

ПРЕДВЗРЫВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В АЗИДАХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров, А. Н. Дробчик,
Ю. А. Захаров, А. Г. Кречетов, А. Ю. Митрофанов

Кемеровский государственный университет, 650043 Кемерово

Приведены результаты исследования взрывного разложения азидов тяжелых металлов в режиме реального времени. Описаны характеристики обнаруженных преддетонационных явлений — предвзрывных проводимости и люминесценции азидов тяжелых металлов. Полученное значение предвзрывной проводимости азиды серебра свидетельствует о цепной природе процесса. Разработана модель развития взрыва азидов тяжелых металлов, включающая размножение активных частиц (дырок) по реакции первого порядка и обрыв цепи по реакции второго порядка.

ВВЕДЕНИЕ

Взрывное разложение азидов тяжелых металлов (АТМ) привлекает внимание исследователей уже около полувека [1]. Причина этого неослабевающего интереса связана с тем, что АТМ являются простейшими и, следовательно, наиболее изученными представителями инициирующих взрывчатых веществ и выполняют роль модельного объекта для этого класса систем [2–4].

К началу 80-х годов был накоплен огромный экспериментальный материал и сформулированы основные представления о механизме взрывного разложения АТМ [2], легшие в основу большинства последующих исследований (см., например, [5, 6]). Однако анализ экспериментальных данных и разработанных на их основе физических моделей показал отсутствие четкого понимания механизма взрывного разложения АТМ.

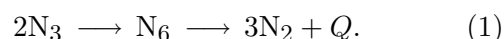
Если оставить в стороне работы узко прикладной направленности, то можно выделить два направления экспериментальных исследований.

- Исследование медленных процессов разложения АТМ при воздействии тепла, света, ионизирующих излучений, электрических и магнитных полей [6, 7]. Очевидно, что использование данных этих работ для построения адекватной модели взрывного разложения весьма проблематично [3, 4].

- Непосредственное экспериментальное изучение взрывного разложения. Взрыв инициируется импульсным воздействием (удар, световой импульс, импульс ускорителя и т. д.). Регистрируется либо сам взрыв [2], либо, в лучшем случае, промежуток времени (индукцион-

ный период) между инициирующим импульсом и моментом взрыва, определяемым по световой вспышке [8] или разрушению образца (скоростная киносъемка) [2]. Ясно, что при такой постановке эксперимента регистрируют только интегральные параметры процесса и из поля зрения исследователей выпадает главное: изменение характеристик образца (или явления, сопровождающие эти изменения) в процессе взрывного разложения.

Отсутствие адекватного экспериментального материала обуславливает спекулятивный характер существующих представлений о механизме взрывного разложения АТМ [2, 5]. Согласно этим представлениям энергетика взрыва обеспечивается экзотермической реакцией



Согласно квантово-химическим расчетам (для изолированных радикалов $\text{N}_3^!$) $Q \approx 9 \div 12$ эВ [2]. В твердом теле эта реакция возможна при локализации двух дырок на соседних узлах решетки. В качестве наиболее вероятного места такой локализации рассматривается катионная вакансия [5]. Для развития взрыва необходимо, чтобы хотя бы часть энергии Q расходовалась на воспроизводство и размножение дырок. Рассматриваются различные варианты размножения. Большая часть исследователей считает, что энергия выделяется в виде фононов и локальный нагрев решетки обеспечивает термическую генерацию нескольких электронно-дырочных пар [2, 8]. В этом случае реализуется так называемый тепловой взрыв [9]. Меньшая часть авторов [5] придерживается концепции цепного взрыва [9]. В этом случае в качестве механизма размножения ды-

рок рассматривается фоторазмножение [5] или рождение горячей дырки непосредственно в результате реакции (1) с последующим размножением путем ударной ионизации [10]. Следует подчеркнуть, что даже сама основополагающая идея о решающей роли реакции (1) во взрывном разложении АТМ не имеет экспериментального подтверждения, не говоря уже о цепном или тепловом характере взрыва.

Все вышеизложенное, как нам представляется, свидетельствует о том, что прогресс в понимании механизма взрывного разложения АТМ может быть достигнут только при разработке новых экспериментальных подходов, позволяющих регистрировать предвзрывное изменение характеристик (физических свойств) образца в реальном масштабе времени. За основу такого подхода нами были взяты методы импульсных исследований, используемые в радиационной физике [11], с необходимой модификацией применительно к специфике исследования взрывающихся образцов. Результаты реализации этого подхода и модель взрывного разложения, предлагаемая на основе их анализа, и составляют содержание данной статьи.

1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА

Объектами исследования выбраны азиды серебра (AgN_3), галлия (TlN_3) и свинца ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$). Порошкообразные азиды синтезировались методом двухструйной кристаллизации [12]. Концентрация основных примесей

(Fe, Si, Ca, Mg, Al, Na) определялась полярографически и комплексометрическим анализом и не превышала $10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Исследуемые образцы азидов галлия и свинца представляли собой прессованные таблетки диаметром 10 мм и толщиной $300 \div 400 \text{ мкм}$ для азиды галлия и $2,5 \text{ мм}$ и $30 \div 40 \text{ мкм}$ для азиды свинца. Образцы азиды серебра представляли собой нитевидные кристаллы с характерными размерами $0,1 \times 0,05 \times 10 \text{ мм}$ и макрокристаллы с характерными размерами $0,5 \times 3 \times 3 \text{ мм}$. Кристаллы выращивались из раствора по методике [12]. Концентрация катионных вакансий в кристаллах не превышала 10^{16} см^{-3} [12].

В основу аппаратного комплекса (рис. 1) положены принципы экспериментальной техники импульсного радиолиза и фотолиза [11]. Источниками возбуждения (инициирования) служили сильноточный ускоритель электронов ГИН-600 (эффективная энергия электронов 300 кэВ, плотность тока 1000 А/см^2 , длительность импульса 3 нс) и YAG Nd₃-лазер ($\lambda = 1064 \text{ нм}$, длительность импульса 30 пс, энергия в импульсе $0,5 \div 30 \text{ мДж}$).

При изучении кинетики сигналов использовали лазерное инициирование, а при исследовании спектрального свечения — инициирование импульсным электронным ускорителем (идентичность спектрального состава свечения при обоих типах инициирования специально проверялась).

