

02;05;12

Кинетика предвзрывной проводимости азидов серебра

© Б.П. Адуев, Э.Д. Алукер, Г.М. Белокуров,
А.Г. Кречетов, А.Ю. Митрофанов

Кемеровский государственный университет

Поступило в Редакцию 3 июня 1999 г.

Измерена кинетика предвзрывной проводимости азидов серебра с наносекундным временным разрешением. Результаты эксперимента хорошо аппроксимируются уравнением, включающим размножение активных частиц по реакции первого порядка и их гибель — по реакции второго порядка.

Согласно существующим представлениям [1,2], энергетика взрывного разложения азидов тяжелых металлов обеспечивается экзотермической реакцией $2N_3 \rightarrow N_6 \rightarrow 3N_2$, необходимым условием реализации которой является встреча двух дырок (по-видимому на катионной вакансии), приводящая к появлению двух соседних радикалов N_3 , которые и вступают в вышеуказанную реакцию. Однако до настоящего времени отсутствуют экспериментальные данные, в том числе и по кинетике взрывного разложения, подтверждающие или опровергающие эту точку зрения.

Интересная возможность появилась после обнаружения предвзрывной проводимости, кинетика которой должна отражать кинетику взрывного разложения [3].

Исследование кинетики предвзрывной проводимости могло бы позволить определить порядок кинетики разложения и соответственно послужить серьезным доводом в пользу (или против!) бимолекулярного характера основной экзотермической реакции. Это и явилось задачей данной работы.

Исследовалась кинетика предвзрывной проводимости нитевидных кристаллов азидов серебра ($\sim 2 \times 0.1 \times 0.15$ mm), закрепленных на входном окне акустического датчика. Инициирование взрывного разложения осуществлялось импульсом лазера (1064 nm, 10–20 mJ, 30 ps). Начало деформации образца, переходящей в дальнейшем в его механическое

разрушение (взрыв), фиксировалось по переднему фронту сигнала акустического датчика. Подробности методики описаны в [4].

Типичные формы токовых сигналов показаны на рисунке, *a*. Они представляют собой или асимметричный колокол или кривую, выходящую на плато. Спад токового сигнала коррелирует с сигналом акустического датчика и связан с началом механического разрушения образца [4]. Сравнение амплитуд сигналов различной формы показывает, что колоколообразный сигнал наблюдается в образцах, разрушающихся до выхода проводимости на плато.

Таким образом, уже качественный анализ кинетики предвзрывной проводимости показывает, что скорость цепной реакции выходит на насыщение, а нагрев и разрушение образца обусловлены тем, что скорость тепловыделения в режиме насыщения превышает скорость теплоотвода [5].

Простейший вариант количественного описания наблюдаемой кинетики — следующее уравнение:

$$\frac{dn}{dt} = \alpha \cdot n - \beta \cdot n^2, \quad (1)$$

где n — концентрация дырок (электронов).

Решение уравнения (1) при начальном условии $n(t_0) = n_0$:

$$n(t) = \frac{\exp[\alpha(t - t_0)]}{n_\infty^{-1} \{ \exp[\alpha(t - t_0)] - 1 \} + n_0^{-1}}, \quad (2)$$

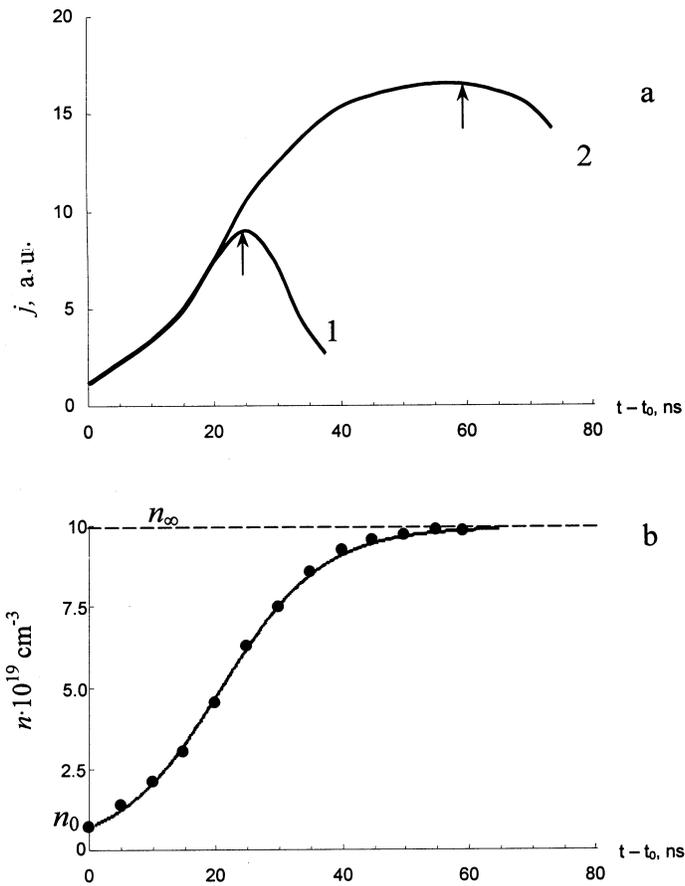
где n_∞ — концентрация на плато, t_0 , n_0 — момент времени и концентрация, при которых проводимость достигает надежно измеряемой величины (рисунок, *b*).

