

На правах рукописи



КОЧЕРГИНА Юлия Алексеевна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ
ПОВЕРХНОСТЕЙ И СВОЙСТВ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ
С МЕТАЛЛОМ, ИМПЛАНТИРОВАННЫМ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Белгород – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки РФ,
доктор физико-математических наук,
профессор Федоров Виктор Александрович

Официальные оппоненты: Камышанченко Николай Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», профессор кафедры общей и прикладной физики

Иванов Владимир Михайлович, кандидат физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», профессор кафедры электрооборудования и автоматизации

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный индустриальный университет»

Защита состоится «7» февраля 2013 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.015.04 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» по адресу: 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» по адресу: 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85.

Автореферат разослан «22» декабря 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-
математических наук, доцент



Беленко В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие электронной техники, прежде всего твердотельной, характеризуется непрерывным расширением функциональных возможностей создаваемых новых типов элементов, приборов и систем, включая системы обработки сверхбольших потоков информации в реальном масштабе времени. Прогресс электроники во все возрастающей степени определяется особыми свойствами используемых материалов, в том числе диэлектрических.

Важнейшей задачей прогностического материаловедения является предсказание особых свойств кристаллов с учетом технологичности, экономичности и эксплуатационной пригодности материалов и устройств. При наименьших затратах особую актуальность приобретают исследования, направленные на использование новых свойств материалов для достижения новых технических целей или чаще для существенного повышения эффективности и экономичности использования модифицируемых материалов. В связи с этим особую практическую значимость получают поиски рабочих тел — носителей предельно выраженных свойств для реализации принципиально новых, качественно новейших приборов, устройств и систем [1].

Изменение физических свойств кристаллических тел под действием различных факторов, в частности, влияния электрических полей и термообработки на поверхность и структуру кристалла, легирование кристаллов примесями являются весьма актуальными проблемами физики конденсированного состояния. Основной аспект этих проблем, имеющий большое практическое значение, — создание материалов с улучшенными и новыми свойствами, а также создание материалов с заданными свойствами.

Исследование поведения диэлектрических материалов при различных внешних энергетических воздействиях, является одним из значимых направлений развития физики диэлектриков, входящих составной частью в фундаментальные исследования физики конденсированного состояния, которые направлены на решение важной задачи — установление взаимосвязи физических свойств, процессов и явлений со структурой материалов, ее особенностями и дефектами.

Кроме того, исследование поведения материалов в условиях экстремальных воздействий позволяет прогнозировать изменения их свойств в процессе эксплуатации в условиях воздействия высоких температур и напряжений, как электрических, так и механических. В связи с этим представляются возможности выбора режимов эксплуатации, при которых использование тех или иных характеристик материала наиболее эффективно.

Цель работы. Исследование и систематизация структурных и морфологических изменений поверхностей ионных кристаллов, установление возможности модифицирования их свойств при имплантации металла в условиях термоэлектрического воздействия, а также моделирование и аналитическая оценка исследуемых процессов.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Установить и систематизировать закономерности изменения структуры поверхностей ионных кристаллов, подвергнутых воздействию тепловых и электрических полей; определить механизмы явлений, происходящих на свободной и внутренних (контактирующих) поверхностях кристаллов при термоэлектрическом воздействии.

2. Разработать и реализовать метод имплантации металла в ионные кристаллы в условиях воздействия тепловых и электрических полей, установить его влияние на механические, оптические и электрофизические свойства кристаллов, а также выявить изменения структуры поверхностей с металлом.

3. Определить процессы, протекающие при термоэлектрической имплантации металла в кристалл, а также структурно-фазовое состояние металла и механизм влияния этого состояния на свойства ионного кристалла.

4. Провести моделирование накопления приповерхностного заряда в ионных кристаллах, подвергнутых термоэлектрическому воздействию и установить взаимосвязь параметров воздействия, обеспечивающих восстановление сплошности.

Научная новизна.

1. Систематизированы и обобщены морфологические особенности процессов на свободной и внутренних поверхностях в ионных кристаллах, протекающих при термоэлектрическом воздействии, в основе которых лежат структурно-фазовые превращения (свободная поверхность) и формирование вторичных кристаллических структур при рекомбинации ионов (внутренние поверхности).

2. Предложен и реализован экспериментальный метод имплантации металла в ионные кристаллы при термоэлектрическом воздействии. Установлена количественная зависимость концентрации металла, имплантированного в кристалл, от энергии химической связи элементов; меньшие значения энергии связи соответствуют большему содержанию имплантированного металла, что проявляется в увеличении микротвердости кристалла.

3. На примере композиций $\text{LiF}+\text{Au}$ и $\text{NaCl}+\text{Au}$ показано, что при термоэлектрическом воздействии в кристаллах протекают твердофазные химические реакции, приводящие к образованию фторидов и хлоридов золота ($\text{Li}[\text{AuF}_6]$, AuF_3 , AuF_5 , AuCl_3). Образование новых фазовых состояний в кристалле сопровождается изменением физических и механических свойств кристаллов.

4. В ионных кристаллах с имплантированным металлом происходит увеличение модуля упругости, предела прочности, общей величины деформации, а также среднего значения коэффициента упрочнения.

5. Образование фторидов и хлоридов золота в ионных кристаллах сопровождается количественным изменением частотных зависимостей электрофизических свойств ионных кристаллов, таких как диэлектрическая проницаемость, удельная проводимость, коэффициент диэлектрических потерь, при сохранении общего вида зависимостей.

6. Моделированием процессов в ионных кристаллах, вызванных термоэлектрическим воздействием, подтвержден механизм формирования заряда на поверхностях, обусловленный избыточной концентрацией катионов щелочного металла при положительно заряженной поверхности и сохраняющейся кристаллической решетке. Отток катионов при отрицательно заряженной поверхности создает избыточный отрицательный заряд и вызывает деструкцию кристаллической решетки.

7. Выявлена количественная связь между температурой кристалла, временем выдержки и напряжением на электродах, обеспечивающими залечивание несплошности в кристалле. Показано, что миграционные процессы накопления заряда сопровождаются образованием вакансий, локализуемых в приповерхностных плоскостях кристалла.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты систематизации и обобщения процессов в ионных кристаллах, протекающих при термоэлектрическом воздействии на свободной поверхности и на поверхностях, ограничивающих несплошность в кристалле.

