

## ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА КИНЕТИКУ ВЗРЫВНОЙ ПРОВОДИМОСТИ АЗИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Э. Д. Алукер<sup>1</sup>, Е. А. Живов<sup>1</sup>, А. Г. Кречетов<sup>1</sup>, А. Ю. Митрофанов<sup>1</sup>,  
Д. Р. Нурмухаметов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кемеровский государственный университет, 650043 Кемерово, lira@kemsu.ru

<sup>2</sup>Кемеровский филиал Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, 650099 Кемерово

Исследовано влияние предварительного облучения на кинетику взрывной проводимости нитевидных кристаллов азидов серебра и свинца при лазерном инициировании. Показано, что зависимость скорости реакции взрывного разложения азидов свинца от дозы облучения имеет немонотонный характер: рост скорости в области малых доз (десятки тысяч радиан) и спад в области больших доз (сотни тысяч радиан). Полученные результаты проанализированы в рамках предложенной ранее модели перезарядки реакционных центров при инициировании. Делается вывод о возможности использования этой модели для описания влияния радиационной обработки на начальные стадии взрывного разложения.

Ключевые слова: азиды тяжелых металлов, предвзрывные явления, чувствительность к взрыву.

### ВВЕДЕНИЕ

Обнаружение в [1] и дальнейшее исследование в [2–4] предвзрывной проводимости, т. е. проводимости, наблюдаемой в промежутке времени между инициирующим импульсом и началом механического разрушения образца взрывчатого вещества (ВВ) ( $\approx 10^{-8} \div 10^{-6}$  с при обычных условиях эксперимента [1–3]), показало, что на начальных (твердофазных) стадиях взрывного разложения существенную (а возможно, и определяющую) роль играют процессы миграции, захвата и рекомбинации электронных возбуждений кристаллической решетки (электронов, дырок, экситонов [2–5]). Это обстоятельство открывает возможность управления процессами, происходящими при инициировании и на начальных стадиях взрывного разложения ВВ, традиционными методами физики твердого тела (легирование, оптическая подсветка, радиационная обработка и т. д. [6, 7]).

В этом плане интересна, в частности, работа [8], в которой была предложена модель инициирования азидов тяжелых металлов (АТМ), в основе которой лежала гипотеза о перезарядке реакционных центров (дивакансий) при захвате электронов, генерируемых

инициирующим импульсом. Некоторые эффекты, предсказываемые этой моделью и позволяющие управлять предвзрывными процессами, наблюдались экспериментально: влияние начальной температуры инициируемого образца на кинетику и спектральный состав предвзрывной люминесценции [9, 10], влияние предварительной радиационной обработки образца на спектральный состав предвзрывной люминесценции [10] и взрывную чувствительность [11–13].

В этой модели содержится также предсказание возможности влияния предварительной радиационной обработки на кинетику предвзрывной проводимости АТМ [8]. Проверка этого предсказания модели [8] и явилась целью данной работы.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили нитевидные кристаллы азидов серебра и свинца с характерными размерами  $0.2 \times 0.1 \times 7$  мм и  $0.1 \times 0.05 \times 7$  мм соответственно. Образцы выращивались из раствора по методике [14]. Суммарная концентрация примесей тяжелых металлов по данным комплексометрического и полярографического анализов не превышала  $10^{16} \div 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Инициирование осуществлялось импульсом Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазера (1063 нм, 30 пс,  $50 \div 1000$  мДж/см<sup>2</sup>).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32010-а).

Взрывная проводимость регистрировалась осциллографом TDS 7404b (предельное временное разрешение 200 пс) по падению напряжения на согласованной нагрузке (50 Ом), включенной последовательно с образцом. В качестве реперного импульса использовался сигнал фотопроводимости, возбуждаемой в образце иницирующим импульсом.

