

ЗАВИСИМОСТЬ КРИТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЗИДА СЕРЕБРА ОТ РАЗМЕРОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ

В. Г. Кригер, А. В. Каленский, М. В. Ананьева, А. П. Боровикова

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

Впервые экспериментально исследована зависимость критической плотности энергии инициирования взрывного разложения азидов серебра от размера образца. Показано, что зависимость критической плотности энергии определяется диффузией реагентов на поверхность кристалла, где скорость их рекомбинации значительно превышает объемную. Полученные значения коэффициента диффузии и константы скорости объемной рекомбинации электрон-дырочных пар в условиях взрывного разложения в пределах ошибки эксперимента совпадают с определенными ранее при исследовании фотопроводимости.

Ключевые слова: элементарные процессы, размерные эффекты, кинетика и механизм химических реакций, реакционная способность.

В работе [1] предложена и проанализирована модель цепной твердофазной реакции инициирования азидов тяжелых металлов. В рамках модели получены зависимости пороговой плотности энергии инициирования взрывного разложения от длительности импульса воздействия, времени задержки и вероятности взрыва от энергии импульса, а также ряд других характеристик [1, 2]. Полученные теоретические зависимости находятся в хорошем качественном и количественном согласии с имеющимися экспериментальными данными.

В работе [2] показано, что при размерах кристалла, соизмеримых с длиной свободного пробега электронных возбуждений, рассчитанная пороговая плотность энергии инициирования взрыва существенно возрастает. В рамках модели это связано с повышенной скоростью рекомбинации электрон-дырочных пар на поверхности кристалла. Рассмотренный эффект является твердотельным аналогом обрыва цепи на стенке сосуда для газофазных цепных реакций [3]. Относительное увеличение критической плотности энергии инициирования взрывного разложения микрокристаллов ($H_{cr}(r)/H_0$) по сравнению с большими кристаллами определяется выражением [2]

$$\frac{H_{cr}(r)}{H_0} = \frac{k_r^* (1 + 2k_r^*/k_1)}{k_r (1 + 2k_r/k_1)}, \quad k_r^* = k_r + \frac{\zeta \pi^2 D}{r^2}, \quad (1)$$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-01099).

где k_r — константа скорости рекомбинации электрон-дырочных пар в объеме кристалла, k_r^* — эффективная константа скорости рекомбинации с учетом влияния поверхности, $\zeta = 1 \div 3$ — размерный фактор, зависящий от габитуса кристалла, D — коэффициент диффузии электронных носителей заряда, r — размер кристалла, k_1 — константа скорости распада комплекса N_6 до молекулярного азота (основная стадия энерговыделения при реакции [1]).

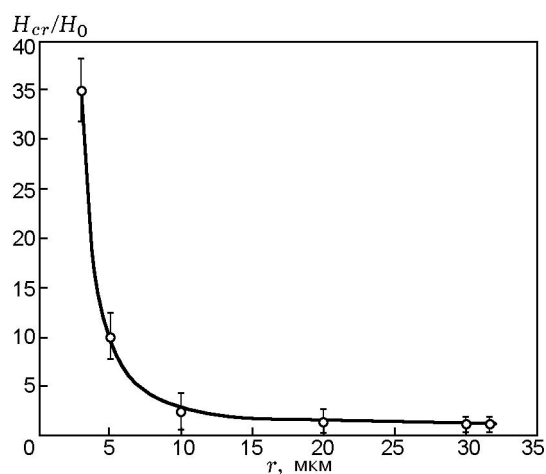
При уменьшении размеров кристалла должно наблюдаться вырождение разветвленной цепной реакции, так как необходимая для инициирования концентрация реагентов становится соизмеримой с концентрацией узлов регулярной решетки (L) [2]. Минимальный размер кристалла (r_1), в котором может реализоваться разветвленная цепная реакция, составляет

$$r_1 \geq \pi \sqrt[4]{\frac{6D^2}{k_1 k_2 L}} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

В расчетах принималось значение $D = 0.25 \times 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, что соответствует экспериментальному значению подвижности дырок в азиде серебра $\mu = 10^{-3} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [4].

Целью работы является экспериментальная проверка предложенного в [2] размерного эффекта при инициировании взрывного разложения азидов серебра импульсным излучением.

В качестве образцов использовались монокристаллы азидов серебра ($1 \div 50 \text{ мкм}$), выращенные из концентрированных аммиачных



Зависимость критической плотности энергии инициирования кристаллов азидов серебра (отн. ед.) от размера кристалла:

точки — эксперимент; линия — расчет по формуле (1)

растворов путем медленного испарения аммиака [5]. Принципиальная схема экспериментальной установки приведена в [6]. В экспериментах использовался одномодовый одночастотный лазер, состоящий из задающего генератора и пятикаскадного усилителя бегущей волны. Максимальная энергия излучения лазера $W = 20$ Дж, длительность импульса была постоянной и равной (на полувысоте) $t = 30$ нс.

