

Die thermische Zersetzung von Bariumazid-Einkristallen, 7. Mitt.¹:

Der Mechanismus des thermischen Zerfalls von Bariumazid

Von

K. Torkar und H. T. Spath²

Aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule in Graz

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Juli 1967)

Als Grundlage für eine detaillierte Diskussion des Zerfallsmechanismus wird ein Energiebandschema des $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ vorgeschlagen, das auf spektroskopischen Messungen von *Deb* aufbaut. Im Rahmen dieses Bandschemas ist eine widerspruchsfreie Interpretation der Geschwindigkeitskonstanten für Keimbildung und Keimwachsen sowie deren Aktivierungsenergien möglich. Für die Keimbildung wird ein thermisches Excitonengleichgewicht mit bestimmter Wahrscheinlichkeit eines irreversiblen Elektronentransfers an diskreten Stellen der Oberfläche unter Ausbildung des gitterfremden Ions Ba^+ angenommen. Der Aktivierungsenergie für die Keimbildung entspricht die thermische Anregung von Excitonen. Das Keimwachsen erfolgt durch Elektronentransfer vom oberen Valenzbandrand bzw. etwas darüberliegenden Oberflächentermen auf Ba^+ -Ionen bzw. Ba_2^{++} -Aggregationen. Die Zersetzung ist eine reine Grenzflächenreaktion; diffusionskontrollierte Schritte spielen keine Rolle.

Die N_2 -Entwicklung geht über die Rekombination zweier N_3^0 -Radikale vor sich; aus energetischen Gründen kommt eine Beteiligung von Excitonen an diesem Prozeß nicht in Frage.

To discuss the mechanism of thermal decomposition an energy-band scheme of $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ based on spectroscopic measurements of *Deb* is proposed. Within this band-scheme an interpretation of the rate constants of nucleation and nucleus growth

¹ 6. Mitt.: K. Torkar und H. T. Spath, *Mh. Chem.* **98**, 2382 (1967).

² Aus der Dissertation von H. T. Spath, *Techn. Hochschule Graz* (1966).

and their respective activation energies is possible. For the nucleation process a thermal equilibrium of excitons is supposed with a certain probability of an irreversible electron-transfer at special sites on the surface resulting in the formation of the species Ba^+ . The thermal excitation of excitons corresponds to the experimental activation energy of nucleation. Nucleus growth proceeds *via* an electron-transfer mechanism from the full band and surface levels somewhat above the valence band, resp., to Ba^+ -ions and Ba_2^{++} -aggregations.

N_2 is formed from the recombination of two N_3^0 -radicals at the interface whereas excitons cannot play any rôle in this process for energetic reasons.

1. Vorbemerkungen

In der vorliegenden Mitteilung wird der Zerfallsmechanismus von kristallwasserfrei präpariertem $Ba(N_3)_2$, also die detaillierte Aufeinanderfolge der Elementarschritte, die zu den Reaktionsprodukten führen, diskutiert. Die Diskussion stützt sich auf die in den früheren Mitteilungen beschriebenen experimentellen Resultate hinsichtlich Overall-Kinetik^{3, 5}, Keimbildung und Keimwachstum⁴, Nitridbildung^{6, 7} und Ionenleitfähigkeit¹. Da die in Frage kommenden Elementarschritte einer direkten experimentellen Prüfung kaum zugänglich sind, ist das einzige Kriterium für die Erstellung eines möglichen Zerfallsmechanismus die Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen makroskopischen Effekten.

Eine Grundlage für diese Diskussion ist das Energiebandschema des Bariumazides, also die Anordnung der Energierterme von Valenz- und Leitfähigkeitsband und vor allem der im „verbotenen“ Bereich liegenden Excitonen- und Oberflächenzustände. Die Kenntnis dieser Terme wird im allgemeinen spektroskopisch und aus Messungen von Photoleitfähigkeit und Photoionisation gewonnen. Über solche Messungen wird in der Literatur vielfach berichtet, es muß aber bedacht werden, daß vor allem spektroskopische Messungen nur bei sehr tiefen Temperaturen von Wert sind und daher eine Übertragung solcher Daten auf Zersetzungsverhältnisse mit Vorsicht zu handhaben ist. Spezielle Fehlstellenkonfigurationen, die vor allem für die Keimbildung von Bedeutung sind, werden ebenfalls oft spektroskopisch (etwa aus *ESR*-Messungen⁸) studiert, die Interpretationen sind aber nicht immer eindeutig. Daneben gibt es eine Anzahl wei-

³ K. Torkar und H. T. Spath, 1. Mitt.: Mh. Chem. **98**, 1696 (1967).

⁴ K. Torkar und H. T. Spath, 2. Mitt.: Mh. Chem. **98**, 1712 (1967).

⁵ K. Torkar und H. T. Spath, 3. Mitt.: Mh. Chem. **98**, 1733 (1967).

⁶ K. Torkar und H. T. Spath, 4. Mitt.: Mh. Chem. **98**, 2020 (1967).

⁷ K. Torkar, H. T. Spath und K. Mayer, 5. Mitt.: Mh. Chem. **98**, 2362 (1967).

⁸ G. J. King, B. S. Miller, F. F. Carlson und R. C. McMillan, J. Chem. Physics **35**, 1442 (1961).

terer indirekter Methoden, deren Ergebnisse zur Interpretation von Zerfallsmechanismen herangezogen werden. Schließlich werden oft auf rein theoretischer Basis Modellmechanismen abgeleitet.

Aus diesen einleitenden Bemerkungen geht hervor, daß die folgende Interpretation eines Zerfallsmechanismus für die Zersetzung von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ nur als Modellvorstellung zu betrachten ist. In der Diskussion sind in bezug auf bestimmte Teilschritte bisher gemachte Vorschläge sowie gesichert scheinende Ergebnisse allgemeiner Theorien berücksichtigt.

