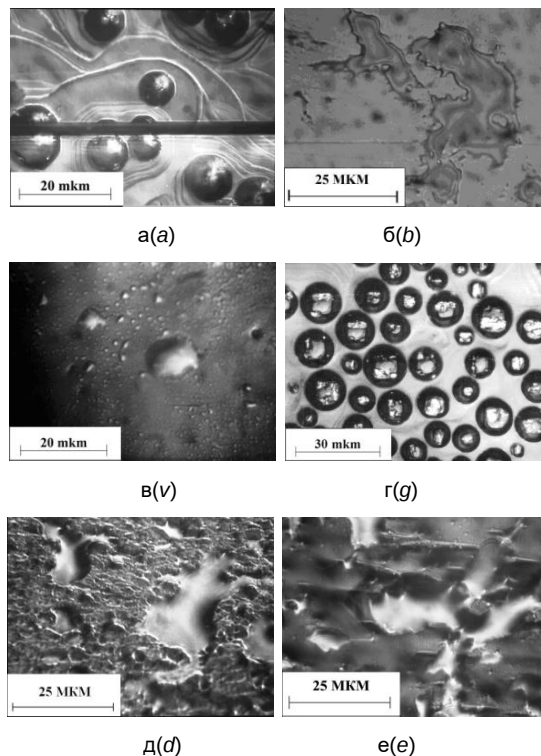


Рис. 2. Новая фаза на поверхности ионных кристаллов: а) в виде «капель» желеобразной консистенции на поверхности {100} KCl; б) в виде вязкой жидкости на поверхности {100} CaCO₃; в, г, д, е) новообразования на поверхностях {111}, {100}, {350} и {110} кристаллов LiF, соответственно. Режимы обработки: ($T = 723-823$ К, $j \approx 0.015-0.5$ А/м²)

Fig. 2. A new phase on the surface of ionic crystals: а) in the form of "drops" of jelly-like consistency on the surface {100} KCl; б) as a viscous liquid on the surface {100} CaCO₃; в, г, д, е) tumors on the surfaces {111}, {100}, {350} and {110} LiF crystals, respectively. Processing modes: ($T = 723-823$ К, $j \approx 0.015-0.5$ А/м²)

Рентгеноструктурные исследования показывают, что вещество капель является аморфным. Отмечено, что для всех образцов, подвергшихся обработке, межатомные расстояния в приповерхностных областях кристалла несколько увеличены независимо от полярности поверхности по сравнению с необработанными кристаллами. Так, для LiF межатомное расстояние $d = 2.015$ Å [1], тогда как в приповерхностных областях для обработанных образцов LiF межатомное расстояние в случаях положительно и отрицательно заряженных поверхностей составляет $d = 2.065$ Å и $d = 2.072$ Å соответственно. Аналогичные результаты получены для кристаллов NaCl и KCl.

В результате длительного вылеживания (более 30-60 суток) в полной темноте при комнатной температуре, в веществе новообразований наблюдается появление твердой кристаллической фазы, форма растущих кристаллов зависит от ретикулярной плотности поверхности (рис. 3).

Отмечено, что при наблюдении в оптическом микроскопе под действием локального облучения в видимом диапазоне длин волн при освещенности $E \sim 1-10$ кд/см² и комнатной температуре в объеме

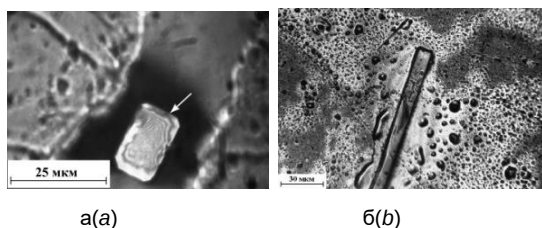


Рис. 3. Кристаллизация вещества новообразований (показано стрелкой), LiF: а) поверхность {110}; б) поверхность {100}

Fig. 3. Crystallization of the substance of tumors (shown by arrow), LiF: a) surface {110}; b) surface {100}

новообразований возможен многократный обратимый неконтролируемый рост кристаллов. Т.е. изменением освещенности новой фазы можно вызывать в ней рост кристаллов или их растворение. Скорость движения фронта кристаллизации достигает 0.1–3 мкм/с в зависимости от формы роста кристалла. Кристаллизация происходит послойно, а образующиеся кристаллы наиболее часто растут в форме пересекающихся игл (рис. 4).

