

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ В НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ АЗИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Ф.И. Иванов, К.В. Чмелева

Исследована топография и морфология выделения зародышей металлического свинца в матрице нитевидного кристалла β -PbN₆. Показано, что зародыши металла формируются двух типов у дислокаций или в области зарядовых гетерогенностей. В точечных электронограммах удалось проследить по дифракции рефлексов за напряженно-деформированным состоянием зародыша, что свидетельствует о значительном пересыщении атомами свинца прилегающей к зародышу области кристалла.

Несмотря на то, что электронно-микроскопические методы исследования поверхности кристаллов азидов тяжелых металлов (АТМ) были использованы при изучении термического разложения [1-3], а описание процессов на поверхности азидов свинца при взаимодействии с электронным пучком приведено в работе [3] Г.Т. Торнли, широкого применения для исследования структуры поверхности, топографии распределения и кинетики роста зародышей при иных видах энергетического воздействия они не нашли. Это обусловлено неустойчивостью данных соединений к прямому воздействию электронного пучка, искажающего результаты исследований.

Нами при исследовании структуры поверхности нитевидных кристаллов (НК) АТМ, топографии распределения и морфологии твердофазного продукта разложения при воздействии УФ-света и электрополя использовалась электронная микроскопия платиноуглеродных реплик в сочетании с микродифракцией и электронным зондированием. Исследования проводились на электронном микроскопе УЭВМ-100К. Платиноуглеродная реплика напылялась на поверхность НК АТМ в вакуумном посту ВУП-2К под углом 30° к нормали поверхности кристалла. Толщина напыляемой реплики варьировалась от 15 до 20 нм. Отделение реплик от матрицы азидов осуществлялось при растворении АТМ в соответствующих растворителях. После растворения НК АТМ реплика отмывалась от растворителя дистиллированной водой и отлаивалась на гальваническую сетку, аналогично тому, как это делалось в работе [4]. Зародыши металла, образующиеся при разложении на поверхности АТМ захватываются репликой при напылении и остаются на ней после растворения матрицы. Пространственное

распределение и ориентация зародышей металла в матрице азидов исследовалась при послойном травлении и травлении на клин НК АТМ (рис.1) [4] с последующим напылением на протравленную поверхность платиноуглеродной реплики. Для точной диагностики захваченных репликой зародышей включений с поверхности азидов проводилось их электронное микродифракционное изучение, которое показало, что, начиная с глубины приповерхностного слоя 0,5 мкм в НК β -PbN₆ выявляются два типа зародышей свинца (рис. 2).

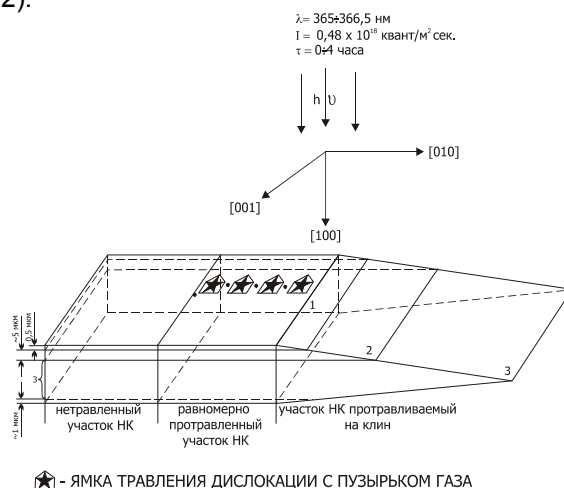


Рис. 1. Схема пространственного распределения продуктов разложения в НК β -азидов свинца: 1 — пленка металлического свинца и продуктов его взаимодействия с атмосферой; 2 — слой, содержащий газообразные продукты разложения; 3 — объем НК

Одно из образований представляет собой плоские зародыши в виде островков, послойно распределенных по глубине (рис. 2а). Второй тип зародышей имеет форму глобул, вытянутых в направлении [100] (рис. 2б, в).

