

ЗАВИСИМОСТЬ ПОРОГОВОЙ ЭНЕРГИИ ИНИЦИИРОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЗИДА СЕРЕБРА ОТ ДИАМЕТРА ЗОНЫ ОБЛУЧЕНИЯ

рядка. Характерными параметрами зависимости являются: а) Энергия инициирования, при стремящемся к нулю диаметре пучка – $W_0 = 7$ мкДж; б) Характерный размер области поглощения энергии реакции – $r_0 = 57$ мкм; в) Плотность энергии инициирования при бесконечном большом диаметре пучка $H_\infty = H_k = 90$ мДж/см².

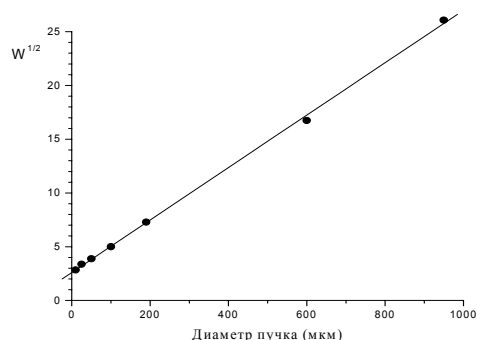


Рисунок 3 – Зависимость квадратного корня из пороговой энергии инициирования $\sqrt{W}$ (мкДж^{1/2}) от диаметра пучка d

Полученные результаты позволяют исключить из рассмотрения возможных причин зависимости критической плотности энергии инициирования от диаметра зоны облучения процессы тепло и массопереноса из зоны реакции (как протекающие со значительно меньшими скоростями). Эти процессы определяют зависимость критической энергии инициирования от размера образца [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что зависимость пороговой энергии инициирования взрывного разложения монокристаллов азидов серебра от диаметра зоны облучения может определяться

процессом безызлучательной передачи возбуждений продуктов реакции кристаллической решетке АС с генерацией е.и. пар, обеспечивающих размножение носителей и развитие разветвленной цепной реакции. Спрямление экспериментальных данных в координатах модели, подтверждает гипотезу о возможности передачи энергии из зоны реакции в необлученную часть кристалла. Оценены пространственно-временные характеристики процесса передачи энергии реакции кристаллической решетке АС. Показано, что экспериментальная скорость передачи энергии из зоны реакции на два порядка выше скоростей диффузии реагентов и тепловой разгрузка образца. Таким образом, впервые экспериментально показано существование, наряду с диффузией и теплопереносом, механизма быстрой передачи энергии химической реакции из зоны реакции в необлученную часть кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Е.И., Ципилев В.П. Размерный эффект при иницировании прессованного азидов свинца лазерным моноимпульсным излучением // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17, № 5. – С. 77-81.
2. Кригер В.Г., Каленский А.В. Иницирование азидов тяжелых металлов импульсным излучением // Хим. физика. – 1995, № 4. – С. 152-160.
3. Тюрин Ю.И. Хемовозбуждение поверхности твердых тел. – Томск: Изд-во ТГУ. – 2001. – 622 с.
4. Кригер В.Г., Каленский А.В. Размерный эффект при иницировании разложения азидов тяжелых металлов импульсным излучением // Хим. физика. – 1996. – № 3. – С. 40-47.

КИНЕТИКА ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЗИДА СЕРЕБРА

В.Г. Кригер, А.В. Каленский, В.П. Ципилев, А.П. Боровикова

С высоким временным разрешением исследованы процессы взрывного разложения кристаллов азидов серебра (АС) при лазерном импульсном возбуждении. Проведена раздельная регистрация процессов, протекающих в зоне облучения лазерным пучком, и процессов, протекающих за пределами этой зоны, определено фазовое состояние вещества в момент появления интенсивной вспышки свечения.

