

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Cu^{++} и Ag^+ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ
РАЗЛОЖЕНИЕ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ АЗИДА СВИНЦА**

Г. Г. САВЕЛЬЕВ, Ю. А. ЗАХАРОВ, Г. Т. ШЕЧКОВ, Р. А. ВАСЮТКОВА

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Ранее некоторыми из нас было изучено влияние гомофазных примесей на термическое разложение и электропроводность оксалата [1, 2] и азид серебра [3]. Оказалось, что гомофазные примеси Pb^{++} , Hg^{++} и Cd^{++} уменьшает скорость термического разложения оксалата, а добавки Pb^{++} и CO_3^{--} не влияют на термолит азид серебра. Характер же изменения электропроводности добавками одинаков в обоих случаях. Причины такого поведения AgN_3 объяснены в работе [3] локализацией процесса термолита в районе разупорядоченных «предцентров». Исследуя причины такого поведения этих препаратов, мы провели исследования с азидом свинца, который по своим физико-химическим свойствам подобен азиду серебра. Так, оба азиды относятся к инициирующим взрывчатым веществам с приблизительно одинаковой мощностью, почти не отличаются по термической устойчивости, имеют низкую темновую проводимость ионного характера, обладают заметной фотопроводимостью, край полосы поглощения PbN_6 не сильно отличается от AgN_3 [4].

Скорость термического разложения азид свинца увеличивается в присутствии добавок графита [5], порошков Pb , Zn и Al [6, 7], а также при нанесении на поверхность кристаллов PbN_6 металлического серебра [8].

Влияние механических примесей на термолит AgN_3 нами также обнаружено [9]. Все эти данные говорят о большом сходстве этих веществ. Однако разложение азид свинца начинается с поверхности кристалла [9], в то время как в AgN_3 ядра возникают по всему объему в сильно разупорядоченных областях.

Экспериментальная часть

Препараты азид свинца были получены осаждением при сливании 0,2N растворов х. ч. азид натрия и нитрата свинца. При получении препаратов азид, содержащих Cu^{++} и Ag^+ , к исходным веществам добавлялось рассчитанное количество 0,2N растворов нитрата Cu^{++} и Ag^+ .

Операции по получению чистого PbN_6 и азид с добавками проводились при рассеянном дневном свете. Получение азид свинца с добавкой Ag^+ , ввиду большой светочувствительности последнего, проводилось при красном свете. Полученные азиды были высушены и

хранились в эксикаторе. Мы получили препараты чистого азид свинца, а также с добавками 1; 0,5; 5 мол. % Cu^{++} ; 5 и 10 мол. % Ag^+ .

Кроме того, мы получили монокристаллы чистого азид свинца и с добавкой меди. Монокристаллы растили по методике [11], из 10% раствора ацетата аммония, насыщенного при 80°C азидом свинца. Раствор охлаждали до 20°C в течение 20 часов. Для получения монокристаллов с добавкой меди раствор насыщали азидом свинца, содержащим 5 мол. % Cu^{++} . Полученные кристаллы имели хорошую форму и относились к ромбической сингонии. Размеры лучших кристаллов чистого PbN_6 были $1 \text{ мм} \times 0,5 \times 0,5 \text{ мм}$, а кристаллы с добавкой меди были несколько меньше, кроме того, они были окрашены в красновато-коричневый цвет (кристаллы чистого PbN_6 были слегка желтоваты).

Термическое разложение препаратов мы изучали на вакуумных кварцевых микровесах, имеющих чувствительность $1,2 \times 10^{-5}$ г и описанных в [1, 2, 3].

Данные по термическому разложению порошков представлены на рис. 1 в координатах степень разложения (α) — время. На рис. 2 показаны кинетические кривые термического разложения монокристаллов.

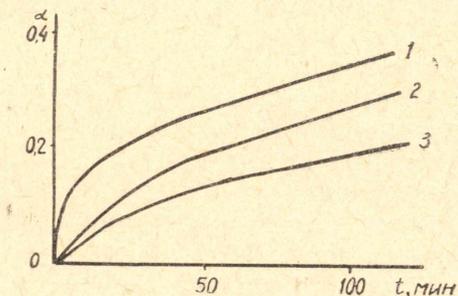


Рис. 1. Термическое разложение мелкокристаллических препаратов при 245°C . 1 — препарат с добавкой 5 мол. % Ag^+ , 2 — препарат без добавок; 3 — препарат с добавкой 5 мол. % Cu