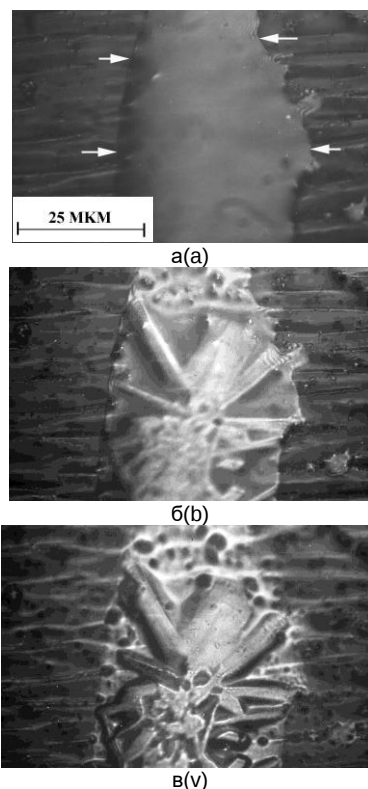


Рис. 4. Рост кристаллов в аморфной фазе на свободной поверхности {110} кристаллов LiF; поверхность заряжена отрицательно; а) исходное состояние участка новой фазы (стрелками обозначены края участка), б) тот же участок через 2 минуты - рост кристаллов, в) через 5 минут – процесс кристаллизации завершен

Fig. 4. The growth of crystals in the amorphous phase on the free surface of {110} LiF crystals; the surface is negatively charged; а) the initial state of the site of the new phase (arrows indicate the edges of the site), б) the same site in 2 minutes - the growth of crystals, в) after 5 minutes – the crystallization process is completed

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 (рис. 5).

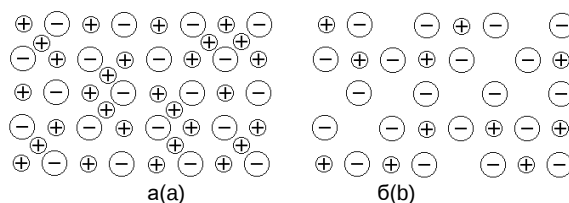


Рис. 5. Схема структуры поверхностного атомного слоя кристалла после обработки электрическим полем при нагреве. а) поверхность заряжена положительно; б) поверхность заряжена отрицательно

Fig. 5. The scheme of the structure of the surface atomic layer of the crystal after treatment by an electric field during heating. а) the surface is positively charged; б) the surface is negatively charged

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, может быть объяснено появлением в междоузлиях ионов Li^+ и увеличением сил кулоновского отталкивания между ионами Li^+ при обогащении поверхности ионами Li^+ . Недостаток ионов Li^+ на отрицательно заряженной поверхности приводит к увеличению сил кулоновского отталкивания между ионами F^- .

Заключение

Таким образом, при термоэлектрическом воздействии на поверхностях ионных кристаллов происходят структурно-фазовые превращения, обусловленные нарушением стехиометрического состава вещества кристалла, проявляющиеся в появлении новой фазы в аморфном состоянии. Размеры, количество и консистенция новой фазы зависят от режима воздействия и ретикулярной плотности поверхности. Вещество новой фазы имеет свойства, отличающиеся от свойств ионного кристалла, отделено от кристалла поверхностью раздела, кристаллизуется при комнатной температуре с течением времени, что также говорит в пользу фазового превращения, протекающего как в прямом, так и в обратном направлениях.

Библиографические ссылки

1. Мурин А.Н., Лурье Б.Г. Диффузия меченных атомов и проводимость ионных кристаллов. Ленинград: Издательство Ленинградского университета; 1967. 100 с.

References

1. Murin A.N., Lur'ye B.G. Diffuziya mechenykh atomov i provodimost' ionnykh kristallov [Diffusion of labeled atoms and conductivity of ionic crystals.]. Leningrad: Izdatel'stvo Leningradskogo universiteta; 1967. 100 s. (In Russian).