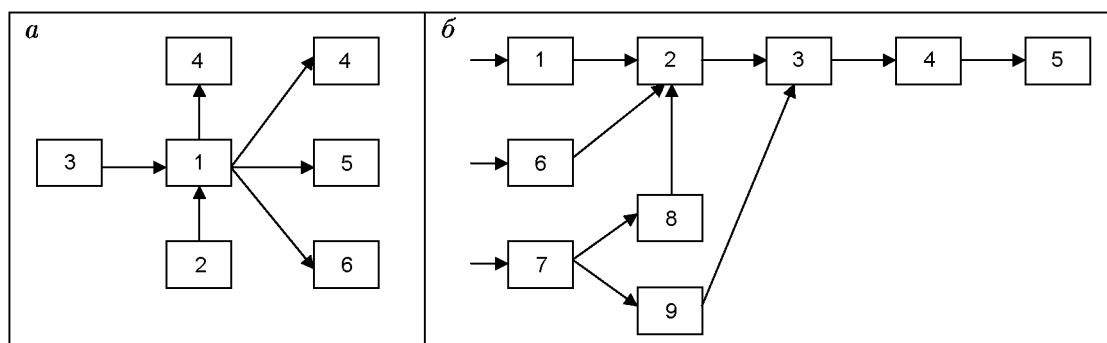


Рис. 1. Блок-схема экспериментального комплекса для исследования взрывного разложения: *a* — общая блок-схема комплекса: 1 — образец, 2 — источник возбуждения (лазер, электронный ускоритель), 3 — источник зондирующего света, 4–6 — тракты регистрации оптического, акустического и электрического сигналов соответственно; *б* — блок-схема трактов регистрации сигналов: 1 — акустический датчик, 2 — осциллограф, 3 — телевизионное считывающее устройство, 4 — интерфейс, 5 — компьютер, 6 — ячейка измерения проводимости, 7 — спектральный прибор (монохроматор, спектрограф), 8 — ФЭУ, 9 — фотоэлектронный регистратор

Регистрирующая аппаратура представляла собой несколько каналов, синхронизированных по реперным импульсам, возникающим при воздействии иницирующего импульса на приемник (воздействие рассеянного света лазерного импульса на фотоприемник, непосредственное воздействие лазерного импульса на акустический датчик и т. д.). Точность временной привязки сигналов различных трактов ± 3 нс. Подробное описание используемого аппаратурного комплекса приведено в [3, 4, 13, 14].

2. ВЗРЫВНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Серия экспериментов по исследованию проводимости АТМ в процессе взрывного разложения (взрывной проводимости) ставилась следующим образом. Нитевидный кристалл азида серебра с характерными поперечными размерами 100×150 мкм крепился в воздушном (или вакуумном) зазоре между электродами шириной 2 мм. Взрыв инициировался импульсом лазера. Однородность инициирования обеспечивалась перекрыванием пучком всей длины межэлектродного промежутка и тем, что энергия возбуждающих фотонов ($\lambda = 1064$ нм) попадала в область прозрачности кристалла (оптическая ширина запрещенной зоны азида серебра $\approx 3,5$ эВ [15]).

Типичная форма импульса взрывной проводимости представлена на рис. 2, а. Нарастание проводимости в первом пике относится к еще неразрушенному кристаллу (предвзрывная проводимость), спад первого пика — к нарушению сплошности образца вследствие роста механических напряжений, возникающих в результате разложения, последующее нарастание — к проводимости продуктов взрыва (плазмы).

Для проверки этого предположения была проведена следующая серия экспериментов. Образец боковой гранью фиксировался на входном окне акустического датчика, что позволяло синхронно измерять сигнал проводимости и акустический сигнал. Начало деформации образца, переходящей в дальнейшем в его механическое разрушение (взрыв), определялось по переднему фронту сигнала акустического датчика.

Проводимость образца, предшествующая переднему фронту акустического сигнала (рис. 2, б), соответствует еще недеформированному образцу, т. е. может быть иденти-

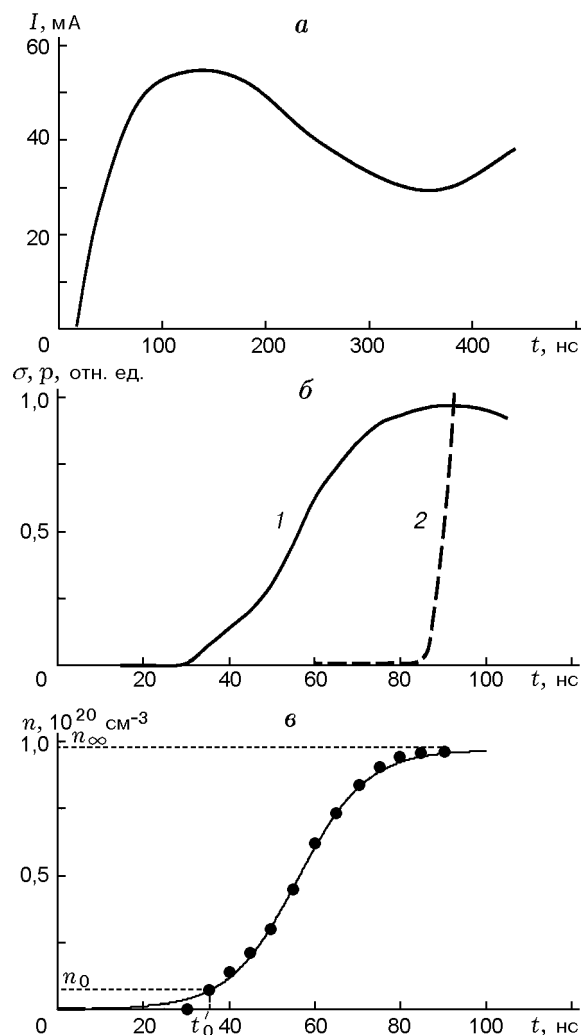


Рис. 2. Изменение взрывной проводимости нитевидных кристаллов AgN_3 :

а — полная осциллограмма импульса тока; б — начальный участок импульса взрывной проводимости (предвзрывная проводимость): 1 — проводимость, 2 — передний фронт акустического сигнала; в — аппроксимация кинетики выражением (3): сплошная линия — расчет по (3), точки — значения n , рассчитанные по экспериментальным значениям σ

фицирована как предвзрывная проводимость. Детальное исследование обнаруженной предвзрывной проводимости позволило выявить ряд закономерностей [3, 4, 13, 16].

1. При изменении энергии иницирующего импульса в пределах $3 \div 10$ мДж индукционный период (промежуток времени между иницирующим импульсом и появлением предвзрывной проводимости) монотонно уменьшается и достигает 20 нс.

2. Амплитуда и форма импульса предвзрывной проводимости не зависят от энергии иницирующего импульса.

3. Максимальные значения зарегистрированных импульсов тока соответствуют значениям предвзрывной проводимости $\sigma \approx 10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

4. Вольт-амперные характеристики, измеренные по максимумам импульсов тока, линейны в диапазоне $3 \div 30 \text{ В}$.

Полученные данные позволяют обсудить принципиальный вопрос о характере взрывного разложения АТМ (цепной или тепловой взрыв).

Оценим концентрацию зонных носителей заряда, соответствующую максимальным зарегистрированным значениям предвзрывной проводимости ($\approx 10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). Воспользуемся известным соотношением: $\sigma = en\mu$, где e — заряд электрона, n — концентрация зонных носителей заряда (учитывая приближенный характер оценки, не будем делать различия между электронами и дырками), μ — дрейфовая подвижность.

При $\mu \approx 10 \text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ [7] значению $\sigma = 10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ соответствует $n \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Полученная оценка n , приближающаяся к значениям, характерным для металлов, свидетельствует о совершенно необычном состоянии вещества в предвзрывном состоянии, которое, по-видимому, можно трактовать как своеобразный фазовый переход. Это значение n может послужить отправной точкой для экспериментально обоснованного выбора между концепциями теплового и цепного взрыва АТМ.

