

УДК 544.032.52:546.171.8'57

**О КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ХАРАКТЕРЕ ПОСТ-ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРОПОЛЕВОМ
РАЗЛОЖЕНИИ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ АЗИДА СЕРЕБРА*****В. И. Крашенинин, А. П. Родзевич, Е. Г. Газенаур, Л. В. Кузьмина, В. Г. Гритчина*****ON THE OSCILLATORY CHARACTER OF THE POST-PROCESSES OF THE ELECTRO-FIELD
DECOMPOSITION OF THREADLIKE CRYSTALS OF SILVER AZIDE*****V. I. Krashenin, A. P. Rodzevitch, E. G. Gazenaur, L. V. Kuzmina, V. G. Gritchina***

В работе предложена непротиворечивая модель, объясняющая колебательный характер процессов, протекающих в нитевидных кристаллах азида серебра после энергетического воздействия.

In this work presents a consistent model to explain the oscillatory nature of the processes in the threadlike crystals of silver azide after the energy effects.

Ключевые слова: электрическое поле, азид серебра, пост-процессы, носители заряда, колебания.

Keywords: electric field, silver azide, post-processes, the charge carriers, the oscillations.

Пост-процессы разложения в кристаллах азидов тяжелых металлов (АТМ) были обнаружены при исследовании действия на них контактного постоянного электрического поля в режиме монополярной инжекции дырок [2 – 4, 11, с. 126 – 135]. Эти процессы носят затухающий колебательный характер. Механизм пост-процессов до конца не выяснен. На качественном уровне физико-химические процессы, протекающие при электрополево разложении азида серебра (AgN_3), могут быть описаны в рамках единой обобщенной модели, включающей как основные, следующие стадии: генерацию при энергетическом воздействии в объеме кристалла электронов и дырок, время жизни которых аномально высоко [7, с. 4 – 9]; перенос их к поверхности с преодолением исходного (биографического) или искусственно сформированного энергетического барьера [4]; разложение, протекающее в локальных (реакционных) областях дислокационной природы [3, с. 17 – 21; 10, с. 103 – 104]. К настоящему времени остается нерешенным вопрос, с чем связан колебательный затухающий характер пост-процессов электрополевого разложения нитевидных кристаллов азида серебра, выяснению которого и посвящена настоящая работа.

Сразу отметим, что пост-процессы колебательного характера наблюдаются только при электрополево воздействии, при ультрафиолетовом (УФ) облучении пост-процессы затухают по экспоненте. Однако, если УФ-облучение проводить в бесконтактном постоянном электрическом поле ($E \geq 10^4$ В/м), также наблюдаются затухающие колебания [4]. Таким образом, сама по себе химическая реакция в анионной подрешетке азида серебра не носит колебательный характер, но электрическое поле его инициирует. Колебательный характер пост-процессов связан с действием постоянного электрического поля.

Значение периода колебаний (минуты) может определяться ионной природой процессов. Электрометрические измерения процессов поляризации и деполяризации для системы $\text{Ga-AgN}_3\text{-Ga}$ показывают, что и ток поляризации, и ток деполяризации затухают по экспоненте. Это дает возможность не рассматривать высоковольтную поляризацию.

Химическая реакция с образованием в анионной подрешетке промежуточного продукта N_6 протекает в реакционных областях (РО) в приповерхностной (на глубине не более 5 мкм) части кристалла [2 – 4]. РО возникают в местах выхода краевой дислокации на поверхность кристалла. Линия дислокации в AgN_3 обладает электростатическим отрицательным зарядом [10, с. 103 – 104], что приводит к формированию облака Коттрелла, состоящего из положительно заряженных ионов. Процессу формирования РО посвящена работа [12, с. 161 – 164], в которой экспериментально установлено, что электрохимическая очистка кристаллов AgN_3 дает возможность управлять скоростью формирования РО при введении «свежей» дислокации. Таким образом, РО является электронеutralной в отсутствии внешнего поля, а при его включении происходит смещение облака Коттрелла, что приводит снова к полной компенсации внешнего поля внутри РО в течение определенного времени.

Будем исходить из того, что внешнее постоянное электрическое поле производит максимальное смещение положительно заряженных ионов относительно отрицательно заряженной линии дислокации в момент его отключения.

Период колебаний пост-процессов определяется периодом колебаний (и, в свою очередь, подвижностью положительно заряженных ионов) облака Коттрелла относительно отрицательно заряженной линии дислокации. Это предположение имеет вполне определенный физический смысл, поскольку время периода колебаний неплохо совпадает со временем ионных процессов (минуты).