2. Das Bandschema des Bariumazides

Der Aufstellung dieses Bandschemas liegen spektroskopische Messungen sowie Messungen der Photoionisation und Photoleitfähigkeit an dünnen Bariumazidfilmen von *Deb*⁹ zugrunde. Das UV-Absorptionsspektrum wurde im Wellenlängenbereich von 2600—1300 Å aufgenommen und zeigt vier Hauptpeaks, von denen der erste mit einem Maximum bei etwa 2200 Å vielen Aziden gemeinsam ist und als innerer Übergang im Azidion angesehen wird. Diese Interpretation ist noch nicht gesichert. Die beiden folgenden Peaks, die Excitonenanregungen entsprechen, zeigen eine charakteristische Feinstruktur. Diese Feinstruktur kann eventuell den Schwingungsbanden des Azidions, die den Excitonenanregungen überlagert sind, zugeschrieben werden. Die Schwingungsfeinstruktur läßt die Excitonenzustände als „selftrapped“ vermuten. Die Maxima der beiden Excitonenpeaks liegen bei zirka 2000 und 1750 Å. Die Feinstrukturbanden liegen zwischen 2165 und 1965 Å für den ersten, zwischen 1875 und 1642 Å für den zweiten Excitonpeak. Der bei etwa 1550 Å beginnende Übergang (durch starke Absorptionsintensität wahrscheinlich als erlaubter optischer Übergang charakterisiert) hat ein Absorptionsmaximum bei etwa 1350 Å und kann wegen des gleichzeitig bei diesen Wellenlängen einsetzenden temperaturunabhängigen Photostroms als direkter Band—Band-Übergang angesehen werden. Die Breite des Leitungsbandes ist vermutlich höchstens 0,5 bis 1 eV, da Photoemission bei denselben Wellenlängen wie Photoleitfähigkeit auftritt und im weiteren symbar mit dieser verläuft. Der Energiebetrag zur völligen Entfernung eines Elektrons aus dem Leitungsband kann dementsprechend nicht groß sein.

Diesen Überlegungen liegt das in Abb. 1 dargestellte Bandschema zugrunde. Die schraffierten Zwischenbandbereiche werden als Excitontermine aufgefaßt, der tiefste angeregte Zustand entspricht dem inneren Azidübergang bei 2200 Å. Dieser Peak wurde in einer früheren Arbeit von *Tompkins*¹⁰ dem Übergang in einen unmittelbar ($\sim 0,1$ eV) unter dem Valenzband liegenden Zustand, also praktisch dem Band—Band-Über-

⁹ S. K. Deb, Trans. Faraday Soc. **59**, 1423 (1963).

¹⁰ F. C. Tompkins, Ind. Engng. Chem. **44**, 1336 (1952).

gang zugeordnet. Zu bemerken ist noch, daß das Bandschema der Abb. 1 Energiemittelwerte über die drei Hauptachsenrichtungen gibt.

In Abb. 1 sind auf der Ordinatenachse die optischen Energien in eV angegeben und die korrespondierenden thermischen Energien in kcal/Mol. Die Relation zwischen optischen und thermischen Energien ergibt sich aus der Überlegung, daß thermische Anregungen einen geringeren Energie-

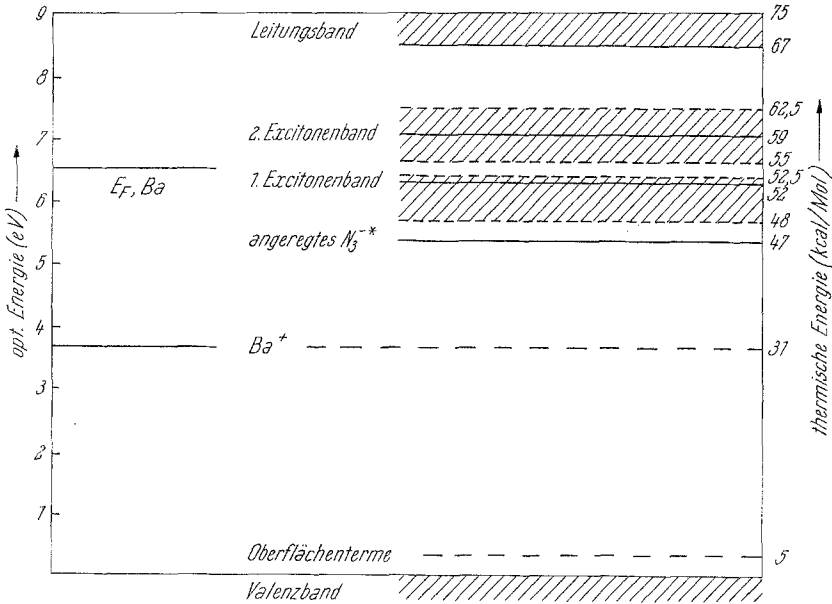


Abb. 1. Energiebandschema von Ba(N₃)₂

aufwand haben als optische. Eine qualitative Illustration dieser Relation geht aus Abb. 2 hervor. Die beiden gezeichneten Potentialkurven des Grundzustandes und eines elektronischen angeregten Zustandes (Excitonterm, Impurityterm) schneiden sich im Punkt B, daher ist neben optischer auch thermische Anregung möglich. Dem Frank—Condon-Prinzip zufolge verlaufen optische Übergänge bei ungeänderter Kernkonfiguration, also senkrecht zum oberen Zustand. Das anzuregende Elektron bewegt sich in einem Potentialfeld $e/\epsilon_0 r$ (ϵ_0 ist die Hochfrequenzdielektrizitätskonstante). Die thermische Anregungsenergie ist die Differenz der Gleichgewichtsenergien der beiden kombinierenden Zustände. Da das Minimum des angeregten Zustandes bei der geänderten Kernkonfiguration r'_0 liegt, ist für das Potentialfeld, in dem sich das thermisch anzuregende Elektron bewegt, die Kernpolarisation und somit die Niederfrequenzdielektrizitätskonstante ϵ maßgeblich ($V = e/\epsilon r$). Die Durchrech-

nung dieses Modells führte *Mott*¹¹ zur Relation zwischen optischen und thermischen Anregungsenergien:

$$E_{\text{opt}}/E_{\text{therm}} = \varepsilon/\varepsilon_0 \quad (1)$$

Für Bariumazid ist der Wert für $\varepsilon = 7,7$ (*McLaren*¹²). Die Hochfrequenzdielektrizitätskonstante ε_0 ergibt sich als Quadrat des mittleren

