

МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ АЗИДА СЕРЕБРА

Л. В. Кузьмина, В. И. Крашенинин, Е. Г. Газенаур, Е. В. Сугатов

MAGNETIC MOMENT OF EDGE DISLOCATION IN CRYSTALS OF SILVER AZIDE

L. V. Kuzmina, V. I. Krashenin, E. G. Gazenaur, E. V. Sugatov

В настоящей работе продолжено исследование свойств краевых дислокаций в нитевидных кристаллах азид серебра. Приведены аргументы, не противоречащие экспериментальным результатам, в пользу предположения наличия магнитного момента и электрического заряда линии краевой дислокации в азиде серебра. Показано, что магнитный момент в кристаллах азид серебра связан с ионами серебра, расположенными вдоль линии дислокации, которые могут быть нейтральными, т. е. иметь магнитный момент. Для выявления краевых дислокаций использованы методы «порошковых фигур» и селективного травления; для определения магнитного момента была разработана методика, основанная на прямом измерении величины индукции магнитного поля B_0 и результирующего поля B , возникающего в процессе намагничивания образцов.

In the present work, we continue the study of the properties of edge dislocations in whiskers crystals of silver azide. The suggested arguments do not contradict experimental results, and are in favour of the assumption of the presence of the magnetic moment and electric charge line of the edge dislocation in silver azide. It is shown that the magnetic moment in crystals of silver azide is associated with silver ions, located along the lines of dislocation, which can be neutral, i.e. have a magnetic moment. To identify the edge dislocations the methods of powder figures and selective etching were used; to determine the magnetic moment, a methodology was developed based on direct measurement of the magnetic field B_0 and the resulting field B , that arises in the process of samples magnetization.

Ключевые слова: азид серебра, краевая дислокация, магнитное поле, магнитный момент, реакционная способность.

Keywords: silver azide, edge dislocation, magnetic field, magnetic moment, reactivity.

Введение

Азиды тяжелых металлов (АТМ) относятся к классу энергетических материалов, главная особенность которых – высокая энергонасыщенность, поэтому они способны претерпевать все известные виды твердофазного разложения.

Типичный представитель АТМ – азид серебра (AgN_3). В статьях различных научных периодических изданий, посвященных исследованию азид серебра, авторы начинают с того, что данное вещество в химии твердого тела является модельным объектом, поскольку его физико-химические свойства хорошо изучены, и указывается большое количество источников, в которых описаны эти свойства, небольшая часть таких работ процитирована в монографии В. Ю. Захарова и В. И. Крашенинина [4].

Результаты исследований последних лет не подтверждают это мнение, стоит только перечислить полученные за последние годы эффекты и явления в магнитных полях в кристаллах азид серебра, такие как магнитоэлектрический [6], обратный магнитоэлектрический [7], гигантская магнитострикция [3], наличие магнитного момента краевой дислокации [10; 8]. Таким образом, между магнитными, электрическими и механическими свойствами кристаллов азид серебра существует взаимосвязь, которую можно изобразить следующим образом. В магнитном поле происходит поляризация, и в кристалле возникает внутреннее электрическое поле, и наоборот (прямой и обратный магнитоэлектрический эффект); в магнитном и электрическом полях наблюдается пластическая де-

формация; при механическом нагружении появляется намагниченность (пьезомагнетизм) и наблюдается деформация. Магнитное и электрическое поля, механическое напряжение способны перевести исходно бездислокационные кристаллы в термодинамически неравновесное состояние, что влечет изменение физико-химических свойств и реакционной способности данных материалов.

Кроме того, одним из примеров дизайна ферромагнитных материалов является специальная методика синтеза, выращивания и дальнейшее приготовление образцов азид серебра. Это позволило из немагнитного материала азид серебра получить магниточувствительную структуру, элементами которой являются краевые дислокации и биографически существующие парамагнитные примеси.

Таким образом, все перечисленные эффекты позволяют моделировать не только дефектную структуру кристаллов, но и управлять реакционной способностью высокочувствительных энергетических материалов.

В настоящей работе остановимся на обсуждении экспериментального факта наличия магнитного момента линии краевой дислокации в нитевидных кристаллах азид серебра.

Впервые о магнитном моменте линии краевой дислокации в нитевидных кристаллах (размеры кристаллов составляли $10 \times 0,1 \times 0,03$ мм³) начали говорить, когда при проведении экспериментов с использованием метода порошковых фигур получили строго очерченные области на развитой грани (010) кристаллов

азиды серебра (рис. 1), подвергнутого изгибной деформации [10; 8].

