

УДК 541.124; 541.14; 541.17; 544.22.022; 644.3.03

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ АЗИДА СВИНЦА И СЕРЕБРА ПРИ ФОТО- И ЭЛЕКТРОПОЛЕВОМ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Ф. И. Иванов

### KINETIC CHARACTERISTICS OF EXPANSION OF LEAD AND SILVER AZIDES WHISKERS UNDER PHOTO- AND ELECTRIC-FIELD EFFECTS

F. I. Ivanov

В статье обсуждены кинетические особенности разложения нитевидных кристаллов азидов свинца и серебра при фото- и электрополевым воздействиях. Показано определяющее влияние на формирование твердых (металл) и газообразных (азот) продуктов разложения зарядовых гетерогенностей (доменов сильного поля), возникающих в объеме кристалла азидов в полях упругих напряжений, дислокаций или в приконтактных областях во внешнем электрическом поле. Процессы в домене определяют кинетические особенности электрополевого и фотохимического разложения азидов тяжелых металлов и их высокую взрывчатую чувствительность.

The paper addresses the kinetics of the expansion of lead and silver azides whiskers under photo and electric field effects. The significant influence of charge heterogeneities (strong field domains) on the formation of solid (metal) and gas (nitrogen) degradation products is shown, appearing in the bulk of the azide in the fields of elastic stresses and dislocations, and in the contact area of the external electric field. The processes in the domain determine the kinetic features of electric and photochemical decomposition of heavy metal azides and their high explosive sensitivity.

**Ключевые слова:** нитевидные кристаллы, кинетические особенности, азид свинца, фото- и электрополевое разложение.

**Keywords:** whiskers, kinetic characteristics, lead azide, photo and electric field expansion.

#### Введение. Методики исследования

При исследованиях процессов твердофазного разложения твердых неорганических азидов (АТМ), протекающих как с поверхности, так и в объеме нитевидного кристалла (НК), использовались методы микро-спектрофотометрии, волнометрии (поверхностного газовыделения и метод Хилла [1]) и электронной микроскопии платиноуглеродных реплик [2].

Оценка эффективности процессов выделения молекулярного азота с поверхности НК АТМ изучалась на масс-спектрометре ИПДО-4 при интенсивностях падающего УФ-излучения, изменяющихся от  $4 \cdot 10^{20}$  квант/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ) до  $10^{18}$  квант/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ), и длине волны, вырезаемой интерференционным фильтром,  $\lambda = 365$  нм. Чувствительность масс-спектрометра по  $N_2$  была не хуже  $10^{10}$  молекул/с.

На рисунке 1 представлены кинетические кривые поверхностного газовыделения нитевидных кристаллов (НК)  $\beta$ -азидов свинца.

Выделение молекулярного азота начинается при облучении НК светом интенсивностью  $4 \cdot 10^{20}$  квант/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ) практически безынерционно, причем скорость процесса, максимальная в первый момент времени (кривая 1), монотонно уменьшается. Приблизительно через 2–3 мин она становится постоянной, составляя 15–20 % от исходного значения. При понижении интенсивности света до  $10^{19}$  квант/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ) на кривой внешнего газовыделения в свежеиссинтезированных НК  $\beta$ -азидов свинца появляется период возбуждения, зависящий от предыстории образцов (кривая 2). При повторном облучении НК период возбуждения отсутствует. Методика учета газообразных продуктов, образовавшихся в матрице, при радиационно-химическом разложении азидов тяжелых металлов (АТМ) была впервые описана Х. Г. Хиллом [1] и включает в себя

растворение кристаллических азидов в специальных растворителях при одновременном учете под микроскопом выделившегося азота. Чувствительность данной методики составляет  $10^{-20}$  кмоль  $N_2$ , что эквивалентно  $10^{-7}$  % от общего количества азота, содержащегося в неразложившемся нитевидном кристалле (НК) АТМ.

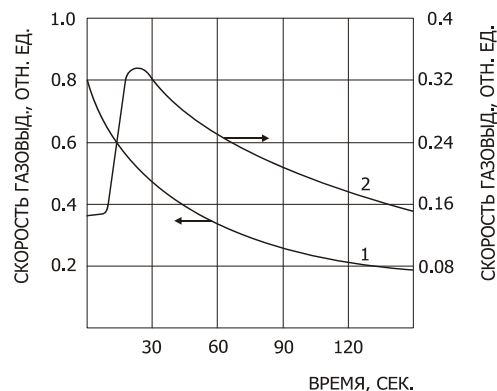


Рис. 1. Кинетика поверхностного газовыделения в НК  $\beta$ -азидов свинца: 1 – интенсивность света  $4 \cdot 10^{20}$  квант/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ); 2 – интенсивность света  $10^{19}$  квант/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ). Длина волны 365 нм

Поверхностное газовыделение при используемых интенсивностях и временах облучения УФ-светом составляет 1–2 % от общего. Полученное значение находится в соответствии с результатами работы С. М. Рябых [3] по радиолузу, где доля удержанного решеткой газа в монокристаллах АТМ оценивалась в 98 %. Таким образом, учет объемного газовыделения несет качественно и количественно верную информа-

цию о кинетике процессов образования молекулярного азота, протекающих при ФХР. При электрополевым разложении метод Х. Г. Хилла является единственным прямым методом его наблюдения, так как режимы разложения, при которых наблюдается внешнее газовыделение в масло или ячейку масс-спектрометра, сопровождается взрывом НК АТМ [4].