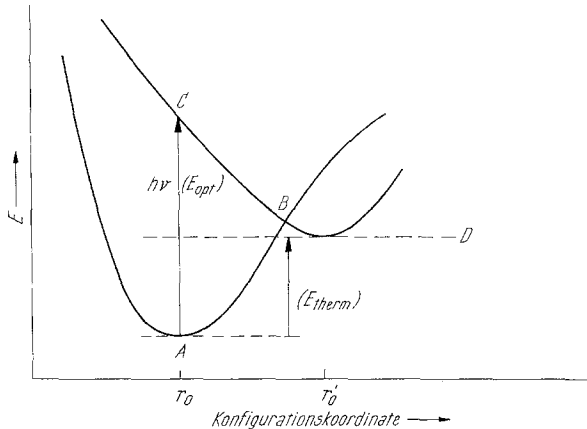


Abb. 2. Zur Beziehung zwischen optischer und thermischer Aktivierungsenergie

\overline{AC} : optische, \overline{AD} : thermische Aktivierungsenergie

Brechungskoeffizienten. Die Brechungsindizes in den drei Achsenrichtungen wurden an sehr gut ausgebildeten Kristallen bestimmt (die Werte gelten für die Na—D-Linie):

$$\begin{aligned} \alpha &= 1,53 \quad (\text{in Richtung der zweizähligen Drehachse}), \\ \beta &= 1,66 \\ \gamma &= 1,83. \end{aligned}$$

Der mittlere Wert für ε_0 errechnet sich zu 2,8 und für das Verhältnis $\varepsilon/\varepsilon_0$ ergibt sich 2,75.

Im Bandschema ist weiters das dem ersten Ionisationspotential des Ba-Atoms entsprechende Niveau eingezeichnet. Ba^+ hat als nicht gittereigener Baustein in einer stark gittergestörten Umgebung ein diskretes

¹¹ N. F. Mott und R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals* Oxford (1948).

¹² A. C. McLaren, Ph. D. thesis, Cambridge (1957) (aus F. B. Bowden und A. D. Yoffe, *Fast Reactions in Solids*, Butterworths, London 1958).

Niveau (vgl. *Jacobs, Tompkins und Verneker*¹³). Weiters enthält das Bandschema die Energie des *Ferminiveaus* für metallisches Barium.

Ein anderer Vorschlag eines Bariumazidbandschemas wurde von *Jacobs et al.*¹³ veröffentlicht.

3. Theorie der Keimbildung und des Keimwachsens

Mechanismus I:

In Abb. 3 a sind Grundzustand (1), Excitonenzustand (2) und der Zustand eines an einer speziellen Gitterstörstelle „getrappten“ Excitons

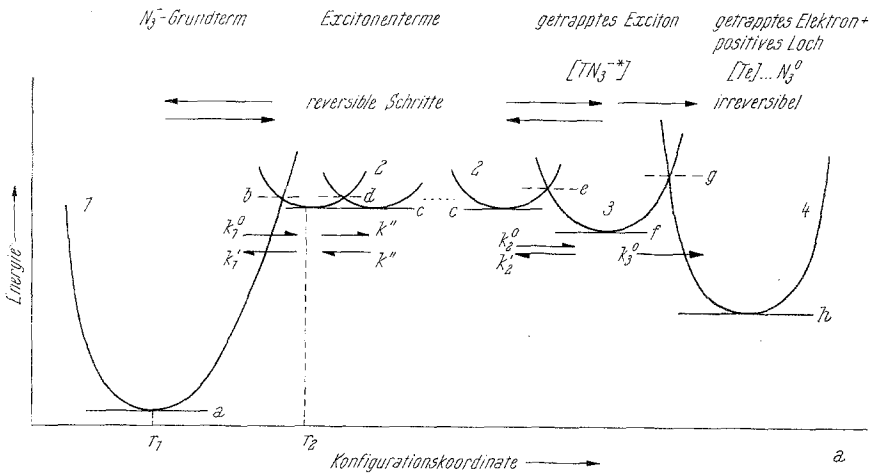


Abb. 3a. Keimbildung beim therm. Zerfall von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$

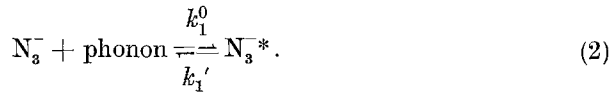
$$\begin{array}{ll} \bar{a}b : E_1^0 & \bar{c}e : E_2^0 \\ \bar{b}c : E_1' & \bar{e}f : E_2' \\ \bar{c}d : E'' & \bar{f}g : E_3^0 \end{array}$$

(3) schematisch dargestellt. Die Ordinate ist eine Energie-, die Abszisse eine Konfigurationskoordinate. Ein schematisches Energiediagramm ist in Abb. 3 b wiedergegeben. Der erste Schritt ist die thermische Anregung (durch Gitterschwingungen) eines Azidions in den Excitonenzustand (2)*.

* Die Bezeichnung „Exciton“ ist im Prinzip optisch angeregten Zuständen vorbehalten. Es wäre daher besser in diesem Falle von „thermischen Anregungszuständen“ zu sprechen. Dem allgemeinen Sprachgebrauch folgend, soll aber für die weitere Diskussion die Bezeichnung „Exciton“ beibehalten werden.

¹³ P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins und V. R. Pai Verneker, *J. Physic. Chem.* **66**, 1113 (1962).