Процесс изменения локального поля не может привести к колебательному характеру изменения зарядовой плотности в приэлектродных областях (и колебательному характеру высоковольтной поляризации), но может влиять на скорость химических реакций внутри РО, поскольку даже слабое электрическое поле значительно изменяет скорость химической реакции в нитевидных кристаллах АТМ [9, с. 48 – 51; 12, с. 161 – 164]. Согласно теории Друде-Лоренца, смещение электрических зарядов во внешнем электрическом поле описывается уравнением [1]:

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial \tau^2} + f \frac{\partial x}{\partial \tau} + \chi x = qE, \quad (1)$$

где m – масса носителей заряда; f – коэффициент силы трения; χ – коэффициент упругой силы; x – координата смещения заряда; q – электрический заряд частицы; E – напряженность внешнего электрического поля.

При отключении электрического поля ($E = 0$) уравнение (1) принимает вид:

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial \tau^2} + f \frac{\partial x}{\partial \tau} + \chi x = 0. \quad (2)$$

При определенных условиях это уравнение носит колебательный затухающий характер.

Для решения уравнения произведем масштабирование: $x = x_1 x_0$, $\tau = \tau_1 \tau_0$, где: x_1 – расстояние максимального смещения положительного иона в облаке Коттрелла при действии внешнего электрического постоянного поля ($E = 300$ кВ/м); τ_1 – время периода колебаний пост-процессов ($\tau_1 = 360$ с).

Тогда можно записать уравнение (2) в виде:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial \tau^2} + a \frac{\partial x}{\partial \tau} + bx = 0, \quad (3)$$

где: $a = \frac{\tau_1 f}{m}$ и $b = \frac{\chi \tau_1^2}{m}$ – безразмерные величины.

Для получения решения уравнения (3) в виде колебательного и затухающего необходимым условием является: $\frac{a^2}{4} < b$, которое следует из решения характеристического уравнения:

$$k_{1,2} = -\frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4} - b},$$

поскольку волновое решение с затуханием получается лишь в случае комплексных корней: $k_{1,2} = \alpha \pm i\gamma$.

Общее решение уравнения (3) получим в виде:

$$x = e^{\alpha \tau} \cdot (c_1 \cdot \cos \gamma \tau + c_2 \cdot \sin \gamma \tau),$$

где c_1 и c_2 – произвольные действительные коэффициенты.

Будем считать, что за период (τ_1) процесс затухает в e раз. Кроме того, $x(0) = 1$. Физически это означает, что в момент выключения поля имеет место максимальное отклонение облака Коттрелла от положения равновесия и $\frac{\partial x}{\partial \tau} = 0$.

$$\text{Тогда } x(0) = 1 = c_1 \cdot \cos 0 \text{ и } c_1 = 1$$

$$\text{и } \frac{\partial x}{\partial \tau} = 0 = -c_2 \gamma \cdot \cos \gamma \tau, \quad c_2 = 0.$$

Таким образом, решение получаем в виде:

$$x = e^{\alpha \tau} \cdot \cos \gamma \tau.$$

Поскольку за $\tau = 1$ (период) процесс затухает в e раз, то $\frac{a}{2} = 1$, $a = 2$.

Для коэффициента $\gamma = 2\pi$, при $\tau = 1$,

$$\sqrt{b - \frac{a^2}{4}} = \sqrt{b - 1} = 2\pi.$$

$$\text{То есть: } b = 4\pi^2 + 1 \approx 4\pi^2. \quad (4)$$

Отсюда:

$$f = \frac{2m}{\tau}; \quad x = \frac{m(4\pi^2 + 1)}{\tau_1^2}. \quad (5)$$

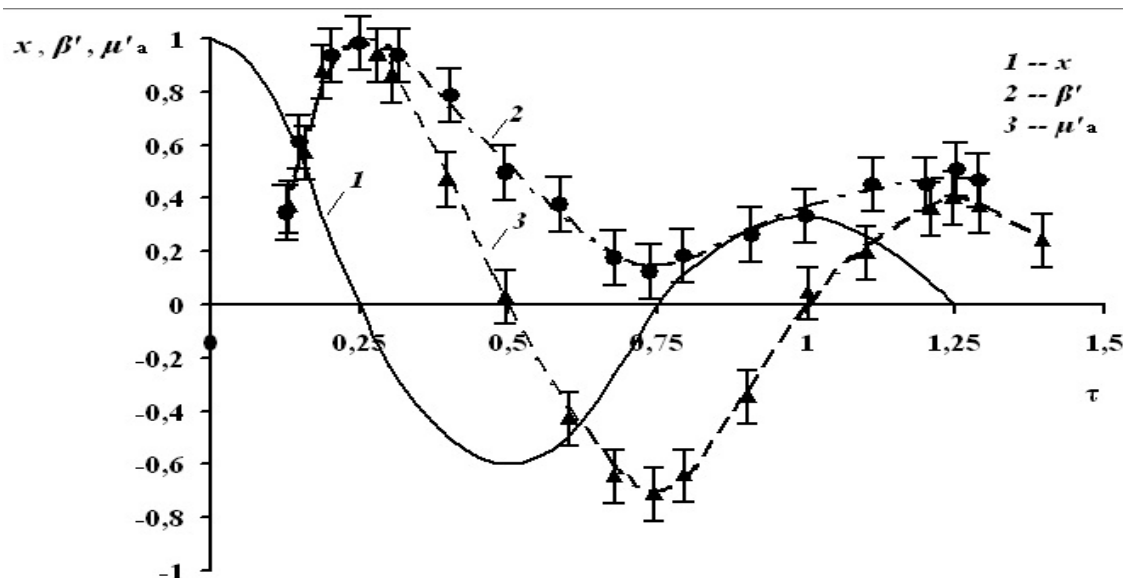


Рис. 1. Зависимость смещения иона x в облаке Коттрелла относительно линии дислокации; относительно удержанного объема $\beta' = \beta / \beta_{\max}$; амбипольной дрейфовой подвижности $\mu'_a = \mu_a / \mu_{a,\max}$

С другой стороны, анализ кривой пост-процессов (зависимости величины относительного объема газообразного продукта разложения нитевидных кристаллов азида серебра (β) от времени хранения образца после энергетического воздействия) позволил провести сопоставление зависимостей β и амбиполярной дрейфовой подвижности (μ_a) [4, 8]: максимум положительной подвижности соответствовал максимуму β и, наоборот, минимум β соответствовал максимуму отрицательной подвижности.

На рисунке 1 построены три зависимости β , μ_a , x_0 от времени хранения (локальной деполяризации).

Если локальная деполяризация носит колебательный затухающий характер, то должна быть поляризация с таким же периодом [1]. В этом случае должны быть получены колебания при исследовании процессов разложения в анионной подрешетке, а возможно, колебания и подвижности.

Для проверки этого предположения были проведены исследования пост-процессов разложения нитевидных кристаллов AgN_3 в следующем варианте: разлагающее электрическое поле (в полуконтактном варианте) ориентировали в поперечном направлении относительно кристалла, как это показано на рисунке 2. Через определенные промежутки времени в продольном направлении кристалла подавали электрический прямоугольный импульс, длительность и напряженность которого подбирались таким образом, чтобы носители заряда из области разложения могли перемещаться в пределах кристалла:

$$L < \mu_{\max} \cdot E_n \cdot \tau_n,$$

где $\mu_{\max}$ – максимальное значение подвижности, по данным [4, 8] оно составляет $\approx 0,01 \text{ м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$; E_n и τ_n – напряженность электрического поля и длительность прямоугольного импульса соответственно.

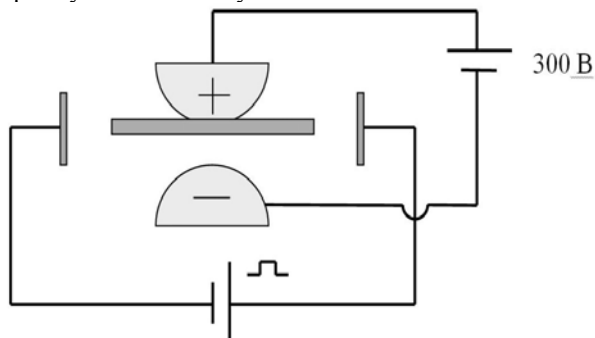


Рис. 2. Схема проведения эксперимента при измерении подвижности во время действия разлагающего электрического поля

Следует подчеркнуть, что значение подвижности выбиралось для случая сильного захвата (перенос носителей заряда на большие расстояния со скоростью намного меньше тепловой, когда время захвата много меньше времени пролета, что соответствует условиям эксперимента).

На рисунке 3 представлена зависимость измеренной подвижности от времени действия электрического разлагающего поля.