Образец крепился в измерительной ячейке на стеклянной подложке. Предельное временное разрешение измерительного тракта 200 пс. Использовались две схемы измерения: контактная, при которой концы образца находились в контакте с электродами, и бесконтактная, при которой между одним из концов образца и электродом находился регулируемый зазор 0.1 ÷ 2 мм. При использовании контактной схемы регистрировались как предвзрывная проводимость, так и проводимость продуктов взрыва, бесконтактная же схема позволяла регистрировать только проводимость продуктов взрыва (после замыкания зазора в результате разлета продуктов взрыва). Подробнее описание аппаратуры и методики измерений приведено в [3].

Радиационная обработка образцов проводилась на аппарате «Арина» электронами со средней энергией 200 кэВ (массовый пробег  $\approx 500$  мг/см<sup>2</sup> [15]). Дозиметрия осуществлялась при помощи аттестованных термолюминесцентных детекторов ТЛД-К на основе силикатного стекла [16].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Как уже отмечалось, использование бесконтактной схемы эксперимента позволяет исключить предвзрывную проводимость и регистрировать только проводимость продуктов взрыва. Поэтому естественно начать описание экспериментальных результатов с этого более простого случая.

Из данных, приведенных на рис. 1, а, видно, что кинетика проводимости в этом случае представляет собой асимметричный колокол с крутым передним фронтом длительностью  $\approx 30$  нс. Сигнал проводимости продуктов взрыва появляется с задержкой по времени  $t_p$  относительно иницирующего импульса. Радиационная обработка приводит к увеличению значения  $t_p$ , крутизна же переднего фронта при этом не меняется.

Очевидно, что

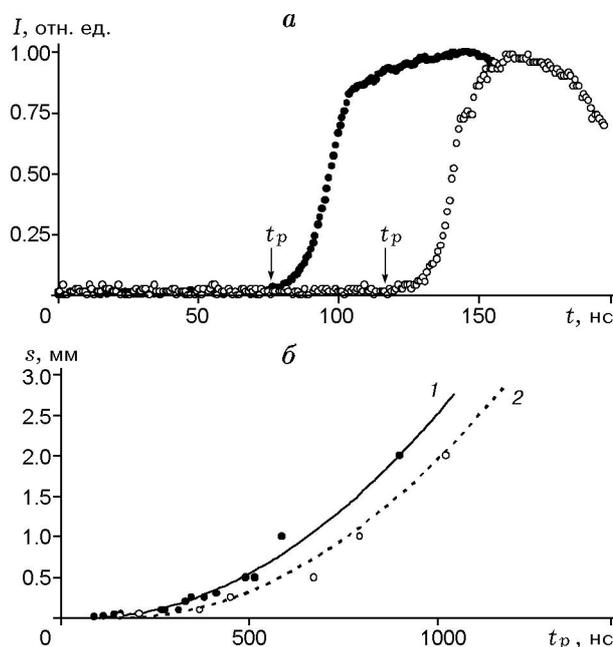


Рис. 1. Проводимость продуктов взрыва нитевидных кристаллов азидата серебра:

плотность энергии иницирования 80 мДж/см<sup>2</sup>; ● — необлученные образцы, ○ — образцы, облученные дозой 800 крад; а — типичная кинетика токового импульса в бесконтактной схеме при величине зазора между образцом и электродом 50 мкм, кривые нормированы по интенсивности в максимуме,  $t_p$  — время появления надежно регистрируемого сигнала; б — связь между величиной зазора  $s$  и временем появления надежно регистрируемого сигнала  $t_p$ , точки — средние значения для 5 образцов, кривые — экстраполяция выражением (2) при  $a = (5.7 \pm 0.5) \cdot 10^9$  м/с<sup>2</sup>,  $t_0 = 65 \pm 15$  нс (кривая 1) и  $a = (5.4 \pm 1.2) \cdot 10^9$  м/с<sup>2</sup>,  $t_0 = 160 \pm 50$  нс (кривая 2)

$$t_p = t_0 + \tau_p, \quad (1)$$

где  $t_0$  — длительность предвзрывной стадии,  $\tau_p$  — время пролета продуктов взрыва до электрода. Для отдельного определения величин  $t_0$  и  $\tau_p$  использовался следующий прием.

