

ДИВАКАНСИОННАЯ МОДЕЛЬ ИНИЦИИРОВАНИЯ АЗИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, А. Г. Кречетов

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

Описана возможная модель иницирования азидов тяжелых металлов, основывающаяся на представлении реакционных центров как ассоциата катионной и анионной вакансий. Приведены предпосылки построения модели, ее физическая и математическая формулировки. Предложенная модель качественно согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: азиды тяжелых металлов, цепная реакция, иницирование, модель, дивакансия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время установлено, что взрывные процессы (т. е. процессы, происходящие в образце перед началом его механического разрушения в результате взрывного разложения) в азидовых тяжелых металлов развиваются по цепному механизму [1–4]. Экспериментально показано [1], что кинетика цепной реакции (до начала разрушения образца) описывается уравнением

$$\dot{n} = \alpha n - \beta n^2, \quad (1)$$

где n — концентрация свободных носителей заряда (дырок, электронов), α , β — константы скорости.

Решение (1) имеет вид

$$n = e^{\alpha t} [n_0^{-1} (e^{\alpha t} - 1) + n_0^{-1}]^{-1}, \quad (2)$$

где n_0 — начальная концентрация, т. е. концентрация в момент окончания иницирующего импульса, $n_\infty = \alpha/\beta$ — стационарная концентрация, получаемая из (1) при условии $\dot{n} = 0$.

В [1] предложена простейшая интерпретация выражения (1): ветвление цепи αn — захват дырок на катионную вакансию, обрыв βn^2 — межзонная рекомбинация.

В работах [1–4] рассмотрена также модель звена цепи, связывающая размножение дырок при захвате на катионную вакансию с реконструкцией образующегося при этом центра, в результате чего в глубине валентной зоны возникает квазилокализованное состояние. Делокализация дырки из квазилокализованного со-

стояния приводит к образованию горячей дырки с энергией $\approx 3,5$ эВ, достаточной для ударной ионизации, что и обеспечивает размножение дырок, т. е. ветвление цепи.

Простая кинетика (1), (2) описывает уже установившийся цепной процесс. Однако на ранних стадиях (при концентрации свободных электронов и дырок $\leq 10^{17}$ см⁻³) кинетика гораздо сложнее, что, по-видимому, связано с особенностями иницирования реакции [5]. Кроме того, выражение (1) не содержит в явном виде порога иницирования реакции, что явно противоречит многочисленным экспериментальным результатам [6, 7].

В связи с этим в настоящей работе предложена модель иницирования азидов тяжелых металлов, дополняющая модель развития цепной реакции взрывного разложения, предложенную ранее [1], и снимающая (пока на качественном уровне) указанные выше противоречия.

ПРЕДПОСЫЛКИ МОДЕЛИ

Прежде всего, уточним роль иницирующего импульса в случае линейного (αn в (1)) ветвления цепи. Эта задача аналогична задаче об иницировании цепного ядерного взрыва [8]. В случае ядерного взрыва задачей иницирования является изменение соотношения в пользу канала деления между двумя каналами: захватом нейтронов делящимися ядрами (U^{235} или Pu^{239}) и утечкой нейтронов (захват неделяющимися ядрами, утечка через поверхность). Это изменение обеспечивается уменьшением скорости утечки (создание критической массы).

В нашем случае возможен, однако, и другой путь: увеличение скорости захвата актив-

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (номер проекта 2180).

ной частицы (дырки) на рабочий центр (катионная вакансия [1]) при неизменной скорости конкурирующих каналов.

Скорость p захвата дырки на рабочий центр

$$p = v\sigma N, \quad (3)$$

где v — скорость дырки, σ — сечение захвата, N — концентрация рабочих центров. Согласно (3) инициирование может быть обеспечено резким увеличением N или σ . Наиболее интересной представляется вторая возможность — увеличение σ . Рассмотрим возможный вариант ее реализации.

Хорошо известно [9], что в кристаллах энергетически выгодна ассоциация противоположно заряженных дефектов в нейтральные пары. Это приводит к тому, что в ряде ионных кристаллов в равновесных условиях подавляющая часть катионных и анионных вакансий ассоциируется в так называемые дивакансии [10, 11].

Важным следствием такой ассоциации является резкое изменение сечения захвата в связи с изменением зарядового состояния актуального центра: дивакансия — нейтральный или дипольный центр (σ^0), изолированная вакансия — заряженный центр (σ^-). Значения σ^- могут превосходить значения σ^0 на $2 \div 3$ порядка [12].