2. Метод имплантации металла в кристалл, заключающийся в нагреве до температур собственной проводимости комплекса кристалл-металл-кристалл и одновременном воздействии электрического поля.

3. Закономерности изменения механических и физических свойств ионного кристалла с имплантированным металлом за счет образования в кристаллах при термоэлектрическом воздействии новых фазовых состояний.

4. Механизм формирования новых фазовых состояний на примере композиций $\text{LiF}+\text{Au}$ и $\text{NaCl}+\text{Au}$, обусловленный протеканием твердофазных химических реакций, приводящих к образованию фторидов и хлоридов золота ($\text{Li}[\text{AuF}_6]$, AuF_3 , AuF_5 , AuCl_3).

5. Взаимосвязь параметров термоэлектрического воздействия на кристалл, обеспечивающих срабатывание механизма восстановления сплошности, сопровождающегося формированием в приповерхностных слоях кристалла повышенной концентрации вакансий.

Практическая значимость. Полученные в работе экспериментальные данные о структурных изменениях и морфологических особенностях на поверхностях ионных кристаллов при термоэлектрическом воздействии могут быть использованы при установлении режимов эксплуатации оптических элементов, работающих в условиях тепловых и электрических полей. На основе термоэлектрического воздействия может быть предложен способ, позволяющий достаточно качественно залечивать несплошности кристаллов. Предложенный метод имплантации металла может быть использован для целенаправленного изменения физических свойств ионных кристаллов.

Апробация работы.

Результаты исследований были представлены и обсуждались на следующих научных конференциях и семинарах: Первых и Вторых Московских чтениях по проблемам прочности материалов (Москва, 2009; Черноголовка, 2011); Международных семинарах МНТ-Х и МНТ-ХІ «Структурные основы модифи-

цирования материалов методами нетрадиционных технологий» (Обнинск, 2009, 2011); Третьей и Четвертой международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2009, 2011); XVII Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2009); V Международной школе-конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (Тамбов, 2010); Международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии» (Витебск, 2009; Беларусь, 2012); V-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2010); XIX Петербургских чтениях по проблемам прочности (Санкт-Петербург, 2010, 2012); VIII Международной научной конференции и VIII Международной школы-конференции молодых ученых «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Китай, 2012); XII Международной школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (ЭДС – 2012) (Барнаул, 2012) и др.

Публикации. Содержание диссертации опубликовано в 32 работах, 10 из которых в журналах из перечня ВАК РФ. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора. В опубликованных работах в соавторстве автору принадлежат планирование и проведение экспериментов, обсуждение результатов и написание статей.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ (№ 1.691.2011) и поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проект № 12-01-97519_p_центр_a).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов по работе и списка цитируемой литературы из 255 наименований, содержит 162 страницы текста, 62 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и основные задачи работы, практическая значимость полученных результатов, научная новизна, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор и анализ литературных данных по теме диссертации.

Рассмотрены электрические явления в диэлектриках, сделан краткий анализ работ по механизмам переноса зарядов и диффузии в ионных кристаллах.

Особое внимание уделено вопросам, связанным с внешним воздействием электрических и тепловых полей на дефектность структуры. Рассмотрены поляризационный, магнитоэластический, электропластический, пьезоэлектрический, электрострикционный и электретный эффекты.

В заключение обзора сформулирована цель работы и поставлены задачи исследования.

Вторая глава посвящена исследованию структурных изменений и морфологических особенностей поверхностей ионных кристаллов, формирующихся в условиях термоэлектрического воздействия.

Для экспериментов использовали монокристаллы LiF, NaCl с размерами $20 \times 10 \times 3$ мм. Содержание примесей – 10^{-5} , 10^{-2} вес.% для NaCl и 10^{-5} , 10^{-3} вес.% для LiF. Кристалл размещали между плоскими электродами, между которыми создавалось напряжение $U=400$ В. Кристалл и электроды размещали в печи. Скорость нагрева не превышала 200 К/ч. Нагрев осуществляли в интервале температур 293 К – 923 К. Время выдержки составляло от одного до шести часов. Охлаждали образцы со скоростью 50 К/ч.

Определены энергии активации процессов проводимости кристаллов с различным исходным содержанием примесей и для различных кристаллографических плоскостей ((100), (110), (111), (350)). Установлено, что увеличение количества примесей приводит к увеличению энергии активации процессов ионной проводимости в температурных интервалах как примесной, так и собственной проводимости. Увеличение плотности упаковки поверхности перпендикулярной направлению ионного тока приводит к снижению энергии активации процессов проводимости.

1. Экспериментально показано, что при термоэлектрическом воздействии на свободных поверхностях ЦГК различной кристаллографической ориентации появляются структурные изменения в виде новообразований аморфного вещества (рис. 1). Рентгенографически подтверждено, что в веществе новообразований в результате термоэлектрического воздействия происходит аморфизация. Масс-спектрографическими исследованиями обнаружено, что химический состав аморфных новообразований отличается от матричного кристалла лишь наличием примесей.

Образование аморфного вещества – результат структурно-фазового превращения. Основной причиной образования новой фазы является нарушение стехиометрического состава, обусловленное ионной проводимостью кристаллов при достижении температуры перехода от примесной проводимости к собственной (LiF ~ 950 К, NaCl ~ 850 К).

На рис. 1 систематизированы процессы, протекающие на свободной поверхности ионного кристалла.

Зависимость между плотностью тока и геометрическими размерами новообразований носит экспоненциальный характер: с увеличением плотности тока от $0,015$ А/м² до $0,5$ А/м² происходит увеличение размера сферических аморфных новообразований от 1-3 мкм до 300 мкм. Это говорит о термоактивированных процессах, формирующих новообразования.

Процесс образования новой фазы обратим. При наложении электрического поля в направлении противоположном направлению, обеспечивающему рост новой фазы, или при длительном вылеживании при комнатной температуре формируется исходный кристалл эквивалентного состава.

