

**ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ АЗИДА СЕРЕБРА**

Л.В. Кузьмина, д.ф.-м.н, проф, Е.Г. Газенаур, к.ф.-м.н, доц., С.В. Бледная, магистрант

Кемеровский государственный университет

650000, г. Кемерово, ул. Красная 6, тел. 89045763392

E-mail: specproc@kemsu.ru

Экспериментально установлено влияние магнитных полей (однородного и неоднородного) на процесс кристаллизации и некоторые физико-химические свойства (морфология, электрическое сопротивление, дефектная структура, реакционная способность) нитевидных кристаллов азидов серебра.

На основании полученных экспериментальных результатов предложен метод выращивания кристаллов в постоянном однородном магнитном поле, позволяющий получать кристаллы с минимальным содержанием примеси и заданной реакционной способностью.

The influence of magnetic fields (homogeneous and inhomogeneous) on the crystallization process and certain physicochemical properties (morphology, electrical resistance, defect structure, reactivity) of silver azide whiskers has been experimentally determined.

On the basis of the obtained experimental results, a method is proposed for growing crystals in a constant homogeneous uniform magnetic field, which makes it possible to obtain crystals with a minimum impurity content and a specified reactivity.

Одним из факторов, влияющих на процесс кристаллизации, является магнитное поле. Ранее были проведены исследования процесса кристаллизации азидов серебра в однородном магнитном поле [1]. Обнаружено, что с увеличением напряженности образуются более мелкие кристаллические структуры, которые более равномерно и упорядоченно распределены в поле зрения микроскопа в кювете. Но общее представление о механизме, а, следовательно, и количественное описание процесса взаимодействия магнитного поля с водно-солевой системой отсутствуют.

В связи с чем, считаем целесообразным исследование влияния магнитных полей (однородного и неоднородного) на процесс кристаллизации и некоторые физико-химические свойства (морфология, электрическое сопротивление, дефектная структура, реакционная способность) полученных кристаллов.

В качестве объектов исследования выбраны нитевидные кристаллы азидов серебра, являющиеся модельными объектами химии твердого тела и иницирующими взрывчатыми веществами.

Кристаллы азидов серебра получали при быстром смешивании 0,2 N раствора дважды пере кристаллизованного азидов натрия и нитрата серебра марки «ЧДА» обменной реакцией:



Выпавший осадок несколько раз промывали бидистиллированной водой, отфильтровывали на воронке Бюхнера с последующей промывкой на фильтре. Для очистки от примесей полученный осадок растворяли в 5 %-ном водном растворе аммиака и вновь подвергали фильтрации. После фильтрации через бумажный и стеклянный фильтры раствор разливали в стеклянные бюксы, которые закрывали полиэтиленовой пленкой с отверстиями. Бюксы с раствором азидов серебра помещали в однородное и неоднородное магнитные поля. Собранные таким образом конструкции устанавливали в заземленный металлический ящик. Распределение индукции магнитного поля измеряли миллитесламетром в точках через 0,5 см (погрешность прибора на измеряемом пределе 200 мТл составляла $\sim \pm 2\%$). Из этого же раствора (без наложения поля) готовили образцы для сравнения. Через 10 дней после полного исчезновения запаха аммиака кристаллы отмывали дистиллированной водой и использовали в дальнейших исследованиях. Характерные формы кристаллов азидов серебра, выращенных в магнитных полях и в их отсутствии, наблюдали в микроскоп «Биолам» с увеличением $\times 120$.

С целью исследования влияния магнитных полей на электрическую проводимость кристаллов азидов серебра измеряли электрическое сопротивление выращенных кристаллов. При этом на кристаллы предварительно напыляли серебряные контакты с помощью вакуумного универсального поста (ВУП-5).

В ходе измерения электрических сопротивлений образцов специальную ячейку, где располагался кристалл с напыленными серебряными контактами, помещали в установку под металлический корпус, в котором создавался вакуум ($p \sim 1,5$ мм рт. ст.). Погрешность термометра на интервале измерения от 106 до 108 Ом составляет $\pm 2,5\%$; от 3·108 до 1011 Ом: $\pm 4\%$; от 3·1011 до 1012 Ом: $\pm 6\%$; от 1013 Ом: $\pm 10\%$.