В рамках интересующей нас проблемы это обстоятельство открывает очень интересные возможности. Предположим, что в исходном образце азида тяжелого металла основным дефектом являются дивакансии. В этом случае небольшое значение σ^0 приводит к тому, что скорость захвата дырки на дивакансию может оказаться меньше скорости ее исчезновения по конкурирующим каналам (захват на другие дефекты, поверхностная рекомбинация и т. д.). Однако если иницирующим импульсом создать избыточную концентрацию свободных электронов, их локализация на дивакансиях приведет к изменению зарядового состояния центра, что резко увеличит сечение захвата дырок ($\sigma^0 \rightarrow \sigma^-$). Это может привести к резкому перераспределению дырок в пользу рабочего канала и, соответственно, к зарождению цепной реакции.

Именно эта идея и положена в основу предлагаемой дивакансионной модели инициирования.

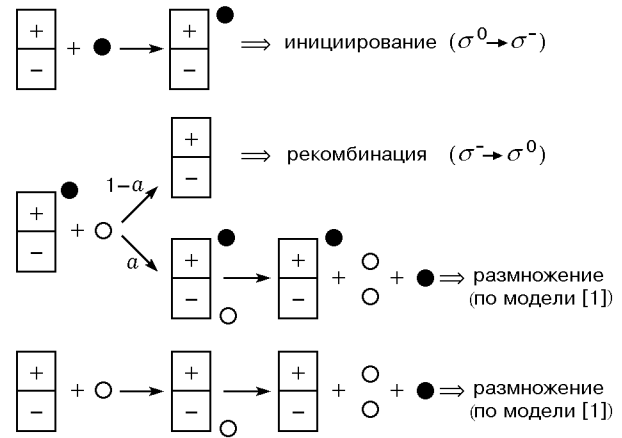


Рис. 1. Схема дивакансионной модели инициирования цепной реакции взрывного разложения AgN_3 :

обозначения см. в тексте

ФИЗИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Схема процессов, рассматриваемых в предлагаемой дивакансионной модели, представлена на рис. 1. Используются принятые в физике твердого тела [12] обозначения:

\boxminus — анионная вакансия (вакансия отрицательного иона, имеющая положительный заряд относительно кристаллической решетки),

\boxplus — катионная вакансия (вакансия положительного иона, имеющая отрицательный заряд относительно кристаллической решетки),

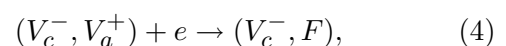
\boxtimes — дивакансия (ассоциация анионной и катионной вакансий, расположенных на небольшом расстоянии (в пределе — в соседних узлах решетки)),

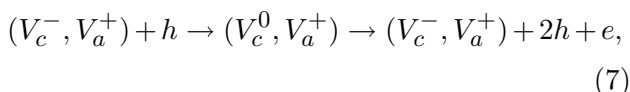
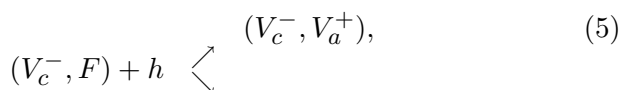
\boxtimes^\bullet — электрон, локализованный на анионной вакансии (так называемый F-центр, нейтральный относительно кристаллической решетки [10]),

\boxplus° — дырка, локализованная на катионной вакансии.

При захвате дырки на \boxtimes^\bullet с вероятностью $1 - a$ происходит ее рекомбинация с электроном и восстанавливается \boxtimes , а с вероятностью a происходит ее локализация на \boxplus и, согласно [1–4], реконструкция этого центра, приводящая к размножению дырок, т. е. цепной реакции.

Рассматриваемая цепочка процессов может быть записана в виде квазихимических реакций:





где V_c^- и V_a^+ — катионная и анионная вакансии, F — F-центр (анионная вакансия, захватившая электрон), e и h — электрон и дырка.

Реакция (4) — захват электрона на дивакансию, приводящий к переходу нейтральной дивакансии с сечением σ^0 в заряженную катионную вакансию с сечением σ^- , т. е. к увеличению сечения захвата на $2 \div 3$ порядка [12]. Реакция (5) — рекомбинация дырки с F-центром и сечением σ^- , приводящая к восстановлению нейтральной дивакансии с сечением захвата дырки σ^0 . Реакция (6) — захват (с сечением σ^-) дырки на катионную вакансию, приводящий к размножению дырок [1]. Реакция (7) — захват дырки на дивакансию (сечение σ^0), также приводящий согласно [1] к размножению дырок.

