

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 5

ТВЕРЬ 2013

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики
Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. –
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственный
университет, 2013

УДК 541.67:546.171.8:537.226:537.634

ВАКАНСИОННЫЙ КЛАСТЕР В НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ АЗИДА СЕРЕБРА

Л.В. Кузьмина, Е.Г. Газенаур, В.И. Крашенинин, Е.В. Сугатов
Кемеровский государственный университет
650043, Кемерово, ул. Красная, 6
specproc@kemsu.ru

Аннотация: В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований образования вакансионного кластера в нитевидных кристаллах азид серебра. Показана роль вакансионного кластера в реакционной способности данных материалов. Предложены способы управления временем образования вакансионного кластера.

Ключевые слова: нитевидные кристаллы азид серебра, вакансионный кластер, реакционная способность, примесные дефекты, дислокации.

В настоящее время азиды тяжелых металлов используются в качестве модельных объектов в химии твердого тела. Азид серебра (AgN_3), как и все азиды металлов, является высокочувствительным материалом к различным видам энергетических воздействий и разлагается с выделением газа-азота и образованием металла. При этом обычно измеряют количество выделившегося газа и строят зависимость степени разложения в анионной подрешетке от времени [1].

Ранее обнаружено, что наиболее интенсивно реакция разложения, инициированная каким либо видом энергетического воздействия (электрическое, магнитное поля, УФ-облучение), протекает в определенных областях, пространственно совпадающих с выходом краевых дислокаций на поверхность кристалла азид серебра. Среди авторов, исследующих медленное разложение кристаллов азидов тяжелых металлов, существует представление о том, что реакция разложения в анионной подрешетке происходит при локализации двух дырок на катионной вакансии [1]. Азид серебра дефектен по Френкелю с преимущественно подвижными междоузельными катионами серебра (Ag^+). Поверхность кристаллов азид серебра заряжена положительно, а приповерхностная область обогащена отрицательно заряженными катионными вакансиями (V_k^-). Кроме того, в нитевидных кристаллах азид серебра, выращенных по методике Ф.И. Иванова, описанной в работе [1], с размерами $10 \times 0,1 \times 0,03$ мм³ имеется 1–2 винтовых дислокации, по которым происходит их рост. Также в данных кристаллах возможно наведение краевых дислокаций (до 12 штук). Исходная концентрация примеси (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Si^{2+} , Ti^{2+} , Mg^{2+}) составляет $10^{16} - 10^{17}$ см⁻³. В свою очередь, концентрация анионных и катионных вакансий определяется

концентрацией примеси в азиде серебра и должна определяться концентрацией двухзарядных катионов, например, Pb^{2+} .

Известно, что линии краевых дислокаций в нитевидных кристаллах азида серебра отрицательно заряжены [2], поэтому при введении свежей дислокации, положительно заряженные точечные дефекты в течение некоторого времени формируют вокруг нее атмосферу Коттрелла, в результате этого в приповерхностной области нитевидного кристалла на глубине $\approx 5 \div 10$ мкм образуется рыхлая структура – вакансионный кластер (ВК) (см. рис. 1). Катионные вакансии образуют комплексы с положительно заряженной примесью ($C^+V_k^-$).

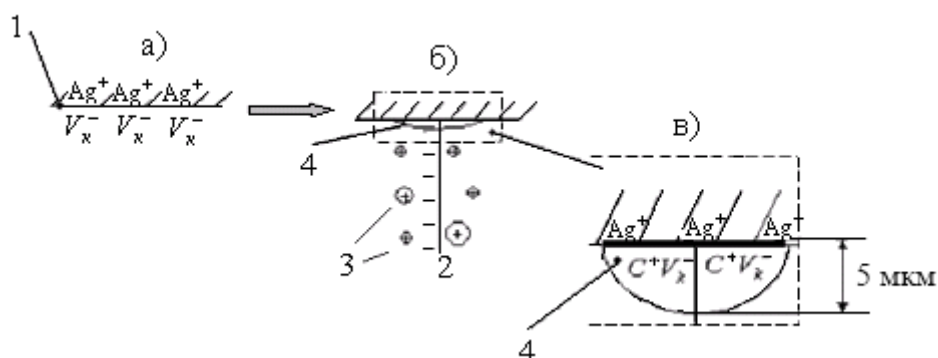


Рис. 1. Процесс формирования вакансионного кластера в кристаллах AgN_3 : 1 – поверхность кристалла AgN_3 , 2 – линия краевой дислокации, 3 – атомы заряженной примеси, 4 – вакансионный кластер, Ag^+ – катионы серебра, V_k^- – катионные вакансии, $C^+V_k^-$ – комплекс примесь – катионная вакансия.

После формирования ВК, который фиксируется с помощью ямок травления (для травления использовали 1N водный раствор тиосульфата натрия), кристалл азида серебра становится реакционноспособным, т.е. подвергается разложению. Продукты разложения выделяются из областей, совпадающих с ямками травления, следовательно, ВК – это и есть реакционная область (РО).