Проанализируем реальность значения $n \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ с точки зрения теплового механизма взрыва. В этом случае генерация зонных электронов и дырок осуществляется в AgN_3 [15] за счет не прямых термически активированных межзонных переходов. Энергия активации для таких переходов совпадает с так называемой термической шириной запрещенной зоны E_g [17], которая в случае AgN_3 значительно меньше оптической ширины и составляет $\approx 1,5 \text{ эВ}$ [15]. Приняв приближенно $n \approx n_0 \exp(-E_g/kT)$ и $n_0 \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$, получим, что значению $n \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ соответствует $T \approx 6000 \text{ К}$. Грубость оценки не должна смущать, поскольку попытки учета таких факторов, как уменьшение подвижно-

сти с ростом температуры, влияние электрон-электронного рассеяния, реальная плотность состояний и т. д., могут только увеличить требуемые значения T . Полученное значение T совершенно нереально, так как температура плавления азида серебра $\approx 523 \text{ К}$ [2].

Следовательно, экспериментальные значения σ в предвзрывном состоянии однозначно исключают тепловой характер взрывного разложения и могут рассматриваться как прямое экспериментальное доказательство цепного характера взрыва АТМ.

Установление цепного характера взрыва АТМ делает весьма актуальным анализ скорости нарастания предвзрывной проводимости, отражающей кинетику развития цепной реакции взрывного разложения.

Простейший вариант количественного описания кривой, представленной на рис. 2, в¹⁾, — следующее уравнение:

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

При начальном условии $n(t_0) = n_0$ уравнение (2) имеет решение

$$n(t) = \frac{e^{\alpha(t-t_0)}}{[e^{\alpha(t-t_0)} - 1]/n_\infty + 1/n_0}, \quad (3)$$

где n_∞ — концентрация электронов (дырок) на плато; t_0 , n_0 — момент времени и концентрация, при которых проводимость достигает надежно измеряемого значения. Величина n на рис. 2, в вычисляется из соотношения $\sigma = en\mu$ при $\mu \approx 10 \text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ [7]. Подчеркнем, что параметры t_0 , n_0 , n_∞ взяты непосредственно из экспериментальной кривой и единственный подгоночный параметр — это величина α . Для всех исследованных образцов $\alpha = 10^8 \div 10^9 \text{ с}^{-1}$, $\beta = 10^{-11} \div 10^{-12} \text{ см}^3\cdot\text{с}^{-1}$.

Хорошая аппроксимация экспериментальных кривых (см. рис. 2, в) выражением (3) ставит под сомнение общепринятую [2, 5] (но недоказанную!) точку зрения о бимолекулярном характере основной экзотермической реакции разложения АТМ. Действительно, простейшая трактовка уравнения (2), решением которого является выражение (3), такова: развитие (ветвление) цепи определяется мономолекулярным

¹⁾ Взрыв (разрушение) образца в случае выхода скорости реакции на плато (см. рис. 2, в) обусловлен тем, что скорость тепловыделения превышает скорость теплоотвода [9]. В отдельных случаях наблюдается разрушение образца до выхода скорости на плато [16].

процессом (αn), а обрыв — бимолекулярным (βn^2).

Для выдвижения разумной гипотезы о природе соответствующих процессов целесообразно проанализировать экспериментальные значения $\alpha \approx 10^8 \div 10^9 \text{ с}^{-1}$, $\beta \approx 10^{-11} \div 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Проще начать с $\beta = v S_r$, где v — тепловая скорость электрона (дырки), S_r — сечение процесса, обуславливающего обрыв цепи. При $v \approx 10^7 \text{ см/с}$ имеем $S_r \approx 10^{-18} \div 10^{-19} \text{ см}^2$. Такие значения характерны для процессов не прямой межзонной рекомбинации [18], т. е. простейшая трактовка бимолекулярного обрыва цепи (βn^2) — межзонная рекомбинация электронов и дырок.

Простейшая интерпретация линейного развития цепи (αn) — захват дырки на точечном дефекте. В этом случае $\alpha = v S_l N$, где S_l — сечение захвата, N — концентрация дефектов. При $v \approx 10^7 \text{ см/с}$, $N \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (обычная концентрация катионных вакансий в нитевидных кристаллах азидов серебра) получаем $S_l \approx 10^{-14} \text{ см}^2$, т. е. характерное значение сечения захвата на притягивающий центр [19]. Таким образом, развитие цепи может быть связано с захватом дырки на катионную вакансию (притягивающий центр).

Полученные результаты позволяют выдвинуть, как нам представляется, достаточно обоснованную гипотезу: развитие цепной реакции взрывного разложения АТМ определяется мономолекулярным процессом захвата дырок на катионные вакансии, а обрыв — бимолекулярной межзонной рекомбинацией электронов и дырок.

3. ВЗРЫВНОЕ СВЕЧЕНИЕ

Форма светового импульса, сопровождающего взрывное разложение АТМ (рис. 3), напоминает форму импульса тока (см. рис. 2, а) и наводит на мысль, что этот сигнал состоит из двух компонентов: свечение образца до взрыва (первый максимум) и свечение продуктов взрыва (последующее нарастание). Во всяком случае, часть свечения, опережающая появление акустического сигнала (см. рис. 3), несомненно относится к недеформированному образцу и может быть идентифицирована как предвзрывное свечение. Этот вывод подтверждается спектральным составом свечения на разных этапах взрывного разложения [3, 4, 14, 20]. Выделяются два различных по своей

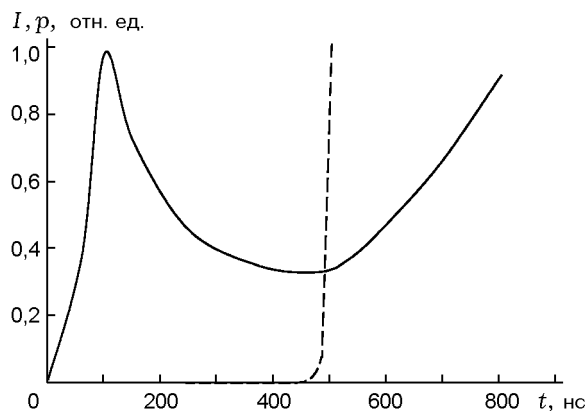


Рис. 3. Интенсивность взрывного свечения нитевидных кристаллов AgN_3 :

$\lambda = 550 \text{ нм}$, инициирование импульсом лазера, кристалл закреплен на входном окне акустического датчика; сплошная линия — световой сигнал, штриховая — передний фронт акустического сигнала

природе типа свечения: вначале широкополосное свечение образца и затем линейчатое свечение плазмы, возникающей в результате взрыва (рис. 4).

В спектрах плазмы, образующейся в результате взрыва АТМ, идентифицируются линии металлов (серебро, таллий, свинец) и некоторые линии азота [20]. Во всех АТМ наблюдается также неидентифицированная линия в районе 770 нм.