Для исследования изменения структуры поверхности НК АТМ, топографии распределения и морфологии твердофазного продукта разложения при воздействии УФ-света и электрического поля использовалась электронная микроскопия (микроскоп УЭВМ-100К) платиноуглеродных реплик в сочетании с микродифракцией и электронным зондированием [2; 5]. Для точной диагностики захваченных репликой зародышей включений с поверхности азидов проводилось их электронное микродифракционное изучение, которое показало, что начиная с глубины приповерхностного слоя 0,5 мкм в НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> выявляются два типа зародышей свинца. Одно из образований представляет собой плоские поликристаллические зародыши свинца в виде островков, послойно распределенных по глубине. Второй тип зародышей – монокристаллический и имеет форму глобул, вытянутых в направлении [100]. Микро спектрофотометрические измерения спектров поглощения в НК АТМ в области длин волн 300 – 700 нм и температур от жидкого азота до температуры вспышки (600 К) проводили на специально сконструированном приборе [5].

**Кинетические особенности выделения газообразных и твердых продуктов в НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> при фотолитизе**

Независимо от условий синтеза (рис. 2) на кинетических кривых удельное газовыделение – время, просматривается ряд особенностей, включающих наличие индукционного периода и точек экстремумов, наблюдаемых при больших временах ФХР.

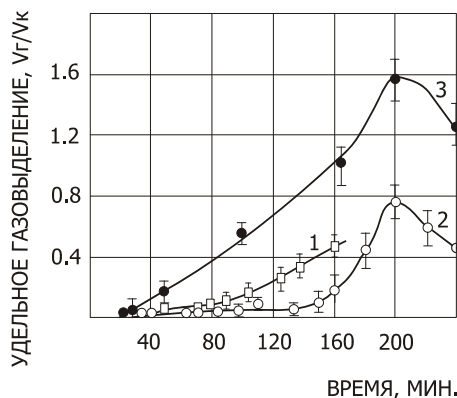


Рис. 2. Зависимость удельного газовыделения от времени ФХР НК  $\beta$ -азидов свинца, синтезированных через азиды натрия (1, 2) и калия (3). Длина волны 365 нм; интенсивность  $7,3 \cdot 10^{18}$  квант/(м<sup>2</sup>·с); температура 293К; растворитель – моноэтаноламин

Наличие индукционного периода обнаруживается и при образовании зародышей свинца (рис. 3). Заключение о процессах, происходящих в азиде свинца в период времени, предшествующий выделению газо-

образного продукта, были сделаны при сопоставлении кинетической кривой удержанного газа с кривой изменения оптической плотности (рис. 4) и сложившимися представлениями о процессах в анионной подрешетке [6; 7; 8].

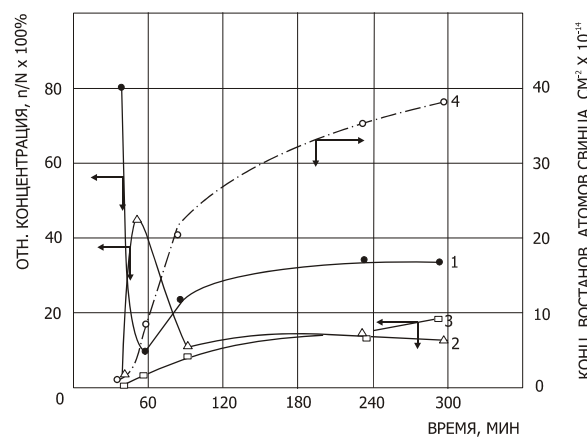


Рис. 3. Изменение от времени ФХР светом длиной волны 365 нм концентрации зародышей свинца поперечного сечения: 1 – 0,012 мкм; 2 – 0,012 – 0,048 мкм; 3 – 0,048 мкм и выше

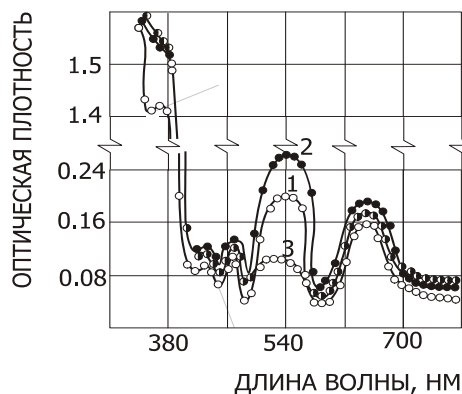
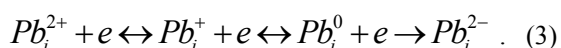
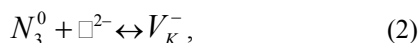
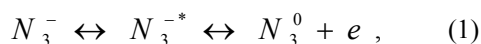


