

ФОТОЛИЗ АЗИДОВ СВИНЦА, СЕРЕБРА И ТАЛЛИЯ

Э.П. Суровой, Ю.А. Захаров, Л.Н. Бугерко, С.М. Сирик, Л.И. Шурыгина,
С.В. Расматова

Методами масс-спектрометрии, спектрофотометрии и электронной микроскопии установлено, что предварительное облучение азидов свинца, серебра и таллия светом наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока приводит к появлению новой длинноволновой области спектральной чувствительности. Определены константы скорости фотолиза азидов. В результате измерений контактной разности потенциалов, вольт-амперных характеристик, контактной фото-ЭДС, фототока установлено, что при фотолизе азидов формируются микрогетерогенные системы азид – металл (продукт фотолиза), темновые и фотопроцессы на границе раздела которых, определяют наблюдаемые изменения фоточувствительности азидов.

ВВЕДЕНИЕ

Исторически сложившаяся в фотохимии твердых неорганических систем обстановка характерна тем, что основная часть исследований процессов фотораспада и сопряженных с ними физических (в частности фотофизических) работ, направленных на выяснение механизма фотолиза, проведена на галогенидах серебра (традиционных объектах фотохимии), имеющих важное практическое применение [1]. Фотолиз же других соединений изучен недостаточно. Исследование фотохимического разложения и фотофизических процессов в неорганических солях различных типов представляется необходимым как для решения группы научных задач, в частности, выяснения степени общности механизмов и закономерностей фотолиза различных соединений, так и для решения практических задач, связанных с разработкой новых систем записи и хранения оптически переданной информации.

Среди разнообразных фоточувствительных соединений особое место занимают азиды тяжелых металлов (АТМ) [2, 3]. Относительно несложный состав и структура АТМ, высокая фоточувствительность, значительный внутренний фотоэффект, простой состав конечных продуктов фоторазложения (обычно металл и азот), не реагирующих друг с другом, делают АТМ удобными объектами исследований. Предпринятые небезуспешные попытки создания на основе некоторых АТМ фотографических материалов [4-6] дают основание полагать, что АТМ являются перспективными материалами для создания на их основе новых систем регистрации информации, обладающих, в частности, фотохимической чувствительностью при 4,4 К.

Подробное рассмотрение кинетических и спектральных закономерностей протекания реакций при глубоких степенях превращения азидов свинца, серебра и таллия позволило установить автокаталитическое и сенсibiliзирующее влияние продуктов фотолиза [2, 7-13]. Однако, в связи с отсутствием в распоряжении авторов информации о качественном и количественном составе продуктов фотолиза азидов разного метода синтеза, данных по электрофизическим свойствам контактов азидов с продуктами их фотохимического разложения, а также результатов исследований темновых и фотопроцессов в искусственно приготовленных системах “азид – металл”, предлагаемые в [2, 7, 10, 13] механизмы и схемы автокатализа нельзя считать установленными и серьезно согласованными с экспериментом. Более того, выполненные в нашей лаборатории исследования в этом направлении [11, 12, 14, 15] позволили установить ряд новых кинетических закономерностей на глубоких стадиях фотолиза азидов, которые в рамках моделей, излагаемых в работах [2, 7, 10, 13], не могут быть объяснены.

В настоящем сообщении приведены результаты цикла работ, направленного на изучение кинетических и спектральных закономерностей фотолиза в анионной и катионной подрешетках азидов свинца, серебра и таллия, идентификацию продуктов фотолиза азидов разных методов синтеза, изучение природы процессов в системах “азид – продукт фотолиза”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азиды свинца серебра и таллия синтезировали методом двухструйной кристаллизации, одновременно сливая водные 0,2 н растворы дважды перекристаллизованного