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное исследование кинетики процессов, приводящих к взрывному

разложению азидов тяжелых металлов (АТМ) при внешних импульсных воздействиях различной природы интенсивно проводилось

последние сорок лет. В настоящее время исследованы зависимости: пороговой энергии инициирования от длительности импульса [1] длительности задержки взрыва от плотности энергии импульса [2]; получены кинетические зависимости изменения оптической плотности образцов в процессе инициирования [2] и т.д. Несмотря на это дискуссионным остается вопрос не только о конкретном механизме инициирования АТМ, но и о природе взрыва. Предлагавшиеся в ранних работах механизмы инициирования АТМ электронным и лазерным импульсами базируются, в основном, на тепловой теории взрыва [1-2]. Позже были сформулированы модели цепных реакций взрывного разложения АТМ [3-4]. Исследование кинетики взрывного разложения АТМ, особенно на этапах процесса, предшествующих взрыву позволит приблизиться к аргументированному выбору того или иного механизма инициирования АТМ. Впервые кинетика процессов взрывного разложения АТМ изучалась в [5-8], где сообщалось о наблюдаемых явлениях проводимости и свечения образцов до момента их механического разрушения. Результаты этого цикла работ обобщены в монографии [9]. Анализ этих работ указывает на большие возможности многопараметрических измерений с высоким временным разрешением, вместе с тем, обнаруживает и ряд методических трудностей, связанных со спецификой изучения взрывного разложения ВВ, преодолеть которые, по нашему мнению, не удалось. Очевидно, что решение вопроса о природе взрывного разложения можно получить путем прямых экспериментальных измерений фазового состояния вещества в момент появления взрывного свечения. Такие измерения до сих пор не проводились. При исследовании процессов инициирования ВВ необходимо выполнение следующих условий [10], без соблюдения которых достоверность экспериментальных результатов и их интерпретация вызывают сомнения:

- возбуждать локальный объем ВВ, т.е. предельно уменьшать объем каустики лазерного пучка;
- добиваться высокой однородности освещаемого участка ВВ, т.е. работать с дифракционными лазерными пучками с применением специальных схем фокусировки;
- регистрировать кинетику свечения при взрывном разложении (не зависимо от типа фотодетектора) непосредственно из зоны лазерного воздействия, что требует раз-

работки нетрадиционных способов и схем наблюдения за объектом исследования.

С учетом вышесказанного было проведено комплексное исследование кинетики взрывного разложения АТМ. Цель работы – получения наиболее достоверной информации о первичных процессах инициирования ВВ путем разделения регистрации процессов, протекающих в зоне облучения лазерным пучком, и процессов, протекающих за пределами этой зоны, определение фазового состояния вещества в момент появления вспышки свечения. Эксперименты проводились на воздухе и в вакууме на специально разработанном для этих целей лазерном стенде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Она является усовершенствованным вариантом схемы, описанной в [11]. В качестве источника оптического излучения использовался одномодовый одночастотный неодимовый лазер 1, состоящий из задающего генератора и 5-ти каскадного усилителя бегущей волны. Максимальная энергия излучения лазера составляет 20 Дж, длительность импульса была постоянной и равной (на полувысоте) $\tau = 30$ нс. Лазер излучает пучок 1', близкий к дифракционному и имеет минимальный статистический разброс параметров излучения. Формирование пучка с однородным распределением освещенности и резким контрастом на границах достигалось проекционным способом. Использование проекционного способа позволило наблюдать за свечением взрывающихся образцов только с участка ВВ, облучаемого лазерным пучком.

Диафрагма 2, вырезающая центральную часть гауссова пучка 1' лазера 1, и поверхность образца 4 находятся в сопряженных плоскостях по отношению к объективу 3, в качестве которого был выбран ахромат с исправленными сферическими аберрациями. Увеличение оптической системы составляло 0,1. ФЭУ 8 и 9 синхронно регистрировали взрывное свечение 1'' (области спектра 500-550 нм и 800-900 нм соответственно) из зоны лазерного воздействия, наблюдаемое через объектив 3, диафрагму 2, интерференционное зеркало 5 и светоделительный кубик 6 (зонные ФЭУ). ФЭУ 10 установлен традиционным способом и наблюдал за развитием процесса во всем объеме образца и в его окрестности, включая весь объем экспериментальной ячейки (ФЭУ панорамного обзора). ФЭУ 11 фиксировал вспышку свечения

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2006

КИНЕТИКА ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЗИДА СЕРЕБРА

на тыльной стороне образца. Изменение коэффициента отражения образца в момент лазерного воздействия определялось путем регистрации отраженного от образца лазер-

ного пучка $1'''$ коаксиальным фотозлементом 19.