Рис. 4. Спектр поглощения НК  $\beta$ -азидов свинца, облученных ультрафиолетовым светом длиной волны  $365 \pm 366,3$  нм и интенсивностью  $7,3 \cdot 10^{18}$  квант/(м<sup>2</sup>·с). Время облучения: 1 – 15 мин; 2 – 30 мин; 3 – после воздействия электрического поля, контакты галлиевые

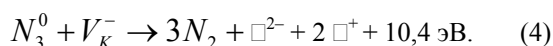
Как видно из рисунка 4, при фотохимическом разложении НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> происходит на фоне общего увеличения оптической плотности формирование максимумов поглощения 370, 430, 550, 650 нм. Зависимости относительного изменения оптической плотности для длин волн 550, 470 нм имеют максимум при временах облучения 40 мин и интенсивности падающего света  $7,3 \cdot 10^{18}$  квант/(м<sup>2</sup>·с). Остальные максимумы поглощения со временем монотонно возрастают.

Полоса поглощения с максимумом 530÷550 нм, как это установлено в [7], описывается через модель  $V_K^-$ -центра дырки ( $N_3^0$ ), захваченной на катионной вакансии. В течение индукционного периода фотохимического и электрополевого разложения  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> происходит первичный захват дырок (радикалов

$N_3^0$ ), образовавшихся за счет ионизации кристаллической решетки под действием света или электрического поля, катионной вакансией. Электроны при этом участвуют в реакции образования металлического свинца. Упрощенная схема элементарных стадий в течении индукционного периода газообразования и образования зародышей свинца представляет собой:



В дальнейшем при повторном захвате дырок ( $N_3^0$ ) на  $V_K^-$ -центре образуется молекулярный азот, восстанавливается концентрация катионных вакансий с образованием анионных вакансий и выделением энергии примерно 10,4 эВ.



Зародыши свинца также образуются спонтанно, как это показано на рисунке 3, со временем индукции, равным или несколько большим времени начала фиксируемого газообразования. Спонтанное образование зародышей свинца в приповерхностном слое не укладывается в известные схемы Герни и Мотта или Митчелла [9], согласно которым захваченные на примесях электрон или ион последовательно притягивают к себе ион или электрон (стадия 3) и тем самым обеспечивают рост ядер. Образование ядер свинца в решетке  $\beta\text{-PbN}_6$  является более сложным процессом, чем последовательный захват фотоэлектронов и ионов.

Особенности топографии распределения зародышей свинца и положительно заряженных доменов, выявляемых методами декорирования [2; 6], указывает на их неразрывную причинно-следственную связь. Фактически первоначально за время индукционного

периода междуузельные ионы свинца восстанавливаются по стадиям (3) до  $Pb_i^0$  или  $Pb_i^-$  вблизи доменной стенки. При высокой концентрации атомов  $Pb_i^0$  или ионов  $Pb_i^-$  наблюдается их коагуляция сразу в крупную частицу подобно тому, как это происходит при конденсации жидкости из пересыщенного пара. В дальнейшем возможно перераспределение свинца между мелкими и крупными частицами (рис. 3) [6].

Принимая из кривых рис. 3 критический радиус коалесценции не превышающим  $1,2 \cdot 10^{-8}$  м, рассчитаем из уравнения Томпсона-Фрейдлиха [10]:

$$\ln \frac{[X_{Pb}]_r}{[X_{Pb}]_\infty} = \frac{2M\sigma_s}{rRT\rho_{Pb}} \quad (5)$$

отношение растворимостей в матрице  $[X_{Pb}]_r/[X_{Pb}]_\infty$  зародышей свинца размерами  $r$  и  $r = \infty$  (здесь  $M$  и  $\rho$  – молекулярная масса и плотность свинца;  $\sigma_s = 0,43$  Дж/м<sup>2</sup> – справочное значение поверхностной энергии свинца [19];  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура К. Вычисленное значение отношения растворимости свинца в матрице его азида больше или равно 1,69, что находится в хорошем соответствии с концентрацией междуузельных атомов свинца, обеспечивающих спонтанный рост его зародышей и растрескивание НК  $\beta$ -азиды свинца по границе пластической зоны вокруг зародыша. В таблице 1 сведены результаты оценочного расчета избыточной концентрации междуузельных атомов (ионов) свинца, обеспечивающих рост зародышей определенного размера, а также приведены оценки размеров области пересыщенные свинцом и самого пересыщения. При расчетах зародыш считался сферическим, а концентрация дефектов, обеспечивающих его рост, как это следует из измерений спектров поглощения и плотности частиц декорирования, не превышала  $10^{23}$  м<sup>-3</sup>.

