

СРОЧНОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 5541.124.16:541.126.2:541.128

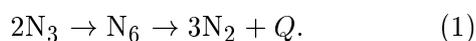
КИНЕТИКА РАННИХ СТАДИЙ
ПРЕДВЗРЫВНОЙ ПРОВОДИМОСТИ АЗИДА СЕРЕБРАБ. П. Адуев, Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров, А. Г. Кречетов,
А. Ю. Митрофанов

Кемеровский государственный университет, 650043 Кемерово, lira@kemsu.ru

Впервые получены экспериментальные данные по кинетике предвзрывной проводимости азидов серебра при импульсном инициировании на ранней стадии взрывного разложения. Обнаружено, что кинетика проводимости в этот период значительно сложнее, чем на более поздних стадиях. Различия кинетических кривых для разных образцов на ранних стадиях значительно больше, чем для установившегося процесса.

Ключевые слова: азид серебра, взрыв, цепные реакции, проводимость, кинетика, импульсный фотолиз.

Согласно существующим представлениям [1] энергетика взрыва азидов тяжелых металлов (АТМ) обеспечивается экзотермической реакцией



Квантово-химические расчеты (для изолированных радикалов N_3) дают значение энергии $Q \approx 9 \div 12$ эВ [1]. В твердом теле эта реакция возможна при локализации одной или двух дырок на соседних узлах решетки [2, 3]. В качестве наиболее вероятного места такой локализации рассматривается катионная вакансия [3]. Для развития взрыва необходимо, чтобы хотя бы часть энергии расходовалась на воспроизводство и размножение дырок. В качестве возможного механизма размножения дырок можно рассматривать рождение горячей дырки непосредственно в результате реакции (1) с последующим размножением путем ударной ионизации [2].

В [4] обнаружена предвзрывная проводимость AgN_3 , возникающая в процессе взрывного разложения перед началом механического разрушения образца, т. е. во время так называемого индукционного периода. Показано, что эта проводимость обусловлена цепным процессом размножения электронных возбуждений, следствием которого и является взрыв (раз-

рушение) образца [2, 5]. На достаточно поздних стадиях предвзрывной проводимости, когда концентрация электрон-дырочных пар достигает $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$, кинетика цепного процесса описывается простым законом [5, 6]:

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

где n — концентрация электронов (дырок); α , β — константы, в различных образцах $\alpha = 10^8 \div 10^9 \text{ с}^{-1}$, $\beta = 10^{-11} \div 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Физический смысл соотношения (2) таков: ветвление цепи определяется захватом дырки на точечном дефекте, например катионной вакансии, приводящим к образованию квазилокального состояния в глубине валентной зоны ($\approx 3,5$ эВ от вершины), обрыв — межзонная рекомбинация [2, 5].

Простой характер кинетики (2) определяется тем, что при $n > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ происходит насыщение конкурирующих каналов, т. е. «выиграние» конкурирующих центров захвата в результате локализации на них электронов и дырок [2].

Однако на ранних стадиях процесса (при $n < 10^{17} \text{ см}^{-3}$) можно ожидать отклонений от простого закона (2), связанных с влиянием конкурирующих каналов, т. е. захватом дырок на других дефектах решетки [2].

В связи с этим цель данной работы состояла в экспериментальном исследовании ранних стадий предвзрывной проводимости. В основе

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32015а.)

методики измерения лежит регистрация падения напряжения на входном сопротивлении осциллографа, включенном последовательно с образцом [2]. При этом по сравнению с работой [2]

1) изменена конструкция измерительной ячейки в целях минимизации паразитных емкостей и индуктивностей, что позволило довести временное разрешение регистрирующего канала до ≈ 200 пс;

2) измеряемый сигнал подается одновременно на вход двух осциллографов С7-19. Сшивка полученных осциллограмм, снятых при различной чувствительности (и при необходимости — на разных развертках), позволяет расширить динамический диапазон измерительного тракта до двух порядков.

Эти изменения обеспечили возможность надежной регистрации слабых и достаточно кратковременных сигналов начальных стадий предвзрывной проводимости и сшивку их с уже установившимся процессом, описываемым законом (2).