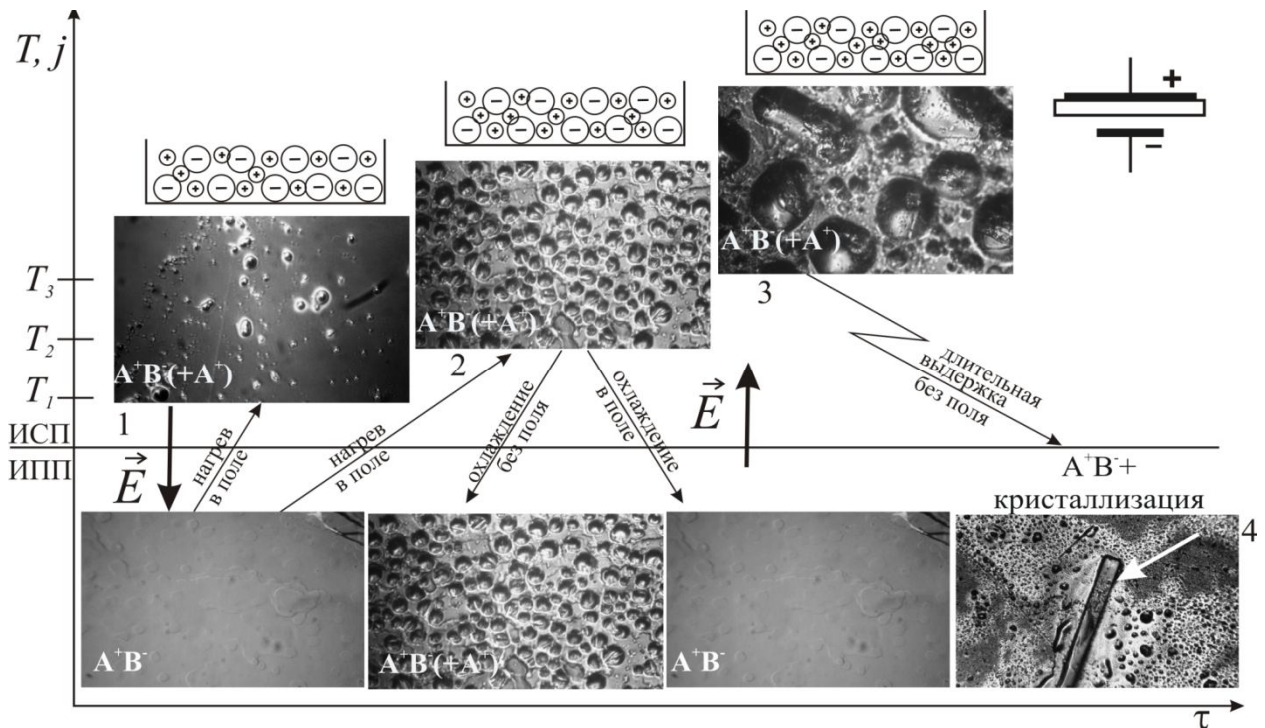


Рис. 1. Систематизация структурно-фазовых превращений в зависимости от температуры (T) и времени выдержки (τ) на свободных поверхностях ШГК. \vec{E} – напряженность поля. На вставках 1, 2, 3 – новая фаза. На вставке 4 кристалл (отмечен стрелкой), выросший в новой фазе.

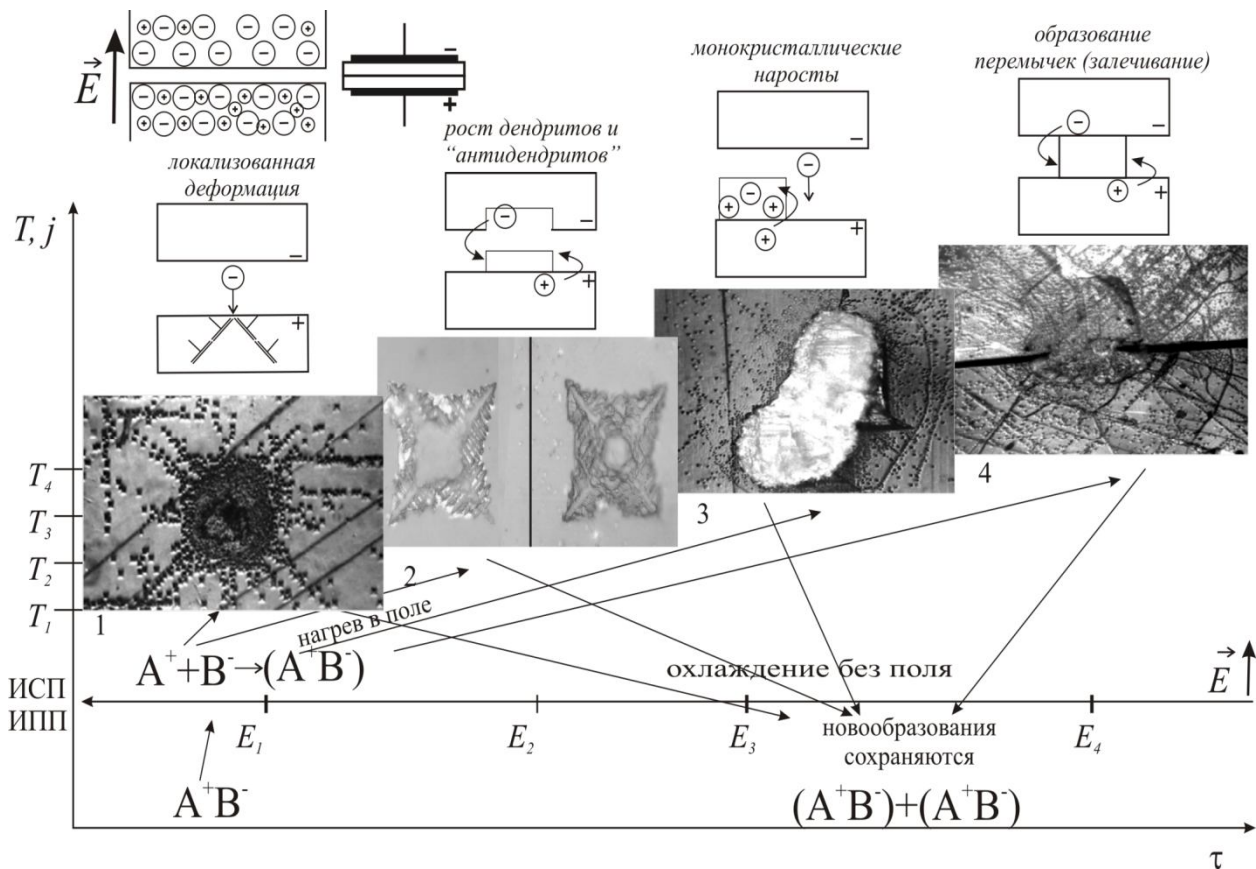


Рис. 2. Структурно-морфологические особенности внутренних поверхностей ионных кристаллов, формирующиеся в условиях термоэлектрического воздействия в зависимости от времени воздействия (τ), температуры образца (T) и напряженности электрического поля (\vec{E}).