Таблица 1

**Зависимости концентраций атомов свинца и размеров области пересыщения от размера зародышей свинца в НК  $\beta\text{-PbN}_6$**

Радиус зародыша, мкм	Количество атомов свинца			Размер области пересыщения, мкм, при концентрации дефектов		Отношение избыточной концентрации атомов свинца в зародыше к концентрации атомов свинца в узлах НК $\beta\text{-PbN}_6$	
	всего в зародыше	поставляемых из узлов решетки $\beta\text{-PbN}_6$	поставляемых из междуузельников	$10^{23} \text{ м}^{-3}$	$10^{22} \text{ м}^{-3}$	в области зародыша	в области пересыщения
0,012	$2,4 \cdot 10^5$	$7,3 \cdot 10^4$	$1,67 \cdot 10^5$	0,74	1,5	2,3	$4 \cdot 10^{-5}$
0,048	$1,55 \cdot 10^7$	$4,7 \cdot 10^6$	$1,08 \cdot 10^7$	2	4	2,3	$4 \cdot 10^{-5}$
0,1	$1,4 \cdot 10^8$	$4,2 \cdot 10^7$	$9,7 \cdot 10^7$	4,2	10	2,3	$4 \cdot 10^{-5}$
0,2	$1,1 \cdot 10^9$	$3,4 \cdot 10^8$	$7,6 \cdot 10^8$	12	26	2,3	$4 \cdot 10^{-5}$

Разумность приведенных оценок подтверждается совпадением размеров области пересыщения с разме-

ром зарядовых гетерогенностей, наблюдаемых при декорировании на рис. 5 [6].

Трещины, наблюдаемые на границе зоны пластичности вокруг металлического зародыша, по-видимому, являются причиной потери газа и экстремумов на кривой удельное газовыделение – время. Появление микропор, способных привести к деструкции НК азидов тяжелых металлов за счет удержания в них молекулярного азота, даже при увеличении в 75000 раз нами обнаружено не было. Образование пузырей газа происходит только при растворении, когда одновременно вскрывается множество микрополостей атомарного размера.

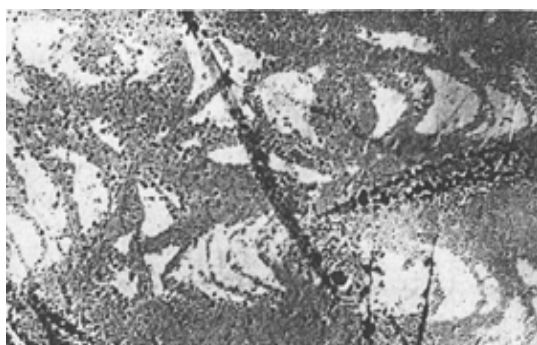


Рис. 5. Области пространственного заряда, выявляемые у отдельных дислокаций методом декорирования золотом на поверхности [100] НК β-азида свинца. Увеличение в 14250 раз

Если излом на кинетической кривой удельного газовыделения от времени (рис. 2) объяснить потерями газа из области пластичности по микротрещинам, то, принимая из наблюдений по электронной микроскопии поверхности НК минимальное расстояние между трещинами  $l = 0.4 \cdot 10^{-6}$  м, а время облучения  $\tau = 1,2 \cdot 10^3$  с, получаем значение коэффициента диффузии  $D$  равное:

$$D = \frac{l^2}{\tau} \approx 4 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (6)$$

Значение коэффициента диффузии оказывается типичным для газов в твердых телах [11], а по порядку величины совпадает с коэффициентом диффузии, определяемым из кривых релаксации фото-термо-изогнутого НК β-PbN<sub>6</sub> [12]. Полученные результаты не являются тривиальными, они в совокупности с отсутствием электронно-микроскопически наблюдаемых микропор позволяют сделать заключение не только о механизме диффузии [13], но и о дислокационном механизме релаксации напряжений в области пластичности [14] и подтвердить диффузионно-дислокационную модель, предложенную и обсуждаемую в работе [12], для объяснения фото- и электропластичности.

Отсутствие пор свидетельствует об иных стоках для вакансий, по-видимому, происходит либо формирование вакансионных дисков и их схлопывание с образованием зон типа Гинье-Престона [15], окруженных дислокационными петлями, либо поглощение дислокациями вакансий с последующим их переполнением, при этом поддерживается равновесная концентрация как анионных, так и катионных вакансий.

### Основные закономерности разложения НК АТМ в электрическом поле

Процессы, приводящие к разложению АТМ в электрическом поле, могут весьма различаться. Во всех случаях, как это следует из сложившихся представлений о механизме распада, поле должно способствовать появлению неравновесных носителей заряда (электронов ( $e$ ) и дырок  $N_3^0$ ), либо инъекцией с контактов, либо генерацией их в кристалле под действием сильного электрического поля (СЭП). В дальнейшем образование газообразного (N<sub>2</sub>) и твердого (металл) продуктов разложения протекает, по-видимому, подобно ФХР.

Чисто теплового разогрева НК АТМ, как и макрокристаллов [4], за счет Джоулевого тепла обнаружено не было, а даже наоборот, НК β-PbN<sub>6</sub> в СЭП охлаждаются за счет электрокалорического эффекта [16], что фактически исключает в фиксируемом временном интервале их разогрев. Влияния напряженности электрического поля на физико-химические процессы в твердых диэлектриках и полупроводниках является основой методов установления характера взаимодействия носителей заряда и механизма ионизации кристаллической решетки.