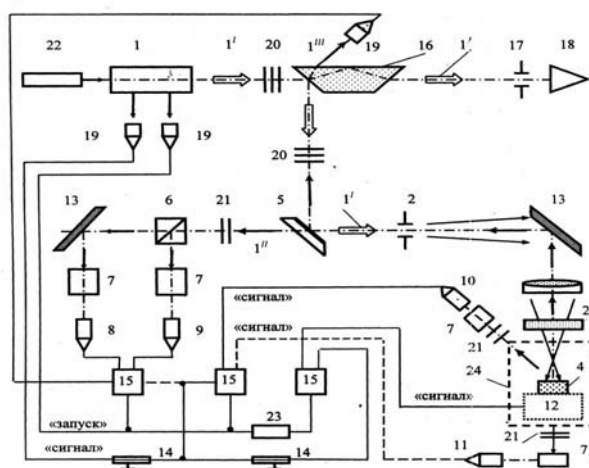


Рисунок 1 – Принципиальная схема экспериментальной установки

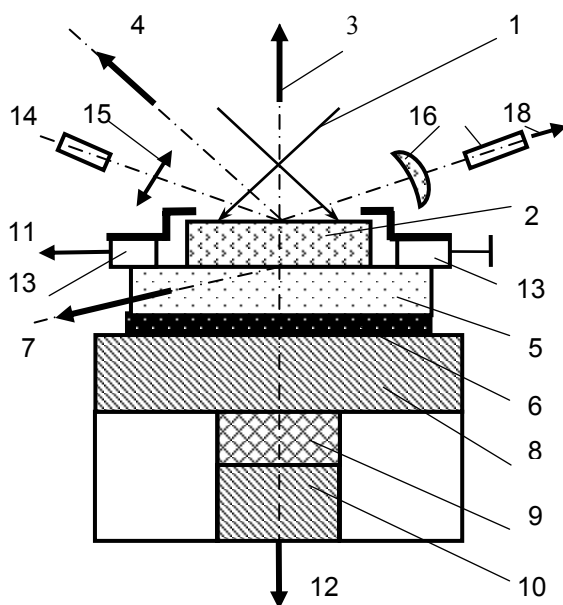


Рисунок 2 – Ячейка крепления образцов, позволяющая одновременно регистрировать до шести параметров процесса взрывного разложения

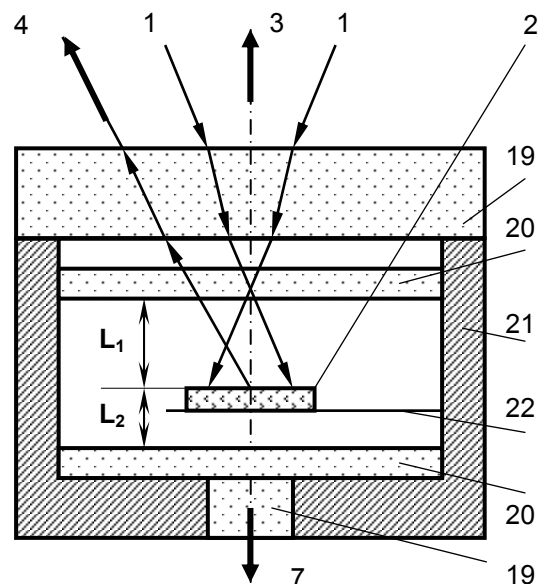


Рисунок 3 – Схема крепления образцов и конструкция вакуумной камеры для исследования процесса взрывного разложения АС