2. На поверхностях, ограничивающих несплошность в зависимости от температуры и времени выдержки образуются кристаллические структуры различных форм, которые определяются соотношением количества катионов и анионов в ионном токе, величиной напряженности и температуры нагрева (рис. 2).

В третьей главе* рассмотрено влияние металла, имплантированного в ионные кристаллы при термоэлектрическом воздействии, на их свойства.

Эксперименты проводили по методике, изложенной выше. Максимальная температура нагрева составляла 873 К, время выдержки – 1 час. Каждый образец раскалывали на две части, между которыми помещали проволочку из сплава на основе золота диаметром ≈ 40 мкм ($\text{Au} > 90\%$). Исследование активационных характеристик проводимости кристаллов с частицами металла по сравнению с контрольными образцами показало уменьшение энергии активации примесной проводимости на 9% для кристаллов NaCl, на 22% – для кристаллов LiF.

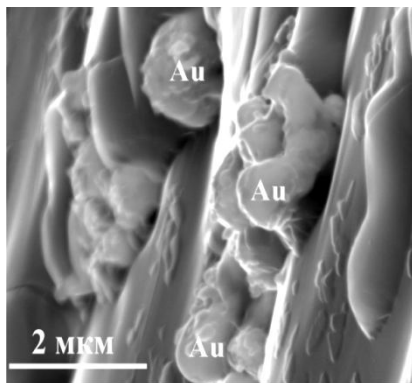


Рис. 3. Рельеф поверхности полости, образовавшейся в результате диффузии Au в кристалл LiF.

Имплантация металла в кристалл NaCl сопровождается образованием несплошности, которая представляет собой полость, ограниченную криволинейной поверхностью второго порядка. Средняя величина вскрытия полостей составляет от 30 до 120 мкм, максимальная глубина полости в кристалле достигает $\sim 0,8$ мм. Для LiF средняя величина вскрытия полостей составляет от 50 до 100 мкм, максимальная глубина в кристалле достигает ~ 1 мм, при равных условиях эксперимента.

Поверхности полостей характеризуются наличием сложного рельефа и вкраплениями микрочастиц Au (рис. 3).

Во всех случаях в вершинах полостей наблюдали частицы вещества, которые приводят к возникновению микротрещин по плоскостям (110) , $(\bar{1}\bar{1}0)$ и дополнительных сколов вблизи вершины по плоскостям (011) , (101) , $(\bar{1}01)$, $(0\bar{1}\bar{1})$.

При исследовании поверхностей (001) кристаллов LiF с металлом обнаружено появление зон игольчатой кристаллизации и рост дендритообразных наслоений в области нахождения металла. Преимущественным направлением роста дендритных структур является направление $[110]$.

Несколькими независимыми методами (спектральными, электронно-микроскопическими, измерением микротвердости) определено распределение имплантируемого металла в кристалле (рис. 4). Исследования показали, что наибольшая концентрация Au наблюдается на фронте, движущейся в кристалл частицы. Непосредственно в объеме кристалла концентрация Au снижается и сохраняется в пределах 1,5-2 At% вплоть до поверхности, ограничивающей кристалл (NaCl).

*Часть исследований выполнена на оборудовании ЦКП БелГУ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов»

Концентрация Au в объеме кристалла LiF, как показывают исследования, составляет ~ 2-3 At%.

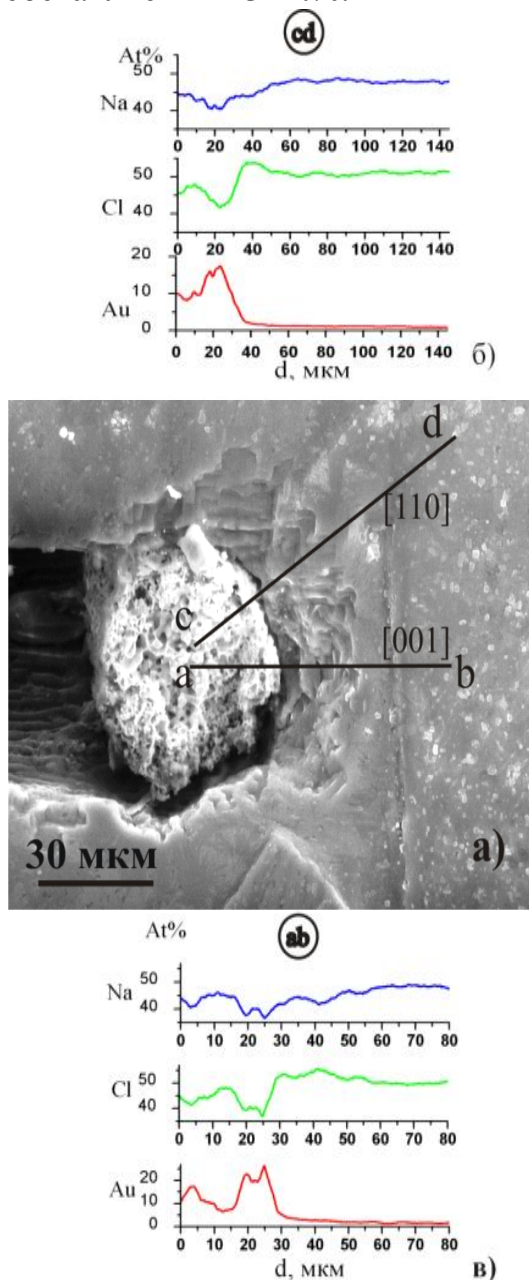


Рис. 4. Имплантация Au в NaCl при термоэлектрическом воздействии: а) – частица вещества в вершине полости в NaCl. Линией ab, cd отмечен участок исследования элементного состава; б) – распределение (в At%) вдоль линии ab по направлению [001] основных элементов в кристалле NaCl после имплантации Au; в) – распределение химических элементов вдоль линии cd по направлению [110].