Auf Grund des Absorptionsspektrums soll der Excitonenzustand als „selftrapped“ angenommen werden:



Zur Anregung des Excitonenzustandes ist die thermische Aktivierungsenergie $(E_1^0 - E_1')$ erforderlich. Der Excitonenzustand (2) hat eine be-

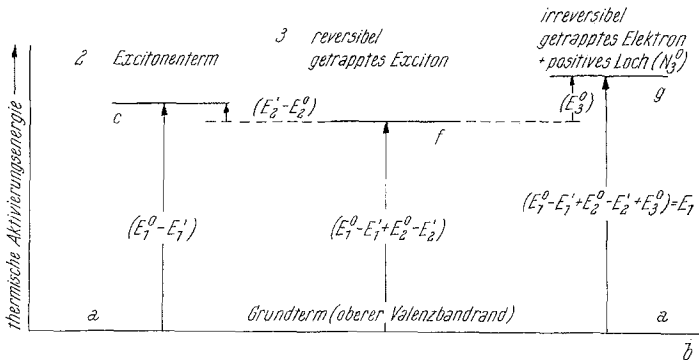


Abb. 3 b. Aktivierungsenergien des Keimbildungsprozesses

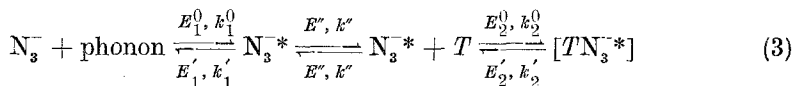
$$(E_1^0 - E_1') \approx 52 - 59 \text{ kcal/Mol (Excitonenanregung)}$$

$$(E_2^0 - E_2') \ll (E_1^0 - E_1')$$

$$E_3^0 \approx 5 \text{ kcal/Mol}^{13}$$

stimmte Lebensdauer. In einem ungestörten Azidgitter kann er nach dieser Zeit entweder in den Grundzustand (1) unter Abgabe seiner Energie an das Gitter zurückfallen oder durch Aufnahme weiterer Gitterenergie (Aktivierungsenergie E'') im Gitter wandern und in einen anderen „selftrapped“-Zustand übergehen. Der „selftrapped“-Term ist dadurch ausgezeichnet, daß dem Minimum der Potentialkurve des Excitonenterms bei einer Kernkonfiguration r_2 eine kleinere Energie als der Potentialkurve des Grundzustandes bei derselben Kernkonfiguration entspricht. Im realen Azidkristall hingegen besteht weiterhin die Möglichkeit, daß ein wanderndes Exciton an einer speziellen Gitterfehlstelle T getrappt wird. Solche Stellen sind bevorzugt an der äußeren (und inneren) Oberfläche vorhanden (dislocations, Leerstellen bzw. Leerstellenaggregationen, „jogs“ usw.), die durch eine spezielle Potentialverteilung gegenüber der Umgebung ausgezeichnet sind und daher für einen Excitonenzustand ein Potentialminimum haben können. Einen solchen Zustand

stellt die Potentialkurve (3) dar. Mit diesen Überlegungen können wir Gl. (2) wie folgt erweitern:



($[TN_3^{-*}]$ stellt das getrappte Exciton dar).

E_i und k_i sind die thermischen Aktivierungsenergien und Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Schritte. Unter T sollen für die folgende Überlegung nur solche Traps verstanden werden, deren spezifischer Fehlstellen- bzw. Potentialcharakter zur Ausbildung eines stabilen Keimes führen kann. T_0 sei die Zahl der zur Zeit $t = 0$ pro Oberflächeneinheit vorhandenen Traps, T die Zahl der zur Zeit t besetzten Traps. Traps im Bulk sind natürlich ebenfalls vorhanden, doch spielen sie aus noch zu erörternden Gründen für den Zerfall keine Rolle und werden in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt.

Die Reaktionskette (2) stellt Gleichgewichtsreaktionen dar, d. h. alle Vorgänge können in beiden Richtungen ablaufen. Die Differentialgleichungen, die (2) und (3) beschreiben, lauten demnach (die Azidionenkonzentration ist als konstant anzusehen):

$$dN_3^{-*}/dt = k_1^0 + k_2' \cdot [TN_3^{-*}] \quad (4)$$

$$-dN_3^{-*}/dt = k_1' \cdot N_3^{-*} + k_2^0 \cdot (T_0 - T) \cdot N_3^{-*} \quad (5)$$

Da die Wahrscheinlichkeit für ein Trapping (k_2^0) an den in nur relativ geringer Zahl vorhandenen, für Keimbildung in Frage kommenden Stellen T nicht sehr groß und dementsprechend die Konzentration $[TN_3^{-*}]$ sehr klein ist, werden folgende plausible Annahmen gemacht:

$$k_2^0 \cdot (T_0 - T) \ll k_1'; \quad k_2' \cdot [TN_3^{-*}] \ll k_1^0. \quad (6)$$

Damit ergibt sich aus der Gleichgewichtsbedingung

$$dN_3^{-*}/dt = 0 \quad (7)$$

für die Gleichgewichtskonzentration der Excitonen aus (4) und (5):

$$N_3^{-*} = k_1^0/k_1'. \quad (8)$$

Die Gleichgewichtskonzentration der Trapkonfiguration $[TN_3^{-*}]$ erhält man aus der Beziehung (vgl. Abb. 3a)

$$d[TN_3^{-*}]/dt = k_2^0 \cdot N_3^{-*} \cdot (T_0 - T) - k_2' [TN_3^{-*}] - k_3^0 [TN_3^{-*}] = 0 \quad (9)$$

bzw.

$$[TN_3^{-*}] = \frac{k_1^0 \cdot k_2^0}{k_1' \cdot (k_2' + k_3^0)} \cdot (T_0 - T) = \frac{k_1^0 \cdot k_2^0}{k_1' \cdot k_2'} \cdot (T_0 - T). \quad (10)$$

(für $k_3^0 \ll k_2'$).