Импульс давления, возникающий в объеме АС при взрывном разложении, фиксировался акустическим датчиком 12. Датчик тарирован в области исследуемых длительностей нагружения, имеет чувствительность порядка 0,15 В/бар и временное разрешение 5 нс. Общее временное разрешение каналов регистрации (ФЭУ и осциллографа) было не хуже 5 нс. Информация о кинетических параметрах взрывного процесса поступала на цифровой четырехлучевой запоминающий осциллограф типа TDS 2014, далее на принтер и компьютер. Образцы макрокристаллов AgN_3 размерами $1 \times 1 \times 0,4$ мм, устанавливались в специальных сборках, изображенных на рис. 2. Сборки позволяли одновременно регистрировать до шести параметров процесса взрывного разложения АС. Здесь испытуемый образец 2 расположен на стеклянной подложке 5, имеющей акустический контакт с электродом 8 пьезодатчика 9. Для регистрации момента начала движения передней поверхности образца использовался зеркальный компонент френелевского отражения 18 от поверхности кристаллов и порошков азидов серебра, прессованных в специальных для этой цели условиях. Здесь увеличенное изображение пучка 18 вспомогательного лазера 14 строилось на входной щели монохроматора 17. Схема использует принцип «оптического рычага» и обеспечивает чувствительность измерительного тракта к перемещению на уровне 5 мВ/мкм.

В ряде опытов с целью устранения влияния подложки на процессы разлета продуктов образца укреплялись на тонкой металлической проволочке 22 (диаметр 50 мкм) и устанавливались в вакуумной камере между прозрачными экранами 20 (стеклянные плоско-параллельные пластинки) на различных расстояниях L_1 и L_2 от них. Схема крепления образцов и конструкция камеры для данной серии испытаний приведены на рис. 3. Контроль синхронизации и временной привязки каналов регистрации к моменту лазерного воздействия осуществлялся моделированием «взрыва» тонкой металлической пленки 6, напыленной на стеклянную подложку 5. При лазерном испарении пленки образовывалось отверстие, по которому определялся фактический диаметр лазерного пучка на поверхности образца. Методика обеспечивает с точностью до 10 нс привязку сигналов ФЭУ и акустического датчика к максимуму лазерного импульса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 4-5 приведены типичные осциллограммы кинетические закономерности взрывного разложения монокристаллов азидов серебра.

По окончании лазерного воздействия существует индукционный период (задержка инициирования взрыва), длительность которого уменьшается с увеличением энергии воздействующего импульса. Сигналы зонных и панорамных ФЭУ имеют качественные различия. Первые имеют простейшую структуру (один максимум), относительно короткую длительность. Сигналы панорамных ФЭУ имеют сложную структуру и большую длительность. Начальный участок разгона как зонного, так и обзорного ФЭУ описывается экспоненциальной зависимостью с константой $k = (2 \pm 1) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$. Таким образом, первый максимум обзорного ФЭУ связан с развитием реакции взрывного разложения в зоне лазерного воздействия. При облучении лазерным импульсом всего кристалла рис. 4 («широкие» пучки, диаметром около 1 мм), сигнал обзорного ФЭУ медленно уменьшается, затянутый на 2-3 мкс. В результате серии испытаний в различных условиях размещения образцов выявлены следующие закономерности. При испытании образца на подложке на воздухе возникают до четырех характерных пиков свечения ФЭУ панорамного обзора (рис. 4-5 кривая 3):

первый – собственно свечение взрывного разложения в зоне воздействия;

второй – обусловленный влиянием подложки;

третий – обусловленный столкновением продуктов разложения с окружающим газом;

четвертый – связанный с ударом продуктов о преграду, установленную на некотором расстоянии L от поверхности образца.

При установке образца на тонкой проволочке и удалении воздушной среды второй и третий максимумы исчезают. С увеличением плотности потока излучения H индукционный период уменьшается и вся картина сжимается во времени.

При локальном облучении кристалла лазерным импульсом («узкие» пучки, диаметром менее 600 мкм), на осциллограмме обзорного ФЭУ появляется максимум, связанные с распространением реакции в необлученную часть кристалла Рис 5. Оцененная по результатам взрывного разложения 80 кристаллов скорость распространения реакции

составляет $v = (1,2 \pm 0,2) \cdot \text{км/с}$ и хорошо совпадает с измеренной в работах [9, 12-13].