Для определения элементного (качественного и количественного) состава азидов серебра проводили электронно-микроскопические исследования на растровом сканирующем электронном микроскопе JOEL

JSM 6390. Образцы для исследования на РЭМ должны быть электропроводящими. Для обеспечения их хорошего электрического контакта с предметным столиком и для фиксации образцов при наклоне стола используют специальные токопроводящие клеи. При исследовании непроводящих ток материалов – диэлектриков на их поверхность наносится напылением тонкая пленка электропроводников – золото, графит и т.д.

Исследование поверхности кристаллов азида серебра не представлялось возможным в виду взрывоопасности последнего. В данном случае для определения элементного состава навеску азида серебра растворяли в концентрированной азотной кислоте с последующим выпариванием в керамической чашке при температуре 90 °С в течение одного часа.

Для выяснения характера действия магнитного поля на процессы кристаллизации были проведены микрокристаллоскопические исследования азида серебра. Методика экспериментов состояла в следующем: в условиях наложения магнитных полей (однородного и неоднородного) каплю 0,2 N раствора дважды перекристаллизованного азидата натрия помещали на предметное стекло и добавляли столько же раствора соли серебра либо азид получали при быстром одновременном смешивании двух капель данных растворов. Из этих же растворов (без наложения магнитного поля) готовили образцы для сравнения. За процессом кристаллизации азидата серебра наблюдали в микроскоп «Биолам» с увеличением $\times 120$, встроенный между полюсами постоянных магнитов. В качестве способов энергетического воздействия использовали электрическое и магнитное (0,5 ÷ 3000 Э) поля, УФ-облучение (365 нм). Для инициирования реакции разложения кристаллов азидата серебра контактным электрическим полем (3 кВ/см) на образцы накладывали галлиевые контакты, на которые подавали напряжение от источника постоянного тока (межэлектродное расстояние – 1 мм, время воздействия 5 минут).

Поскольку известно, что реакционные области в кристаллах азидата серебра совпадают с местами выхода дислокаций на поверхность [1], то возникает необходимость выявления последних. Контрастные ямки травления получались при травлении кристаллов AgN_3 в 10%-ном водном растворе тиосульфата натрия. Приклеенный за оба конца кристалл опускали в раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на 2-3 секунды, затем промывали в дистиллированной воде либо в спирте. Данную процедуру повторяли для достоверности в том, что плотность фигур травления (ямок) не увеличивается, а наблюдается лишь небольшое увеличение их размеров и глубины. В этом случае ямки травления можно связать с выходом дислокаций на поверхность [2].

Известно, что медленное разложение кристаллов азидов тяжелых металлов происходит в анионной подрешетке при взаимодействии двух радикалов $\cdot\text{N}_3$ по следующему уравнению реакции:



Реакционную способность (в данном случае – способность к разложению) исследуемых кристаллов азидата серебра изучали по методике Хилла [3]: кристаллы азидата серебра после соответствующей обработки растворяли в водном 0,1 N растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Процесс растворения наблюдали под микроскопом «Биолам» в проходящем красном свете. При этом измеряли диаметр и пространственные координаты выделяющегося газообразного азота. Количество выделившегося газа определялось по результатам измерений диаметров пузырьков молекулярного азота.

В результате проведения экспериментов было установлено, что кристаллы азидата серебра, выращенные в однородном и неоднородном магнитных полях, а также без наложения поля, обладали различными кристаллическими формами, а именно: в однородном магнитном поле кристаллы отличались меньшими размерами; в неоднородном магнитном поле кристаллы отличались большими размерами и присутствием видимых в микроскоп макродефектов (минимальный размер $\approx 3,5$ мкм).