Der Reaktionsfolge reversibler Prozesse (3) schließt sich der irreversible Prozeß der Abtrennung eines Elektrons vom Exciton unter Ausbildung eines positiven Loches und eines getrappten Elektrons an. Schon im Zustand $[TN_3^-*]$ müssen wir eine partielle Polarisierung des Elektrons in Richtung auf einen Elektronenakzeptor (Anionenleerstelle, spezielle Störstellenkonfiguration) annehmen. Der irreversible Prozeß



($[Te]$ steht symbolisch für das getrappte Elektron)

kann als der eigentliche Keimbildungsprozeß aufgefaßt werden. Wir haben schon früher vorausgesetzt, daß sich die betrachteten Vorgänge an der Oberfläche abspielen. Das positive Loch N_3^0 ist zunächst ebenfalls in der Nähe des ursprünglichen Traps lokalisiert, rekombiniert jedoch bald mit einem in der weiteren Reaktionsfolge entstehenden Partner. Die Keimbildungsgeschwindigkeit dN/dt ergibt sich somit aus Gl. (10) zu

$$dN/dt = k_3^0 \cdot [TN_3^-*] = k_3^0 \frac{k_1^0 \cdot k_2^0}{k_1 \cdot k_2} \cdot (T_0 - T - N). \quad (12)$$

In Gl. (12) ist berücksichtigt, daß N von den T_0 vorhandenen Traps durch den Keimbildungsprozeß irreversibel verlorengegangen sind und dementsprechend auch die Gleichgewichtsbedingung (9) und Gl. (10) modifiziert werden müssen. Für kleine Zeiten t gilt $T \ll T_0$, $N \ll T_0$, und somit

$$dN/dt = k_1 \cdot T_0 = k_1 N_0, \quad (12a)$$

für große Zeiten hingegen ist nur die Annahme $T \ll T_0$ berechtigt und die Keimbildungsgeschwindigkeit lautet

$$dN/dt = k_1 (T_0 - N) = k_1 (N_0 - N) \quad (12b)$$

($T_0 = N_0$, Zahl der potentiellen Keimbildungszentren pro Einheitsfläche; in k_1 sind sämtliche Konstanten zusammengefaßt)

Damit haben wir die experimentell gefundenen Keimbildungsgesetze^{3,4} im Detail abgeleitet. Die früher mit k_1 bezeichnete Geschwindigkeitskonstante für die Keimbildung setzt sich aus 5 Konstanten zusammen. Die Aktivierungsenergie E_1 der Keimbildung besteht demnach ebenfalls aus 5 Anteilen

$$E_1 = E_1^0 + E_2^0 + E_3^0 - E_1' - E_2' \quad (13)$$

E_1^0 ist die Aktivierungsenergie der Excitonenbildung, E_2^0 die des Trapvorganges, E_3^0 die des irreversiblen Elektronentransfers und E_1' die Aktivierungsenergien der entsprechenden reversiblen Vorgänge (vgl. Abb. 3 b).

Die Trapreaktionen erfordern keine großen Aktivierungsenergien (die Trapvorgänge haben in erster Linie „geometrische“ Wahrscheinlichkeiten) und auch die Aktivierungsenergien E_1' und E_2' sind klein gegenüber E_1^0 . Der dem Elektronentransfer zuzuschreibende Energiewert E_3^0 kann in Analogie zu einer von *Jacobs et al.*¹³ bei der Photozerersetzung gefundenen Aktivierungsenergie zu etwa 5 kcal/Mol angenommen werden. Daher können wir die Aktivierungsenergie der Keimbildung in erster Näherung mit der einer Excitonenbildung identifizieren. Aus dem Bandschema entnimmt man für die thermischen Aktivierungsenergien der Excitonenanregung

$$E_1^0 = 52 \text{ kcal/Mol für Excitonenterm 1,}$$

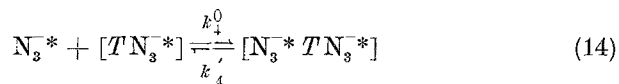
$$E_2^0 = 59 \text{ kcal/Mol für Excitonenterm 2.}$$

Diese Werte stimmen nach Addition des geringen Beitrages von $E_3^0 = 5 \text{ kcal/Mol}$ sehr gut mit den experimentell für die Keimbildung gefundenen Werten E_1 (55—63 kcal/Mol^{3, 4}) überein.

Mechanismus II

Der folgende Reaktionsablauf zur Beschreibung der Keimbildungsreaktion lehnt sich in einigen Schritten an einen von *Jacobs, Tompkins* und *Verneker*¹³ für die Photozerersetzung vorgeschlagenen Mechanismus an.

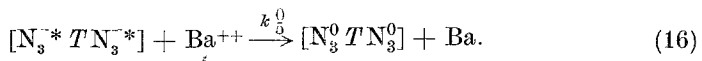
Wir gehen von Gl. (10) für die Gleichgewichtskonzentration der reversiblen Trapkonfiguration $[TN_3^-*]$ aus. Nun wird zum Unterschied vom vorhin diskutierten Mechanismus ein zweites Exciton am selben Trap reversibel eingefangen:



Die Gleichgewichtskonzentration der Trapkonfiguration $[N_3^-* TN_3^-*]$ ist:

$$[N_3^-* TN_3^-*] = \frac{k_4^0 \cdot k_1^{02} \cdot k_2^0}{k_4' \cdot k_1'^2 \cdot k_2'} \cdot (T_0 - T). \quad (15)$$

Diesen reversiblen Schritten folgt der irreversible Elektronentransfer unter Ausbildung zweier an T getrappter positiver Löcher und eines Ba-Atoms:



Dieser irreversible Schritt stellt in diesem Fall die eigentliche Keimbildung dar. Die Keimbildungsgeschwindigkeit ergibt sich mit derselben Argumentation wie früher zu:

$$dN/dt = k_5^0 \cdot \frac{k_4^0 \cdot k_1^{02} \cdot k_2^0}{k_4' \cdot k_1' \cdot k_2'} \cdot (N_0 - N). \quad (17)$$

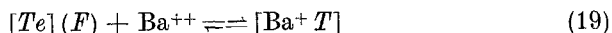
Man erhält also auch in diesem Fall das experimentell gefundene Keimbildungsgesetz. Für die Aktivierungsenergie E_1 der Keimbildung erhalten wir unter Berücksichtigung des bei Mechanismus I Gesagten:

$$E_1 = 2 E_1^0 + E_5^0. \quad (18)$$

In diesem Falle wäre E_1 über 90 kcal/Mol, wenn wir den tiefst möglichen Anregungszustand bei 2200 für N_3^* in Betracht ziehen (der Wert E_5^0 ist nach *Jacobs et al.*¹³ etwa 5 kcal/Mol).

