

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В АЗИДЕ СЕРЕБРА

В. И. Крашенинин, Е. Г. Газенаур, А. П. Родзевич, Л. В. Кузьмина, В. Г. Маренец

POLARIZATION PHENOMENA IN SILVER AZIDE

V. I. Krashenin, E. G. Gazenaur, A. P. Rodzovich, L. V. Kuzmina, V. G. Marenets

Настоящая работа продолжает цикл работ, посвященных выяснению природы колебательных затухающих процессов, протекающих в азиде тяжелых металлов длительное время после энергетического воздействия. Экспериментально показано, что пост-процессы в нитевидных кристаллах азиде серебра являются следствием резонансной деполяризации микроструктур «краевая дислокация – облако Коттрелла».

The paper continues the cycle of works devoted to clarification of the nature of oscillatory processes in azides of heavy metals proceeding a long time after energetic influence. It is experimentally shown that post-processes in thread-like crystals of azides of silver are a consequence of resonant depolarization of «edge dislocation – Cottrell cloud» microstructures.

Ключевые слова: азид серебра, пост-процессы, колебания, дислокация, поляризация и деполяризация.

Keywords: silver azide, post-processes, oscillations, dislocation, polarization and depolarization.

Введение

В настоящее время азиды тяжелых металлов (АТМ) используются в качестве модельных объектов химии твердого тела. Как инициирующие взрывчатые вещества АТМ чувствительны практически к любым видам воздействия (свет, тепло, удар, электрические и магнитные поля и т. д.). Особенностью данных материалов является возможность реализации в них после энергетического воздействия как медленного, так и взрывного разложения. В случае медленного твердофазного разложения, при снятии воздействия, наблюдаются длительные (в течение десятков минут) физико-химических процессы (пост-процессы), степень проявления которых уменьшается со временем по экспоненте (химическую реакцию рассматривают в анионной подрешетке, где выделяется наибольшая энергия; механизму этого процесса посвящено значительное число работ [1 – 5]).

Установлено, что как при взрывном, так и при медленном разложении нитевидных кристаллов азиде серебра (AgN_3) первоначально реакция локализована [2; 3; 6]: реакционные области (РО), в которых наиболее интенсивно протекает разложение, пространственно совпадают с выходом краевых дислокаций на поверхность кристалла. Однако сама по себе кривая дислокация не является РО: при введении «свежей» дислокации необходимо определенное время для того, чтобы обнаружилась реакционная способность. Это время изменяется при варьировании концентрации примеси [7; 8]. Кроме того, в азиде серебра и свинца линии дислокаций имеют отрицательный заряд [7], что приводит к формированию вокруг нее облака Коттрелла, состоящего из положительно заряженных ионов. Таким образом, РО образована отрицательно заряженной линией краевой дислокации и положительно заряженной атмосферой Коттрелла. Период колебаний пост-процессов, как показали наши исследования [9], определяется периодом колебаний, и, в свою очередь, подвижностью облака Коттрелла относительно линии дислокации; наблюдаемые пост-процессы являются отражением деполяризации резонансного типа [9; 10], что позволяет, в рамках на-

стоящей работы, предложить модель, объясняющую природу колебательного характера пост-процессов в нитевидных кристаллах азиде серебра.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовали нитевидные кристаллы азиде серебра (рис. 1), выращенные по методике [11] со средними размерами $10 \times 0,1 \times 0,03$ мм³. Исследования проводились на образцах, отобранных по критерию максимальной прозрачности; концентрация основных примесей в кристаллах, определяемая методами полярографии и комплексометрического анализа, не превышала величины $10^{16} \div 10^{17}$ см⁻³.

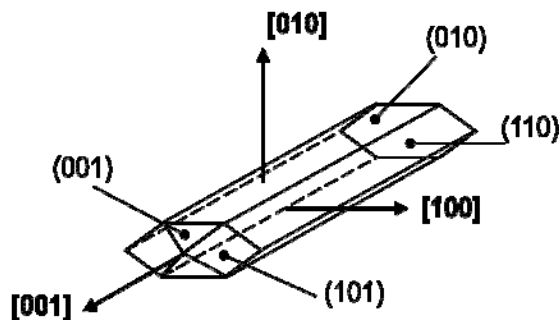


Рис. 1. Индексы кристаллографических граней и направлений в нитевидном кристалле азиде серебра

Кристаллы за оба конца приклеивали клеем БФ-6 к стеклянной подложке в планарном варианте геометрии. Разложение инициировали контактным постоянным электрическим полем в режиме монополярной инжекции дырок, для чего накладывали галлиевые (Ga) контакты (рис. 2) на наиболее развитую грань кристалла (010). Межэлектродное расстояние составляло 1 мм, падение напряжения – 300 В.