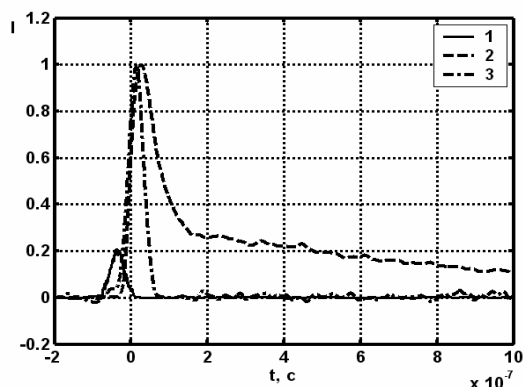


Рисунок 4 – Типичные осциллограммы кинетики взрывного разложения монокристаллов азиды серебра, полностью накрываемого лазерным импульсом, 1 – сигнал импульса, 2 – зонного, 3 – обзорного ФЭУ

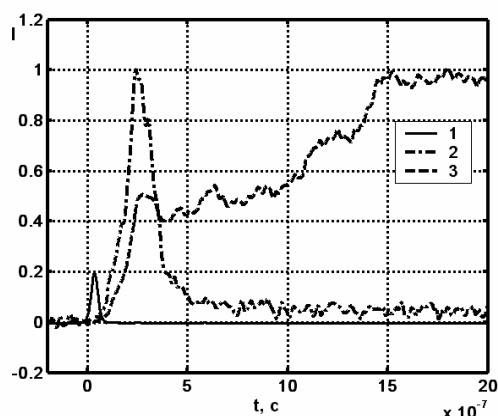


Рисунок 5 – Типичные осциллограммы кинетики взрывного разложения монокристаллов азиды серебра не полностью накрываемого лазерным импульсом: 1 – сигнал импульса, 2 – зонного, 3 – обзорного ФЭУ

Измеренные скорости фронта волны взрывного разложения слабо зависят (в пределах ошибки измерений) от размеров образцов и значительно меньше скоростей детонационного фронта в АТМ (например, для азиды свинца скорость детонации равна 5100 м/с [14]). Длительность сигнала зонного ФЭУ составляет 100 – 300 нс. После чего в зоне воздействия ничего не остается. Это означает, что основная часть фиксированного панорамным ФЭУ излучения относится к продуктам реакции. Кинетика процесса в этом случае отражает особенности геометрии ячейки. Вычитая из панорамного сигнала зонный, мы

получили время начала свечения продуктов реакции вне кристалла (т.е. улетевшие из зоны реакции), которое совпадает с временным положением максимума сигнала зонного ФЭУ. К тому же моменту относится и появление сигнала акустического датчика, и изменение спектра сигнала (требующее, однако дополнительного исследования). Таким образом, максимум сигнала зонного ФЭУ можно считать границей процессов предвзрывного свечения, до которого реакция развивается в кристалле, и разлета продуктов реакции, протекающего в газовой фазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые экспериментально показано, что реакция взрывного разложения кристаллов АС в конденсированном состоянии продолжается в течении 50–150 нс, и завершается разлетом продуктов реакции в течении 1–4 мкс. Традиционное исследование кинетики взрывного разложения АТМ было посвящено именно процессам разлета продуктов реакции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ ((№ 06-03-32724)).

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Е.И., Ципилев В.П. Исследование влияния длительности возбуждающего импульса на чувствительность азиды свинца к действию лазерного излучения // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20, № 6. – С. 104-109.
2. Александров Е.И., Вознюк А.Г. Иницирование азиды свинца лазерным излучением // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 14, № 4. – С. 86-91.
3. Кригер В.Г., Каленский А.В. Иницирование азидов тяжелых металлов импульсным излучением. // Хим. физика. – 1995. – № 4. – С. 152-160.
4. Кригер В.Г., Каленский А.В., Вельк В.В. Собственно-дефектная модель разложения АТМ // Известия ВУЗов. Физика. – 2000. – Т. 43, № 11. – С. 118-123.
5. Адуев Б.П., Алукер Э.Д., Белокуров Г.М., Захаров Ю.А., Кречетов А.Г. Взрывное разложение азидов тяжелых металлов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1999. – Т. 116, № 5(11). – С. 1676-1693.
6. Адуев Б.П., Алукер Э.Д., Белокуров Г.М. и др. Предвзрывные явления в азиды тяжелых металлов // Физика горения и взрыва. – 2000. – Т. 36, № 5. – С. 78-89.
7. Адуев Б.П., Алукер Э.Д., Белокуров Г.М., Кречетов А.Г. Кинетика развития взрывного разложения азиды серебра при иницировании лазерным импульсом // Химическая физика. – 1997. – Т. 16, № 8. – С. 119-125.