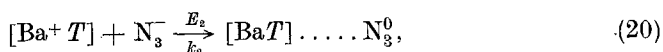
Diese schlechte Übereinstimmung mit dem Experiment schließt Mechanismus II für den thermischen Zerfall aus.

Mechanismus I liefert als Keim ein getrapptes Elektron $[Te]$ und ein in der Umgebung von $[Te]$ getrapptes positives Loch N_3^0 . Wenn das Elektron in einer Anionenleerstelle getrappt ist, haben wir es mit einem F -Zentrum zu tun. Zwischen dem getrappten Elektron (F -Zentrum) und einem (oder mehreren) benachbarten Ba^{++} -Ion besteht ein partieller Elektronenaustausch:



Die Konfiguration $[Ba^+T]$ kann in erster Näherung als diskretes, „einwertiges“ Fremdkation im Azidgitter angesehen werden, da das Ion Ba^+ in der stark gittergestörten Umgebung keine Bulkeigenschaften besitzt (s. oben). Energetisch können wir die Konfiguration $[Ba^+T]$ als ersten Ionisierungszustand des Ba -Atoms auffassen und ihr dementsprechend einen diskreten Energieterm bei $-5,2$ eV zuschreiben (Abb. 1).

$[Ba^+T]$ wirkt nun als Elektronenakzeptor im thermischen Elektronentransferprozeß



wobei das resultierende positive Loch (Azidradikal N_3^0) zunächst wieder locker an die Konfiguration $[BaT]$ an der Grenzfläche gebunden bleibt.

E_2 ist die thermische Aktivierungsenergie für den Elektronentransfer von einem benachbarten N_3^- -Ion zum Akzeptor. Nach dem Bandschema ist diese Energie etwa 31 kcal/Mol. Wenn wir noch berücksichtigen, daß der Elektronentransfer nicht von ungestörten Bulkazidionen (unterer Bandrand), sondern von einem Oberflächen- bzw. Grenzflächen-Azidion ausgeht, dessen Energie etwas über dem unteren Bandrand liegt („Oberflächenterme“, vgl. *Tamm*¹⁴), kommen wir gerade in den experimentell gefundenen Bereich der Aktivierungsenergie für das Keimwachsen (26 bis 27 kcal/Mol^{3, 4}).

Die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronentransfer von einem Azidion zum Trap $Ba^+\square$ ist, wie experimentell festgestellt wurde⁴, von der räumlichen Orientierung der Azidionen im Gitter abhängig, daher wird Reaktion (23) in verschiedenen Richtungen mit verschiedener Geschwindigkeit ablaufen. Energetisch hingegen sind alle Richtungen gleichwertig, die Aktivierungsenergien E_2 sind für alle Richtungen dieselben. Der Zerfallsbeginn hingegen ist an eine stark gittergestörte Stelle mit nur geringem Orientierungseffekt der Azidionen gebunden. Daher werden die Keime zunächst keinen ausgeprägten Orientierungssinn zeigen,

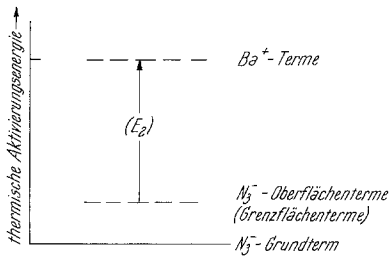
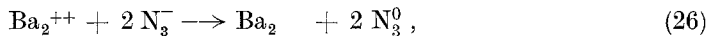
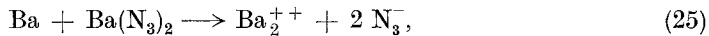
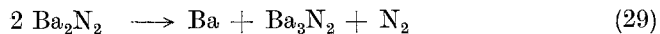
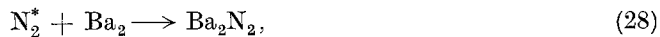


Abb. 4. Aktivierungsenergie des Keimwachstums $E_2 < 30$ kcal/Mol

Zur Illustration schreiben wir die Gleichungen (22), (23) und (21) summarisch in der Form:



Von 12 nach Gl. (21) entstehenden N_2 -Molekülen liegen nach dem in der 8. Mitt.¹⁶ diskutierten $N_3^0-N_3^0$ -Rekombinationsmechanismus im Mittel drei N_2 -Moleküle im angeregten ${}^3\Sigma_u^+$ -Zustand vor. Ein solches angeregtes, an der Reaktionsgrenzfläche entstehendes N_2^* -Molekül reagiert nun mit einem Teil der Ba_2 -Aggregationen. Die Reaktionsfolge



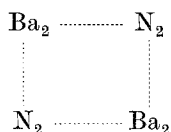
kann an der durch die aus dem N_3^0 -Zerfall stammenden Anionenleerstellen \square aufgelockerten Reaktionsgrenzfläche leicht stattfinden. Die

¹⁶ K. Torkar und H. T. Spath, 8. Mitt.: Mh. Chem., in Vorbereitung.

wie auch experimentell festgestellt wurde⁴. Außerdem wachsen kleine Keime langsamer als große, was vermutlich ebenfalls auf die die Frequenz- und Entropiefaktoren der Übergangswahrscheinlichkeiten störende geringe Ordnung der Gitterionen zurückzuführen ist (siehe S. 133).