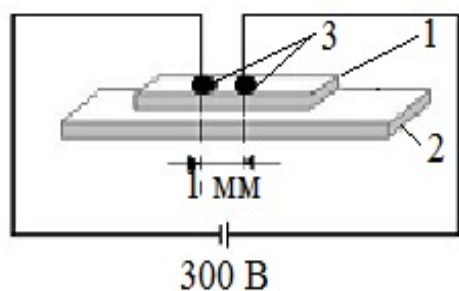


Рис. 2. Схематическое изображение образца при электрополевым разложении:
1 – нитевидный кристалл азид серебра;
2 – подложка; 3 – галлиевые контакты

Пост-процессы в анионной подрешетке изучали методом Хилла [12]: после электрополевого воздействия через определенные промежутки (интервалы) времени кристаллы растворяли в 0,38 N водном растворе тиосульфата натрия. Процесс растворения наблюдался под микроскопом со стократным увеличением, подсчитывался объем выделившегося в растворитель газа (молекулярный азот – продукт разложения AgN_3 в анионной подрешетке). Расчеты показали, что статистический разброс экспериментальных данных уменьшается, если объем выделяющегося газообразного продукта относить к площади наиболее развитой поверхности кристалла (определение величины β). Это обусловлено тем, что реакция разложения AgN_3 протекает в приповерхностной области кристалла на глубине не более 5 мкм [2].

Для выявления дислокаций в кристаллах использовали метод избирательного химического травления, основанный на появлении ямок травления [13] на дислокациях при обработке поверхности кристаллов определенным химическим реагентом (травитель для образцов азид серебра – тиосульфат натрия). Для вывода дислокаций из кристалла использовали магнито-пластический эффект, обнаруженный ранее для кристаллов азид серебра [7; 14], который заключается в выведении дислокаций из нитевидного кристалла азид серебра при одновременном действии бесконтактного постоянного продольного электрического и постоянного магнитного полей. Время и напряженность действия электрического поля определялось известной подвижностью краевых дислокаций в азиде серебра [7]. Отметим, что роль магнитного поля состоит в срыве дислокаций со стопоров, а дрейф дислокаций происходит в электрическом поле.

Для измерения зависимости тока от времени, при изучении поляризации – деполяризации использовали систему $\text{Ag-AgN}_3\text{-Ag}$. Серебряные контакты наносили термическим напылением в вакууме на установке ВУП-4 с применением маски из алюминиевой фольги, затеняющей от напыления межэлектродное расстояние – 1 мм. Данный вид контактов определяется как омический для дырочной составляющей проводимости.

Результаты и обсуждение

Значение периода колебаний пост-процессов, наблюдаемых в нитевидных кристаллах азид серебра после энергетического воздействия (240 с) – это время, характерное для ионной составляющей. Посколь-

ку азид серебра имеет смешанную ионно-дырочную проводимость, можно предположить, что указанные колебания являются следствием высоковольтной ионной поляризации – деполяризации, которая является резонансной. Для подтверждения высказанного предположения были изучены зависимости тока от времени после выключения контактного электрического поля (режим деполяризации) системы $\text{Ag-AgN}_3\text{-Ag}$, для которой разложение отмечается при более низких напряжениях (≥ 70 В на 1 мм), в отличие от системы $\text{Ga-AgN}_3\text{-Ga}$, где эта величина составляет 250 В. При выключении электрического поля происходит деполяризация азид серебра. Измерение кинетики тока системы $\text{Ag-AgN}_3\text{-Ag}$ показало, что зависимость тока от времени в режиме деполяризации носит экспоненциальный характер, что позволяет отнести деполяризацию к релаксационному типу.

Колебательный характер пост-процессов связан с действием постоянного электрического поля. Роль контактного разлагающего поля сводится к инжекции в объем кристалла неравновесных дырок, что снижает барьер для выхода дырок к поверхности образца и, следовательно, в РО. Поляризация РО (смещение вдоль электрического поля атмосферы Коттрелла) приводит к локальной компенсации внешнего электрического поля, что снимает ограничения на протекание химической реакции. Поскольку поляризация протекает по резонансному механизму, то электрическое поле внутри РО колебательно затухает в течение некоторого времени, что и подтверждается экспериментально. Внешнее постоянное электрическое поле в широком интервале значений напряженностей снимает внешнее газовыделение, однако, исследование пост-процессов показывает, что скорость химической реакции только замедляется, но не зануляется. РО является электронейтральной в отсутствии внешнего электрического поля, а при его включении происходит смещение облака Коттрелла, что приводит снова к полной компенсации внешнего поля внутри РО в течение определенного времени. Таким образом, внешнее постоянное электрическое поле производит максимальное смещение положительно заряженных ионов относительно отрицательно заряженной линии дислокации в момент его отключения. Наиболее правдоподобным объяснением наличия колебательных пост-процессов при электрополевым разложении нитевидных кристаллов AgN_3 является, с учетом выше рассмотренного, резонансная деполяризация структур: атмосфера Коттрелла – краевая дислокация. Для доказательства этого предположения экспериментальные исследования проводили в двух вариантах А и Б (см. таблицы 1 и 2).