в определенных зонах. Выделяют несколько стадий, на каждой из которых развитие разрушения обусловлено движением очагов пластического течения с различными скоростями, характерными для каждой стадии.

Были исследованы спектры пропускания кристаллов LiF в исходном состоянии и после термоэлектрического воздействия. Для этого использован ИК-Фурье спектрометр. Отмечено уменьшение коэффициента пропускания в диапазоне длин волн от 15,7 до 20 мкм на 15-20%.

Это подтверждает наличие в объеме кристалла дополнительных новых образований, увеличивающих коэффициент поглощения. На примере композиций LiF+Au и NaCl+Au показано, что при термоэлектрическом воздействии в кристаллах протекают твердофазные реакции, приводящие к образованию фторидов и хлоридов Au ($\text{Li}[\text{AuF}_6]$, AuF_3 , AuF_5 , AuCl_3).

Образование новых фазовых состояний в кристалле сопровождается изменением физических и механических свойств кристаллов.

Установлено, что имплантация металла в ионный кристалл приводит к изменению его механических макро- и микрохарактеристик. В частности, увеличивается модуль упругости, предел прочности, общая величина деформации (рис. 5), а также среднее значение коэффициента упрочнения (табл. 1).

Изменение деформационных параметров, таких как модуль упругости, предел прочности и среднее значение коэффициента упрочнения, кристаллов с частицами обусловлено в первом случае внедрением новых фаз в кристаллическую решетку и во втором – закреплением, дислокаций примесными атмосферами.

В работе [2] показано, что при сжатии ЦГК пластическое течение локализуется

Деформационные параметры кристаллов NaCl, исследуемых на сжатие

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

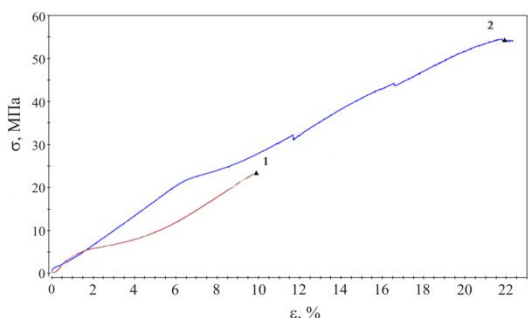


Рис. 5. Зависимость $\sigma(\varepsilon)$ для кристаллов NaCl в исходном состоянии – 1, с частицами Au – 2. Для кристаллов LiF с частицами Au график имеет качественное совпадение.

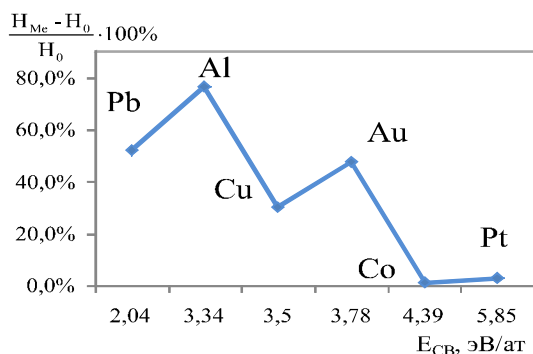


Рис. 6. Сравнительная диаграмма процентного увеличения микротвердости кристаллов легированных различными металлами по отношению к кристаллам, не подвергавшимся обработке; элементы расположены в порядке возрастания энергии связи атомов.

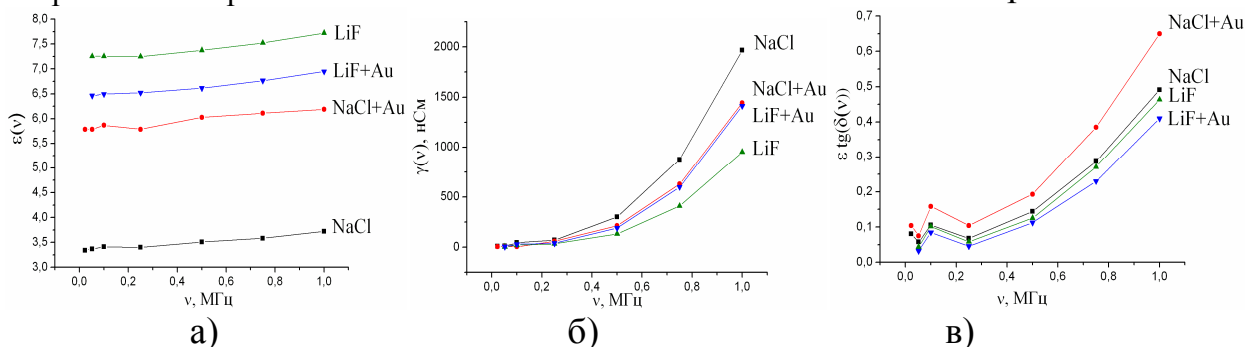


Рис. 7. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости – а); удельной проводимости – б); коэффициента диэлектрических потерь – в) для кристаллов LiF, NaCl, LiF+Au, NaCl+Au.

В случае исследования ионных кристаллов с Au, вероятно, происходит замедление движения таких зон локализованной пластической деформации, и имеют место эффекты упрочнения при увеличении общей деформации исследуемых образцов.

Были поставлены эксперименты по имплантации других металлов (Pb, Al, Cu, Co, Pt). При этом измеряли изменение микротвердости (рис. 6). Измерениями выявлена тенденция: чем меньше энергия связи атомов металла, тем больший наблюдается прирост микротвердости. По-видимому, это обусловлено количеством имплантируемого металла.

Установлены основные закономерности изменения электрофизических свойств ионных кристаллов. В качестве метода исследования была использована диэлектрическая спектроскопия, которая позволяет получить частотные и температурные зависимости диэлектрической проницаемости. Измерительная установка состоит из LCR-метра BR2876-20, азотного криостата, управляемого температурным контролером LakeShore 331S и компьютера.

Определены количественные изменения частотных и температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, удельной проводимости и коэффициента диэлектрических потерь, что также связано с формированием в кристалле новых фазовых состояний.