Die Reaktionsfolge (21)/(22)/(23) muß noch ergänzt werden durch die zur Nitridbildung führende Reak-

intermediäre Konfiguration Ba_2N_2 ist äußerst instabil und konnte auch in Spuren bisher nicht nachgewiesen werden. Dagegen ist die analoge Ca-Verbindung bei Temperaturen unter $100^\circ C$ beständig¹⁷. An Stelle isolierter Ba_2N_2 -Komplexe haben wir vermutlich eine intermediäre symmetrische Assoziation vom Typ



an der Reaktionsgrenzfläche anzunehmen, die sofort nach Gl. (29) in die stabilen Reaktionsprodukte zerfällt. Die Instabilität des intermediären Komplexes deutet auf stark kovalenten Charakter der durch . . . ange-deuteten Bindungen hin, während das stabile Nitrid praktisch eine reine Ionenverbindung ist.

Die Schritte (28) und (29) geben keinen Beitrag zur Bilanz der Aktivierungsenergie E_2 des Keimwachstums, die somit ausschließlich durch den Elektronentransfer (20) bzw. (23) bestimmt wird, da beide Schritte keinen Einfluß auf das Fortschreiten der Reaktionsgrenzflächen haben. Reaktion (29) erfordert vermutlich nur sehr geringe Aktivierungsenergien, so daß auch kein Einfluß auf die aus Druckmessungen gewonnenen Aktivierungsenergien für das Keimwachsen zu erwarten ist, noch dazu, wo N_2 aus (29) nur einen relativ kleinen Anteil an der Druckbilanz hat.

Das nach Gl. (29) entstehende Ba-Atom beteiligt sich nicht oder nur im Anfangsstadium der Zerfallsreaktion (im Bereich starker Gitterstörungen) am weiteren Reaktionsverlauf, da es in die sich ausbildende Nitridmatrix eingebaut wird (etwa auf Zwischengitterplätzen) und so einem weiteren Angriff von seiten eines Elektronentransfers nach einer Aggregation zu Ba_2^{++} entzogen wird. Eine anfängliche Beteiligung zeigt sich in den im Anfangsstadium der Zersetzung gefundenen größeren Nitridmengen^{6, 7}. Der statistische Einbau der Ba-Atome in die Nitridmatrix äußert sich im *Debye—Scherrer*-Diagramm des Zersetzungsproduktes, in dem nur die Nitridlinien auftreten, während Ba-Linien fehlen.

Eine schematische Darstellung der die Nitridbildung und das Fortschreiten der Reaktionsfront beschreibenden Reaktionsfolgen ist unter Zugrundelegung der Summenformeln (25), (26), (27) und (21) in Abb. 5 gegeben.

Man entnimmt diesem Schema, daß jeweils die beiden äußeren Ketten das Fortschreiten der Reaktionsfront, die inneren Ketten die Nitridbildung beschreiben. Der Reaktionsfolge entnimmt man weiters das

¹⁷ K. *Andreew*, Phys. Z. Sowjetunion **6**, 121 (1934).

Barium-Verhältnis stört, wird wieder mit zunehmendem Umsatz zu nehmen.

Tatsächlich wird auch experimentell für größere Umsätze eine unter den „theoretischen“ Wert fallende Nitridmenge festgestellt (69—73% bei

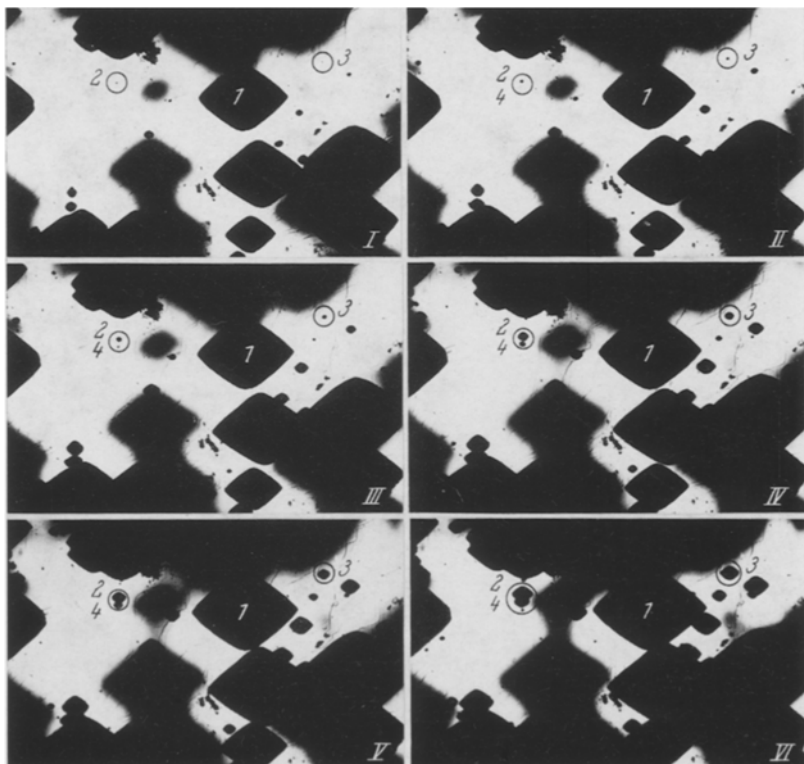


Abb. 6. Übergang vom isotropen, langsamen Wachsen sehr kleiner Keime (z. B. 2, 3, 4) zum anisotropen, normalen Keimwachstum (z. B. Keim 1) [$\delta = 125^\circ\text{C}$; (100)-Ebene]

Einkristallen⁶), ebenso wie eine anfängliche Beteiligung von Ba aus Gl. (29) durch erhöhte Nitridmengen in den Anfangsstadien der Zerfallsreaktion^{6, 7}.