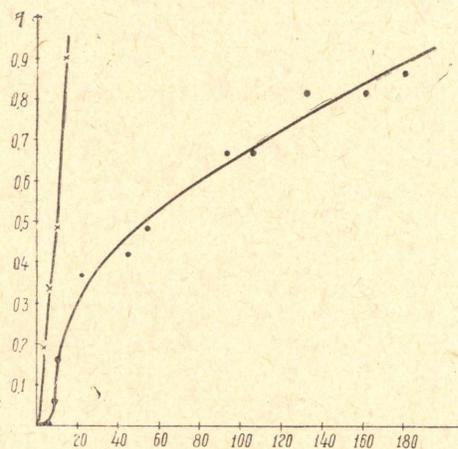


Рис. 2. Термическое разложение монокристаллов при 265°C . 1 — чистый азид свинца; 2 — азид свинца с добавкой 5 мол. % Cu^{++}

Видно, что добавка серебра ускоряет, а меди — замедляет термическое разложение мелкокристаллических препаратов. Монокристаллы с добавкой меди, напротив, разлагаются с большей скоростью, чем чистые.

Кинетический анализ кривых термолиза порошкообразных препаратов показал, что данные хорошо описываются уравнением Ерофеева:

$$1 - \alpha = e^{-\kappa_1 t^n}, \quad (1)$$

и уравнением

$$\alpha = \kappa_2 t^n, \quad (2)$$

причем в обоих случаях $n = \frac{1}{2}$.

Энергия активации, вычисленная нами по температурной зависимости κ_2 , оказалась равной 11 ± 2 ккал/моль. Энергия активации допированных препаратов заметно не отличается от чистого.

Для исследования проводимости полученных препаратов в вакууме и на воздухе, в интервале температур $25-190^\circ\text{C}$, мы использовали

разъемную измерительную ячейку из молибденового стекла с впаянными в нее четырьмя молибденовыми проволочками.

Два из них служили для ввода хромель-алюмелевой термопары, а на другие одевались съемные медные электроды, выполненные в виде изогнутых прямоугольных пластин, радиус кривизны которых соответствовал радиусу таблетки. Ячейка закрывалась стеклянной пробкой со шлифом.

Для измерения фотопроводимости в указанном интервале температур мы использовали эту же установку.

В качестве источника света использовали лампу накаливания мощностью в 500 ватт с широким спектром.

Для измерения проводимости прессовали таблетки при давлении 6 Т/см², на ребро которых наносили графитовые электроды. Размеры таблеток были стандартными: толщина 0,55—0,65 мм, диаметр 17 мм, вес 650—700 мг. Для эвакуирования установки использовали комбинацию насосов РВН-20 и стеклянного диффузионного масляного. Нагрев таблетки проводился в трубчатой электропечи, одеваемой на выступающую часть пробки ячейки. После достижения необходимой температуры мы измеряли сопротивление таблетки с помощью тераомметра Е6-3.

Для устранения наводок и устойчивой работы тераомметра мы применяли экранированные подводящие провода и экранировали вводы прибора.

Наша установка имела следующие параметры:

1. Давление в измерительной ячейке во время опыта 10^{-4} мм Hg.
2. Верхний предел измеряемых сопротивлений 1×10^{-13} ом.
3. Напряжение, подаваемое на таблетку 105 в.
4. Ошибка измерения $\pm 5\%$.

Результаты опытов, представленные на рис. 3 и 4, показывают, что введение в азид свинца добавок Cu^{++} уменьшает его темновую и фотопроводимость, а Ag — увеличивает. Из наклона прямых на рис. 3 нами была определена энергия активации темновой проводимости, которая оказалась равной $22,4 \pm 2$ ккал/моль. Специальными опытами было показано, что воздух не влияет на электропроводность и фотопроводимость препаратов. Измерение электропроводности монокристаллов проводили на воздухе при температуре 23°C. Для измерения были специально изготовлены микроэлектроды, между которыми под микроскопом зажимали монокристалл.

Таблица 1

Измерение электропроводности монокристаллов *

№	Кристалл	$I_{т.}, a$	$I_{уф}, a$	$I_{л.н.}, a$
1	Pb N ₆ чист.	$0,7 \cdot 10^{-13}$		$0,54 \cdot 10^{-11}$
2	Pb N ₆ чист.	$0,8 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$0,285 \cdot 10^{-11}$
3	Pb N ₆ чист.	$0,6 \cdot 10^{-13}$		$0,336 \cdot 10^{-11}$
				$0,21 \cdot 10^{-11}$
				$0,35 \cdot 10^{-11}$
1	Pb N ₆ + 5% Cu ⁺⁺	$0,3 \cdot 10^{-13}$	$0,6 \cdot 10^{-13}$	$0,6 \cdot 10^{-12}$
2	PbN ₆ +5% Cu ⁺⁺	$0,4 \cdot 10^{-13}$	$0,5 \cdot 10^{-13}$	$0,5 \cdot 10^{-12}$
				$0,3 \cdot 10^{-12}$

* Здесь $I_{т.}$, $I_{у.ф.}$, $I_{л.н.}$ — токи темновой при облучении ультрафиолетовым светом и лампой накаливания.