Таким образом, реакция (4) — это собственно инициирование, реакции (6) и (7) — размножение дырок, обеспечивающее ветвление цепи, реакция (5) — исчезновение дырки, т. е. конкурирующий канал. Другие возможные конкурирующие каналы (захват дырки на примесные и структурные дефекты, поверхностная рекомбинация и т. д.) в схеме не указаны.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Рассмотренные процессы могут быть учтены при развернутой записи величины α в (1):

$$\alpha = v[a\sigma^- N^- + \sigma^0(N - N^-) - (1 - a)\sigma^- N^- - g], \quad (8)$$

где v — тепловая скорость дырки, σ^- и σ^0 — сечения захвата дырки на катионную вакансию и дивакансию соответственно, N и N^- — исходные концентрации соответственно дивакансий и катионных вакансий, расположенных рядом с F-центром, g — характеристика конкурирующих каналов. Поскольку в настоящее время отсутствуют сколько-нибудь надежные

данные по этим каналам, мы ограничимся простейшим случаем $g = \text{const}$.

В (8) $v a \sigma^- N^-$ — скорость генерации дырок в результате захвата дырок на катионные вакансии (размножение дырок на заряженных центрах), $v \sigma^0(N - N^-)$ — то же самое на дивакансии (размножение дырок на нейтральных центрах), $v(1 - a)\sigma^- N^-$ — скорость исчезновения дырок в результате рекомбинации с F-центрами, vg — то же самое для остальных конкурирующих каналов.

Для скорости изменения N^- можно записать

$$\dot{N}^- = v[\sigma^0(N - N^-)n_e - (1 - a)\sigma^- N^- n_h], \quad (9)$$

где n_e и n_h — концентрации зонных электронов и дырок, $v \sigma^0(N - N^-)n_e$ — скорость генерации N^- в результате захвата электронов на дивакансии (реакция (4)), $v(1 - a)N^- n_h$ — скорость исчезновения N^- в результате рекомбинации дырок с F-центрами (восстановление дивакансий, реакция (5)).

Выражения (8), (9) будем анализировать при следующих условиях:

$$n_e \approx n_h = n, \quad (10)$$

$$N = \text{const}, \quad (11)$$

$$g = \text{const}, \quad (12)$$

$$\sigma^- \gg \sigma^0, \quad (13)$$

$$a \geq 0,1. \quad (14)$$

Условие (10) обычно выполняется при достаточно высоких уровнях инжекции, при которых концентрация зонных носителей заряда превышает концентрацию центров прилипания [13]. С учетом того, что концентрация дефектов в экспериментально исследуемых образцах AgN_3 не превышает 10^{15} см^{-3} [14], а экспериментальное исследование предвзрывных явлений начинается с концентрации свободных носителей заряда $\approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [5], это условие представляется весьма реалистичным. Условие (11) означает, что исходная концентрация дивакансий не меняется в рассматриваемом процессе, изменяется только их зарядовое состояние (реакции (4)–(7)). Это представляется достаточно разумным для ранних стадий разложения. Обоснование условий (12) и (13) приведено выше. Обоснованность условия (14) будет видна из дальнейшего.

Из (8) и (9) с учетом (10)–(14) получаем:

$$N_{\infty}^{-} = \frac{\sigma^0 N}{\sigma^{-}(1-a)}, \quad (15)$$

$$\dot{N}^{-} = vn\sigma^{-}(1-a)(N_{\infty}^{-} - N^{-}), \quad (16)$$

$$\alpha = v[(2a-1)\sigma^{-}N^{-} - (g - \sigma^0 N)], \quad (17)$$

$$\dot{\alpha} = v\sigma^{-}(2a-1)\dot{N}^{-}, \quad (18)$$

$$\alpha_{\infty} = v(a\sigma^{-}N_{\infty}^{-} - g), \quad (19)$$

$$\alpha_0 = v[(2a-1)\sigma^{-}N_0^{-} - (g - \sigma^0 N)], \quad (20)$$

где N_{∞}^{-} и α_{∞} — стационарные значения, полученные из (8) и (9) при $t \rightarrow \infty$.

АНАЛИЗ МОДЕЛИ

1. Условие стабильности образца. При отсутствии инициирования $N^{-} = 0$ и из (17) следует $\alpha = v(\sigma^0 N - g)$. Если $\alpha > 0$, то появление даже единственной дырки приведет согласно (1) к запуску цепной реакции и, следовательно, взрыву образца. Такие самопроизвольные взрывы (в том числе и при синтезе) хорошо известны [6, 7]. Следовательно, условие стабильности образца — $\alpha < 0$ (при отсутствии инициирования), и с учетом сказанного его можно записать в виде

$$\sigma^0 N - g < 0. \quad (21)$$

2. Порог инициирования. Условие запуска цепной реакции в результате инициирования — $\alpha_0 > 0$, где α_0 — значение α после окончания инициирующего импульса (в нулевой момент времени). Из (20) при $\alpha_0 > 0$ получаем

$$(2a-1)\sigma^{-}N_0^{-} > g - \sigma^0 N, \quad (22)$$

где N_0^{-} — начальная концентрация заряженных центров, созданных инициирующим импульсом в результате захвата электронов дивакансиями (реакция (4)). Поскольку концентрация N_0^{-} создается инициирующим импульсом, наличие порогового значения N_0^{-} соответствует наличию пороговой энергии инициирующего импульса.