Наибольший интерес представляет широкополосное свечение (рис. 5). Спектр этого свечения (или хотя бы часть его) не удается описать формулой Планка, что свидетельствует о его нетепловом характере. Такой вывод подтверждается также качественным характером спектра (особенно для азидов таллия, см. рис. 5) и характером кинетики (спад интенсивности сигнала перед появлением спектра плазмы, см. рис. 4). Нетепловой характер предвзрывного свечения позволяет уверенно идентифицировать его как предвзрывную люминесценцию [20–22].

Остановимся на некоторых свойствах этой люминесценции, существенных для понимания ее природы и механизма взрывного разложения в целом.

1. Коротковолновая граница люминесценции во всех объектах лежит в области прозрачности. Попытки обнаружения более коротковолнового свечения с использованием более чувствительной аппаратуры не привели к успеху [3, 4, 16]. Этот результат позволяет исклю-

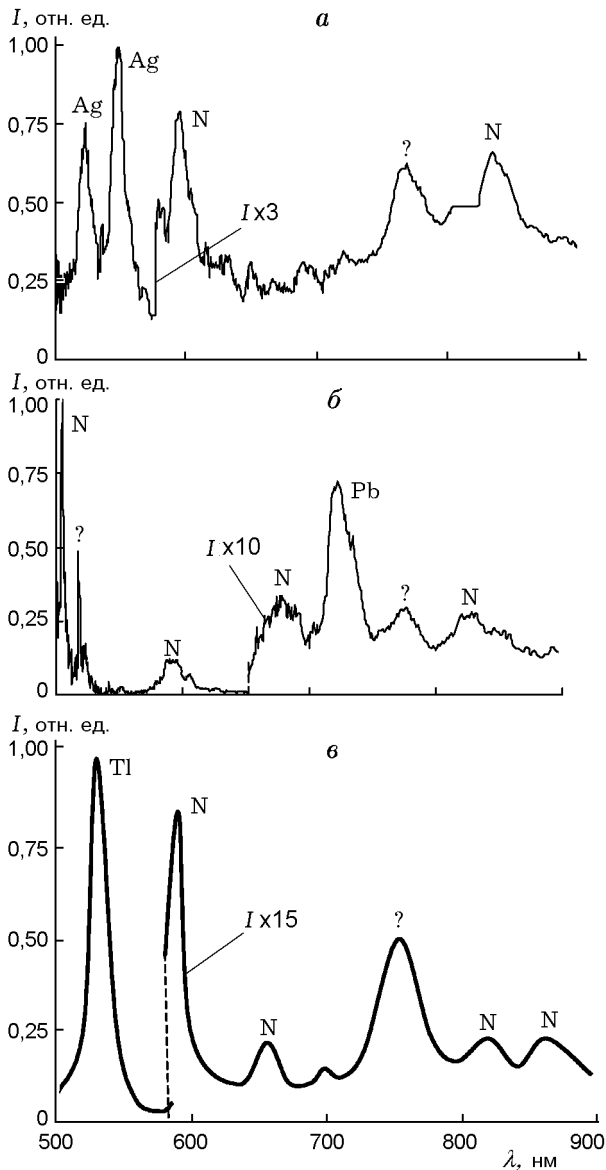


Рис. 4. Спектр свечения продуктов взрыва АТМ: инициирование импульсом ускорителя; *a* — AgN_3 , интенсивность линий участка спектра $580 \div 900$ нм увеличена в 3 раза, *б* — $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, участок спектра $650 \div 900$ нм увеличен в 10 раз, *в* — TiN_3 , участок спектра $570 \div 900$ нм увеличен в 15 раз

чить процесс фоторазмножения, обсуждаемый в [5], из механизмов размножения дырок.

2. Значительная часть спектра предвзрывной люминесценции соответствует энергиям фотонов, превышающим термическую ширину запрещенной зоны АТМ ($\approx 1 \div 1,5$ эВ [15]). Следовательно, в данном случае имеет место горячая люминесценция [23].

3. Синхронные измерения предвзрывных проводимости и люминесценции показывают,

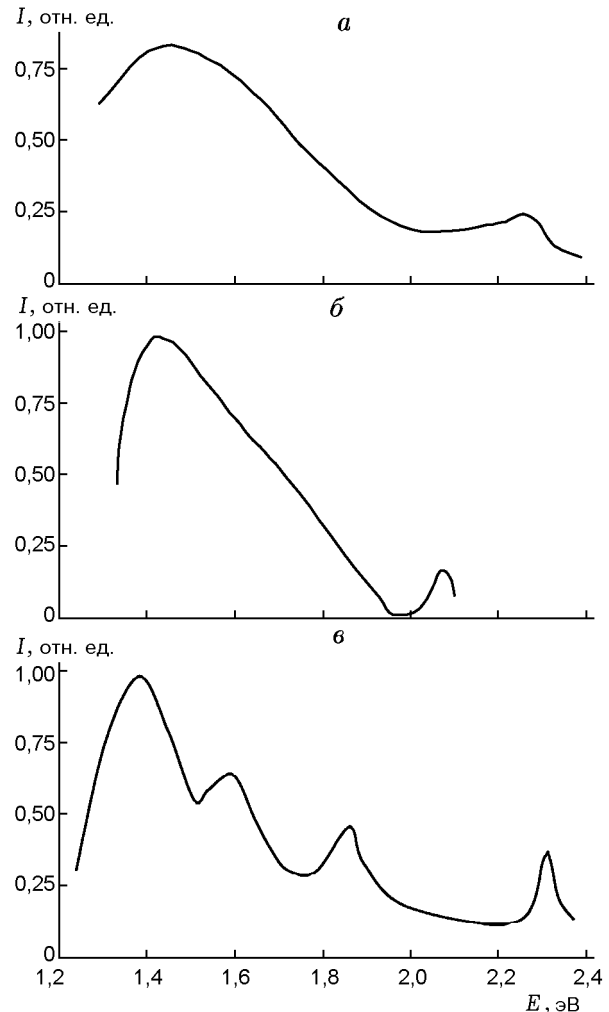


Рис. 5. Спектры предвзрывной люминесценции АТМ:

инициирование импульсом ускорителя; *a* — AgN_3 , *б* — $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, *в* — TiN_3

что люминесценция наблюдается в области очень высоких концентраций зонных носителей заряда ($\approx 10^{20}$ см^{-3}) [13, 16]. Уже при значительно меньших концентрациях наблюдаются обычно эффекты насыщения люминесценции, связанной с дефектами [23]. (Напомним, что концентрация примесей в исходных образцах не превышает 10^{17} см^{-3}). Кроме того, при таких концентрациях становятся существенными процессы поглощения заряда зонными носителями [23]. Практически бесструктурное предвзрывное поглощение в азиде серебра наблюдалось в экспериментах [24].