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ В НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ АЗИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Из приведенных на рис. 4 электронограмм следует, что зародыши первого типа являются поликристаллическими, второго – монокристаллическими. Межплоскостные расстояния (d_{HLK}) и постоянные решетки (a), определенные по методике [6] из дифрактограммы (рис. 3 а), составляли соответственно $d_{200}=2,434 \text{ \AA}$, $d_{220}=1,710 \text{ \AA}$, $d_{222}=1,465 \text{ \AA}$, $a=4,94 \text{ \AA}$, что с учетом погрешности соответствует свинцу. Проявление вторичной дифракции при рассеянии электронов (рис. 4, а), по-видимому, связано с расположением поликристаллического свинца над или под монокристаллом.

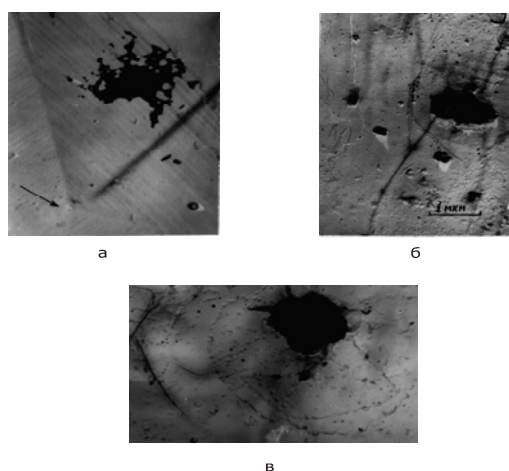


Рис. 2. Морфология зародышей свинца, образующихся при ФХР НК β -азида свинца: а – плоские зародыши свинца в виде островных образований вблизи дислокации, увеличение в 33500 раз; б – зародыши свинца, имеющие форму глобул, вытянутых в направлении [100], увеличение в 19350 раз; в – зародыши свинца на винтовой дислокации, увеличение в 8250 раз

Типичные точечные электронограммы плоскости обратной решетки, проходящей через нулевой узел 000, получаемые от зародышей металлического свинца второго типа (глобулы), приведены на рисунках 3 б и 3 в. Характер расположения рефлексов (свинец кристаллизуется в кубическую решетку [7]) позволил сделать вывод о том, что отдельные зародыши свинца кристаллографически не ориентированы в матрице. При наклоне кристалла к электронному пучку правильность квадратной и гексагональной сетки искажается. Следует иметь в виду, что наклоны кристалла – не единственная причина искажения. Они могут быть следствием реальных особенностей структуры.

В точечных электронограммах проявляется и деформация зародышей свинца. Прими-

ром служит электронограмма, приведенная на рис. 3 в. На электронограмме видны две сетки рефлексов свинца с общим началом, причем все отрезки между соответственными ближайшими рефлексами направлены в одну и ту же сторону. Как показал Х. Элерс [8], для ряда кристаллов наблюдаемый эффект связан с деформацией зародыша.

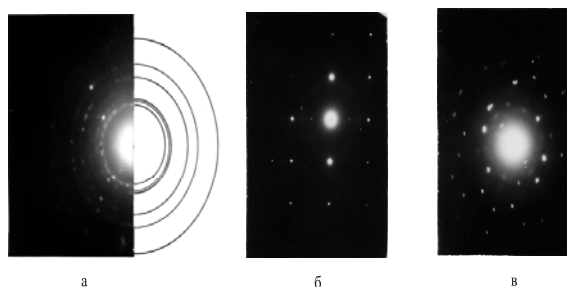


Рис. 3. Микродифракционные картины от зародышей свинца, образующихся в матрице НК β -азида свинца: а – от зародышей свинца первого типа; б – от зародышей свинца второго типа, постоянная прибора $C=35,9 \text{ \AA}$

Наблюдаемые особенности, выявляемые с помощью электронограмм, позволяют предположить, что деформационное состояние металлического свинца создается непосредственно при росте зародыша. Это в свою очередь предполагает значительное перенасыщение прилегающей к зародышу области НК β -азида свинца междоузельниками. Образование микротрещин (при энергетической дозе освещения $H_3=(5\div7)\cdot 10^{21} \text{ квант/м}^2$ и размере зародышей $0,2\text{--}1,3 \text{ мкм}$) в примыкающей к зародышу типа глобулы области НК β -азида свинца (рис. 2 б, в) не противоречит существованию механических напряжений вокруг зародыша и возможности его деформации или механическому двойникованию, наблюдаемому электронографически.