Изменение значений $\varepsilon(\nu)$, $\gamma(\nu)$, $\varepsilon \cdot \operatorname{tg} \delta(\nu)$ зависит от количества имплантируемого металла (рис. 7). Количественные изменения таких параметров, как удельная проводимость и коэффициент диэлектрических потерь при изменении частоты являются следствием изменения диэлектрических свойств образцов.

В четвертой главе предложена модель процессов, протекающих в ионных кристаллах при термоэлектрическом воздействии. Проведена аналитическая оценка взаимосвязи параметров (температуры, времени выдержки, приложенного электрического напряжения) термоэлектрического воздействия на кристалл, приводящих к восстановлению сплошности.

Модель процессов, протекающих в кристаллах при термоэлектрическом воздействии, базируется на малом объеме кристалла типа NaCl, прилегающего к поверхности образца. В объеме учитываются межионные взаимодействия и взаимодействия с точечными дефектами.

Исходные параметры модели: масса молекулы, расстояние между атомами, диэлектрические свойства кристалла, амплитуда тепловых колебаний, напряженность, приложенного к кристаллу электрического поля.

В заданном объеме кристалла случайным образом распределяются дефекты. Далее определяются энергия каждого иона и переход его в новое энергетическое состояние, учитывающий напряженность поля и ближайшее его окружение. Каждая итерация такой квазистационарной модели дает описание кристалла при определенной температуре, величине и направлении приложенного электрического поля.

Полученные температурные зависимости количества дефектов носят экспоненциальный характер, что хорошо коррелирует с результатами эксперимента (см. гл. 2). Показано также, что в приповерхностных областях, отстоящих на несколько межатомных расстояний, имеет место аномально высокая концентрация вакансий.

Результаты расчета подтвердили предложенный механизм накопления электрического заряда. В частности, показано, что число дефектов (вакансий, межузельных атомов) может достигать 10 % от объема атомов, учтенных моделью.

Проведена аналитическая оценка, зависимости температуры нагрева кристалла и интервала времени, соответствующих восстановлению сплошности, от величины электрического напряжения на образце.

Кристалл со сквозной трещиной скола рассматривали как два последовательно соединенных сопротивления:

$$R_1 = \rho_1(T) \cdot d_0 / S, R_2 = \rho_2(T) \cdot l_2(t) / S, \quad (1)$$

где R_1 , R_2 , $\rho_1(T)$, $\rho_2(T)$ – сопротивления и удельные сопротивления соответственно кристалла и зазора между берегами трещины, $l_2(t)$ – расстояние между

берегами, в зависимости от времени, d_0 – толщина кристалла, S – площадь одного из электродов, между которыми находится кристалл. Очевидно:

$$l_2(t) = l_{20} - a \cdot Q(t) / qn_s \quad (2)$$

l_{20} – исходное расстояние между берегами трещины, n_s – количество одноименно заряженных ионов в атомной плоскости площадью S ; a – межплоскостное расстояние; q – заряд иона.

Тогда, интервал времени, соответствующий моменту залечивания трещины (t_3), можно определить из выражения:

$$l_{20}(t) = a \cdot Q(t_3) / qn_s \quad (3)$$

Запишем систему уравнений, представляющих собой закон Ома для участка цепи и закон Джоуля-Ленца:

$$\begin{cases} U_0 S / I(t) = \rho_1(T) d_0 + \rho_2(T) (l_{20} - a Q(t) / qn_s) \\ U_0 I(t) dt = c m dT + (T^4 - T_0^4) (S_0 \sigma_1 + 2S \sigma_2) dt, \end{cases} \quad (4)$$

где m и c – масса и удельная теплоемкость кристалла; S_0 – его боковая поверхность; σ_1 и σ_2 – коэффициенты теплового излучения с поверхности кристалла и электродов соответственно. Начальные условия: при $t = 0, T = T_0, I = I_0 = U_0 S / (\rho_1(T_0) \cdot d_0 + \rho_2(T_0) l_{20})$; которые совместно с (3) и с условием $T(t) < T_{nl}$ (T_{nl} – температура плавления кристалла), позволяют оценить параметры состояния образца с трещиной в процессе залечивания.

Удельные сопротивления $\rho_1(T)$ и $\rho_2(T)$ определяли из зависимостей логарифма удельной проводимости от абсолютной температуры $\ln \sigma_k (1/T)$ для сплошного кристалла и для зазора между берегами трещины – $\ln \sigma_{тр} (1/T)$.

Проводимость σ_k щелочногалоидных кристаллов удовлетворяет зависимости $\sigma_k = A \cdot \exp(-W/kT)$ [3], где A – термический коэффициент электропроводности; W – энергия активации процесса; k – постоянная Больцмана. Очевидно, такой же зависимости (с точностью до коэффициентов) подчиняется проводимость участка «поверхность кристалла – электрод» (σ_0), так как в обоих случаях она определяется идентичным вероятностным механизмом. Во втором случае, аналогом W будет энергия сублимации поверхностного иона W_0 (без учета энергии восстановления иона на электроде).

Таким образом, определив экспериментально зависимость $\ln \sigma_0(T)$, получили значения W_0 для ионов Li^+ и F^- , соответственно: 2,16 и 5,02 эВ.

Залечивание происходит только в интервале собственной проводимости. Результаты расчетов приведены на рис. 8 а, б.

Видно, что время восстановления сплошности зависит не только от температуры нагрева кристалла, но более существенно от приложенного к кристаллу напряжения. Последнее создает направленное движение ионов, приводящее к восстановлению сплошности кристалла.

Небольшое изменение температуры в печи практически не влияет на процесс залечивания. Тогда как увеличение напряжения уменьшает не только время залечивания, но и приводит к большему нагреву кристалла за счет выделения джоулева тепла (рис. 8, б).