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовали нитевидные кристаллы азиды серебра, выращенные по методике медленного испарения растворителя 5 % водного раствора аммиака, предложенной Ф. И. Ивановым [11], со средними размерами $10 \times 0,1 \times 0,03$ мм³ (рис. 1).

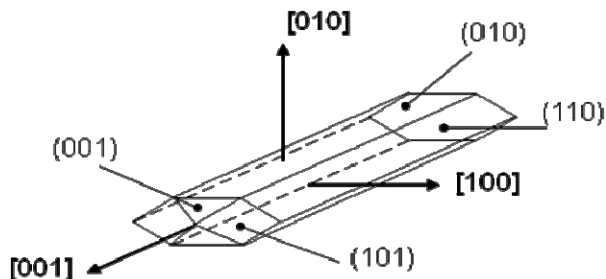


Рис. 1. Индексы кристаллографических граней и направлений в нитевидном кристалле азиды серебра

Для сравнения использовали нитевидные кристаллы азиды свинца, полученные методом химической транспортной реакции в условиях встречной диффузии азиды натрия и нитрата свинца [11].

Кристаллы за оба конца приклеивали клеем БФ-6 к стеклянной подложке в планарном варианте геометрии. Дислокационную структуру кристаллов азиды серебра исследовали методом порошковых фигур. Методика эксперимента состояла в следующем: наиболее развитую поверхность кристалла (010) покрывали слоем суспензии (вода и мелкодисперсный порошок кобальта с размерами частиц ≈ 1 мкм), а процесс образования порошковых фигур наблюдали в микроскоп с увеличением $\times 120$. На рисунке 2 показана фотография порошковых фигур, соединяющих выходы дислокаций на поверхность.

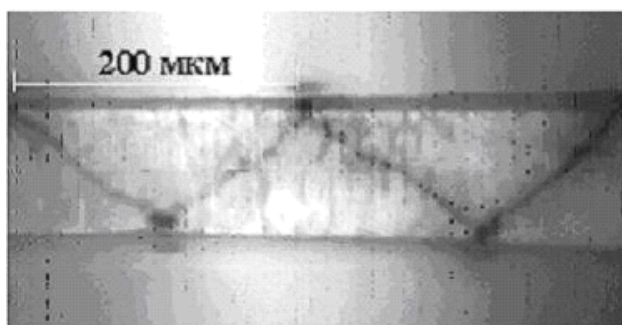


Рис. 2. «Порошковые фигуры» на поверхности (010) кристаллов азиды серебра. Увеличение микроскопа $\times 120$

Также для выявления краевых дислокаций в кристаллах азиды серебра использовали метод ямок травления [12], для этого поверхности кристаллов обрабатывали химическим реагентом. Контрастные ямки травления получались при травлении кристаллов азиды серебра в 1N водном растворе тиосульфата натрия и в 3N водном растворе уксуснокислого аммония для

азиды свинца. Время травления составляло 3 – 10 с. Погрешность измерения размеров ямок травления составляла 3,5 мкм. Плотность дислокаций определяли как отношение количества ямок травления к площади рабочей грани кристалла. Для вывода дислокаций из кристалла использовали магнитоупругий эффект [10], который заключается в выведении дислокаций из нитевидного кристалла азиды серебра под действием постоянного магнитного поля. Магнитное поле создавали с помощью регулируемого электромагнита (ЭМ-1), либо постоянных магнитов. Время действия и напряженность магнитного поля задавались с учетом известной подвижности краевых дислокаций в азиде серебра [10]. Отметим, что роль магнитного поля состоит в срыве дислокаций со стопоров, а дрейф дислокаций происходит в электрическом поле поляризации (магнитоэлектрический эффект [7]).

Для исследования магнитных свойств кристаллов была разработана методика, основанная на прямом измерении величины индукции магнитного поля B_0 и результирующего поля B , возникающего в процессе намагничивания образцов. Для этого магниточувствительный датчик измерителя магнитной индукции Ш1-8 либо миллитесламетра фиксировался между полюсами электромагнита, после чего производилось измерение внешнего магнитного поля B_0 (точность измерения 10^{-5} Тл). Кристаллы помещали на поверхность датчика или подвешивали на тонкой шелковой нити над его поверхностью. По истечении определенного времени измеряли индукцию результирующего поля B , возникающего при взаимодействии внешнего магнитного поля B_0 с дополнительным магнитным полем B' , создаваемым намагниченными кристаллами. Вычисляли разность индукций магнитного поля $B - B_0$.