4. В [2] было показано, что перед механическим разрушением образец частично плавится. Следовательно, предвзрывная люминесценция наблюдается при температуре, близкой к

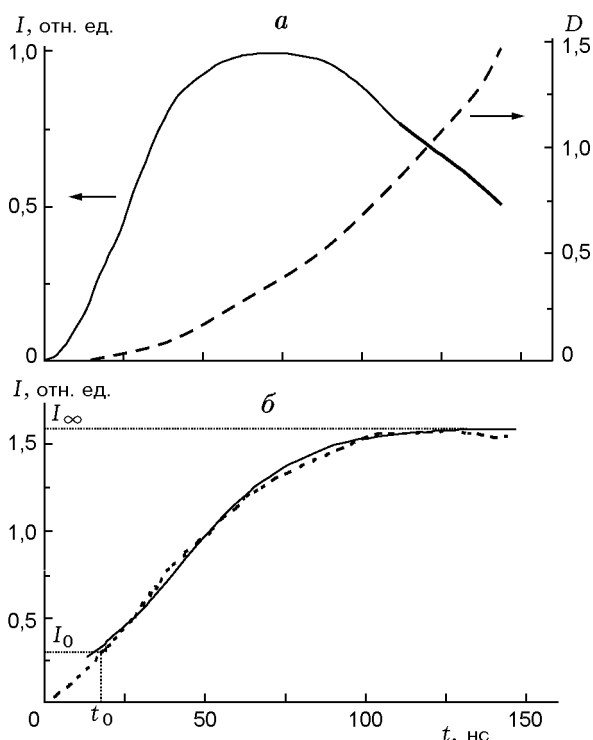


Рис. 6. Изменение предвзрывной люминесценции нитевидного кристалла азида серебра при $\lambda = 550$ нм:

иницирование импульсом лазера; *a*: сплошная линия — сигнал люминесценции, штриховая — оптическое поглощение; *б*: сплошная линия — расчет по выражению (6), штриховая — расчет по экспериментальным значениям сигнала люминесценции и оптической плотности по формуле (4)

температуре плавления, при которой люминесценция обычно потушена [19, 23].

Ход регистрируемого сигнала предвзрывной люминесценции (см. рис. 3) не отражает истинной кинетики этой люминесценции и тем более кинетики взрывного разложения. Это связано со следующими обстоятельствами.

- Истинная кинетика люминесценции может искажаться процессами реабсорбции.
- Неоднородное возбуждение некоторых макрообразцов может привести к тому, что на фундаментальную кинетику цепной реакции будет накладываться кинетика распространения реакционной области по образцу (детонационная волна).

Для исключения влияния этих факторов были проведены синхронные измерения предвзрывной люминесценции и поглощения нитевидных кристаллов азида серебра при инициировании лазерным импульсом ($\lambda = 1064$ нм).

Последние позволило, как и при измерениях предвзрывной проводимости, обеспечить однородность возбуждения и тем самым исключить влияние детонационных процессов. Синхронное же измерение люминесценции и поглощения (на одной длине волны) позволило учесть искажение люминесцентного сигнала за счет реабсорбции, т. е. получить истинную кинетику люминесценции (рис. 6).

Реабсорбция учитывалась при помощи выражения [25]

$$I(t) = I_r(t)D(t)/[1 - e^{-D(t)}], \quad (4)$$

где $I_r(t)$ — регистрируемая интенсивность люминесценции, $D(t)$ — оптическая плотность образца. Оказалось, что «исправленная» на реабсорбцию интенсивность люминесценции представляет собой кривую, выходящую на плато (см. рис. 6, б), и очень напоминает ход зависимости $\sigma(t)$ (см. рис. 2). Это сходство оказалось не только внешним. «Исправленная» кинетика люминесценции, как и в случае предвзрывной проводимости (см. рис. 2), хорошо аппроксимируется решением уравнения

$$\frac{dI}{dt} = \alpha I - \beta I^2, \quad (5)$$

имеющим вид

$$I(t) = \frac{e^{\alpha(t-t_0)}}{[e^{\alpha(t-t_0)} - 1]/I_\infty + 1/I_0}, \quad (6)$$

где t_0 — момент времени, при котором величина $I(t)$ достигает надежно измеряемого значения I_0 ; I_∞ — значение $I(t)$ на плато. Значения константы α в (5), (6) для различных образцов, как и в случае предвзрывной проводимости, лежат в интервале $10^8 \div 10^9$ с⁻¹.

Такое совпадение кинетики предвзрывных проводимости и люминесценции представляется весьма важным фактом и свидетельствует о том, что они отражают кинетику фундаментального процесса — взрывного разложения. Это обстоятельство необходимо учесть при построении модели предвзрывной люминесценции и взрывного разложения в целом.

Свойства предвзрывной люминесценции достаточно сильно ограничивают круг возможных моделей этого явления. Тот факт, что значительная часть предвзрывной люминесценции соответствует энергиям фотонов, превышающим термическую ширину запрещенной зоны, а также отсутствие температурного тушения

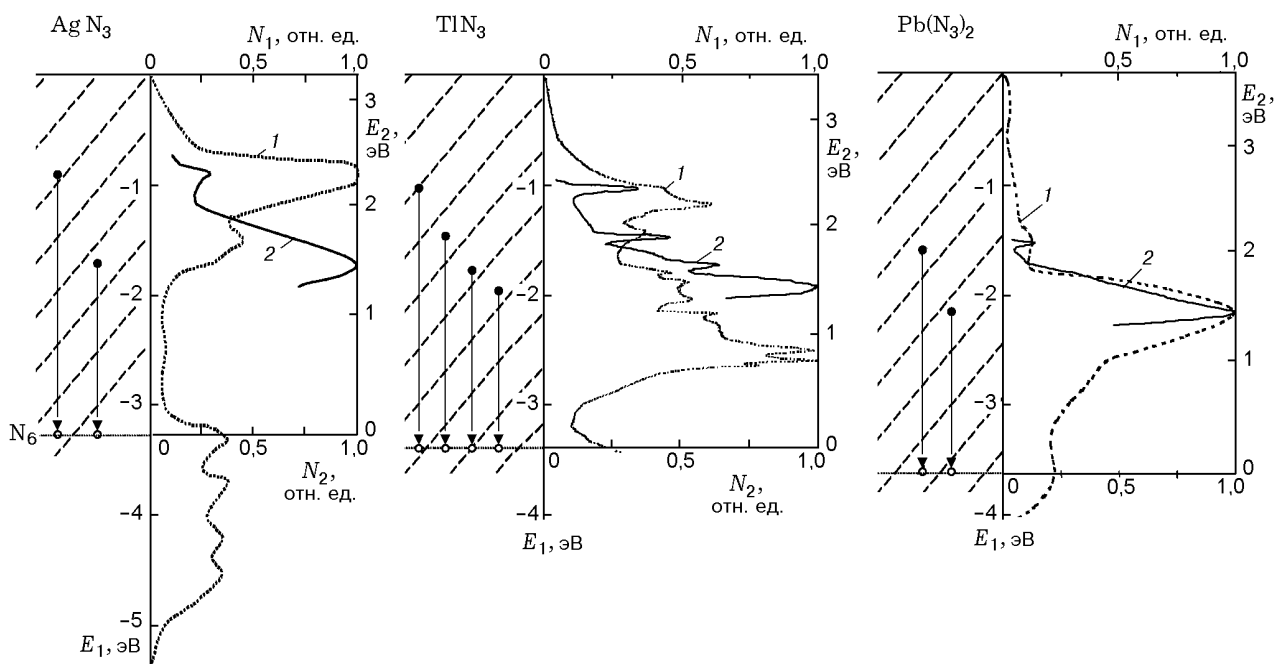


Рис. 7. Сопоставление спектров расчетной плотности состояний в валентной зоне (1) и предвзрывной люминесценции (2) для азидов серебра, таллия и свинца:

E_1 , N_1 — шкала для плотностей состояний, E_2 , N_2 — для спектра предвзрывной люминесценции; N_6 — положение квазилокального уровня, соответствующее наилучшей корреляции максимумов спектра предвзрывной люминесценции и плотности состояний; стрелками показаны оптические переходы электронов валентной зоны в квазилокальное состояние

люминесценции позволяют исключить из рассмотрения все виды люминесценции, связанные с локальными центрами [19, 23]. Сопоставление спектров предвзрывной люминесценции [20] с данными по зонной структуре [15, 24, 26] позволяет также исключить большинство известных типов фундаментальной люминесценции [19, 23, 27], т. е. люминесценции, не связанной с дефектами кристаллической решетки.