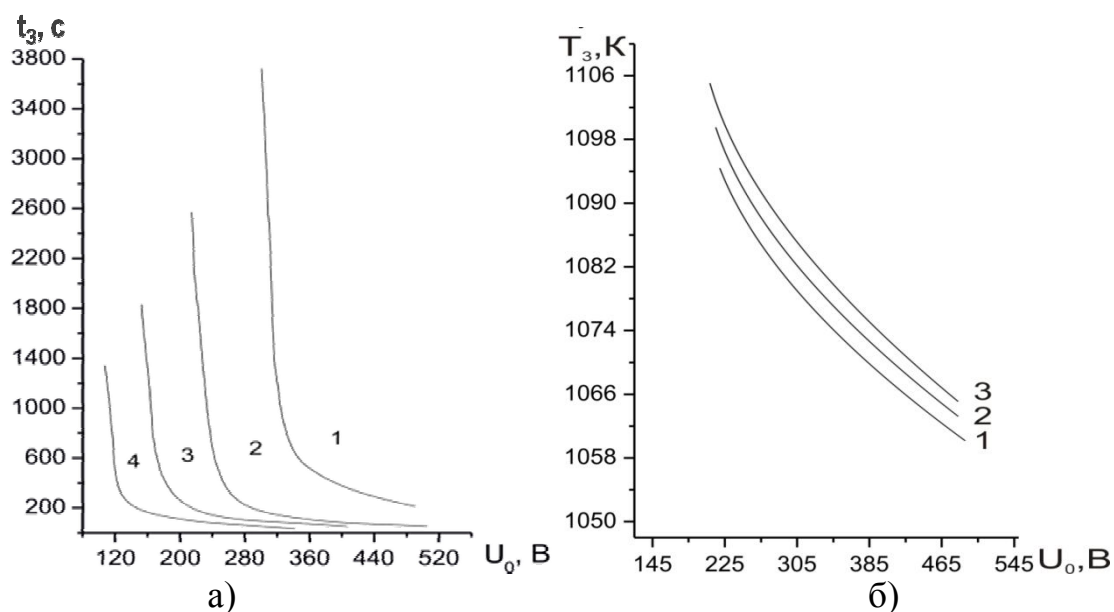


Рис. 8. а) – зависимость промежутка времени, в течение которого происходит залечивание трещины, от напряжения (U_0) при различных температурах в печи: 1 - 843 К, 2 - 873 К, 3 - 903 К, 4 - 943 К; б) – зависимость температуры образца, соответствующей залечиванию трещины, от внешнего напряжения (U_0), при различных температурах в печи: 1 - 843 К, 2 - 903 К, 3 - 943 К.

Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом. Отличие проявляется в том, что малым расчетным временам залечивания в экспериментах соответствовали лишь «островки» залеченных зон. Это связано с тем, что в момент подачи на образец напряжения U_0 в первую очередь возникают эмиссионные токи в локальных участках с минимальным расстоянием между плоскостями трещины (например, ступеньки скола), обуславливая тем самым, появление перемычек.

Межионные кулоновские силы и внешнее электрическое поле способствует отрыву ионов F^- , что приводит к разрушению поверхностных слоев кристаллической решетки. Возникающий анионный эмиссионный ток, бомбардируя положительно заряженную поверхность, приводит к деформационным сдвигам. Энергия ионов F^- , при отмеченных параметрах достигает ~ 70 эВ. Пробой возникает в первую очередь на участках концентрации электрического поля (например, на ступеньках скола).

Образование кристаллических наслоений связано с тем, что при бомбардировке ионами F^- положительно заряженной поверхности в зонах пластических сдвигов имеет место эмиссия ионов Li^+ . В результате рекомбинации на положительно заряженной поверхности происходит образование кристаллических наслоений (наростов).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Выявлены и систематизированы основные закономерности процессов, протекающих в ионных кристаллах при термоэлектрическом воздействии. На свободных поверхностях при нагреве в электрических полях протекают структурно-фазовые превращения, сопровождающиеся образованием аморфной фазы состава $A^+B^-(A)$ или $A^+B^-(B)$, испытывающей обратное превращение при охлаждении в поле противоположного знака. На поверхностях, ограничивающих несплошность в кристалле в зависимости от температуры и времени выдержки образуются кристаллические структуры различных форм, в основе которых лежит рекомбинация катионов и анионов.

2. Разработан метод имплантации металла в ионный кристалл, основанный на термоэлектрическом воздействии на кристалл между двумя частями которого помещается металл. Определено распределение имплантируемого металла в кристалле несколькими независимыми методами (спектральными, электронно-микроскопическими, измерением микротвердости). Установлена закономерность возрастания микротвердости кристалла обратно пропорционально энергии химической связи, что обусловлено количеством металла, имплантированного в кристалл.

3. Показано, что имплантация металла в кристалл сопровождается образованием протяженных полостей, в вершинах которых обнаружены малоразмерные частицы, содержащие имплантируемый металл и компоненты кристалла. На примере ($LiF+Au$, $NaCl+Au$) показано, что при термоэлектрическом воздействии в кристаллах протекают твердофазные химические реакции, приводящие к образованию фторидов и хлоридов золота ($Li[AuF_6]$, AuF_3 , AuF_5 , $AuCl_3$). Образование новых фазовых состояний в кристалле сопровождается изменением механических и физических свойств кристалла.

4. Установлено, что имплантация металла в ионный кристалл приводит к повышению модуля упругости, предела прочности, общей величины деформации, среднего значения коэффициента упрочнения, что связано с блокировкой систем скольжения частицами соединений металла с галоидами (F, Cl).

5. Показано, что при имплантации металла в кристалл происходит изменение электрофизических свойств ионных кристаллов, таких как диэлектрическая проницаемость, удельная проводимость, коэффициент диэлектрических потерь. В частности, образование хлоридов увеличивает диэлектрическую проницаемость, образование фторидов уменьшает её. В интервале ИК длин волн происходит увеличение коэффициента поглощения на 15-20 %, что обусловлено образованием в кристаллах новых фазовых состояний.

6. Установлена закономерность, зависимости микротвердости кристалла с металлом от энергии химической связи элементов; меньшие значения энергии связи соответствуют большему увеличению микротвердости, что может быть связано с количеством имплантируемого металла.