Величина n на рисунке, *b* вычисляется из соотношения $\sigma = en\mu$ при значении $\mu \sim 10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [6].

Подчеркнем, что параметры t_0 , n_0 , n_∞ , входящие в (2), берутся непосредственно из экспериментальной кривой и единственным подгоночным параметром является величина α .

Для всех исследованных образцов α лежит в интервале $10^{-8} - 10^{-9} \text{ s}^{-1}$, β — $10^{-11} - 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Хорошая аппроксимация экспериментальных кривых выражением (2) (рисунок, *b*) ставит под сомнение общепринятую (но не доказанную!) точку зрения о бимолекулярном характере основной экзо-



Кинетика предвзрывной проводимости нитевидных кристаллов азид серебра: *a* — типичная форма импульсов проводимости, стрелками отмечено положение переднего фронта акустического сигнала, *1* — колоколообразный импульс, *2* — импульс, выходящий на плато, t_0 — момент времени, при котором величина сигнала проводимости достигает надежно измеряемой величины; *b* — кинетика изменения концентрации зонных электронов (дырок), точками изображена экспериментальная кривая проводимости, сплошная кривая — аппроксимация выражением (2).

термической реакции разложения азидов тяжелых металлов [2]. Действительно, простейшая трактовка уравнения (1), решением которого является выражение (2), такова: развитие (ветвление) цепи определяется мономолекулярным процессом ($\alpha \cdot n$), а обрыв — бимолекулярным ($\beta \cdot n^2$).

Для выдвижения разумной гипотезы о природе соответствующих процессов целесообразно проанализировать экспериментальные значения $\alpha \approx 10^{-8} - 10^{-9} \text{ s}^{-1}$, $\beta \approx 10^{-11} - 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Проще начать с $\beta = v \cdot S_\tau$, где v — тепловая скорость электрона (дырки); S_τ — сечение процесса, обуславливающего обрыв цепи. При $v \sim 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $S_\tau \approx 10^{-18} - 10^{-19} \text{ cm}^2$. Такие значения S_τ характерны для процесса не прямой межзонной рекомбинации [7]. То есть простейшая трактовка бимолекулярности обрыва цепи — межзонная рекомбинация электронов и дырок.

Простейшая интерпретация линейного развития цепи ($\alpha \cdot n$) — захват дырки на точечном дефекте. В этом случае $\alpha = v \cdot S_3 \cdot N$, где v — тепловая скорость, S_3 — сечение захвата, N — концентрация дефектов. При $v \sim 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $N \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (обычная концентрация катионных вакансий в нитевидных кристаллах азидов серебра [8]) получаем $S_3 \sim 10^{-14} \text{ cm}^2$, т.е. характерное значение сечения захвата на притягивающий центр [9]. Следовательно, развитие цепи может быть связано с захватом дырки на катионную вакансию (притягивающий центр).

Таким образом, полученные данные противоречат гипотезе о бимолекулярном характере основной экзотермической реакции, обеспечивающей взрывное разложение AgN_3 .

Эти результаты позволяют выдвинуть, как нам представляется, достаточно обоснованную (во всяком случае на данном этапе исследований) гипотезу: развитие цепной реакции взрывного разложения азидов тяжелых металлов определяется мономолекулярным процессом захвата дырок на катионные вакансии, а обрыв — бимолекулярной межзонной рекомбинацией электронов и дырок.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 98-03-32001а).

Список литературы

- [1] *Bowden F.P., Yoffe A.D.* Fast reaction in Solids, Butterworths. Scientific Publications. London, 1958. P. 242.
- [2] *Energetic Materials*. V.L. / Ed. by H.D. Fair, R.F. Walker. New York: Plenum Press, 1987. P. 501.
- [3] *Aduev B.P., Aluker E.D., Belokurov G.M., Krechetov A.G.* // JETP Lett. 1995. V. 62. P. 215–217.
- [4] *Aduev B.P., Aluker E.D., Belokurov G.M., Krechetov A.G.* // Russian Physics Journal. 1996. V. 39. N 11. P. 1135–1145.
- [5] *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. М.: Наука, 1986. 534 с.
- [6] *Крашенинин В.И., Кузьмина Л.В., Захаров В.Ю., Сталинин А.Ю.* // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 4. С. 126–135.
- [7] *Богданович О.В., Дарзбек С.А., Елисеев П.Г.* Полупроводниковые лазеры. М.: Наука, 1976. 415 с.
- [8] *Иванов Ф.И.* Дис. . . . докт. хим. наук. Кемерово, 1997. 385 с.
- [9] *Стоунхэм А.М.* Теория дефектов в твердых телах. М.: Мир, 1978. 926 с.