При локальных плотностях дислокаций $5\cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ образуется система микротрещин, соединяющая выходы дислокаций на грани [100] (рис. 4, а). Поверхность НК β -PbN₆ при используемых значениях H_3 изъязвляется на глубину до 10–30 нм и покрывается пленкой продуктов взаимодействия металлического свинца с атмосферой (рис. 2), а выходы дислокаций фотохимически протравливаются, т. е. внешнее газовыделение с поверхности НК АТМ, примыкающей к дислокациям, происходит интенсивнее (рис. 4, а, в). В НК азида серебра особенности зародышеобразования

аналогичны, за исключением того, что зародыши серебра были поликристаллическими. В азиде таллия образование зародышей металлического таллия нам установить не удалось.

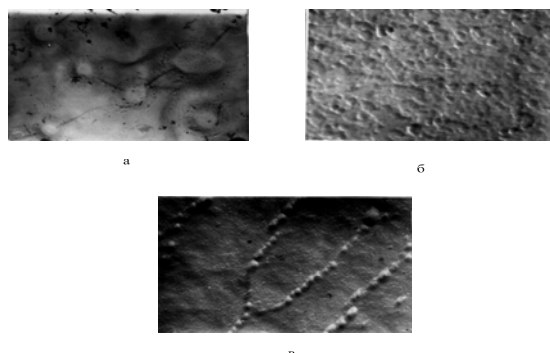


Рис. 4. Поверхность [100] НК $\square$ -азида свинца при глубоких степенях разложения светом длины волны 365 нм: а - фрагментация участка НК с локальной плотностью дислокаций, превышающей $6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, увеличение в 14250 раз; б - поверхность НК после облучения, увеличение в 333500 раз, в - фотохимически протравленные полосы дислокационного скольжения, увеличение в 13000 раз

При разложении АТМ в электрическом поле формирование зародышей металла происходит вдоль дислокации или на границе

полосы скольжения и является диффузионно-контролируемым процессом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боуден Ф. Быстрые реакции в твёрдых телах: Монография / Ф. Боуден, А. Иоффе.—М.: И-Л., 1961. —250 с.
2. Кук М.А. Наука о промышленных взрывчатых веществах: Монография / М.А. Кук. —М: Недра, 1980. —456 с.
3. Thorley G.M. Surface Properties of Lead Azide and K-Dinitrowenzfurokan / G.M. Thorley //Ph. D. Thesis, University of Uton, Department of Metallurgy (IMER). —June 1965. —P.57.
4. Иванов Ф.И. Влияние дислокаций на распределение продуктов фотохимического разложения нитевидных кристаллов азида свинца / Ф.И. Иванов, Л. Б. Зуев, Н.А. Урбан //Изв. АН СССР Неорг.матер. —1985. — Т.21, №5. — С.783-786.
5. Грицаенко Г.С. Методы электронной микроскопии минералов: Монография / Грицаенко Г.С., Звягин Б.Б., Боярская Р.В. — М.: Наука, 1969. —312 с.
6. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография: Монография / Вайнштейн Б.К.— М.: Изд-во АН СССР, 1956. —212 с.
7. Смитлз К.Д. Металлы: Монография / Смитлз К.Д.—М.: Металлургия, 1980. —448 с.
8. Ehlers H. Zur Feinstruktur von Elektroneninterferenzen / H. Ehlers //Z. Naturforsch. —1956. —Vol. 11a, № 5. — P.37-43.