Получены следующие основные результаты.

1. Для кристаллов размером $r > 4 \times 10^{-5}$ м минимальная плотность энергии импульса, приводящая к взрыву, не зависит от размера образца и составляет $H_0 = 900 \pm 100$ Дж/м². При облучении импульсами с плотностью энергии $H < H_0$ никаких видимых изменений кристаллов не происходит, вспышка свечения не наблюдается.

2. При уменьшении размеров кристаллов в диапазоне $2 \cdot 10^{-6} < r < 4 \cdot 10^{-5}$ м минимальная плотность энергии импульса $H_{cr}(r)$, необходимая для инициирования взрывного разложения, возрастает более чем в 30 раз (рисунок). При облучении кристаллов импульсами с плотностью энергии $H_0 < H(r) < H_{cr}(r)$ наблюдаются вспышка свечения и видимое почернение образца. При повторном облучении с той же энергией интенсивность вспышки меньше и взрыва образца при этом не происходит. Таким образом, при облучении микрокристаллов импульсами $H(r) < H_{cr}(r)$ наблюдается допоро-

говый режим процесса, при котором начавшаяся цепная реакция затухает, не переходя в самоускоряющийся режим.

3. В микрокристаллах размером $r < 1$ мкм взрывное разложение не удается инициировать импульсным излучением с плотностью энергии $H \approx 10^5$ Дж/м². Обработка экспериментальных данных по выражению (1) позволила определить константу скорости объемной рекомбинации электрон-дырочных пар: $k_r = (4.5 \pm 0.4) \cdot 10^6$ с⁻¹. Это значение хорошо коррелирует с величинами k_r , полученными в [1] для азидов свинца, и практически совпадает с результатами исследования фотопроводимости монокристаллов азидов серебра в работе [7]: $k_r = (4.6 \pm 0.3) \cdot 10^6$ с⁻¹. Полученные результаты позволяют также оценить коэффициент диффузии электронных возбуждений в условиях взрывного разложения: $D = (0.2 \div 0.3) \cdot 10^{-4}$ м²/с. Это значение D соответствует подвижности электронных носителей заряда в азиде серебра $\mu = (8 \div 10) \cdot 10^{-4}$ м²/(В·с), что близко к величине, рассчитанной в [8] и определенной экспериментально при исследовании эффекта Холла [4].

Сформулируем основные выводы работы:

— экспериментально подтвержден предложенный в [2] новый для твердофазных цепных реакций размерный эффект;

— зависимость $H_{cr}(r)$ определяется диффузией реагентов на поверхность кристалла с их последующей рекомбинацией;

— коэффициенты диффузии дырок в условиях взрывного разложения близки к определенным экспериментально при $T = 360 \div 410$ К;

— практическое совпадение констант рекомбинации электрон-дырочных пар по данным фотопроводимости и в условиях взрывного разложения служит весомым аргументом в пользу того, что реакцией обрыва цепи является рекомбинация электрон-дырочных пар [1].

Авторы выражают глубокую благодарность Н. М. Федоровой за подготовку образцов, профессору В. М. Лисицыну, профессору В. П. Ципилеву за помощь в проведении экспериментов и постоянный интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kriger V., Kalensky A. Initiation of heavy metal azides by pulse radiation // Chem. Phys. Reports. 1995. V. 14, N 4. P. 556–564.

2. Кригер В. Г., Каленский А. В. Размерный эффект при инициировании разложения азидов тяжелых металлов импульсным излучением // Хим. физика. 1996. № 3. С. 40–47.
3. Семенов Н. Н. Цепные реакции. М.: Наука, 1986.
4. Захаров Ю. А., Сидорин Ю. Ю., Кучис Е. В. Холловская подвижность носителей заряда в азиде серебра // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 8. С. 1397–1401.
5. Куракин С. И., Диамант Г. М., Пугачев В. М. Морфология кристаллов азидов серебра, выращенных из гидроксида аммония // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1990. Т. 26, вып. 11. С. 2301–2304.
6. Александров Е. И., Ципилев В. П. Размерный эффект при инициировании прессованного азида свинца лазерным моноимпульсным излучением // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 5. С. 77–81.
7. Кригер В. Г., Каленский А. В., Диамант Г. М., Захаров Ю. А. Кинетические закономерности фотопроводимости азид серебра в режиме освещения с темновой паузой // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2004. № 1. С. 169.
8. Кригер В. Г. Полярный характер носителей заряда в азиде серебра // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1982. № 6. С. 960–964.

Поступила в редакцию 17/IV 2007 г.