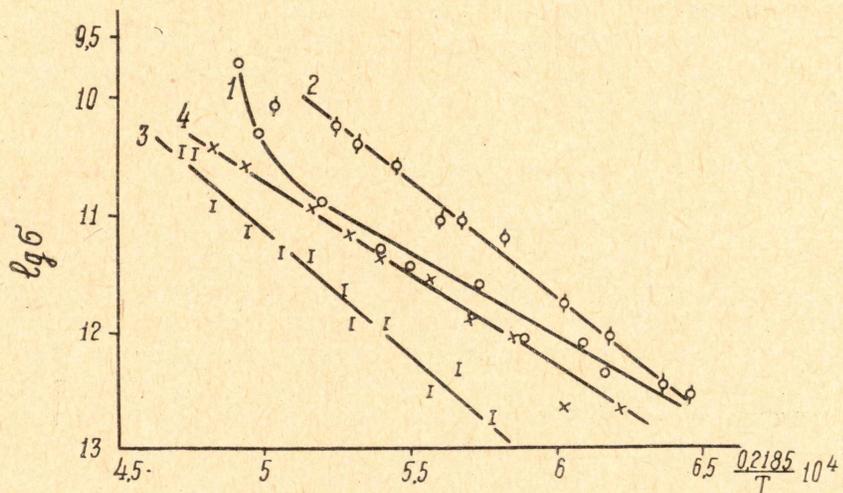


Рис. 3. Темновая проводимость азид свинца. 1—чистый азид свинца; 2 — азид свинца с добавкой 10 мол. % Ag⁺; 3 — азид свинца с добавкой 1% мол. Cu⁺⁺; 4 — азид свинца с добавкой 0,5 мол. % Cu⁺⁺.

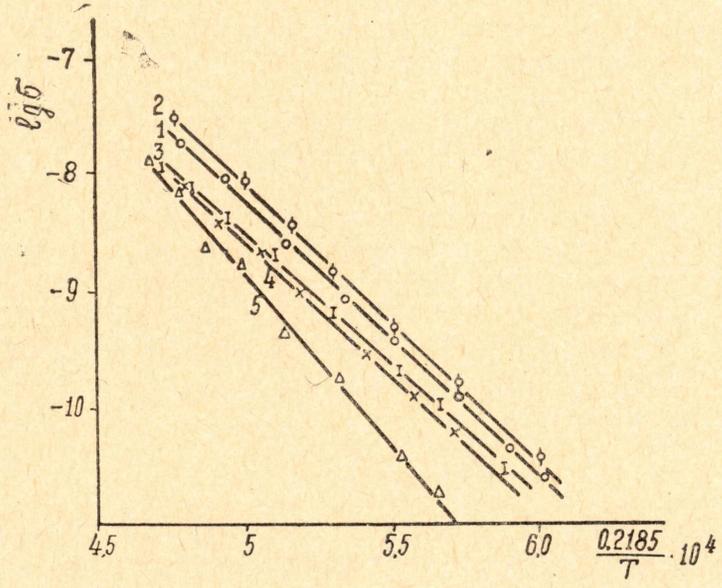


Рис. 4. Фотопроводимость азид свинца. 1 — чистый азид свинца; 2 — азид свинца с добавкой 10 мол. % Ag⁺; 3 — азид свинца с добавкой 1 мол. % Cu⁺⁺; 4 — азид свинца с добавкой 0,5 мол. % Cu⁺⁺; 5 — азид свинца с добавкой 5 мол. % Cu⁺⁺.

Измерения проводили с помощью усилителя постоянного тока марки У1-2. Для измерения фотопроводимости кроме лампы накаливания использовали источник короткого ультрафиолета типа БУФ-30 (ртутная лампа низкого давления).

Данные для монокристалла сведены в табл. 1, из которой видно, что данные, полученные на монокристаллах, хорошо совпадают с данными, полученными на прессованных таблетках.

Обсуждение результатов

Если, по аналогии с AgN_3 , принять, что проводимость PbN_6 в темноте ионная, то полученные результаты по влиянию добавок качественно соответствуют теории разупорядочения ионных кристаллов Френкеля и Шоттки [12]. Однако влияние добавки Cu^{++} на электропроводность PbN_6 требует особого пояснения, так как эта примесь имеет валентность, одинаковую с Pb^{++} , и ее встраивание в узлы решетки не должно сопровождаться изменением концентрации ионных дефектов. Если же добавка Cu^{++} будет внедряться в междоузлия, тогда для компенсации ее заряда должна исчезнуть часть положительно заряженных дефектов (анионных вакансий или междоузельных катионов) или возрасти число отрицательно заряженных ионных дефектов (катионных вакансий).