технического азиды натрия и нитратов соответствующих металлов (марки х.ч.) при pH 3 и T = 293K в течение 1–2 с. Образцы для исследований готовили прессованием таблеток азидов массой 150 мг при давлении 1×10^3 кг·см⁻², либо путем нанесения 150 мг навесок азидов на кварцевую пластинку в виде спиртовой суспензии, с последующей отгонкой спирта в вакууме. Измерения скорости фотолиза (V_ϕ), фототока (i_ϕ) и фото-ЭДС (U_ϕ) образцов проводили в вакууме (1×10^{-5} Па). Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. В качестве датчика при измерении V_ϕ использовали лампу РМО – 4С омега-тронного масс-спектрометра ИПДО–1, настроенного на частоту регистрации азота [16]. Измерения i_ϕ и U_ϕ проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30, либо электрометр TR–1501 [14]. Спектры диффузного отражения (ДО) измеряли при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре SPECORD–M40 с приставкой на отражение $8^{\circ}d$ и в вакууме (1×10^{-4} Па) [17]. Контактную разность потенциалов (КРП) между азидом и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [18]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза азиды свинца изучали

методом угольных реплик на электронном микроскопе УЭМВ-1000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 на примере $PbN_6(Ам)$ приведены типичные кинетические кривые V_ϕ наблюдаемые при воздействии на азиды свинца, серебра и таллия (разного метода синтеза) света из области собственного поглощения азидов при температуре 293 К. На кинетических кривых V_ϕ азидов можно выделить несколько участков. В полях интенсивного освещения ($I > 1 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻²·с⁻¹) V_ϕ , быстро возрастая до определенной величины, уменьшается (нестационарный участок I) и некоторое время остается неизменной (стационарный участок II), затем увеличивается (участок ускорения III) до постоянного значения (участок насыщения IV). V_ϕ , а также время реализации разных участков кинетических кривых зависят от способа синтеза препаратов, интенсивности падающего света, вида и времени предварительной обработки, температуры. Снижение интенсивности падающего света приводит к уменьшению V_ϕ . V_ϕ и i_ϕ (на разных участках кинетических кривых) в зависимости от интенсивности падающего света описываются выражениями вида: $V_\phi = k_1 I^{n_1}$ и $i_\phi = k_2 I^{n_2}$ (таблица 1).

Показатели n_1 и n_2 в уравнениях $V_\phi = k_1 I^{n_1}$ и $i_\phi = k_2 I^{n_2}$ для I, II и III участков кинетических кривых V_ϕ и i_ϕ

Образец	I		II		III	
	n_1	n_2	n_1	n_2	n_1	n_2
$PbN_6(Ам)$	1,0±2,0	0,9±1,0	1,0±1,3	0,5±0,6	2,0	1,1
$AgN_3(A)$	1,9±2,1	0,8±1,0	1,0±1,2	0,5±0,6	2,0	1,0
$TlN_3(A)$	1,8±2,0	0,9±1,0	1,0±1,1	0,5±0,6	1,9	0,9

Таблица 1

Энергии активации фотолиза и фототока азидов для разных участков кинетических кривых

Препарат	Участок II		Участок III	
	$E_a(V_\phi)$, эВ	$E_a(i_\phi)$, эВ	$E_a(V_\phi)$, эВ	$E_a(i_\phi)$, эВ
$PbN_6(Аб)$	0,1	0,13±0,22	0,6±0,8	0,26±0,35
$PbN_6(Ам)$	0,1	0,14±0,21	1,2±1,3	0,30±0,40
$AgN_3(A)$	0,1±0,2	0,17±0,22	0,5±0,7	0,30±0,35
$TlN_3(A)$	0,1±0,2	0,16±0,21	0,6±0,7	0,22±0,26

Таблица 2

Различные виды обработок, которые приводят к частичному разложению азидов, в частности, прогрев в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) в интервале температур 333–413К, облучение,

старение образцов, обработка в восстановительной среде уменьшают или полностью устраняют максимум (I). Повторное (после прерывания света на I и II участках) освеще-

ФОТОЛИЗ АЗИДОВ СВИНЦА, СЕРЕБРА И ТАЛЛИЯ

ние образцов не приводит к заметному изменению V_{Φ} на II, III и IV участках кинетических кривых. При этом V_{Φ} на участке I уменьшается (рис.1). После предварительного освещения образцов до IV участка V_{Φ} значительно увеличиваются. Более продолжительная обработка образцов (в течение 2-3 часов) светом из области собственного поглощения азидов при $I=1 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ приводит к снижению V_{Φ} .