Обсудим возможные причины различия кристаллических форм азидата серебра. Магнитное поле может оказывать влияние на движение заряженных частиц. Также следует отметить сложное движение заряженных частиц в неоднородном магнитном поле [4]. Так, при действии внешнего неоднородного магнитного поля, в системе возникают дополнительные силы, действующие на парамагнитные частицы и зависящие от напряженности магнитного поля:

$$F = -\frac{\chi}{2} \text{grad} B^2, \quad (3)$$

где χ – магнитная восприимчивость вещества, $\text{grad} B^2$ – градиент квадрата индукции магнитного поля.

В неоднородном магнитном поле и даже слабо неоднородном, когда радиус кривизны траектории r мал, по сравнению с размерами области, в пределах которой вектор напряженности магнитного поля H заметно меняется по величине или направлению, силовые линии изогнуты, что приводит к более сложному движению заряженной частицы [4]. Такое движение складывается из:

1) вращения по ларморовской окружности с радиусом r и частотой ω :

$$r = \frac{mv_{\perp}c}{qH} \quad (4),$$

$$\omega = \frac{qH}{mc} \quad (5),$$

где v_{\perp} – скорость движения частицы перпендикулярно силовым линиям поля;

2) перемещения вдоль силовых линий с шагом ℓ :

$$\ell = v_{\parallel} T \quad (6);$$

3) более медленного «дрейфового» движения, при котором частицы как бы скользят в направлении, перпендикулярном к силовым линиям.

Если частица движется строго вдоль силовой линии, которая поворачивает, то частица по инерции отклоняется от нее, и скорость начнет составлять угол с линией напряженности магнитного поля H . В результате, возникнет сила, перпендикулярная к плоскости скорости движения частицы v и линий напряженности поля H . Эта сила и вызывает дрейфовое движение, перпендикулярное силовым линиям:

$$v_{op} = \frac{1}{R\omega} v_{\parallel}^2 \quad (7),$$

где R – радиус кривизны силовых линий; ω – ларморовская частота;

v_{\parallel} – скорость движения частицы по касательной силовым линиям поля.

Также известно, что под воздействием магнитного поля валентный угол молекулы воды уменьшается более чем на 2° , что приводит к увеличению дипольного момента молекулы в целом [5]. Таким образом, магнитное поле может оказывать ориентирующее действие на гидратные оболочки ионов, содержащихся в водном растворе. Вероятно, в однородном магнитном поле данная ориентация более упорядочена и структурирована. Но при наложении неоднородного магнитного поля упорядоченность в ориентации гидратных оболочек нарушается, возникает вероятность их деформации. Это может привести к образованию различных форм кристаллизующегося вещества.

Кроме того, согласно литературным источникам, механизм роста кристаллов азида серебра заключается в том, что из-за некоторого «винтового» нарушения (винтовой дислокации) на поверхности кристалла его дальнейший рост происходит как бы по винтовой лестнице путем присоединения частиц к постепенно продвигающейся спирали [6].

На основании экспериментальных результатов и литературных данных сделано предположение о возможных причинах влияния магнитного поля на процесс кристаллизации азида серебра: механизм роста кристаллов азида серебра по спирали (по винтовой дислокации), сложное движение заряженных частиц, различная ориентация гидратных оболочек ионов с возможностью их деформации обуславливают различные по форме кристаллические формы азида серебра.

Что касается дефектной структуры кристаллов азида серебра, то следует отметить сложный характер влияния магнитных полей на содержание в них примесей.

Ранее методом эмиссионной спектроскопии были установлены составы примесей в кристаллах азида серебра (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Si^{4+} , Ti^{2+}), при этом следует отметить снижение содержания примесей до 30% в зависимости от напряженности магнитного поля, в котором выращивали кристаллы [1].

Согласно исследованиям, проведенным методом растровой электронной микроскопии, общее содержание примесей в кристаллах азида серебра, выращенных без наложения внешнего магнитного

поля, составляет $4,1 \cdot 10^{13}$ мол. %, в условиях наложения однородного магнитного поля – $2,9 \cdot 10^{13}$ мол. %, неоднородного магнитного поля – $3,2 \cdot 10^{13}$ мол. %.