Опишем смысл и назначение этапов I – IV в варианте А (верхняя строка таблицы 1). I этап – поляризация кристалла в бесконтактном постоянном электрическом поле (E – напряженность электрического поля) вдоль кристаллографического направления [001]. Время (τ), равное 300 с, определялось при изучении кинетики тока поляризации, когда ток переставал зависеть от времени (остаточный ток). II этап – хранение образца, III – поверхность кристаллографической грани (010) облучали ультрафиолетовым све-

том с длиной волны в области собственного поглощения (интенсивность освещения составляла $1.924 \cdot 10^{15}$ квант/(см²·с)). Этот этап необходим для инициирования процесса разложения в РО. Сумма времен II и

III этапов составляет 360 с, что соответствует минимуму на кривой пост-процессов. IV этап – исследование пост-процессов разложения методом Хилла.

Таблица 1

Вариант А

I	II	III	IV
$E = 10^4$ В/м, $\tau = 300$ с	$\tau = 320$ с	$h\nu$, $\tau = 40$ с	Исследование пост-процессов

Таблица 2

Вариант Б

I	II	III	IV	V	VI
$B = 10^{-1}$ Тл $E = 10^4$ В/м $\tau = 100$ с	$E = 10^4$ В/м $\tau = 300$ с	$\tau < 1$ с	$\tau = 320$ с	$h\nu$ $\tau = 40$ с	Исследование пост-процессов

Как и в варианте А опишем смысл и назначение этапов I – IV в варианте Б (верхняя строка таблицы 2). I этап – кратковременное (в течение 5 с) действие постоянного магнитного поля приводит к срыву дислокаций со стопоров, дрейф которых происходит в постоянном бесконтактном электрическом поле. Оба вектора напряженности (E – вектор напряженности постоянного электрического поля, B – вектор напряженности постоянного магнитного поля) совпадают с кристаллографическим направлением [001]. Время этого этапа – 100 с, выбрано с условием, что при значении подвижности краевой дислокации 10^{-8} м²/(В·с) и напряженности электрического поля 10^4 В/м, дислокации полностью выходят из кристалла. Параллельные исследования с использованием метода ямок травления подтверждают сделанные оценки. II этап – поляризуем нитевидный кристалл в бесконтактном электрическом поле. Поляризация происходит при отсутствии в образце краевых дислокаций. III этап – с помощью индентора (вольфрамовый, с радиусом закругления 10 мкм, локальное давление – $5 \cdot 10^5$ Н/м²) вводим свежие дислокации, что также проверяется параллельными наблюдениями ямок травления. IV этап – хранение образца. V этап полностью соответствует II этапу в варианте А. Время IV и V этапов составляет 360 с. VI этап – исследование пост-процессов методом Хилла, начиная со второго максимума.

На рисунке 3 представлены результаты исследования пост-процессов разложения нитевидных кристаллов азида серебра в варианте А. Отметим, что кристалл «запомнил» действие поляризующего поля.

Результат экспериментальных исследований в варианте Б – полное отсутствие пост-процессов, то есть за время $\tau = 360$ с (суммарное время IV и V этапов) деполяризация прошла по релаксационному типу.

Сравнение экспериментальных результатов, полученных с использованием выше описанных двух вариантов исследования (отличающихся друг от друга наличием (отсутствием) РО), позволяет сделать следующие выводы.

1. Медленные колебания, которые проявляет химическая реакция в анионной подрешетке нитевидных кристаллов азида серебра при разложении, явля-

ются следствием резонансной деполяризации микроструктур «краевая дислокация – атмосфера Коттрелла». Как было показано нами ранее [15], постоянное электрическое поле снимает пост-процессы до уровня шума. Когда включается внешнее контактное постоянное электрическое поле, поле деполяризации в структуре «краевая дислокация – атмосфера Коттрелла» максимально, а скорость химической реакции минимальна. В момент времени, когда смещение атмосферы Коттрелла становится нулевым, поле поляризации также равно нулю, а скорость химического процесса максимальна.

2. Роль химической реакции заключается в том, что она позволяет только визуализировать изменение поля деполяризации в структурах «краевая дислокация – атмосфера Коттрелла», что хорошо иллюстрируется рисунком 3 (химическая реакция протекает только во время появления второго максимума на кривой пост-процессов).