Charakteristisch ist das langsamere Wachsen sehr kleiner Keime, die noch nicht ihre typische Rhombusform angenommen haben (Abb. 7). Die rundliche bzw. ovale Form dieser Keime (Abb. 6) hat, wie schon kurz diskutiert, ihre Ursache im schlechten Orientierungsgrad der N_3^- -Ionen an Stellen starker Gitterstörung (Keimbildungszentren und Umgebung). Sehr kleine Keime sind durch kohärente Grenzflächen gegenüber der

unzersetzten Matrix ausgezeichnet, d. h. die Ionen bzw. Atome des Zersetzungsproduktes besetzen praktisch noch ihre ursprünglichen Gitterpositionen, was ein starkes lokales Spannungsfeld in der Umgebung des Keimes zur Folge hat¹⁸. Darin liegt u. a. auch die Ursache der thermodynamischen Instabilität sehr kleiner Keime begründet. Eine weitere Folge dieses Zustandes ist eine Änderung der Schwingungsfrequenzen der

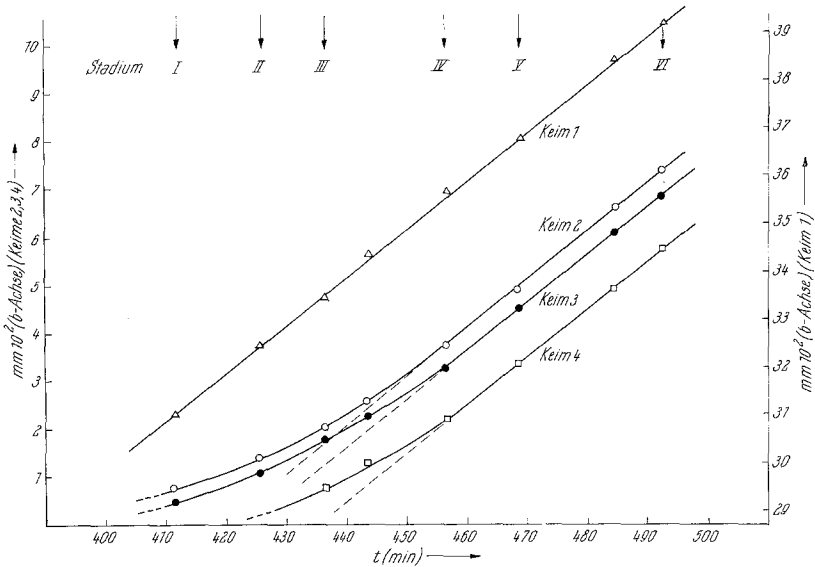


Abb. 7. Langsames und normales Keimwachsen [b -Richtung, (100)-Ebene]. Die in Abb. 6 dargestellten Zersetzungsstadien (I bis VI) sind durch Pfeile markiert

benachbarten Azidionen, und damit kann eine Verringerung der Elektronentransferwahrscheinlichkeit für Reaktion (20) bzw. (23) und somit langsames Keimwachsen verbunden sein. Wenn der Keim eine gewisse Größe erreicht hat, kommt es zu Rekristallisation des Reaktionsproduktes in die eigene Matrix, die lokalen Spannungsfelder werden geringer und wenn das Keimwachsen schließlich in weitgehend ungestörte Gitterbereiche vorgedrungen ist, zur Ausbildung der typischen geometrischen Wachstumsform mit differenzierten Eigenschaften in den kristallographischen Achsenrichtungen (Abb. 6).

Eine weitere Ursache für das langsamere Keimwachsen im Anfangsstadium kann eine über das Schema der Abb. 5 hinausgehende Mit-

¹⁸ P. W. M. Jacobs und F. C. Tompkins, in: „Chem. of the Solid State“, Butterworths, London (1955), p. 184.

beteiligung von Ba_2 -Aggregaten an der Nitridbildung und damit eine Verringerung der die Elektronentransferreaktion fortführenden Zahl „äußerer Ketten“ sein. Dies äußert sich zusammen mit der anfänglichen Weiterreaktion von Ba aus Gl. (29) in einer fast quantitativen Nitridbildung ($\sim 90\%$) zu Beginn der Zersetzung^{6, 7} und somit eines fast quantitativen Verbrauches der Ba_2 -Aggregate. Erst wenn die Reaktion in quasi-ideale Gitterbereiche vorgedrungen ist, läuft die Reaktion im stöchiometrischen Verhältnis des Schemas der Abb. 5 weiter.

Im Inneren des Kristalles ist eine Keimbildung aus folgendem Grund sehr unwahrscheinlich: wenn ein Exciton an einer Störstelle im Kristallinneren getrappt wird und anschließend nach (11) in ein im Inneren getrapptes Elektron und positives Loch übergeht, besteht für das im Inneren wie eine positive Ladung wirkende N_3^0 aus elektrostatischen Gründen nur sehr geringe Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination mit einem äquivalenten Partner. Damit wird die Rekombination des positiven Loches mit dem getrappten Elektron in Umkehr von Gl. (11) der bevorzugte Folgeschritt sein, wodurch die ursprünglichen Verhältnisse wieder hergestellt sind. An der Oberfläche oder Reaktionsgrenzfläche fällt die elektrostatische Hemmung weg und der Rekombinationsprozeß zweier Azidradikale ist wahrscheinlicher als die Rekombination der positiven Löcher mit getrappten Elektronen.

Das Entweichen des N_2 aus der Reaktionsgrenzfläche erfolgt durch zahlreiche nach der Rekristallisation der inneren Keimbereiche ($Ba_3N_2 + Ba$) entstandene Kanäle und Zwischenräume. Denn während die unmittelbare Reaktionsgrenzfläche weitgehend kohärent bleibt, d. h. definierte Gitterbeziehungen zwischen den Ionen von Reaktant und Reaktionsprodukt bestehen, klappen die der Grenzfläche benachbarten Bereiche periodisch in die Nitridmatrix um (Auftreten von Nitridlinien im *Debye—Scherrer-Diagramm*⁶), wobei infolge der Dichteunterschiede ein mechanischer Zerfall in einzelne isolierte Nitridblöcke entsprechend der ursprünglichen Mosaikstruktur des Azidkristalls eintritt. Dieser mechanische Zerfall der Azidkristalle in ein „Nitridpulver“ konnte mikroskopisch beobachtet werden.

Diese Arbeit wurde durch die Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika gefördert.