В ходе микрокристаллоскопических исследований, позволяющих визуализировать процесс кристаллизации, было обнаружено влияние магнитного поля на скорость кристаллизации азида серебра.

При приложении магнитного поля, время образования видимых структур увеличивается и достигает максимума при $\approx 0,01$ Тл (100 Э), после чего резко уменьшается (почти в 3 раза по сравнению с обычными условиями роста кристаллов) и далее не зависит от величины индукции. Как показывает эксперимент, выращивание кристаллов азида серебра при напряженностях внешнего магнитного поля от 0,04 до 0,09 Тл (400÷900 Э) позволяет получить более совершенные кристаллы.

Проведены эксперименты по исследованию электропроводности кристаллов азида серебра, выращенных различными способами.

Удельная электропроводность кристаллов азида серебра, выращенных в однородном магнитном поле меньше по значению, чем обычных кристаллов более чем в 2 раза.

Удельная электропроводность кристаллов азида серебра независимо от способа получения с увеличением времени хранения увеличивается, что может быть связано с образованием серебряных кластеров на поверхности.

В литературе отмечается, что класс полупроводниковых материалов, как правило, обладает широкой запрещенной зоной, поэтому их проводимость обычно имеет примесный характер [8]. Однако, учитывая результаты, полученные методом эмиссионной спектроскопии (уменьшение содержания примеси, примерно, на 30%, в кристаллах азида серебра, выращенных в однородном магнитном поле, по сравнению с кристаллами, выращенными в обычных условиях) можно предположить влияние концентрации примеси на сопротивление кристаллов.

Ранее было показано, что кристаллы, выращенные в однородном магнитном поле, в течение 6 месяцев являются стабильными и химически инертными по отношению к некоторым видам энергетических воздействий (УФ-облучению в области собственного поглощения (≈ 365 нм), контактному электрическому полю (3 кВ/см)) [1]. Такие кристаллы не изменяют размеров в магнитном поле, в них не обнаруживаются дислокации методом ямок травления. Данные свойства были связаны с уменьшением содержания примесей в кристаллах на 30%, учитывая, что реакционная способность азида серебра связана с количеством примеси и плотностью краевых дислокаций [1].

Указанные свойства релаксируют постепенно в течение нескольких месяцев (не менее 6 месяцев). По истечении указанного времени, кристаллы подвергаются интенсивному разложению в анионной подрешетке при действии магнитных полей напряженностью более 3 кЭ, а также разлагаются при действии контактного электрического поля (3 кВ/см), УФ-облучения в области собственного поглощения, то есть проявляют свойства кристаллов, выращенных обычным способом [7].

В тоже время кристаллы, выращенные в неоднородном магнитном поле, проявляют высокую чувствительность к различным видам воздействия, например, к механическому напряжению, возникающему в образце при наложении галлиевых контактов. Такие кристаллы при растворении разлагаются в анионной подрешетке, о чем свидетельствует выделение газообразных продуктов, количество которых явно превосходит фоновое. При помещении кристаллов азида серебра, выращенных в неоднородном магнитном поле, в растворитель после иницирования процесса разложения контактным электрическим полем, они быстро чернеют и постепенно растрескиваются. Очевидно, что использование в научных исследованиях кристаллов с подобными свойствами создает определенные трудности.

Из полученных результатов следует, что разные грани кристаллов азида серебра обладают не одинаковой реакционной способностью.

Из литературных данных известно, что по мере роста разные грани кристалла захватывают разные количества примесей, содержащихся в маточной среде [9]. Поэтому реальные кристаллы всегда имеют неоднородное распределение примеси, и на границах областей разного состава в кристалле возникают внутренние напряжения. Это приводит к образованию дислокаций и трещин [10]. Согласно результатам, полученным методами растровой электронной микроскопии, а также эмиссионного спектрального анализа, влияние магнитных полей на количественный и качественный составы азида серебра имеет сложный характер. Поэтому сделать однозначный вывод о влиянии количества примесей на то или иное свойство азида серебра, на данном этапе исследований не представляется возможным.