При неизменных условиях иницирования была проведена серия экспериментов при различных величинах зазора между образцом и электродом, т. е. при постоянном  $t_0$  и изменяющемся  $\tau_p$  (рис. 1, б).

Связь между величиной зазора  $s$  и временем задержки сигнала проводимости продуктов взрыва  $t_p$  (см. рис. 1, б) хорошо аппроксимируется выражением

$$s = \frac{a(t_p - t_0)^2}{2}. \quad (2)$$

Здесь  $a = (5.5 \pm 1) \cdot 10^9$  м/с<sup>2</sup> и в пределах погрешности эта величина не изменяется при радиационной обработке;  $t_0 = 65 \pm 15$  нс для необлученных образцов, а для облученных дозой 800 крад  $t_0 = 160 \pm 50$  нс, т. е. увеличивается при радиационной обработке (см. рис. 1, б).

Выражение (2) описывает равноускоренное движение с ускорением  $a$ , начинающееся в момент времени  $t_0$ . Наиболее простая и естественная, на наш взгляд, интерпретация  $t_0$  — длительность предвзрывной стадии, увеличивающаяся в результате радиационной обработки. (Дополнительные доводы в пользу такой интерпретации будут приведены ниже.) Ускоренное же движение продуктов взрыва является несколько неожиданным и нуждается в дальнейшем анализе, однако уже на данном этапе позволяет сделать два существенных замечания.

1. Увеличение скорости разлета продуктов взрыва со временем согласуется с обнаруженным в [17] большим энерговыделением на стадии разлета продуктов.

2. Значения скоростей разлета продуктов взрыва, полученные в работах [18, 19], можно трактовать только как оценки средней скорости.

Результаты, приведенные на рис. 1, позволяют приступить к расшифровке данных, полученных при использовании контактной схемы (рис. 2), т. е. в более сложном случае, когда регистрируется не только проводимость продуктов, но и предвзрывная проводимость. Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что началь-

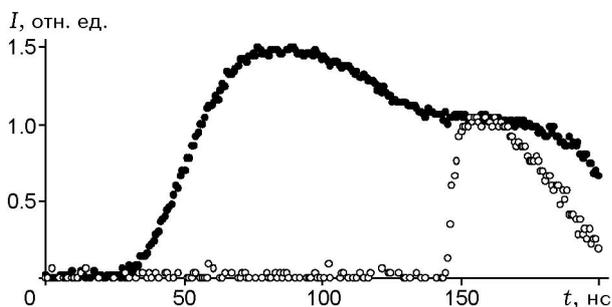


Рис. 2. Кинетика взрывной проводимости нитевидных кристаллов азида серебра:

плотность энергии иницирования 80 мДж/см<sup>2</sup>; ● — контактная схема измерения, ○ — бесконтактная схема измерения при величине зазора между кристаллом и электродом 100 мкм; кривые нормированы по интенсивности в момент времени, соответствующий максимуму кривой (○), каждая кривая — результат осреднения по 5 образцам

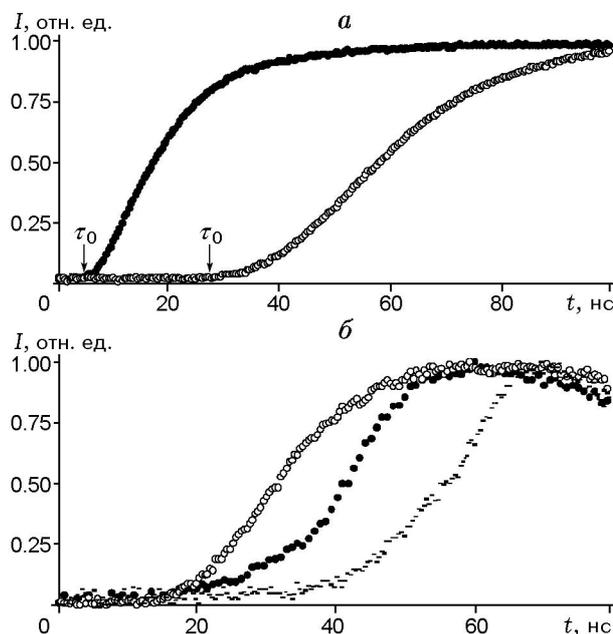


Рис. 3. Влияние радиационной обработки на кинетику предвзрывной проводимости:

плотность энергии иницирования 100 мДж/см<sup>2</sup>; кривые нормированы по максимальной интенсивности; а — азид серебра: ● — необлученный образец, ○ — облученный дозой 800 крад,  $\tau_0$  — время появления надежно регистрируемого сигнала; б — азид свинца: ● — необлученный образец, ○ — облученный дозой 80 крад, — — облученный дозой 800 крад

ный участок кинетической кривой (до 50 нс на рис. 2), который наблюдается только при измерениях по контактной схеме, соответствует предвзрывной проводимости, т. е. проводимости еще не разрушенного образца, что находится в полном согласии с данными работ [1–3]. Именно этот участок кинетической кривой и был использован в опытах по изучению влияния радиационной обработки на предвзрывную проводимость.

Радиационная обработка влияет на кинетику предвзрывной проводимости (рис. 3): изменяются крутизна переднего фронта импульса предвзрывной проводимости и время задержки между иницирующим импульсом и появлением сигнала предвзрывной проводимости\*. Для количественного описания этого эффекта мы использовали два парамет-

\* Влияние радиационной обработки на кинетику импульсной проводимости хорошо известно в радиационной физике твердого тела [6, 7] и еще раз подтверждает, что этот участок кинетической кривой соответствует предвзрывной проводимости.

ра:  $\tau_0$  — промежуток времени между инициирующим импульсом и появлением надежно регистрируемого сигнала предвзрывной проводимости (рис. 3),  $\alpha$  — константа в аппроксимационной экспоненциальной зависимости переднего фронта токового сигнала  $I$  от времени  $I \sim \exp \alpha(t - \tau_0)$ . (Согласно [20, 21] физический смысл величины  $\tau_0$  — время перекрытия очагов цепной реакции в образце, приводящего к образованию сплошного проводящего канала,  $\alpha$  — константа скорости цепной реакции размножения дырок.)

Как видно из данных рис. 3, б, зависимости  $\tau_0$  и  $\alpha$  от дозы облучения для азиды свинца

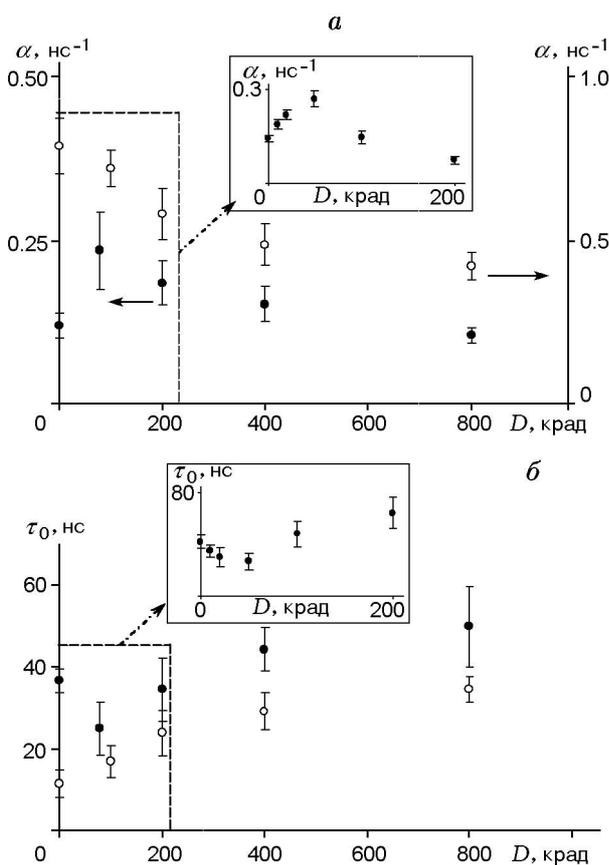


Рис. 4. Зависимости кинетических характеристик предвзрывной проводимости азиды свинца от дозы облучения:

$a$  — константа скорости  $\alpha$ ,  $b$  — время появления надежно регистрируемого сигнала предвзрывной проводимости  $\tau_0$ ; ● — плотность энергии иницирования 100 мДж/см<sup>2</sup>, ○ — 600 мДж/см<sup>2</sup>; среднеквадратичная погрешность рассчитана по результатам для 5 образцов; на врезках — начальные участки дозовых зависимостей, полученные на образцах другого синтеза

ца немонотонны. Более отчетливо этот эффект проявляется на зависимостях, представленных на рис. 4: увеличение скорости цепной реакции в области малых доз (падение  $\tau_0$  и рост  $\alpha$ ) и замедление в области больших доз (рост  $\tau_0$  и падение  $\alpha$ ). Для азиды серебра в условиях нашего эксперимента зарегистрирована только спадающая ветвь зависимостей  $\alpha(D)$  и  $\tau_0(D)$  (рис. 5).

Уменьшение скорости цепной реакции в области больших доз облучения хорошо коррелирует с увеличением времени задержки появления сигнала проводимости продуктов взрыва при радиационной обработке (см. рис. 1) и подтверждает правильность физической интерпретации величины  $t_0$  в выражении (1).

При достаточно больших энергиях инициирующего импульса для азиды свинца наблюдается только монотонное падение  $\alpha$  с увеличением дозы (см. рис. 4). В азиде серебра при больших энергиях инициирования влияние ра-

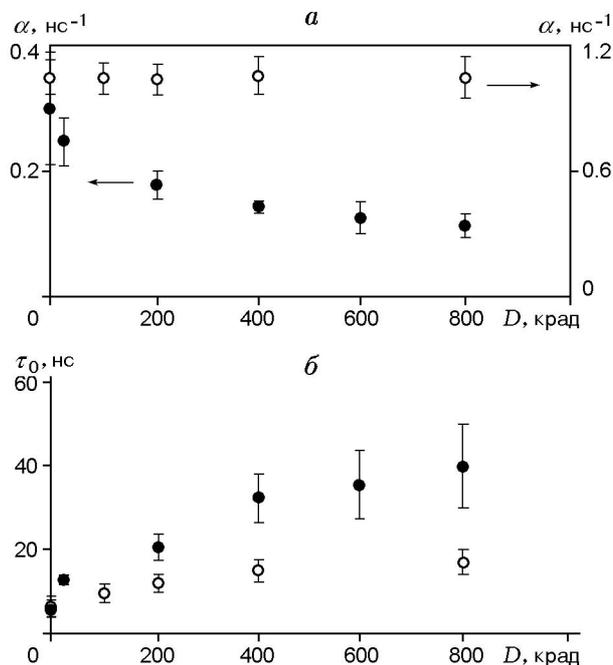


Рис. 5. Зависимости кинетических характеристик предвзрывной проводимости азиды серебра от дозы облучения:

$a$  — константа скорости  $\alpha$ ,  $b$  — время появления надежно регистрируемого сигнала предвзрывной проводимости  $\tau_0$ ; ● — плотность энергии иницирования 100 мДж/см<sup>2</sup>, ○ — 600 мДж/см<sup>2</sup>; среднеквадратичная погрешность рассчитана по результатам для 5 образцов

диационной обработки на  $\alpha$  практически не наблюдается (см. рис. 5).

### ОБСУЖДЕНИЕ

Основной результат работы можно сформулировать следующим образом: предварительная радиационная обработка изменяет скорость реакции взрывного разложения на твердофазной (предвзрывной) стадии процесса: в области малых доз скорость увеличивается, в области больших — уменьшается (см. рис. 4, 5). Интересно выяснить, согласуется ли этот результат с кинетической моделью цепной реакции размножения дырок, предложенной в [8], суть которой заключается в следующем. Хорошо известно [22], что в кристаллах энергетически выгодна ассоциация противоположно заряженных дефектов в пары. Это приводит к тому, что в ряде ионных кристаллов в равновесных условиях значительная часть заряженных дефектов ассоциирована в такие пары, представляющие собой диполи.