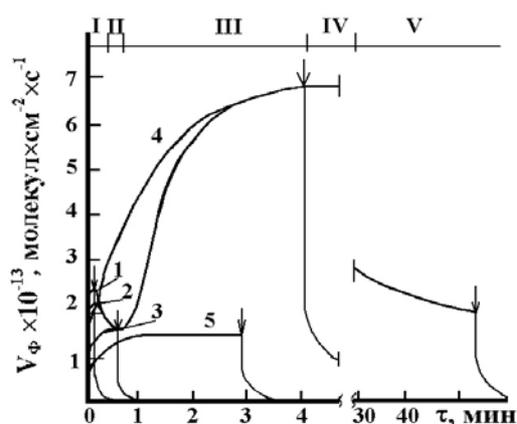


Рис. 1. Кривые V_{Φ} $PbN_6(Am)$ до (1) и после прерывания света на I(2), II(3), IV(4) V(5) участках. $\lambda = 365$ нм, $I = 2 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹

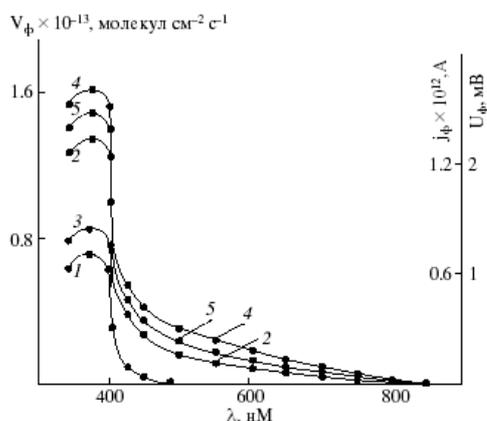


Рис. 2. Спектральное распределение V_{Φ} (1,5), i_{Φ} (2,3) и U_{Φ} (4) до (1,2) и после (3,4,5) облучения $PbN_6(A6)$. $I=2 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹

В результате электронномикроскопических и спектрофотометрических исследований было установлено, что наблюдаемое понижение fotocувствительности азидов связано с затемнением поверхности образцов продуктами фотолиза и, как следствие, с уменьшением числа поглощенных азидами

квантов света. Хранение более 12 часов в вакууме ($1 \cdot 10^{-3}$ Па) предварительно облученных светом из области собственного поглощения азидов приводит к частичному восстановлению формы кинетических кривых V_{Φ} .

После прекращения экспонирования на разных участках кинетических кривых V_{Φ} наблюдается участок постгазовыделения (рис.1). Видно, что кривые постгазовыделения состоят из двух участков - "быстрого" и "медленного". С увеличением интенсивности света увеличивается временной интервал "медленной" составляющей кривой постгазовыделения, а с понижением температуры время постгазовыделения сокращается за счет уменьшения временного интервала "медленной" составляющей.

Установлено, что независимо от времени предварительного экспонирования, интенсивности падающего света кривые постгазовыделения для азидов свинца, серебра, таллия построенные в координатах $\ln C_{N_2} = f(\tau)$ - линейны. В таблице 3 приведены константы скорости (k_2) процесса отвечающего за постпроцессы.