На рисунке 6 приведены зависимости удельного газовыделения от напряженности электрического поля в НК β-PbN<sub>6</sub> для различных времен и межэлектродных расстояний. На кривых выделяется ряд особенностей, включающих:

- наличие N-образности, с максимумом, зависящим от времени выдержки и межэлектродного расстояния;
- существование при высоких напряженностях области интенсивного разложения, заканчивающегося внешним газовыделением и взрывом НК.

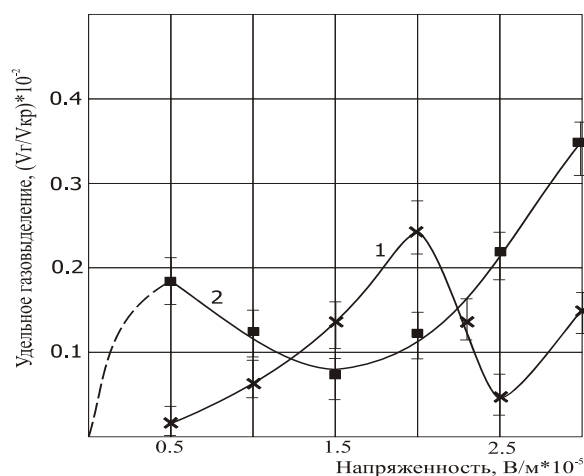


Рис. 6. Зависимость удельного газовыделения в НК β-азида свинца от напряженности электрического поля. Время выдержки 30 мин; межэлектродное расстояние: 1 – 1 мм, 2 – 1,4 мм

Зависимость удельного газовыделения от напряженности и для НК AgN<sub>3</sub> имеет аналогичный характер.

Природа первого возрастающего участка была установлена В. И. Крашенининым [17], который предложил модель разложения в постоянном электриче-

ском поле, построенную в рамках теории токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) с учетом инжекции основных носителей заряда – дырок.

Относительно спадающего участка на кривой удельное газовыделение – напряженность электрического поля сложившихся и экспериментально подтвержденных представлений о процессах не имеется.

При объяснении наблюдаемых закономерностей учитывался экспериментально установленный факт формирования в приэлектродных областях доменов сильного поля (ДСП), регистрируемых при помощи эффекта Келдыша-Франца или методами декорирования [18]. Топография доменов, представленная в работе [18], свидетельствует о том, что при выдержке в электрополе может образоваться несколько ДСП. Одной из причин размножения ДСП является отрыв их от электрода (анода) и движение в направлении катода. Косвенными подтверждениями движения ДСП являются наблюдаемые низкочастотные осцилляции проводимости с частотой  $\nu = 0,1 \div 5$  Гц, зависящей от межэлектродного расстояния [4], а также движения «активной зоны» [19], возникающей при локальном воздействии электрического поля, в режиме поля плоского конденсатора. отождествив движение ДСП с «активной зоной» и приняв, согласно работе [19], значение подвижности образований  $\mu \approx 10^{-3} \text{ м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ , оценим величину  $E_T$  напряженности «тянущего» электрического поля и распределения напряжения между доменом и «толщей» НК из выражения

$$\mu = \frac{\nu}{E_T} = \frac{\nu l}{E_T}, \quad (7)$$

где  $\nu$  – дрейфовая скорость ДСП;  $l$  – длина образца.

Напряженность «тянущего» электрополя не превышает 5 В/м, что составляет примерно  $10^{-3}$  от внешнего электрического поля, прикладываемого к электродам. Оценочный расчет напряженности электрического поля в ДСП размерами  $5 \div 2$  мкм дает величину порядка  $10^8$  В/м. Полученное значение напряженности удовлетворяет критериям ионизации кристаллической решетки по ударному или туннельному механизмам. Несколько иной характер распределения электрического поля в ДСП и вне его получается при подвижности носителей заряда, определенных С. Д. Субановым и Ю. Н. Сухушиным [20] в  $\text{PbN}_6$ :  $\mu = 0,2 \div 0,01 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ . «Тянущее» поле для этих подвижностей увеличивается соответственно на 2 – 3 порядка, что составляет  $1 \div 10$  % от внешнего электрического поля, а напряженность электрополя в ДСП хотя и уменьшается до  $10^6 - 10^7$  В/м, но тем не менее является достаточной для ионизации кристаллической решетки НК  $\beta\text{-PbN}_6$  по ударному механизму.

Анализ существующих теорий доменных неустойчивостей в сильном электрическом поле в высокоомных полупроводниках [21; 22] позволяет предложить разумное, не имеющее внутренних противоречий объяснение наблюдаемого явления исходя из теории ионизационных доменов [22]. Сущность предлагаемого объяснения сводится к тому, что двойной электрический слой, образующийся на доменной стенке, обращен плюсом к аноду и создается дырками, локализованными на глубоких уровнях катионных вакансий, и