На каждую точку экспериментальных кривых брали не менее 10 образцов. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Как было показано ранее, свежесращенные нитевидные кристаллы азиды серебра являются бездислокационными (кроме 1-2 винтовых дислокаций роста), и, как было показано ранее, обладают диамагнитными свойствами с молярной магнитной восприимчивостью равной $-(48 \pm 12) \cdot 10^{-6}$ [10; 8]. Различные способы приготовления образцов азиды серебра предполагают наведение определенного количества (12 – 15 штук) способных к движению дислокаций краевого типа.

С использованием метода ямок травления было установлено, что выходы краевых дислокаций на поверхность кристалла азиды серебра и вершины углов порошковых фигур пространственно совпадают, поэтому сделали два предположения: 1) линия краевой дислокации обладает магнитным моментом; 2) существует другой механизм, по которому примеси формируют магнитный момент.

В работе [10] показано, что линии краевых дислокаций нитевидных кристаллов, как в азиде серебра, так и в азиде свинца отрицательно заряжены, поэтому при введении свежей дислокации положительно за-

ряженные точечные дефекты (собственные и примесные) в течение некоторого времени формируют вокруг нее атмосферу Коттрелла. Это время, определяемое скоростью образования атмосферы Коттрелла, можно изменять следующим образом. Сначала из кристалла выводят дислокации, для чего помещают его в магнитное поле определенной напряженности на некоторое время, а это возможно благодаря магнитоэлектрическому и магнитоэлектрическому эффектам [7; 3]. После вывода дислокаций еще раз проверяем наличие дислокаций методом травления, который в этом случае дает отрицательный результат. После чего кристалл подвергается электрохимической очистке, для этого к системе Ga-AgN₃-Ga прикладываем напряжение 100 В на 1 см на определенное время (до трех часов). Кристаллы, полученные таким образом, исследовали на наличие ямок травления, для чего методом изгибной деформации либо индентированием вводили свежие дислокации, а также на реакционную способность. Обнаружена зависимость времени появления газообразных продуктов разложения (газа азота) от времени электрохимической очистки [1]. Время образования реакционной области можно изменять в пределах от 1 до 40 минут и в течение этого времени кристаллы азиды серебра являются стабильными к внешним энергетическим воздействиям.

Были проведены параллельные исследования содержания примеси с использованием метода эмиссионного спектрального анализа. Полученные результаты позволяют констатировать факт того, что после 70 минутной электроочистки содержание примеси количественно уменьшается примерно на 30 % (рис. 3). Исходная концентрация основных примесей (Ti²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Bi³⁺, Pb²⁺, Ca²⁺, Si⁴⁺) в кристаллах азиды серебра не превышает 10¹⁷ см⁻³.

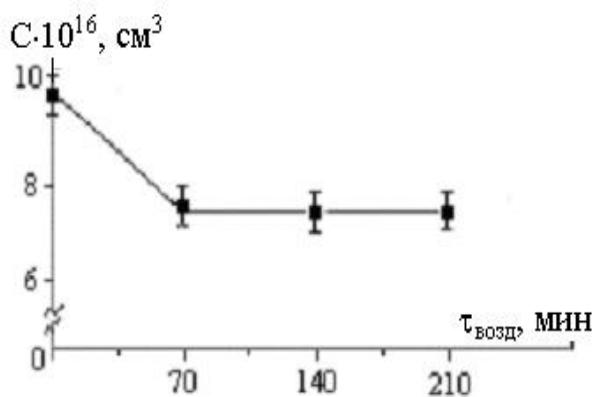


Рис. 3. Зависимость концентрации примеси от времени электроочистки в кристаллах азиды серебра

С другой стороны, при введении свежих дислокаций уже через 10 секунд их пространственное положение можно определить методом порошковых фигур. Это первый аргумент в пользу предположения о том, что линия краевой дислокации обладает магнитным моментом. Кроме того, если кристалл подвергнуть кратковременному действию магнитного поля, то «порошковые фигуры» сдвигаются в направлении

линий напряженности, что также является подтверждением наличия магнитного момента.