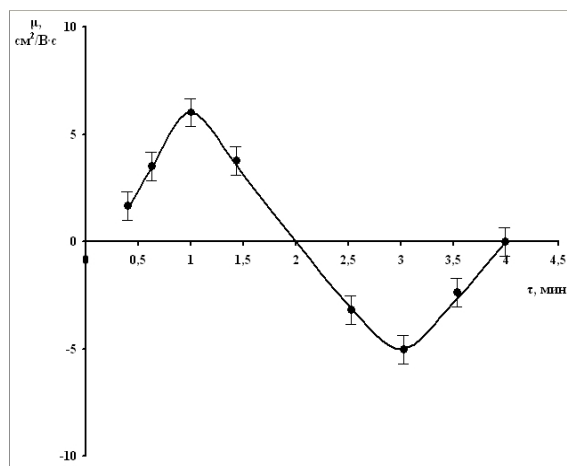


Рис. 3. Зависимость амбиполярной дрейфовой подвижности от времени в условиях действия разлагающего электрического поля

Период колебаний составил 240 ± 30 с в продольном поле и 360 ± 30 с в поперечном электрическом полях. Полученные небольшие несоответствия периода колебаний в двух направлениях вполне разумны: период колебаний в различных кристаллографических направлениях может отличаться хотя бы потому, что может отличаться в различных направлениях величина подвижности ионов, составляющих атмосферу Коттрелла (анизотропия). Таким образом, экспериментально показано наличие знакопеременных колебаний подвижности и в пост-процессах, и при действии поля.

Экспериментально известно [2 – 4, 10], что размер ямки травления в AgN_3 составляет $10 \div 15 \times 10 \times 5$ мкм, а это размер области, где электростатическая энергия, переходя в механическую энергию, создала условия выхода более подвижных ионов на поверхность. В качестве таких ионов в литературе рассматриваются ионы серебра [5, с. 2076 – 2078]. Размеры ионов серебра меньше, чем размеры ионов N_3^- и, следовательно, поверхность AgN_3 заряжена положительно, а приповерхностный слой – отрицательно (катионные вакансии) [6, 10].

Рассмотрим вопрос: можно ли реально сопоставлять период колебаний в пост-процессах с периодом колебаний облака Коттрелла? При максимальном отклонении ионов (напряженность внешнего электрического поля равна нулю) ионы начинают дрейфовать в поле деполяризации 300 кВ/м. Положим, что максимальное смещение составит 10^{-7} м, тогда подвижность ионов должна иметь значение $\approx 10^{-14} \text{ м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ или $10^{-10} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$.

Построим умозрительную модель. Пусть колебания в пост-процессах обусловлены резонансной деполяризацией (колебанием положительно заряженных ионов, образующих облако Коттрелла, относительно заряженной линии краевой дислокации). Зависимость $E_{\text{деп}}$ определяли, изменяя во времени β , то есть скорость реакции в РО.

При максимальном значении β скорость реакции максимальна – это значит, что свободные дырки переходят в захваченное состояние, то есть положительные заряды дырок переходят в заряды, локализованные на анионных вакансиях. Поэтому при максимальном значении β из наших рассуждений следует, что свободных дырок становится меньше, а захваченных больше, чем в моменты, когда скорость реакции уменьшается. Можно предположить, что, при $\beta = \beta_{\max}$, $p < n$, амбиполярная подвижность будет положительной, а смещение пакета носителей заряда происходит в сторону отрицательного электрода. При $\beta = \beta_{\min}$ происходит смещение в сторону свободных дырок и $p > n$, а подвижность становится отрицательной.

Таким образом, временное изменение поля деполяризации стимулирует колебательные химические процессы в анионной подрешетке AgN_3 , а они определяют знакопеременные колебания амбиполярной дрейфовой подвижности носителей заряда, то есть дрейф системы свободных и захваченных на уровне прилипания электронов и дырок, что определяется как электрон-дырочная твердотельная плазма [7, с. 4 – 9].

С точностью до массы частицы (иона) можно, основываясь на экспериментальные данные оценить значения f и χ .

1. Коэффициент силы трения. Положим, что атмосферу Коттрелла составляют ионы свинца (с $m = 3,44 \cdot 10^{-25}$ кг).

Поскольку $f \cdot \tau_1 / m = 2$ ($\tau_1 = 360$ с), получим $f = 1,9 \cdot 10^{-27}$ кг/с.