самими катионными вакансиями. Дырки  $N_3^0$ , проходящие сквозь этот двойной слой, разгоняются и совершают ударную ионизацию как примесных центров, так и атомов кристаллической решетки. Действительно, чтобы приобрести минимальную энергию, необходимую для ударной ионизации кристаллической решетки, достаточно дырке пройти без соударения в поле напряженностью  $E \approx 10^7$  В/м расстояние 0,5 мкм, которое на порядок меньше толщины ДСП. Потерять же энергию она сможет практически только на ионизацию кристаллической решетки. Энергия ударной ионизации кристаллической решетки  $W_i$  оценивалась для идеализированных параболических «прямых» зон, имеющих экстремумы при одинаковых значениях волнового числа и при условии выполнимости законов сохранения энергии и импульса, по формуле:

$$W_i = \nabla W \left( 1 + \frac{m_p}{m_e + m_p} \right), \quad (8)$$

где  $\nabla W$  – ширина запрещенной зоны;  $m_e$  и  $m_p$  – эффективные массы электрона и дырки. Так как обычно  $m_p \geq m_e$ , то возможные значения  $W_i$  располагаются в пределах от 5,3 до 7 эВ для АТМ. Вероятность взаимодействия «горячих» дырок с примесью оценивали, используя уравнение  $S_t = 1/(\tau\nu n)$ , заменив в нем  $\tau\nu = L_{np}$ , где  $L_{np}$  – среднее расстояние, проходимое дыркой до встречи с атомом примеси, тогда

$$L_{np} = \frac{1}{S_t n}. \quad (9)$$

Принимая сечение захвата ловушек  $S$  и их концентрацию  $n$  в соответствии с таблицей 4.2 [5], найдем минимальное расстояние рассеяния на примеси, которое составило  $500 \cdot 10^{-6}$  м., что соответствует всего 1 % дырок в области ДСП испытать соударение с атомами примеси, т. е. потерями энергии при столкновении дырки с примесью можно пренебречь. Также пренебрегаем рассеянием энергии на фонах, поскольку оно не превышает величины  $kT = 0,025$  эВ. Следовательно, все дырки  $N_3^0$ , инжектируемые с анода, попадают в область ДСП, где производят ударную ионизацию кристаллической решетки по лавинному механизму. При дальнейшем движении дырки и электроны покидают область ДСП, взаимодействуя с биографическими ловушками, или экстрагируются на катоде. Образование молекулярного азота  $N_2$  происходит либо при прямом бимолекулярном взаимодействии двух дырок ( $N_3^0 + N_3^0 \rightarrow 3N_2 + Q$ ) в области ДСП, либо через образование промежуточного  $V_k$ -центра, аналогично ФХР. Основная толщина НК при этом играет роль добавочного сопротивления, ограничивающего лавинный ток.

Используя теорию электрического лавинного пробоя [23] полупроводников и существующие отношения [24] между количеством дырок, проходящих через кристалл АТМ в режиме стационарной проводимости ( $p_o$ ) и дырок ( $p_x$ ), концентрация которых оценивается по газовыделению исходя из механизма образования молекулярного азота, определялись характеристики, количественно описывающие процесс

ударной ионизации в ДСП. Наиболее используемыми являются:

– коэффициент умножения  $M_n$ , определяемый как отношение числа выходящих из области сильного поля дырок ( $p_x$ ) к числу входящих ( $p_0$ ) (т. е. среднее число частиц в лавине);

– таунсендовский коэффициент ударной ионизации  $\alpha$ , равный числу ионизаций, созданных одной дыркой на единице пути ( $m^{-1}$ ), и число ионизаций  $N$ , приходящихся на каждую выходящую из области сильного поля дырку (квантовый выход ионизации):

$$N = (p_x - p_0) / p_x = 1 - M_n^{-1}. \quad (10)$$

Для однородного поля ( $\alpha = \text{const}$ ) между коэффициентом ударной ионизации  $\alpha$  и коэффициентом умножения  $M_n$  справедливо соотношение вида:

$$M_n = \exp(\alpha l_D), \quad (11)$$

где  $l_D$  – толщина слоя умножения (ДСП).

Принимая по результатам наших исследований, а также работы [24], отношение  $p_x/p_0 \geq 10^5$ , находим пределы изменения коэффициентов умножения и ударной ионизации ( $10^4 < M_n < 10^6$ ;  $10^6 < \alpha < 10^7$ ). Полученные значения являются типичными для полупроводников [23]. Таким образом, ионизация кристаллической решетки в области ДСП по ударному (лавиному) механизму с последующим разложением является практически единственной причиной цепного процесса, объясняющего столь высокое удельное разложение НК АТМ в электрическом поле.

В рамках модели разложения в ДСП находит объяснение статистически наблюдаемый спад удельного газовыделения с ростом напряженности электрического поля и положение максимума на кривой, зависящее от межэлектродного расстояния. Действительно, полагая, что свойства ДСП описываются барьерами типа Мотта-Шоттки, толщина которого выражается уравнением [25]:

$$l_d = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 U}{\rho'}}, \quad (12)$$

(здесь  $U$  – падение потенциала на домене,  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  – диэлектрические проницаемости,  $\rho'$  – плотность заряда на границе металл-НК) и принимая по результатам работ [26], что ток в азиде свинца является в основном ионным (30 % – катионы, 70 % – анионы), выразим поверхностную плотность заряда на электроде  $\sigma_s = Q/S$  ( $Q$  – величина заряда поверхности). Электроды в первом приближении считаем блокирующими. Поверхностная плотность заряда при этом будет компенсироваться объемным зарядом противоположного знака

$$Q/S = (N/V_{кр})SLq = \rho SL; \quad (13)$$

здесь  $N$  – общее количество заряженных частиц одного знака в межэлектродном промежутке;  $\rho$  – концентрация заряженных частиц одного знака в межэлектродном промежутке в отсутствие поля;  $V_{кр}$  – объем кристалла;  $q$  – заряд частицы.