Из полученных результатов можно заключить, что для кристаллов азида серебра, хранящихся длительное время, в целях предотвращения их интенсивного старения необходима магнитная защита.

Таким образом, установлен сложный характер влияния магнитного поля на скорость кристаллизации и морфологию кристаллов; определены оптимальные условия для выращивания более совершенных кристаллов азида серебра: область значений напряженности внешнего магнитного поля составляет 400÷900 Э с неоднородностью не более 1,5 %. Из полученных результатов можно заключить, что кристаллы азида серебра, выращенные в магнитном поле и хранящиеся длительное время (до 6 месяцев) не подвержены процессу старения, после чего становятся реакционноспособными, в то время как кристаллы, выращенные обычным способом, разлагаются при любых видах энергетического воздействия. Установлена высокая чувствительность к различным видам воздействия кристаллов азида серебра, выращенных в неоднородном магнитном поле. Показано, что удельная электропроводность кристаллов азида серебра увеличивается в зависимости от времени их хранения, что может быть связано с образованием серебряных кластеров на поверхности.

Список литературы

1. Кузьмина, Л. В. Физико-химические свойства кристаллов азида серебра, выращенных в постоянном магнитном поле / Л. В. Кузьмина, В. И. Крашенинин., Д. В. Добрынин, М. А. Дорохов // Материаловедение. – 2005. – № 11. – С. 17-21.
2. Сангвал, К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение / К. Сангвал. – М.: Наука. – 1990. – 496 с.
3. Neal, H. G. A microgagometric procedure / H. G. Neal // Nature. – 1953. – V. 172. – P. 30.
4. Арцимович, Л. А. Движение заряженных частиц в электрических и магнитных полях / Л. А. Арцимович, С. Ю. Лукьянов – М: Наука. – 1972. – 224 с.
5. Мокроусов, Г. М. Физико-химические процессы в магнитном поле / Н. П. Горленко, Г. М. Мокроусов – Томск: Томский университет. – 1988. – 128 с.
6. Иванов, Ф. И. О выращивании нитридных кристаллов азидов серебра и свинца / Ф. И. Иванов, Л. Б. Зуев, М. А. Лукин, В. Д. Мальцев // Кристаллография. – 1983. – Т. 28. – № 1. – С. 194-196.
7. Захаров, В. Ю. Медленное разложение азидов тяжелых металлов / В. Ю. Захаров, В. И. Крашенинин. – Томск.: Изд-во научно-технической литературы. – 2006. – 168 с.
8. Блатт, Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах / Ф. Блатт – М.: Мир. – 1971. – 470 с.
9. Чернов, А. А. Современная кристаллография / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров и др. – М.: Наука. – 1980. – Т.3. – 408 с.
10. Фридель, Ж. Дислокации / Ж. Фридель – М.: Мир. – 1967. – 643 с.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА ПАРАМЕТРЫ УПРОЧНЕНИЯ СТАЛИ ПРИ АЗОТИРОВАНИИ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

А.Р. Махмудалиев¹, студент, А.К. Каримов¹, студент, И.М. Гончаренко^{1,2}, к.т.н., доц.

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина 30, тел. (3822)-60-63-33

²Институт сильноточной электроники СО РАН

634055, г. Томск, пр.-т Академический, 2/3, тел. (3822)-49-13-00

E-mail: Abu5510@mail.ru E-mail: aliyor.karimov87@mail.ru

В работе были исследованы процессы азотирования стальных деталей машиностроения в плазме тлеющего разряда при замене традиционного аммиака на смесь газов, состоящую из азота, аргона и метана. Проведено сравнение параметров азотированных слоев в зависимости от состава рабочей среды и длительности обработки. Оценены технологические параметры и возможности применения метода в реальном производстве.

In the work, the processes of nitriding of steel parts of machine building in a glow discharge plasma were investigated when traditional ammonia was replaced by a mixture of gases consist of nitrogen, argon and methane. The parameters of the nitrided layers are compared depending on the composition of the working environment and the processing time. The technological parameters and possibilities of application of the method in real production are estimated.