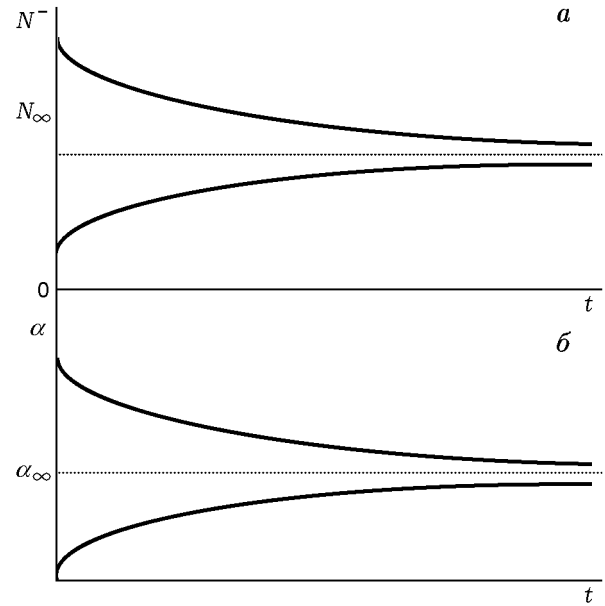


Рис. 2. Кинетика изменения концентрации заряженных центров N^{-} (а, выражения (15), (16)) и константы скорости ветвления цепи α (б, выражения (17)–(19)) при надпороговом инициировании

Из (21) и (22) видно, что цепная реакция может быть запущена только при условии $a > 0,5$, т. е. условие (14) заведомо выполняется.

3. Надпороговый режим инициирования. Условия развития цепной реакции очевидны: $\alpha_0 > 0$, $\alpha_{\infty} > 0$. Константа α_0 согласно (20) задается величиной N_0^{-} , т. е. определяется энергией инициирующего импульса. Условие же $\alpha_{\infty} > 0$ согласно (19) и (15) выполняется при $\frac{a\sigma^0 N}{1-a} > g$. В этом случае кинетика изменения величин $\alpha(t)$ и $N^{-}(t)$ согласно (15)–(19) имеет вид, изображенный на рис. 2. Из рис. 2 видно, что в зависимости от энергии инициирования (α_0) скорость реакции на начальном участке может быть меньше или больше скорости установившегося процесса (α_{∞}).

Таким образом, простая кинетика (2), наблюдавшаяся в экспериментах [1–4] при $n \geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$, соответствует, по-видимому, стационарному значению α ($\alpha \approx \alpha_{\infty}$). На начальных стадиях процесса ($\alpha < \alpha_{\infty}$) кинетика не описывается формулой (2) и, как видно из рис. 2, может зависеть от энергии инициирующего импульса (через величины α_0 и N_0^{-} (20)). Влияние энергии инициирующего импульса на на-

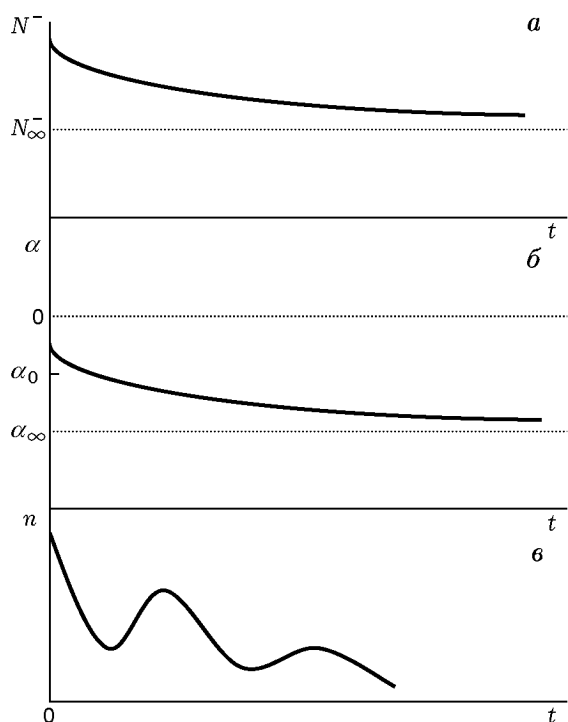


Рис. 3. Кинетика изменения концентрации заряженных центров N^- (а, выражения (15), (16)), константы скорости ветвления цепи (б, выражения (17)–(19)) и концентрация дырок (в) для подпорогового инициирования при $\alpha_0 < 0$, $\alpha_\infty < 0$