В этом случае наблюдаемый эффект можно объяснить, если принять, что преимущественно подвижны положительные дефекты.

Введение в решетку ионов Ag^+ должно привести к увеличению концентрации положительных ионных дефектов для компенсации недостающего заряда примеси по сравнению с Pb^{++} , если примесь встраивается в решетку вместо свинца. В этом случае кажется более вероятным механизм замещения, так как радиус иона серебра не сильно отличается от свинца и составляет 1,13 Å. Полученные нами данные по темновой проводимости препаратов с добавкой серебра подтверждают эту точку зрения.

Симбатно с изменением ионной проводимости и изменяется добавками фотопроводимость (хотя следовало ожидать скорее антибатной зависимости), что может быть связано с акцепторными свойствами иона Cu^{++} и, возможно, донорными — иона Ag^+ .

Эти данные интересно сопоставить с влиянием добавок на термическое разложение. В работе [14] на основании общих рассуждений сделано предположение о том, что стадией, лимитирующей процесс термического разложения PbN_6 , является бимолекулярная реакция дырок: $2 \text{N}_3 \xrightarrow{K_3} 3 \text{N}_2$. Стадию образования дырок при этом можно считать близкой к равновесию:



В этом случае значительное уменьшение концентрации ловушек электронов должно приводить к увеличению вероятности реакции 2, что должно привести к уменьшению скорости всего процесса. С другой стороны, увеличение концентрации ловушек электронов и происходящее при этом увеличение концентрации катионных вакансий может привести к увеличению константы K_3 , вследствие облегчения реакции 3 вблизи этого дефекта. Этот механизм ускорения должен, по-видимому, сопровождаться уменьшением энергии активации процесса.

Данные по влиянию Cu^{++} на разложение монокристаллов можно объяснить, исходя из предположения, что лимитирует процесс (стадия 3).

Действительно, данные по фотопроводимости показывают, что Cu^{++} является эффективной ловушкой для электронов. Это должно уменьшить вероятность рекомбинации по реакции 2, что приведет к увеличению времени жизни радикалов N_3 и вероятности реакции 3.

К сожалению, нам пока не удалось вырастить монокристаллы с добавкой Ag^+ из-за большой разницы растворимости азидов Ag и Pb . Исследование таких монокристаллов могло бы внести ясность в этот вопрос.

Как показал кинетический анализ, разложение микрокристаллических порошков хорошо описывается диффузионными уравнениями, поскольку показатели n в обоих примененных уравнениях равны $1/2$ [15, 16].

Это согласуется с результатами работы [17], в которой также была наблюдаема диффузионная кинетика, причем вычисленная нами для этих данных энергия активации также оказалась равной 11 ккал/моль. В этом случае большую роль могут играть ионные процессы по сравнению с электронными. Симбатность влияния примесей на ионную проводимость и термическое разложение может служить указанием на существенную роль ионных дефектов в лимитирующем термолиздиффузионном процессе.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Болдырев, Ю. А. Захаров и др. Кинетика и катализ, 4, в. 5, 1963.
2. Ю. А. Захаров. Кандидатская диссертация, Томск, 1963.
3. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев и др. Кинетика и катализ, 5, в. 5, 1964.
4. Ф. Боуден, А. Иоффе. Быстрые реакции в твердых веществах, ИЛ, М, 1962.
5. Deb, V. Evans, A. Ioffe, VIII Symp. on comb. Baltimor, 829, 1962.
6. А. Я. Апин. Сб. статей по теории ВВ, Оборонгиз, Киев, 1940.
7. С. М. Москович, В. А. Александрович. ЖФХ, 6, в. 9, 1935.
8. V. Reitzner, I Kaufmann, E. Bartell, J. Phys. chem., 421, 1962.
9. Ю. А. Захаров, Э. С. Курочкин, Г. Г. Савельев. Кинетика и катализ (в печати).
10. В. Гарнер, А. Гомм. Сб. статей по теории ВВ, Оборонгиз, Киев, 1940.
11. Х. Майлс. Сб. статей по теории ВВ, Оборонгиз, Киев, 1940.
12. К. Хауффе. Реакции в твердых телах и на их поверхности, 1, ИЛ, М, 1962.
13. Справочник химика, 1, М—Л, 1963.
14. Griffiths, Groocolck, J. Chem. Soc., 3380, 1956.
15. Г. В. Сакович. Кандидатская диссертация, Томск, 1956.
16. В. В. Болдырев. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ, Томск, 1958.
17. V. Reitzner, Abel, I. Kaufmann, Nature, 192, 626, 1961.