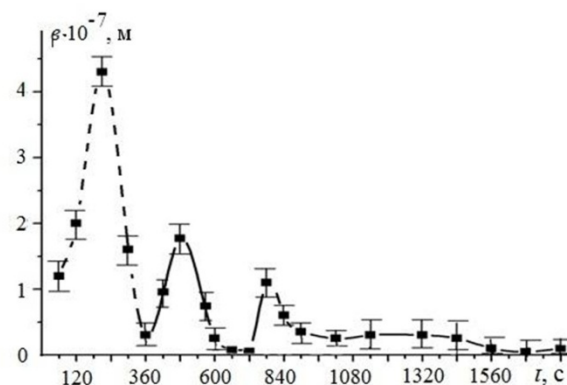


Рис. 3. Кинетика пост-процессов, полученных в варианте А эксперимента (сплошная линия). Пунктирной линией показан первый максимум пост-процессов после действия постоянного электрического поля

Литература

1. Медленное разложение азидов тяжелых металлов / В. Ю. Захаров [и др.] // Боеприпасы. – 2001. – Т. 4 – 5. – С. 57 – 61.
2. Физико-химические процессы в азиды тяжелых металлов и дислокационная структура / В. Ю. Захаров [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2002. – № 6. – С. 17 – 21
3. Захаров, В. Ю. Медленное разложение азидов серебра и свинца / В. Ю. Захаров, В. И. Крашенинин. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 168 с.
4. Крашенинин, В. И. О модели фотохимического разложения нитевидных кристаллов азиды серебра и свинца / В. И. Крашенинин, Е. Г. Газенаур, Л. В. Кузьмина // Вестник ТГУ. Приложение. – 2006. – № 19. – С. 100 – 103.
5. The Relaxation of Nonequilibrium Carriers of Charges in Photo – and Electro-raised of Silver Azide / А. П. Родзевич [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 11-3. – С. 87 – 91.
6. Основные стадии перехода медленного разложения в быстропротекающий процесс в кристаллах азиды серебра / В. И. Крашенинин [и др.] // Химическая технология. – 2010. – № 2. – С. 75 – 79.
7. Моделирование дефектной структуры в кристаллах азиды серебра / В. И. Крашенинин [и др.] // Вестник ТГУ. Приложение. – 2006. – № 19. – С. 103 – 104.
8. The control of solid phase decomposition of silver azide by noncontact electric field / V. Yu. Zakharov [et al.] // Solid State Ionics. – 1997. – V. 101 – 103. – P. 161 – 164.
9. О колебательном характере пост-процессов при электрополевом разложении нитевидных кристаллов азиды серебра / В. И. Крашенинин [и др.] // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2012. – № 1(49). – С. 244 – 247.
10. Борисова, М. Э. Физика диэлектриков: учебное пособие / М. Э. Борисова, С. Н. Койков. – Л.: Изд-во Ленингр. гос. ун-та, 1979. – 240 с.
11. О выращивании нитевидных кристаллов азидов серебра и свинца / Ф. И. Иванов [и др.] // Кристаллография. – 1983. – Т. 28. – № 1. – С. 194 – 196.
12. Heal, H. G. A microgaseometric procedure / H. G. Heal // Nature. – 1953. – V. 172. – P. 30.
13. Сангвал, К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение / К. Сангвал. – М.: Мир, 1990. – 496 с.
14. Способы управления стабильностью азиды серебра / В. И. Крашенинин [и др.] // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 48 – 51.
15. Электрополевое разложение азиды серебра: влияние поперечных электрического и магнитного полей / В. И. Крашенинин [и др.] // Химическая физика. – 1995. – Т. 14. – № 4. – С. 126 – 135.

Информация об авторах:

Крашенинин Виктор Иванович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842)583527, specproc@kemsu.ru.

Viktor I. Krashenin – Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Газенаур Екатерина Геннадьевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842) 580605, ketigaz@yandex.ru, gazenauro@kemsu.ru.

Ekaterina G. Gazenaur – Candidate of Physics and Mathematics, Assistant Professor at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Родзевич Александр Павлович – старший преподаватель кафедры Металлургии черных металлов Юргинского технологического института (филиала) Томского политехнического университета, 8(38451)53199, nimez@rambler.ru.

Aleksander P. Rodzevich – Senior Lecturer at the Department of Ferrous Metallurgy, Yurga Technological Institute branch of Tomsk Polytechnic University.

Кузьмина Лариса Владимировна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842)580605, specproc@kemsu.ru.

Larisa V. Kuzmina – Candidate of Physics and Mathematics, Assistant Professor at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Маренец Вера Геннадьевна – аспирант очной формы обучения кафедры химии твердого тела КемГУ, 8-923-535-13-33, specproc@kemsu.ru.

Vera G. Marenets – post-graduate student at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.