Было исследовано 20 образцов нитевидных кристаллов азида серебра с характерными размерами 100×100 мкм и длиной ≥ 1 мм. Образцы крепились на латунных электродах экспериментальной ячейки. Для улучшения электрического контакта на электроды и образец наносилась индий-галиевая эвтектика. Расстояние между контактами составляло $0,5 \div 0,7$ мм. Иницирование осуществлялось импульсом лазера в области слабого поглощения излучения кристаллом ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 30$ пс, плотность энергии $\approx 0,5$ Дж/см²). Постоянное напряжение $U \leq 100$ В прикладывалось к образцу непосредственно перед иницированием. По измеряемым сигналам тока проводимости I рассчитывали сопротивление образца $R = U/I$ и удельную проводимость $\sigma = l/RS$, где l и S — расстояние между электродами и площадь сечения образца соответственно.

Концентрацию носителей заряда рассчитывали с использованием известного соотношения $\sigma = en\mu$, где σ — проводимость, e — заряд электрона, n — концентрация зонных носителей заряда, μ — дрейфовая подвижность ($\mu \approx 10$ см² · В⁻¹ · с⁻¹ [7]).

Погрешность измерения амплитуды импульса тока проводимости определялась шириной шумовой дорожки и при максимальной чувствительности измерительного канала не превышала 10%.

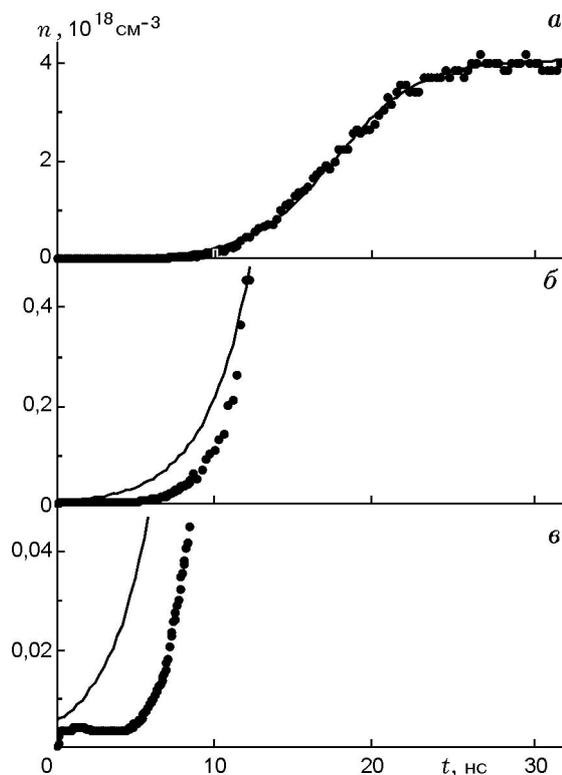


Рис. 1. Кинетика взрывной проводимости одного образца AgN_3 :

точки — эксперимент, линия — расчет по соотношению (2); *a* — полная кинетическая зависимость, *б* — начальный участок зависимости (масштаб для концентрации увеличен в 10 раз), *в* — начальный участок зависимости (масштаб для концентрации увеличен в 100 раз)

Типичные кинетические зависимости для концентраций представлены на рис. 1, 2. Из рис. 1, *a* видно, что, как и в [2, 6], начиная с $n \geq 10^{17}$ см⁻³ кинетика проводимости хорошо описывается выражением (2), причем значения α и β для разных образцов достаточно близки между собой и лежат в пределах $\alpha \approx 3 \cdot 10^8 \div 5 \cdot 10^8$ с⁻¹; $\beta = 10^{-9} \div 10^{-11}$ см³ · с⁻¹, совпадающих с пределами в [2, 6].

Наибольший интерес в данной работе представляют начальные участки кинетических кривых. Как видно из рис. 2, кинетика начальных стадий значительно сложнее, чем кинетика, описываемая выражением (2). Необходимо выделить следующие особенности.

1. Различие кинетических кривых для разных образцов на ранних стадиях (см. рис. 2) значительно больше, чем для установившегося