Предположим, что ВК является центром закрепления дислокаций. Проведены исследования влияния электрического поля на процесс преодоления дислокацией стопора – ВК, в процессе его образования (до 1 мин). С увеличением времени формирования ВК, необходимо прикладывать большую величину напряженности электрического поля, чтобы дислокация могла не стопориться, а совершать движение. Из чего можно заключить, что процесс образования ВК происходит медленно, в соответствие с чем, сила стопора, удерживающего дислокацию, увеличивается. Результаты экспериментов показаны в Таблице 1.

Таблица 1. Напряженность бесконтактного электрического поля, способствующего преодолению дислокациями центров закрепления в процессе их формирования в кристаллах азида серебра.

Время формирования ВК, с	Напряженность электрического поля, В/см
менее 10	4
10	1000
20	2000
от 30 до 50	3000
60	более 3000

Как видно из представленной зависимости, ВК, образующейся за время, превышающее 1 мин., преодолевается с помощью сильного электрического поля (3 кВ/см). Но, учитывая высокую чувствительность данных материалов к внешним воздействиям, использование сильного электрического поля для изменения дислокационной структуры является не эффективным, поскольку может ухудшить рабочие характеристики данных материалов.

В то же время известно, что краевые дислокации в азиде серебра являются линейными магнитными доменами [2]. Поэтому можно предложить наиболее перспективный метод управления дислокационной структурой кристаллов азида серебра, а именно использовать магнитное поле. Что касается времени образования ВК до 1 мин. достаточно использование электрического поля напряженностью 4–3000 В/см.

После преодоления стопоров появляется возможность перемещать дислокации в любую часть кристалла, формируя тем самым сверхреакционную область, или же выводя дислокации из кристалла, делать их более стабильными к различным видам воздействия.

Кроме того, время образования атмосферы Коттрелла в области дислокации (вансионного кластера) можно изменять. Сначала из кристалла выводим дислокации, для чего помещаем его в магнитное поле определенной напряженности на определенное время, а это возможно благодаря магнитопластическому и магнитоэлектрическому эффектам, обнаруженным в кристаллах азида серебра [2,3]. Локализацию дислокаций определяем методом ямок травления, который в этом случае дает отрицательный результат. После чего кристалл подвергаем электрохимической очистке, для этого к системе $Ga - AgN_3 - Ga$

прикладываем напряжение 100 В на 1 см на определенное время (τ_E). Кристаллы, полученные таким образом, исследовали на реакционную способность (выделение газообразных продуктов разложения) после действия контактного электрического поля), а также на наличие ямок травления, для чего методом изгибной деформации вводим свежие дислокации. На рис. 2 представлена зависимость времени появления реакционной способности (τ_{PO}) (это совпадает со временем возможности обнаружения дислокаций методом ямок травления) от времени электрохимической очистки ($\tau_{эл}$).

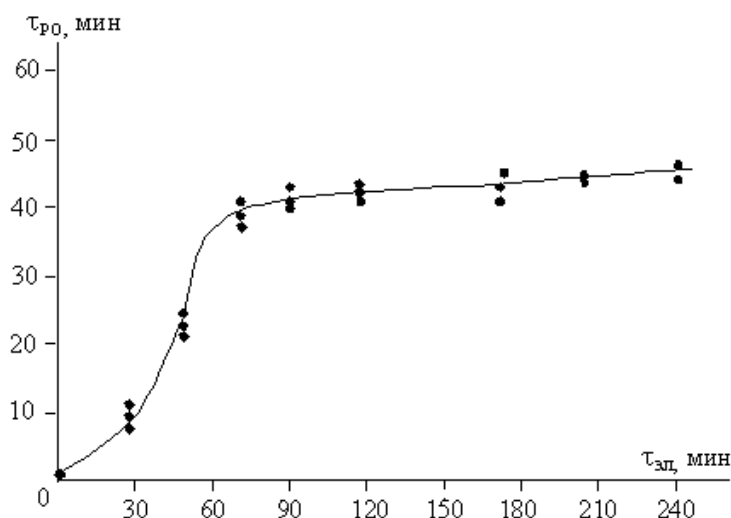


Рис. 2. Зависимость времени образования вакансионного кластера (PO) от времени электроочистки в кристаллах азидов серебра.

Концентрация примеси от времени электроочистки в кристаллах азидов серебра контролировалась методом эмиссионного спектрального анализа. После 70 минут электроочистки концентрация примеси снижалась на 30%. Таким образом, время образования вакансионного кластера (реакционной области) можно изменять в пределах от 1 до 40 минут и в течение этого времени кристаллы азидов серебра являются стабильными к внешним энергетическим воздействиям.

Библиографический список:

1. **Захаров, В.Ю.** Медленное разложение азидов серебра и свинца / В.Ю. Захаров, В.И. Крашенинин. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 168 с.
2. **Крашенинин, В.И.** Моделирование дефектной структуры в кристаллах азидов серебра / В.И. Крашенинин, Л.В. Кузьмина, Е.Г. Газенаур, В.И. Гасанова // Вестник Томского государственного университета. Приложение. – 2006. – № 19. – С. 103-104.
3. **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.