2. Коэффициент упругой силы. Как следует из (4) и (5):

$$\frac{\chi \cdot \tau_1^2}{m} = 4\pi^2 + 1.$$

Отсюда:

$$\chi = \tau_1^{-2} m (4\pi^2 + 1) \approx 1 \cdot 10^{-28} \text{ кг} \cdot \text{с}^{-2}. \quad (6)$$

Для классического осциллятора, пренебрегая силой трения, решают уравнение $\frac{dx}{d\tau} + \chi x = 0$, что дает возможность определить частоту колебаний (ν) по соотношению $\nu = \sqrt{\chi / m}$, откуда, при $\nu = \tau_1^{-1}$, для χ получим:

$$\chi = \tau_1^{-2} \cdot m \approx 2,6 \cdot 10^{-30} \text{ кг} \cdot \text{с}^{-2}. \quad (7)$$

Таким образом, при учете силы трения, требуется увеличение упругой силы. Различие (6) и (7) состоит в наличии $4\pi^2$, что дает учет силы трения.

Известно [4; 9, с. 48 – 51], что бесконтактное электрическое поле тормозит скорость разложения в анионной подрешетке: при включении электрического поля прекращается внешнее газовыделение. Однако пост-процессы можно обнаружить на уровне чувствительности методики. Таким образом, действие электрического поля не прекращает до конца реакцию. Сопоставление деполяризации, пост-процессов и подвижности (рис. 1) показало, что при

максимальном значении поля деполяризации наблюдается минимум на кривой пост-процессов и отрицательное значение подвижности.

Предложенная модель не противоречит экспериментальным результатам, но остается одной из гипотез, требующей экспериментального подтверждения.

Литература

1. Борисова, М. Э. Физика диэлектриков: уч. пособие / М. Э. Борисова, С. Н. Койков. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1979. – 240 с.
2. Захаров, В. Ю. Медленное разложение азидов тяжелых металлов / В. Ю. Захаров, Е. Г. Газенаур, А. И. Гасанов, В. И. Крашенинин, В. И. Якунина // Боеприпасы. – 2001. – Т. 4 – 5.
3. Захаров, В. Ю. Физико-химические процессы в азиде тяжелых металлов и дислокационная структура / В. Ю. Захаров, Е. Г. Газенаур, А. И. Гасанов, В. И. Крашенинин, В. И. Якунина // Известия вузов. Физика. – 2002. – № 6.
4. Захаров, В. Ю. Медленное разложение азидов серебра и свинца / В. Ю. Захаров, В. И. Крашенинин. – Томск: НТЛ, 2006. – 168 с.
5. Захаров, Ю. А. Ионный и электронно-дырочный токоперенос в AgN_3 / Ю. А. Захаров, В. К. Гасмаев, С. П. Баклыков, Ю. Р. Морейнс // Журнал физической химии. – 1978. – Т. 52.
6. Захаров, Ю. А. Исследование методом внешней фотоэмиссии азида серебра / Ю. А. Захаров, Л. В. Колесников, А. Е. Черкашин, С. В. Кашеев // Известия вузов. Физика. – 1975. – Т. 44. – № 6.
7. Крашенинин, В. И. Электронно-дырочная плазма в азиде серебра / В. И. Крашенинин, Е. Г. Газенаур, Л. В. Кузьмина, К. И. Вершинина // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 1/3.
8. Крашенинин, В. И. Способ визуального определения дрейфовой подвижности в азиде тяжелых металлов [патент РФ. № 2080688] / В. И. Крашенинин, Е. Г. Газенаур, А. Ю. Сталинин. – Бюл. № 15. – 8 с.
9. Крашенинин, В. И. Способы управления стабильностью азида серебра / В. И. Крашенинин, Л. В. Кузьмина, Е. Г. Газенаур, О. В. Целыковская // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3.
10. Крашенинин, В. И. Моделирование дефектной структуры в кристаллах азида серебра / В. И. Крашенинин, Л. В. Кузьмина, Е. Г. Газенаур, В. И. Гасанова // Вестник ТГУ. Приложение. – 2006. – № 19.
11. Крашенинин, В. И. Электрополевое разложение азида серебра: влияние поперечных электрического и магнитного полей / В. И. Крашенинин, Л. В. Кузьмина, В. Ю. Захаров, А. Ю. Сталинин // Химическая физика. – 1995. – Т. 14. – № 4.
12. Zakharov, V. Yu. The control of solid phase decomposition of silver azide by noncontact electric field / V. Yu. Zakharov, V. I. Krasheninina, L. V. Kuz'mina, Yu. A. Zakharov // Solid State Ionics. – 1997. – V. 101 – 103.