Исходя из этого предполагается [8], что в исходном образце АТМ реакционными центрами являются диполи. В этом случае небольшое значение сечения дипольного центра приводит к тому, что скорость захвата дырки на диполи может оказаться меньше, чем скорость ее исчезновения по конкурирующим каналам (захват на другие дефекты, поверхностная рекомбинация и т. д.). Однако если инициирующим импульсом создать избыточную концентрацию свободных электронов, то их локализация на дипольных центрах приведет к изменению зарядового состояния части диполей, что резко увеличит сечение захвата дырок (на 2–3 порядка! [23]). Это может привести к резкому перераспределению дырок в пользу рабочего канала и, следовательно, к зарождению цепной реакции. Именно эта идея и положена в основу кинетической модели [8].

Таким образом, роль инициирующего импульса заключается в генерации достаточно большого количества электронов, обеспечивающих перевод необходимого числа диполей в заряженное состояние. (В случае достаточно высокой концентрации тепловых дырок их генерация инициирующим импульсом может оказаться и необязательной.)

Выражение для константы скорости цепной реакции размножения дырок  $\alpha$  на начальном этапе ( $\alpha_0$ ) в этом случае имеет следующий вид:

$$\alpha_0 = v[a\sigma N^- + \sigma^0 N - g], \quad (3)$$

где  $v$  — тепловая скорость дырки,  $\sigma$  и  $\sigma^0$  — сечения захвата дырки на заряженный и нейтральный центры соответственно,  $N^-$  и  $N$  — концентрации заряженных (захвативших электрон) и нейтральных реакционных центров,  $a < 0.5$  — константа,  $g$  — интегральное сечение исчезновения дырок по конкурирующим каналам ( $g = \sum \sigma_i N_i$ , где  $\sigma_i$  и  $N_i$  — сечение и концентрация нерекционных центров).

Из выражения (3) следует, что предварительное воздействие на образец, приводящее к перезарядке существующих или созданию новых дефектов (например, простейшие точечные дефекты или их ассоциаты), в частности радиационная обработка, позволяет управлять чувствительностью образца.

При малых дозах обычно преобладают эффекты перезарядки существующих дефектов (рост  $N^-$  в нашем случае), а при больших дозах — создание и агрегатизация новых радиационных дефектов [6] (в нашем случае увеличение  $g$ ). Поэтому при малых дозах предварительного облучения следует ожидать увеличения  $\alpha_0$ , т. е. чувствительности, а при дальнейшем увеличении дозы — уменьшения.

Это предсказание модели хорошо согласуется с данными, приведенными на рис. 4, что можно рассматривать в качестве еще одного довода в пользу адекватности модели [8].

Есть еще одно, более тонкое подтверждение этого вывода — монотонное уменьшение  $\alpha$  при увеличении дозы облучения в случае больших энергий инициирования (см. рис. 4, 5).

Как показано в [8], существует предельное значение отношения  $N^-/N_0$ , где  $N_0 = N + N^-$  — общая концентрация реакционных центров (заряженных и незаряженных). При достижении этого предельного значения, например при достаточно больших энергиях инициирующего импульса, выражение (3) для константы скорости  $\alpha$  переходит в соотношение

$$\alpha_\infty = v[\sigma_0 N_0 / (1 - a) - g]. \quad (4)$$

Как видно из (4), в этом случае  $\alpha$  не зависит от  $N^-$  и, следовательно, возрастающая часть зависимости  $\alpha(D)$ , обусловленная ростом  $N^-$  при облучении (выражение (3)), исчезает и должен наблюдаться только монотонный спад, обусловленный ростом  $g$  с увеличением дозы (выражение (4)), что и подтвердилось в экспериментах (см. рис. 4).

Отсутствие влияния радиационной обработки при больших энергиях инициирования, полученное для азидов серебра (см. рис. 5), не находит прямого объяснения в рамках модели, и этот результат требует дополнительных исследований.