Из известных типов люминесценции твердых тел для обсуждения остается только внутризонная люминесценция, обусловленная излучательными переходами горячих электронов и дырок внутри зоны проводимости или валентной зоны [23, 28]. Однако нам не удалось установить сколько-нибудь разумной корреляции между зонной структурой исследуемых объектов и спектрами предвзрывной люминесценции, что является одним из основных методов идентификации внутризонной люминесценции [28].

Совсем иная картина получается, если предположить наличие дырочных квазило-

кальных состояний (КЛС) в валентной зоне. При помещении уровня КЛС на расстоянии 3,2 эВ от вершины валентной зоны в азиде серебра, на расстоянии 3,4 эВ — в азиде таллия и 3,6 эВ — в азиде свинца наблюдается отчетливая корреляция положений максимумов²⁾ люминесценции и пиков плотности состояний (рис. 7). Попытки получить аналогичную корреляцию при помещении уровня КЛС в зону проводимости не увенчались успехом.

Все вышеизложенное позволяет нам предложить в качестве модели предвзрывной люминесценции внутризонные излучательные переходы электронов валентной зоны в квазилокальные дырочные состояния, расположенные в глубине валентной зоны (см. рис. 7). Поскольку время жизни дырки в КЛС не превышает $\approx 10^{-14}$ с [17], эти состояния должны непрерывно генерироваться в процессе взрывного разложения.

²⁾Корреляции интенсивностей пиков люминесценции и плотности состояний может и не наблюдаться, так как интенсивность люминесценции зависит также от вероятностей переходов.

Предложенная модель естественно объясняет наблюдаемые свойства этой люминесценции. Случайность корреляций положений максимумов люминесценции для трех объектов (два максимума в азиде серебра и свинца и четыре в азиде таллия) представляется крайне маловероятной. Поэтому адекватность предложенной модели можно считать если не прямо доказанной, то, во всяком случае, в высокой степени вероятной.

4. МОДЕЛЬ ПРЕДВЗРЫВНЫХ ПРОЦЕССОВ В АТМ

Сформулируем основные положения, которые могут быть использованы в модели взрывного разложения.

1. Экспериментально доказан цепной характер взрывного разложения. Кинетика разложения описывается уравнением (2): линейное развитие цепи и квадратичный обрыв.

2. Экспериментальные оценки сечений позволяют считать, что ветвление цепи (размножение дырок) определяется захватом дырок на катионную вакансию, обрыв — не прямой межзонной рекомбинацией.

3. Фоторазмножение дырок не вносит существенного вклада в развитие цепи. Основной механизм размножения дырок — ударная ионизация горячими дырками, образующимися при делокализации из КЛС [3, 21].

4. Цепная реакция разложения АТМ не приводит к образованию молекулярного азота в кристалле [3, 6, 7].

Эти положения позволяют сформулировать основные вопросы, на которые (хотя бы на уровне рабочей гипотезы) должна дать ответ предлагаемая модель.

1. В результате каких процессов захват дырки на катионную вакансию приводит к образованию актуального КЛС?

2. Как обеспечивается воспроизводство катионных вакансий (или центров, их заменяющих) в процессе разложения? (Это является необходимым условием экспериментально наблюдаемого постоянства величины α в (2) при $n = 10^{18} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$.)

Схема предлагаемой монодырочной модели звена цепи (применительно к азиду серебра) приведена на рис. 8. Показаны только основные процессы, обуславливающие развитие цепи и заканчивающиеся образованием горячей

дырки и восстановлением локального уровня в запрещенной зоне. Хорошо известные процессы ударной ионизации горячими дырками [19], приводящие к размножению дырок и межзонной электронно-дырочной рекомбинации [23], а также к обрыву цепи, опущены, чтобы не усложнять рисунок. С этой же целью не показаны излучательные переходы, ответственные за люминесценцию, которые не влияют на энергетику процесса. Весь процесс, представленный на рис. 8, удобно разделить на три этапа.

1. *Локализация дырки на катионной вакансии.*

Параметры процесса получены в § 2: $S_l \approx 10^{-14} \text{ см}^2$, $\tau \approx 10^{-9} \text{ с}$. На этом этапе делокализованное состояние (зонная дырка) превращается в локализованный у катионной вакансии радикал, т. е. образуется неравновесный кластер (V_c, N_3^0) . Поскольку длительность этого этапа значительно превышает последующие этапы, именно он определяет кинетику процесса.

2. *Образование КЛС в результате реконструкции кластера (V_c, N_3^0) при взаимодействии с соседними ионами N_3^- и Ag^+ .*

Можно предполагать, что процесс реконструкции начинается с образования молекулярной связи между радикалом N_3^0 , локализованным на вакансии, и соседним ионом N_3^- ($N_3^0 + N_3^- \rightarrow N_6^-$). Этот процесс аналогичен хорошо изученному процессу автолокализации дырок в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) [19, 29]. Квантово-химические расчеты реакции $N_3^0 + N_3^- \rightarrow N_6^-$ для изолированных радикалов и данные по экспериментальному обнаружению короткоживущих радикалов N_6^- в растворах методом импульсного фотолиза приведены в [30]. Однако в отличие от ЩГК завершение процесса реконструкции приводит, по видимому, к «размазыванию» волновой функции дырки по кластеру (V_c, N_6, Ag) . Аналогичный процесс происходит в $AgCl$, в котором автолокализованная дырка представляет собой кластер $(AgCl_6)^{4-}$ [31]. Наиболее инерционным процессом этого этапа является смещение тяжелых частиц в результате изменения электронной конфигурации, т. е. длительность этапа должна быть порядка периода колебаний решетки ($\approx 10^{-13} \text{ с}$).