Второй аргумент: в азиды серебра и свинца состав примеси качественно и количественно совпадает, однако только в азиде серебра краевые дислокации обладают магнитным моментом.

Рассмотрим второй пункт наших предположений: линия краевой дислокации обладает магнитным моментом. Оптическая ширина запрещенной зоны в азиде серебра составляет 3,6 эВ [5]. Более поздние квантово-механические расчеты [2] показали, что термическая ширина запрещенной зоны для идеальной решетки составляет 1,5 эВ, однако, в этой же работе приведены результаты, когда в дефектных местах, где снимается запрет по симметрии, энергия перехода может снижаться до 0,7 эВ. Кроме того, ширина запрещенной зоны зависит от локального сжатия и растяжения в области дислокаций, на что накладывается другой эффект – ненасыщенные химические связи атомов, расположенных на линии дислокации, с появлением в запрещенной зоне уровня энергии акцепторного типа [9].

Все приведенные факты говорят о непростой ситуации, которая возникает вблизи линии краевой дислокации. Поэтому можно сделать предположение, что ионы серебра, расположенные вдоль линии дислокации могут быть нейтральными, т. е. иметь магнитный момент.

Таким образом, предположение об изменении положения энергетического уровня ионов на линии дислокации на ширину запрещенной зоны азиды серебра может объяснять два экспериментальных факта: наличие отрицательно заряженной линии дислокации и магнитного момента линии дислокации.

Наличие отрицательного электрического заряда линии краевой дислокации (~10⁻¹⁶ Кл) в кристаллах азиды серебра было показано по смещению ямок травления в электрическом поле (к положительному электроду) в работе [8].

Что касается магнитного момента, то экспериментально показано: при механическом нагружении (индентировании) образцов азиды серебра одновременно с увеличением плотности дислокаций (метод ямок травления) наблюдается эффект намагничивания – было зафиксировано изменение величины магнитной индукции после нагружения образцов.

Кинетика накопления дислокаций в кристаллах азиды серебра при механическом нагружении показана на рисунке 4. Механическое напряжение, воздействующее на кристалл, составляло 5 · 10⁵ Н/м² – это максимальная величина, после чего образец хрупко разрушается.

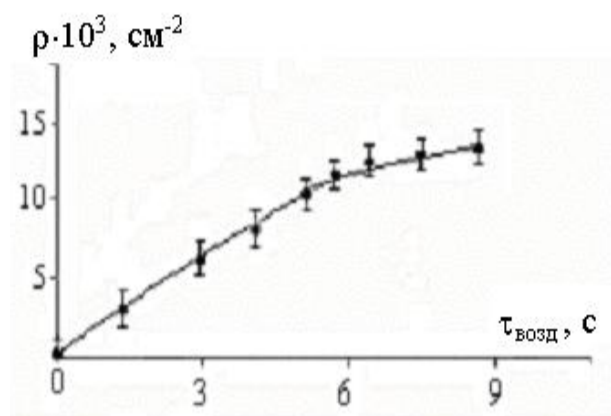


Рис. 4. Зависимость плотности краевых дислокаций в кристаллах азидов серебра от времени воздействия механического напряжения (индендирования) $5 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$

Установлено, что за время механического воздействия $\sim 7 - 8$ с, достигается максимальная плотность дислокаций в исследуемых кристаллах (рис. 4). Такое же время требуется для наблюдения максимальной намагниченности образцов (рис. 5).

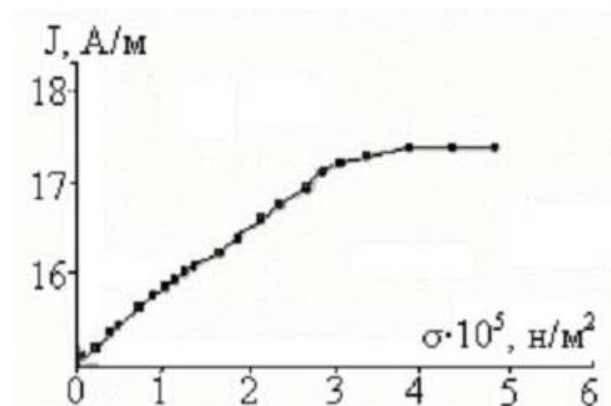


Рис. 5. Зависимость намагниченности кристаллов азидов серебра от механического напряжения (время воздействия 8 с)