Авторы благодарны Б. П. Адуеву за полезные дискуссии, Г. М. Белокурову и В. Н. Швайко за методическую помощь.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Белокуров Г. М., Кречетов А. Г. Предвзрывная проводимость азидов серебра // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62, вып. 3. С. 203–204.
2. Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Белокуров Г. М. и др. Взрывное разложение азидов тяжелых металлов // ЖЭТФ. 1999. Т. 116, вып. 5(11). С. 1676–1693.
3. Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Белокуров Г. М. и др. Предвзрывные явления в азидовых тяжелых металлов. М.: ЦЭИ «Химмаш», 2002. С. 116.
4. Kuklja M. M., Aduiev B. P., Aluker E. D., et al. The role of electronic excitations in explosive decomposition of solids // J. Appl. Phys. 2001. V. 89, N 7. P. 4156–4166.
5. Kuklja M. M., Stefanovich E. V., Kunz A. B. An excitonic mechanism of detonation initiation in explosives // J. Chem. Phys. 2000. V. 112, N 7. P. 3417–3423.
6. Lehmann Chr. Interaction of Radiation with Solids and Elementary Defect Production. New York; Oxford, 1977.
7. Луцник Ч. Б., Луцник А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989.
8. Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Кречетов А. Г. Дивакансионная модель инициирования азидов тяжелых металлов // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 2. С. 94–99.
9. Адуев Б. П., Кречетов А. Г., Тупицин Е. В. и др. Влияние температуры на скорость нарастания предвзрывной люминесценции азидов серебра // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 3. С. 106–109.
10. Алукер Э. Д., Адуев Б. П., Кречетов А. Г. и др. Люминесценция азидов серебра при импульсном возбуждении // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 4. С. 117–123.
11. Александров Е. И., Бондаренко А. Л., Ципилев В. П. Статистические закономерности лазерного иницирования экзотермической реакции разложения азидов свинца // Жур. физ. хим. 1987. Т. 61, № 11. С. 3068–3070.
12. Алукер Э. Д., Алукер Э. Э., Нурмухаметов Д. Р., Швайко В. Н. Влияние радиационной обработки на чувствительность азидов серебра // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42, № 2. С. 116–120.
13. Нурмухаметов Д. Р., Швайко В. Н. Влияние радиационной обработки на чувствительность азидов свинца // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 32, вып. 1. С. 55–57.
14. Иванов Ф. И., Зуев Л. Б., Лукин М. А., Мальцев В. Д. О выращивании нитевидных кристаллов азидов серебра и свинца // Кристаллография. Т. 28, № 1. С. 194–195.
15. Таблица физических величин: Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
16. Сорокина Н. В., Алукер Э. Д. Территориальный радиоэкологический мониторинг на основе термолюминесцентной дозиметрии // Безопасность жизнедеятельности. 2005. № 12. С. 38–43.
17. Алукер Э. Д., Адуев Б. П., Кречетов А. Г. и др. Двустадийный характер взрывного разложения твердых энергетических материалов // Хим. физика. 2006. Т. 25, № 4. С. 38–41.
18. Митрофанов А. Ю. Исследование акустического сигнала при взрывном разложении азидов серебра // Труды I Всерос. науч. школы молодых ученых «Радиационная физикохимия неорганических материалов», Кемерово — Томск, 1999. С. 96.
19. Корепанов В. И., Лисицын В. М., Олешко В. И., Ципилев В. П. К вопросу о кинетике и механизме взрывного разложения азидов тяжелых металлов // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42, № 1. С. 106–119.
20. Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Белокуров Г. М. и др. Кинетика ранних стадий предвзрывной проводимости азидов серебра // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 3. С. 141–144.
21. Zakharov Yu. A., Aluker E. D., Aduiev B. P., et al. Time-resolved picture of initiation and propagation of preexplosive luminescence in  $\text{AgN}_3$  // Combust. Flame. 2004. V. 137, N 4. P. 538–540.
22. Фистуль В. И. Физика и химия твердого тела. М.: Металлургия, 1995. Т. 1.
23. Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. М.: Мир, 1978. Т. 1.

Поступила в редакцию 16/VIII 2006 г.,  
в окончательном варианте — 1/XI 2006 г.