В настоящее время, к сожалению, отсутствуют расчеты, позволяющие хотя бы приблизительно оценить энергию, выделяющуюся

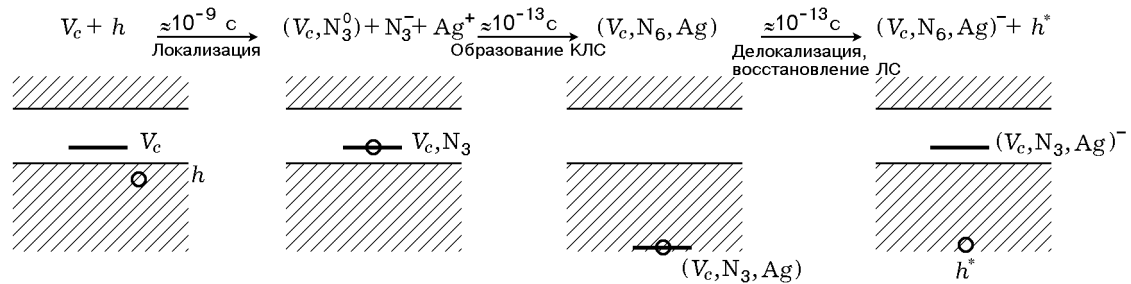


Рис. 8. Основные этапы цепной реакции взрывного разложения AgN_3 :

V_c — катионная вакансия, h, h^* — термализованная и горячая дырки соответственно, КЛС — квазилокальное состояние, ЛС — локальное состояние

на этом этапе. Однако, учитывая, что результирующее состояние близко к N_6^0 , и опираясь на результаты расчетов реакции (1) в [2], можно достаточно уверенно утверждать, что рассматриваемый процесс является экзотермическим. В этом случае, рассуждая аналогично [3, 4], можно считать, что выделяемая энергия запасается в виде потенциальной энергии дырки в КЛС (см. рис. 8). Глубина этого КЛС по данным, полученным при исследовании предвзрывной люминесценции (см. рис. 7), составляет $3 \div 3,5$ эВ. Умножив это значение на число Авогадро, получим полную энергию, которая должна выделиться при полном разложении моля азиды серебра в случае справедливости предлагаемой модели: ≈ 3 Дж/моль. Это значение близко к экспериментальному значению энерговыделения при взрыве [32], что можно рассматривать как довод в пользу адекватности модели.

Таким образом, на этом этапе возникает дырочное КЛС (см. рис. 8), ответственное, в частности, и за предвзрывную люминесценцию. Концентрация КЛС, согласно рассматриваемой модели, пропорциональна концентрации зонных дырок, что обеспечивает совпадение кинетик предвзрывных проводимости и люминесценции. Следует подчеркнуть, что поскольку выход внутризонной люминесценции не превышает 10^{-4} [28], то она, являясь удобным индикатором процесса разложения, не влияет на его общую энергетику.

Наиболее инерционным процессом на данном этапе является смещение тяжелых частиц в процессе реконструкции, т. е. длительность этапа составляет $\approx 10^{-13}$ с.

3. Делокализация дырки.

Время жизни дырок в КЛС обычно не превышает $\approx 10^{-14}$ с [17]. При делокализации

дырки возникает горячая зонная дырка с энергией $3 \div 3,5$ эВ. Этот процесс можно рассматривать как переход потенциальной энергии дырки в КЛС в кинетическую энергию горячей дырки. Таким образом, возникают горячие дырки с энергией, значительно превышающей термическую ширину запрещенной зоны АТМ ($1 \div 1,5$ эВ [10]). Эта энергия расходуется на ударную ионизацию, приводящую к размножению зонных дырок и электронов, и на эмиссию фононов, приводящую к нагреву образца, но не обеспечивающую размножения.

Согласно существующим представлениям [19] при энергии дырки выше пороговой, которая в различных системах колеблется в пределах $(1 \div 2)E_g$, вероятность ударной ионизации близка к единице. Термализация за счет эмиссии фононов становится преобладающей при энергии ниже пороговой. Применительно к рассматриваемой схеме это означает, что вероятность ударной ионизации для дырок, делокализующихся из КЛС, близка к единице, т. е. каждое звено цепи обеспечивает удвоение количества дырок или, пользуясь реакторной терминологией, коэффициент размножения дырок равен 2. Нагрев же образца осуществляется за счет эмиссии фононов при термализации дырок и электронов, энергия которых падает ниже пороговой.

Возникает принципиальный вопрос: что происходит с локальным пиком плотности состояний, соответствующим КЛС до делокализации дырки. Другими словами, где окажется уровень, соответствующий кластеру $(V_c, N_6, Ag)^-$ (см. рис. 8). Прежде всего, обратим внимание на то, что кластер (V_c, N_6, Ag) , обеспечивающий наличие КЛС в глубине валентной зоны, нейтрален относительно решетки. Кластер $(V_c, N_6, Ag)^-$, возникший в ре-

зультате делокализации, обладает относительно решетки единичным отрицательным зарядом, т. е. заряд кластера совпадает с зарядом катионной вакансии. Как правило, положение энергетического уровня дефекта в зонной схеме в решающей степени определяется его зарядом [29]. Поэтому с достаточной степенью уверенности можно считать, что положение уровня кластера не будет сильно отличаться от положения уровня исходной катионной вакансии. Поскольку переход кластера в равновесное состояние сопровождается смещением тяжелых частиц, длительность этого этапа также $\approx 10^{-13}$ с.

Таким образом, делокализация дырки из КЛС приводит к исчезновению пика плотности состояний в валентной зоне и к появлению локального уровня в запрещенной зоне, близкого по своему положению к уровню изолированной катионной вакансии. Появление этого уровня создает условия для повторения рассмотренной выше цепочки процессов, т. е. для продолжения цепной реакции. Другими словами, система самопроизвольно может многократно возвращаться в исходное состояние. Таким образом, в рамках рассматриваемой модели для развития цепной реакции не требуется генерации новых вакансий, что находится в хорошем согласии с экспериментально наблюдаемым постоянством величины α в уравнении (2) при изменении концентрации зонных электронов (дырок) в пределах двух порядков.

Следует сделать два замечания по модели в целом.

- Предлагаемая модель звена цепи согласуется с имеющимся экспериментальным материалом. Экспериментально обоснованы следующие положения модели: мономолекулярный характер развития цепного процесса, роль дырочных КЛС в генерации горячих дырок, ударный механизм размножения дырок. На уровне разумной рабочей гипотезы находятся следующие положения: роль катионных вакансий и состав кластеров, ответственных за актуальные локальные и квазилокальные состояния.

- Кинетика взрывного разложения описывается уравнением (2). Однако это уравнение относится к уже «развившемуся» процессу взрыва, когда концентрация зонных электронов и дырок достигает $\approx 10^{18}$ см⁻³ (см. § 2). Именно большие концентрации зонных носителей заряда приводят к насыщению процессов, обусловленных захватом на локальные центры, и

обеспечивают простоту наблюдаемой кинетики процесса.

При зарождении процесса (иницировании) ситуация может оказаться обратной и процессы на структурных дефектах могут играть решающую роль. В рамках формальной кинетики простейшим вариантом учета этого обстоятельства может быть запись α в (2) в виде $\alpha = f - g(t)$, где f и $g(t)$ — константы скорости захвата дырок на катионные вакансии и на конкурирующие центры соответственно. Зависимость $g(t)$ может, например, обеспечиваться «выгоранием» этих центров в процессе иницирования. Поскольку развитие цепи возможно только при условии $\alpha > 0$ (т. е. $g < f$), пороговый характер иницирования [2] может быть обусловлен именно необходимостью обеспечения достаточно «полного выгорания» ($g < f$) в результате воздействия иницирующего импульса.