чальные стадии кинетики предвзрывных процессов наблюдалось в эксперименте [5]. Характерно, что величина $n_\infty = \alpha/\beta$ (см. (1), (2)) в этих экспериментах не зависит от энергии инициирующего импульса. Этот результат также согласуется с рассматриваемой моделью, так как установившийся процесс, для которого $\alpha \approx \alpha_\infty$, не зависит от величин α_0 и N_0^- (выражение (19), (15)).

Таким образом, предсказания модели, относящиеся к надпороговому режиму инициирования, качественно согласуются с полученными ранее экспериментальными результатами.

4. Подпороговый режим инициирования. Рассмотрим случай $\alpha_0 < 0$, $\alpha_\infty < 0$ (выражения (20), (19), рис. 3). В (1) отбросим член βn^2 , что оправдано при малых значениях n (и n_0), соответствующих малым энергиям инициирующего импульса. В этом случае из (1) получаем

$$\dot{n} = \alpha n. \quad (23)$$

Продифференцировав (23) по времени, запишем

$$\ddot{n} - \alpha \dot{n} - \dot{\alpha} n = 0. \quad (24)$$

При $\alpha < 0$ и $\dot{\alpha} < 0$, что достаточно реально, согласно (17), (18) уравнение (24) представляет собой уравнение затухающих колебаний. Это означает, что в рассматриваемой модели при $\alpha < 0$ и $\dot{\alpha} < 0$ после подпорогового инициирования релаксация системы может носить характер затухающих колебаний (см. рис. 3, в).

Отметим, что колебательный характер медленных постпроцессов в AgN_3 , т. е. процессов, происходящих после подпорогового возбуждения, экспериментально наблюдался в работе [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная в данной работе дивакансионная модель инициирования азидов тяжелых металлов, на наш взгляд, органично дополняет рассмотренную ранее [1–4] модель цепной реакции предвзрывных процессов в азидовых тяжелых металлов. Ряд предсказаний модели, как отмечалось выше, находится в качественном согласии с имеющимися экспериментальными фактами, объяснения которым ранее не удавалось найти. Поэтому на данном этапе предложенная модель может рассматриваться в качестве достаточно правдоподобной и непротиворечивой рабочей гипотезы, нуждающейся, однако, в тщательной, прежде всего экспериментальной, проверке на количественном уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Белокуров Г. М. и др. Взрывное разложение азидов тяжелых металлов // Журн. эксперим. и теор. физики. 1999. Т. 116, № 5(11). С. 1676–1693.
2. Предвзрывные явления в азидовых тяжелых металлов / А. Г. Захаров, Э. Д. Алукер, Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, Ю. А. Кречетов. М.: ЦЭИ Химмаш, 2002.
3. Kuklja M. M., Aduiev B. P., Aluker E. D., et al. Role of electronic excitations in explosive decomposition of solids // J. Appl. Phys. 2000. V. 89, N 7. P. 4156–4166.
4. 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.
5. 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.

6. **Bowden F. P., Yoffe A. D.** Fast Reaction in Solids. London: Butterworths Scientific Publications, 1958. P. 242.
7. **Energetic Materials** / H. D. Fair, R. F. Walker (Eds). New York: Plenum Press, 1977. V. 1.
8. **Фрауенфельдер Г., Хенли Э.** Субатомная физика. М.: Мир, 1979.
9. **Фистуль В. И.** Физика и химия твердого тела. М.: Metallurgia, 1995. Т. 1.
10. **Крегер Ф.** Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969.
11. **Чебатин В. Н.** Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982.
12. **Стоунхэм А. М.** Теория дефектов в твердых телах. М.: Мир, 1978. Т. 1.
13. **Блатт Ф.** Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: Мир, 1971.
14. **Куракин С. И., Диамант Г. М., Пугачев В. М.** Морфология кристаллов азида серебра, выращенных из гидроокиси аммония // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26, № 11. С. 2301–2304.
15. **Крашенинин В. И., Кузьмина Л. В., Захаров В. Ю.** Физико-химические процессы, инициируемые постоянным электрическим полем в нитевидных кристаллах азида серебра // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69, вып. 1. С. 21–24.

Поступила в редакцию 4/XI 2002 г.