Литература

1. Вакансионный кластер в нитевидных кристаллах азидов серебра / Л. В. Кузьмина [и др.] // Сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 157 – 160.
2. Гордиенко, А. Б. Энергетическая зонная структура азидов серебра / А. Б. Гордиенко, Ю. Н. Журавлев, А. С. Поплавной // Изв. вузов, физика. – 1992. – № 2. – С. 38 – 43.
3. Дорохов, М. А. Деформация кристаллов азидов серебра в электрическом и магнитном полях / М. А. Дорохов, Л. В. Кузьмина, Д. В. Добрынин // Нанотехника. – 2006. – №2. – С. 71 – 74.
4. Захаров, В. Ю. Медленное разложение азидов серебра и свинца / В. Ю. Захаров, В. И. Крашенинин. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 168 с.
5. Захаров, Ю. А. Энергетика и природа энергетических зон азидов серебра / Ю. А. Захаров, Л. В. Колесников, А. Е. Черкашин // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1979. – Т. 14. – № 7. – С. 1283 – 1288.
6. Кузьмина, Л. В. Магнитоиндуцированное движение дислокаций в кристаллах азидов серебра / Л. В. Кузьмина, М. А. Дорохов, В. И. Крашенинин // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2006. – № 1. – С. 90 – 93.

Полученная зависимость намагниченности (рис. 5) свидетельствует о наличии пьезомагнитного эффекта, состоящего в возникновении спонтанного магнитного момента в кристаллах азидов серебра при наложении упругих напряжений. В чем причины проявления эффекта пьезомагнетизма в диамагнитных кристаллах. Если учесть, что магнитным моментом в ионных кристаллах могут обладать только дефекты и предполагая в качестве таковых – краевые дислокации в азиде серебра, то увеличение их количества может повлечь за собой появление намагниченности. Тем более, что эксперимент это подтверждает.

Таким образом, данный эффект связан со спецификой структурных элементов исследуемых образцов.

Используя результаты измерения намагниченности (J) кристаллов азидов серебра с введенными дислокациями определим величину магнитного момента (M) кристалла азидов серебра по формуле:

$$M = J \times V_d = J \times d \times S_{сч},$$

где d – толщина кристалла, $S_{сч}$ – сечение захвата дислокации.

При введении максимального числа дислокаций в количестве 12 штук магнитный момент составляет $6 \times 10^{-20} \text{ А} \times \text{м}^2$. Отсюда магнитный момент линии краевой дислокации $\approx 5 \times 10^{-21} \text{ А} \cdot \text{м}^2$. Таким образом, в настоящей работе показано, что наличие магнитного момента и электрического заряда линии краевой дислокации в кристаллах азидов серебра связано с ионами серебра, расположенными вдоль линии дислокации, которые могут быть нейтральными, т. е. иметь магнитный момент.

7. Кузьмина, Л. В. Роль магнитоэлектрического эффекта в процессе разложения нитевидных кристаллов азидов серебра в магнитном поле / Л. В. Кузьмина, В. И. Крашенинин, Е. Г. Газенаур // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т. 23. – № 14. – С. 73 – 77.
8. Магнитоэлектрический эффект в азиде серебра / Л. В. Кузьмина [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/113-11757> (дата обращения: 20.01.2014).
9. Матаре, Г. Электроника дефектов в полупроводниках / Г. Матаре; пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 464 с.
10. Моделирование дефектной структуры в кристаллах азидов серебра / В. И. Крашенинин [и др.] // Вестник ТГУ. Приложение. – 2006. – № 19. – С. 103 – 104.
11. О выращивании нитевидных кристаллов азидов серебра и свинца / Ф. И. Иванов [и др.] // Кристаллография. – 1983. – Т. 28. – № 1. – С. 194 – 196.
12. Сангвал, К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение / К. Сангвал – М.: Мир, 1990. – 496 с.

Информация об авторах:

Кузьмина Лариса Владимировна – доктор физико-математических наук, профессор кафедры химии твердого тела КемГУ, 8-904-576-33-92, spesproc@kemsu.ru.

Larisa V. Kuzmina – Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Крашенинин Виктор Иванович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842)58-35-27, spesproc@kemsu.ru.

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

Газенаур Екатерина Геннадьевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842) 58-06-05, ketigaz@yandex.ru, gazenaaur@kemsu.ru.

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

Сугатов Егор Вячеславович – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ, 8-908-940-39-18, spesproc@kemsu.ru.

Egor V. Sugatov – post-graduate student at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 16.04.2014 г.