7. Установлены зависимости температуры кристалла, соответствующей восстановлению сплошности и интервала времени залечивания от приложенного к кристаллу электрического напряжения и температуры в печи. Показано,

что миграционные процессы перераспределения заряда сопровождаются образованием вакансий. Обнаружено, что в приповерхностных слоях кристалла формируются плоскости с максимальным их содержанием.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Продан, Е.А. Топохимия кристаллов / Е.А. Продан.– Минск: Наука и техника, 1990.–245 с.
2. Баранникова, С.А. О локализации пластической деформации при сжатии щелочно-галлоидных кристаллов / С.А. Баранникова, М.В. Надежкин // Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений (МРФР-2010): Сб. трудов V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи. Тамбов, 2010. С. 1143-1147.
3. Уэрт, Ч. Физика твердого тела / Ч. Уэрт, Р. Томсон.– М.: Мир, 1969.– 280 с.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ

1. Кочергина, Ю.А. Образование малоразмерных структур в ионных кристаллах при имплантации металла в условиях термоэлектрического воздействия / Ю.А. Кочергина, Л.Г. Карыев, В.А. Федоров, Т.Н. Плужникова // Материаловедение. – 2011. – Вып. 10 (175). – С. 38-41.
2. Карыев, Л.Г. Моделирование состояния поверхностей ионных кристаллов, формируемого термоэлектрическим воздействием / Л.Г. Карыев, Ю.А. Кочергина, О.А. Мексичев, В.А. Федоров, Д.В. Манухина // Научные технологии. – 2012. – Т. 13. – Вып. 4. –С. 17-23.
3. Федоров, В.А. Поверхностные малоразмерные структуры, образующиеся в ионных кристаллах при легировании металлами под действием тепловых и электрических полей / В.А. Федоров, Ю.А. Кочергина, Л.Г. Карыев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2013. – Т. 10. – Вып. 1. – С. 31-34.
4. Кочергина, Ю.А. Образование поверхностных малоразмерных структур в ЩГК при термоэлектрическом воздействии / Ю.А. Кочергина, В.А. Федоров, Л.Г. Карыев // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2008. – Т. 13. – Вып. 1. – С. 65-66.
5. Кочергина, Ю.А. Структурные изменения поверхностей ЩГК легированных металлами при нагреве в электрическом поле / Ю.А. Кочергина, Л.Г. Карыев, В.А. Федоров // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2008. – Т. 13. – Вып. 4. – С. 275-277.
6. Кочергина, Ю.А. Дефектообразование в ионных кристаллах при их легировании под действием тепловых и электрических полей / Ю.А. Кочергина, Л.Г. Карыев, В.А. Федоров // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2009. – Т. 14. – Вып. 1. – С. 221-222.
7. Карыев, Л.Г. Структура и морфология поверхностей ионных кристаллов, формирующаяся при термоэлектрическом воздействии / Л.Г. Карыев,

Ю.А. Кочергина, В.А. Федоров, Н.П. Жукова // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2009. – Т. 14. – Вып. 5. – С. 1135-1145.

8. Кочергина, Ю.А. Исследование влияния металла, имплантированного в условиях термоэлектрического воздействия, на свойства ионных кристаллов / Ю.А. Кочергина, В.А. Федоров, Л.Г. Карьев // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2012. – Т. 17. – Вып. 1. – С. 131-134.

9. Карьев, Л.Г. Реанимация ионных кристаллов в условиях комплексного теплоэлектрического воздействия / Л.Г. Карьев, Ю.А. Кочергина, В.А. Федоров // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2012. – Т. 17. – Вып. 4. – С. 1107-1110.

10. Кочергина, Ю.А. 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 // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2011. – Т. 16. – Вып. 1. – С. 154-156.

В других изданиях

11. Kariev, L.G. Structure and morphology surfaces of the alkali halide crystals, formed at thermoelectric influence / L.G. Kariev, Y.A. Kochergina, V.A. Feodorov // Action on Materials. Ser.: Fundamental and Applied Aspects of External Fields: Proc. of the Intern. Conf. – Novokuznetsk, 2010. – P. 136-145.

12. Кочергина, Ю.А. Структурные изменения и свойства ионных кристаллов, легированных металлами в стационарном тепловом и электрическом полях / Ю.А. Кочергина, Л.Г. Карьев, В.А. Федоров, Т.Н. Плужникова // Прочность и разрушение материалов и конструкций: материалы VI Междунар. научн. конф. – Оренбург, 2010. – С. 99-103.

13. Федоров, В.А. Структура и морфология поверхностей щелочно-галогенидных кристаллов, формирующаяся при термоэлектрическом и электронном воздействиях / В.А. Федоров, Ю.А. Кочергина, Г.В. Новиков, Л.Г. Карьев // Влияние электромагнитных полей на пластичность и прочность материалов. Сер. «Фундаментальные проблемы современного материаловедения» / отв. ред. В.Е.Громов - Новокузнецк: Изд-во "СибГИУ", 2011. – С. 110-117.

14. Кочергина, Ю.А. Изменение структуры и свойств ЩГК при имплантации металла под действием тепловых и электрических полей / Ю.А. Кочергина, Л.Г. Карьев, В.А. Федоров, П.А. Скородумов // Деформация и разрушение материалов и наноматериалов: материалы IV Междунар. конф. -М., 2011. -С. 116.

15. Kochergina, Y.A. Formation of Low Dimensional Structures in Ionic Crystals during Implantation of Metal under Thermoelectric Treatment / Y.A. Kochergina, L.G. Karyev, V.A. Fedorov, T.N. Pluzhnikova // Inorganic Materials: Applied Research. – 2012. – Vol. 3. – № 4.– P. 271-274.

16. Федоров, В.А. Исследование механических свойств ЩГК с имплантированным в условиях термоэлектрического воздействия металлом /

В.А. Федоров, Ю.А. Кочергина, Л.Г. Карьев, А.А. Лобачев // XX Петербургские чтения по проблемам прочности: сб. материалов. СПб, 2012. – Ч.II- С. 111.

17. Федоров, В.А. Изменение структуры и свойств ионных кристаллов с имплантированным металлом в условиях воздействия тепловых и электрических полей / В.А. Федоров, Ю.А. Кочергина, Л.Г. Карьев // Инновационная деятельность предприятий по исследованию, обработке и получению современных материалов и сплавов: сб. докл. II Междунар. научн. конф.- Орск. 2012. - С. 367-373.

Отпечатано в издательстве «Нобелистика» МИНЦ

Лицензия ЛР № 070797 от 16.12.97.

Изд. заказ № 38, тип. заказ. 45, тираж 100 экз.

Объем 1,0 усл. печ. л.

Подписано в печать 10.11.2012.

Россия 392680 г. Тамбов, ул. Монтажников 3,

т. 50-46-00