8. Aduiev B.P., Aluker E.D., Kriger V.G., Zakharov Yu.A. Study of silver azide explosive decomposition by spectroscopic methods with temporal resolution. Solid State Ionics. 101-103. 1997. – P. 33-36.

9. Адуев Б.П., Алукер Э.Д., Белокуров Г.М., Захаров Ю.А., Кречетов А.Г. – М.: ЦЭИ «Химмаш», 2002. – С. 116.

10. Ципилев В.П., Лисицын В.М., Корепанов В.И., Олешко В.И. Кинетика взрывного разложения азидов тяжелых металлов при лазерном импульсном инициировании // Труды 3-й Межд. конф. «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». Томск, 2002. – С. 245-247.

11. 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.

12. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Олешко В.И., Ципилев В.П. Исследование пространственно-временной структуры плазмы, образующейся при взрывном разложении AgN_3 // Труды 3-й Межд. конф. «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». Томск, 2002. – С. 130-132.

13. Кригер В.Г., Каленский А.В., Коньков В.В. Пороговая энергия инициирования азидов серебра эксимерным лазером // Материаловедение. – 2003. – № 7. – С. 2-8.

14. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. – М.: Оборонгиз, 1960.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ

Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова, В.С. Горшков

Методами ДТА, РФА и термодинамического расчета исследован характер фазовых равновесий в системах $P - As - Sb$ и $As - Sb - Bi$. Установлено, что наличие промежуточной бертоллидной фазы в системе $P - As$ оказывает определяющее влияние на перитектический характер процессов фазовых превращений в тройной системе $P - As - Sb$. Система $As - Sb - Bi$ характеризуется наличием обширной области распада тройного твердого раствора.

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные твердые растворы на основе $A^{III}B^V$ как тройные (InAsSb , InGaAs), так и четверные (GaInAsSb , InAsSbP , GaAlAsSb) используются для создания оптоэлектронных приборов (лазеров, светодиодов, фотодиодов) в спектральном диапазоне 2-5 мкм при 300 К. Существенным препятствием для еще более широкого применения этих материалов является наличие больших областей составов, недоступных для получения простым и относительно дешевым методом жидкофазной эпитаксии, вследствие реализации ограничений: по области несмешиваемости твердых растворов (т.е. области спинодального распада последних) и по условию молярных соотношений в расплаве. Указанные недостатки могут быть преодолены путем создания пятикомпонентного твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_z\text{P}_{1-y-z}$, позволяющего выращивать изопериодные материалы одного качественного состава сразу на четырех подложках: GaSb , InAs , GaAs , InP [1].

В этих твердых растворах присутствуют одновременно элементы V группы фосфор,

мышьяк и сурьма. Фазовая диаграмма тройной системы $P - As - Sb$ практически не изучена (что связано, в первую очередь, с высокими давлениями пара фосфора и мышьяка), хотя существующие в ней фазовые равновесия влияют на характер фазовых превращений в пятикомпонентной полупроводниковой системе.

В свою очередь система $As - Sb - Bi$ представляет интерес, т.к. сплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в интервале концентраций 7-22 ат.% Sb являются узкозонными полупроводниками с необычными электрофизическими свойствами [2], которые, возможно, могут быть модифицированы при добавлении изоструктурного аналога – мышьяка. Однако, имеющиеся в литературе данные [3] о твердофазной растворимости в системе Bi-Sb-As требуют уточнения.

Несмотря на то, что P , As , Sb и Bi принадлежат одной группе периодической системы, характер взаимодействия их между собой различен. Обладая одинаковым электронным строением, типом кристаллической структуры и характером химической связи,