За время выдержки НК в электрическом поле противоположно заряженные частицы разделяются и концентрируются у электродов, образуя барьер тол-

щиной  $l_D$ . Тогда среднюю плотность заряда в приэлектродной области можно выразить, используя закон сохранения заряда

$$\rho SL = \rho' S l_D, \quad (14)$$

$$\rho' = \rho(L/l_D). \quad (15)$$

Подставляя значение  $\rho'$  из равенства (15) в уравнение (12) находим, что

$$l_D = 2\epsilon\epsilon_0 V / (\rho L). \quad (16)$$

Таким образом, получаем, что толщина ДСП при прочих равных условиях обратно пропорциональна межэлектродному расстоянию. Сдвиг максимума на кривой «удельное газовыделение – напряженность» с ростом межэлектродного расстояния в области малых средних напряженностей становится легко объяснимым. Полагая, что точкам перегиба на кривых рисунка 6 соответствуют одинаковые критические условия протекания ионизации в ДСП, а падение потенциала на ДСП пропорционально внешнему напряжению  $V_{вн}$ , выразим из уравнения (12), решаемого одновременно для кривых 1 и 2 на рисунке 6, отношение размеров доменов в зависимости от межэлектродного расстояния и прикладываемой разности потенциалов

$$\frac{l_{D2}}{l_{D1}} = \frac{V_2 L_1}{L_2 V_1}. \quad (17)$$

Толщина доменов для рассматриваемых условий изменяется примерно в 4 раза, что эквивалентно повышению напряженности с ростом межэлектродного расстояния также в 4 раза.

Уменьшение удельного газовыделения с ростом напряженности электрического поля также объяснимо в рамках модели протекания процесса в ДСП. Стоит только предположить, что при критических условиях, определяемых межэлектродным расстоянием и напряженностью электрического поля, размеры домена возрастают, а напряженность поля в ДСП соответственно падает. Процесс роста домена в первом приближении ограничивается только межэлектродным промежутком. В этом случае НК становится монодоменным, а дальнейшее повышение напряжения будет сопровождаться сквозным развитием лавин от анода к катоду и газовыделением в прикатодной области, что зафиксировано и экспериментально.

Понимая, что картина подобия ожидаемых из модели расширяющегося домена эффектов и эксперимента по удельному разложению слишком оптимистична, полагаю, что она в целом макроскопически верно даже с учетом сегнетоэлектрических свойств АТМ [16] описывает переход НК АТМ в монодоменное состояние. Электрические поля зарядовых гетерогенностей [6], выявляемые в виде продольного домена, доменов на дислокационных полосах скольжения и у отдельных дислокаций, вносят согласно принципу суперпозиции свой вклад в результирующее электрическое поле ионизационного домена и, возможно, определяют динамику электронных процессов перехода НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> в монодоменное состояние и чувствительность к электрополевому воздействию.