ВЫВОДЫ

- Обнаружены и подробно изучены новые предвзрывные явления в АТМ — проводимость и люминесценция.

- Полученное значение предвзрывной проводимости азида серебра может рассматриваться как прямое экспериментальное доказательство цепной природы начальных стадий процесса взрывного разложения АТМ.

- На основе полученных результатов разработана модель начальных стадий развития взрыва АТМ, включающая размножение активных частиц (дырок) по реакции первого порядка и обрыв цепи по реакции второго порядка.

Авторы благодарны В. И. Крашенинину и В. Г. Кригеру за плодотворные дискуссии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32001а) и Фонда Министерства общего и профессионального образования Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bowden F. P., Yoffe A. D. Fast Reaction in Solids. Butterworths; London: Scientific Publ., 1958.
2. Energetic Materials. V. L. / H. D. Fair, R. F. Walker (Eds). New York: Plenum Press, 1987.
3. Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Белокуров Г. М. и др. Исследование механизма взрывного разложения азида серебра методами

- спектроскопии с высоким временным разрешением // Изв. вузов. Физика. 1996. Т. 39, № 11. С. 162–175.
4. **Aduев В. Р., Aluker E. D., Kriger V. G., Zakharov Yu. A.** Study of silver azide explosive decomposition by spectroscopic methods with temporal resolution // *Solid State Ionics*. 1997. V. 101–103. P. 33–36.
 5. **Кригер В. Г., Каленский А. В.** Иницирование азидов тяжелых металлов импульсным излучением // *Хим. физика*. 1995. № 4. С. 152–160.
 6. **Крашенинин В. И., Кузьмина Л. В., Захаров В. Ю.** Физико-химические процессы, инициированные постоянным электрическим полем в нитевидных кристаллах азиды серебра // *Журн. прикл. химии*. 1996. Т. 69, вып. 1. С. 21–24.
 7. **Крашенинин В. И., Кузьмина Л. В., Захаров В. Ю., Сталинин А. Ю.** Электрополевое разложение азиды серебра: влияние поперечных электрического и магнитного полей // *Хим. физика*. 1995. Т. 14, № 4. С. 126–135.
 8. **Александров Е. И., Вознюк А. Г.** Исследование влияния длительности возбуждения импульса на чувствительность азиды свинца к действию лазерного излучения // *Физика горения и взрыва*. 1983. Т. 19, № 4. С. 143–146.
 9. **Семенов Н. Н.** Цепные реакции. М.: Наука, 1986.
 10. **Захаров Ю. А., Невоструев В. А., Рябых С. М., Сафонов Ю. Н.** Современное состояние радиационной химии неорганических твердых тел // *Химия высоких энергий*. 1985. Т. 19, № 5. С. 398–405.
 11. **Алукер Э. Д., Гаврилов В. В., Дейч Р. Г., Чернов С. А.** Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галлоидных кристаллах. Рига: Зинатне, 1987.
 12. **Куракин С. И., Диамант Г. М., Пугачев В. М.** Морфология кристаллов азиды серебра, выращенных из гидроксида аммония // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1990. Т. 26, № 11. С. 2301–2304.
 13. **Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Белокуров Г. М., Кречетов А. Г.** Кинетика развития взрывного разложения азиды серебра при инициировании лазерным импульсом // *Хим. физика*. 1997. Т. 16, № 8. С. 130–136.
 14. **Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Кречетов А. Г.** Предвзрывная люминесценция азиды серебра // *Хим. физика*. 1998. Т. 17, № 3. С. 59–64.
 15. **Gordienko A. B., Zhuravlev Yu. N., Poplavnoi A. S.** Electronic structure of metal azides // *Phys. Status Solidi (B)*. 1996. V. 198. P. 707–719.
 16. **Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Белокуров Г. М., Кречетов А. Г.** Предвзрывная проводимость азиды серебра // *Письма в ЖЭТФ*. 1995. Т. 62, вып. 3. С. 203–204.
 17. **Bassani F., Parravicini G.P.** Electronic States and Optical Transitions in Solids. New York etc.: Pergamon Press, 1975.
 18. **Богданкевич О. В., Летохов В. С., Сучков А. Ф.** Теория эффектов неоднородности возбуждения полупроводниковых лазеров с накачкой электронным пучком // *Физика и техника полупроводников*. 1969. Т. 3, № 5. С. 665–671.
 19. **Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А.** Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галлоидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979.
 20. **Aduев В. Р., Aluker E. D., Kretchetov A. G., Mitrofanov A. Yu.** Explosive luminescence of heavy metal azides // *Phys. Status Solidi (B)*. 1998. V. 207. P. 535–540.
 21. **Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Захаров Ю. А. и др.** Взрывная люминесценция азиды серебра // *Письма в ЖЭТФ*. 1997. Т. 66, вып. 2. С. 101–103.
 22. **Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Кречетов А. Г. и др.** Спектр предвзрывной люминесценции азиды галлия // *Письма в ЖТФ*. 1999. Т. 25, № 9. С. 28–31.
 23. **Грибковский В. П.** Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. Минск: Наука и техника, 1975.
 24. **Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Кречетов А. Г., Сахарчук Ю. П.** Спектры предвзрывного оптического поглощения азиды серебра // *Письма в ЖТФ*. 1998. Т. 24, № 16. С. 31–34.
 25. **Pankove J.** Optical Processes in Semiconductors. New Jersey: Engelwood Cliffs, 1971.
 26. **Younk E. H., Kunz A. B.** An ab initio investigation of the electronic structure of lithium azide (LiN_3), sodium azide (NaN_3), and lead azide [$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$] // *Intern. J. Quant. Chem*. 1997. V. 63, N 3. P. 615–621.
 27. **Родный П. А.** Остовно-валентные переходы в широкозонных ионных кристаллах // *Физика твердого тела*. 1992. Т. 34, вып. 7. С. 1975–1997.
 28. **Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Гаврилов В. В. и др.** Оптические эффекты в широкощелевых материалах, обусловленные зонными носителями // *Физика твердого тела*. 1996. Т. 38, № 12. С. 3521–3530.
 29. **Stoneham A. M.** Theory of Defects in Solids. Oxford: Clarendon Press, 1975.
 30. **Workentin M. S., Wagner B. D., Negri F. et al.** Spectroscopic and theoretical studies of unusual pseudohalogen radical anion // *J. Phys. Chem*. 1995. V. 99, N 1. P. 94–101.
 31. **Spoonhower J. P., Marchetti A. P.** Trapped holes in silver halides // *J. Phys. Chem. Solids*. 1990. V. 51, N 7. P. 793–804.
 32. **Zeman S., Dimin M., Truchic S., Kabatova V.** The relationship between the kinetic data of the low-temperature thermolysis and the heats of explosion of inorganic azides // *Thermochim. Acta*. 1984. V. 80. P. 137–141.
- Поступила в редакцию 9/VI 1999 г.,
в окончательном варианте — 18/XI 1999 г.*