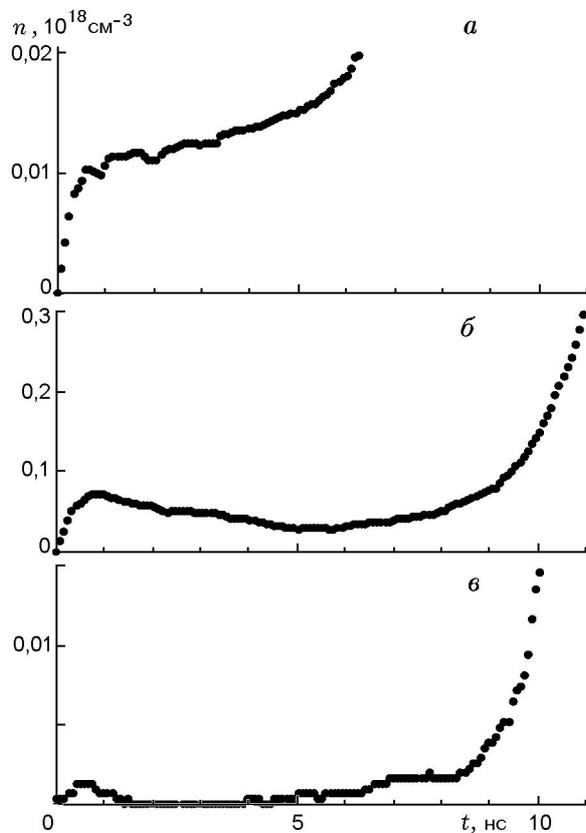


Рис. 2. Начальные участки кинетики взрывной проводимости трех образцов AgN_3 при одинаковой энергии возбуждения:

различие концентраций в момент импульса возбуждения и последующей кинетики определяется исходной дефектностью образцов

процесса, описываемого выражением (2).

2. На всех кривых проявляется начальный пик (см. рис. 2), соответствующий, по видимому, импульсу фотопроводимости, возбуждаемой иницирующим импульсом.

3. Кривая, соответствующая экстраполяции закона (2) в сторону малых времен, лежит, как правило, выше экспериментальной кривой, однако далее наблюдается участок, на котором рост экспериментальной кривой идет резче, чем по закону (2), что обеспечивает выход кривой на зависимость (2) (см. рис. 1, б, в).

Обсудим эти особенности. Как отмечалось в [2], цепной процесс на ранних стадиях должен развиваться медленнее, чем по закону (2), из-за расходования части дырок по конкурирующим каналам. Это же обстоятельство может обуславливать большой разброс кинетики на этих стадиях из-за различной concentra-

ции дефектов в разных образцах (структурно-чувствительная стадия [2]). Однако учетом только этого обстоятельства не удается объяснить наличие участка более быстрого, чем по закону (2), роста проводимости, обеспечивающего переход к кинетике по закону (2). Мы предполагаем, что этот рост может быть связан с перекрыванием очагов реакции и образованием сплошного канала проводимости в образце.

При медленном разложении очаговый характер зарождения реакции доказан экспериментально [7], причем показано, что роль очагов играют области вокруг дислокаций.

Для взрывного разложения очаговый характер зарождения реакции является пока гипотезой, подтверждаемой лишь теоретическими оценками и некоторыми косвенными данными [8]. Вполне вероятно, что именно дислокации можно будет рассматривать в качестве физической модели «горячих точек». В этом случае придется вернуться к пониманию «горячей точки» как некой реакционной области [7], а не просто области с повышенной температурой. Представляется, что прямой ответ на этот вопрос могут дать эксперименты по топографии зарождения предвзрывной люминесценции, которые мы готовим в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bowden F. P., Yoffe A. D. Fast Reaction in Solids. London: Butterworths, Scientific Publ., 1958. P. 242.
2. Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Белокуров Г. М., Захаров Ю. А. и др. Взрывное разложение азидов тяжелых металлов // ЖЭТФ. 1999. Т. 116, вып. 5(11). С. 1676–1693
3. Кригер В. Г., Каленский А. В. Иницирование азидов тяжелых металлов импульсным излучением // Хим. физика. 1995. № 4. С. 152–160.
4. 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.
5. Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Белокуров Г. М. и др. Предвзрывные явления в азидовых тяжелых металлов // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 5. С. 78–89.
6. Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Белокуров Г. М. и др. Кинетика предвзрывной проводимости азидов серебра // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25, № 22. С. 44–48.
7. Крашенинин В. И., Кузьмина Л. В., Захаров В. Ю. Физико-химические процессы,

инициированные постоянным электрическим полем в нитевидных кристаллах азида серебра // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69, № 1. С. 21–24.

8. **Kuklja M. M., Aduiev B. P., Aluker E. D., et al.** Role of electronic excitations in explosive decomposition of solids // J. App. Phys. 2001. V. 89, N 7. P. 4156–4166.

Поступила в редакцию 29/XII 2001 г.