## Литература

1. Heal, H.G. A microgazometric procedure / H. G. Heal // Nature. – 1953. – Vol. 172. – P. 30 – 32.
2. Иванов, Ф. И. Влияние дислокаций на распределение продуктов фотохимического разложения нитевидных кристаллов азидов свинца / Ф. И. Иванов, Л. Б. Зуев, Н. А. Урбан // Изв. АН СССР. Неорг.матер. – 1985. – Т. 21. – № 5. – С. 783 – 786.
3. Рябых, С. М. Расслоение на реакционные зоны кристаллов, инициирующих ВВ в поле излучения / С. М. Рябых, Н. В. Холодковская // ЖФХ. – 1991. – Т. 65. – № 6. – С. 1522 – 1528.
4. Сухушин, Ю. Н. Разложение азидов тяжелых металлов в сильном электрическом поле. Топография и некоторые макроскопические закономерности разложения монокристаллов  $PbN_6$ ,  $AgN_3$  и  $TlN_3$  / Ю. Н. Сухушин, Ю. А. Захаров, Ф. И. Иванов // Химия высоких энергий. – 1973. – Т. 7. – № 3. – С. 261 – 268.
5. Иванов, Ф. И.  $\beta$ -азид свинца. Физико-химические свойства. Разложение: монография / Ф. И. Иванов, Ю. А. Захаров. – Новокузнецк: НФИ КемГУ, 2010. – 232 с.
6. Иванов, Ф. И. Влияние электрического рельефа поверхности на закономерности фотоиндуцируемых превращений в нитевидных кристаллах азидов свинца / Ф. И. Иванов, Н. А. Урбан // ЖФХ. – 1991. – Т. 65. – № 6. – С. 1598 – 1603.
7. Иванов, Ф. И. Разложение и спектры поглощения нитевидных кристаллов азидов свинца при фото- и электрополевым инициировании / Ф. И. Иванов, Л. Б. Зуев, М. А. Лукин [и др.] // Сб. науч. трудов конфер. «Кинетика и механизм реакций в твердой фазе». – Кемерово: КемГУ, 1982. – С. 77 – 85.
8. Кригер, В. Г. Кинетические особенности твердофазного разложения азидов тяжелых металлов / В. Г. Кригер, О. Л. Колпаков, Б. Г. Борисов // В кн.: Физические процессы в светочувствительных системах на основе солей серебра. – Кемерово: КемГУ, 1986. – С. 172 – 179.
9. Мейкляр, П. В. Физические процессы при образовании скрытого изображения: монография / П. В. Мейкляр. – М.: Наука, 1972. – 399 с.
10. Свелин, Р. А. Термодинамика твердого состояния: учебник / Р. А. Свелин. – М.: Металлургия, 1968. – 314 с.
11. Хауффе, К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: монография / К. Хауффе. – М.: ИЛ, 1962. – Т. 1. – 415 с.
12. Иванов, Ф. И. О механизме электро- и фотопластического эффектов в нитевидных кристаллах азидов серебра и свинца / Ф. И. Иванов // Изв. СО РАН. Сибирский химический журнал. – 1992. – № 5. – С. 125 – 133.
13. Маннинг, Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах: монография / Дж. Маннинг. – М.: Мир, 1971. – 278 с.
14. Гегузин, Я. Е. О роли инородных включений в формировании зародышевых пор в системе с избыточными вакансиями / Я. Е. Гегузин, В. Г. Кононенко, В. Хайхлер // Физика и химия обр. материалов. – 1979. – № 1. – С. 87 – 92.
15. Фридель, Ж. Дислокации: монография / Ж. Фридель. – М.: Мир, 1967. – 643 с.
16. Иванов, Ф. И. Исследование сегнетоэлектрических свойств кристаллов нитрата калия и азидов свинца методом индуцируемого изгиба / Ф. И. Иванов, И. С. Лобова, Г. В. Назарова // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1990. – Т. 54. – № 6. – С. 1180 – 1183.
17. Крашенинин, В. И. Инжекционные токи в некоторых азидовых тяжелых металлов / В. И. Крашенинин, Ю. Н. Сухушин, Ю. А. Захаров // Изв. АН СССР, Неорг. материалы. – 1987. – Т. 23. – № 1. – С. 1567 – 1569.
18. К вопросу инициирования детонации азидов свинца в предпробивном электрическом поле / Ф. И. Иванов, Л. Б. Зуев, М. А. Лукин [и др.] // Физ. горения и взрыва. – 1984. – Вып. 3. – С. 86 – 89.
19. Крашенинин, В. И. Пластическая деформация и некоторые аспекты твердофазных реакций в нитевидных кристаллах азидов серебра / В. И. Крашенинин, Ф. И. Иванов, Л. В. Кузьмина [и др.] // Изв. вузов. – (Серия: Черная металлургия). – 1996. – № 2. – С. 68 – 70.
20. Субанов, С. Д. Электроимпульсное возбуждение физико-химических процессов в азидовых тяжелых металлов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / С. Д. Субанов. – Кемерово: КемГУ, 1986. – 23 с.
21. Бонч-Бруевич, В. Л. Доменная электрическая неустойчивость в полупроводниках: монография / В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, А. Г. Миронов. – М.: Наука, 1972. – 414 с.
22. Фок, М. В. Обобщение и экспериментальная проверка теории ионизационных доменов / М. В. Фок, Э. В. Девярых, Е. Ю. Львова // Тр. физ. ин-та им. П. Н. Лебедева АН СССР. – 1977. – Т. 97. – С. 3 – 21.
23. Тагер, А. С. Лавинно-протлетные диоды и их применение в технике СВЧ: монография / А. С. Тагер, В. М. Вальд-Перлов. – М.: Сов. радио, 1968. – 480 с.
24. Крашенинин, В. И. Инжекционные токи и разложение азидов тяжелых металлов в постоянном электрическом поле: дис. ... канд. физ.-мат. наук / В. И. Крашенинин. – Кемерово: КемГУ, 1985. – 156 с.
25. Чукова, Ю. П. Электрические и оптические свойства электролюминесцентных конденсаторов на основе  $ZnS-Cu$  / Ю. П. Чукова // Тр. физ. ин-та им. П. Н. Лебедева. АН СССР. – 1966. – Т. 37. – С. 149 – 161.
26. Шечков, Г. Т. Термостабильность и некоторые физико-химические свойства азидов свинца и серебра и смешанных кристаллов на их основе: дис. ... канд. хим. наук / Г. Т. Шечков. – Томск. – ТГУ, 1975. – 198 с.

**Информация об авторе:**

**Иванов Фёдор Иванович** – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской Академии Естественных наук, зам. директора по научной работе НФИ КемГУ, 8 (3843) 77-57-10, [ifi@nkfi.ru](mailto:ifi@nkfi.ru)

**Fedor I. Ivanov** – Doctor of Chemistry, Professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Natural Sciences, Deputy Director for Science at Novokuznetsk Institute (branch) of Kemerovo State University.