Таблица 3

Образец	Константы скорости, с ⁻¹		
	Участок I, $k_2 \times 10^2$	Участок II, $k_2 \times 10^2$	Участок IV, $k_2 \times 10^3$
TIN ₃ (A)	2,16±0,11	1,60±0,08	2,70±0,14
AgN ₃ (A)	1,20±0,05	1,28±0,05	1,30±0,05
AgN ₃ (Б)	1,40±0,05	1,30±0,04	1,09±0,05
PbN ₆ (А6)	3,91±0,11	2,46±0,11	2,70±0,15
PbN ₆ (Am)	4,32±0,16	3,10±0,15	2,40±0,12

В результате анализа кривых спектрального распределения V_{Φ} и i_{Φ} (рис. 2), построенных по стационарным значениям (участок II) кинетических кривых, установлено, что наблюдается корреляция между кривыми V_{Φ} и i_{Φ} каждого из рассматриваемых азидов. Предварительная обработка образцов светом из области края собственного поглощения азидов в течение времени, соответствующего I и II участкам кинетических кривых V_{Φ} , не приводит к заметному изменению кривых спектрального распределения V_{Φ} и i_{Φ} . После предварительной световой обработки образцов до участка IV вид кривых спектрального распределения V_{Φ} и i_{Φ} существенно изменяется (рис. 2). Наряду с увеличением V_{Φ} и i_{Φ} в собственной области поглощения азидов на кривых спектрального распределения V_{Φ} и i_{Φ} появляются новые спектральные области, длинноволновые пороги которых

простираются до $\lambda_{\text{AgN}_3}=1240$ нм, $\lambda_{\text{PbN}_6(\text{Ам})}=600$ нм, $\lambda_{\text{PbN}_6(\text{Аб})}=850$ нм, $\lambda_{\text{TlN}_3}=720$ нм.

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения кинетических кривых и кривых спектрального распределения V_Φ и i_Φ , были измерены и рассчитаны темновые вольтамперные характеристики, рассмотрены особенности формирования и характеристики U_Φ систем “азид - продукт фотолиза”, а также проведены оценки некоторых энергетических параметров контактов и построены диаграммы энергетических зон.

Системы “азид – металл (продукт фотолиза)” проявляют выпрямляющие свойства (прямому направлению соответствует внешнее напряжение, приложенное в направлении противоположном КРП, т.е. плюс от источника подан на $\text{PbN}_6(\text{Аб})$, $\text{AgN}_3(\text{А})$, $\text{TlN}_3(\text{А})$). Контакт “ $\text{PbN}_6(\text{Ам}) - \text{Pb}$ ” не проявляет выпрямляющих свойств. На рис. 2 приведены кривые спектрального распределения U_Φ систем $\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{Pb}$. Установлено, что полярность U_Φ соответствует положительному со стороны $\text{PbN}_6(\text{Аб})$, $\text{AgN}_3(\text{А})$, $\text{TlN}_3(\text{А})$ и отрицательному со стороны $\text{PbN}_6(\text{Ам})$ знаку со стороны азидов, а кривые спектрального распределения V_Φ , i_Φ и U_Φ коррелируют.

Для идентификации твердофазного продукта фотолиза азидов свинца, серебра и таллия в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ Па на разных стадиях его образования [19-24] воспользовались подходом, предложенным в [60].

Для обнаружения частиц металла в диэлектриках авторы [25] предложили сопоставить экспериментально наблюдаемую зависимость i_Φ от частоты излучения с током фотоэмиссии на границе раздела “металл – диэлектрик”. В соответствии с теорией [60] ток фотоэмиссии на границе металл-диэлектрик, вызываемый монохроматическим светом частоты $\omega > \omega_0$, где ω_0 - красная граница фотоэффекта, рассчитывали по формуле [60]:

$$I = A(\omega - \omega_0)^2 f(\gamma),$$

$$f(\gamma) = \int_0^1 \frac{2(1-x)dx}{1 - \exp[-(\gamma x)^{\frac{1}{2}}]} = \begin{cases} 1 + 8\gamma \exp(-\gamma^{\frac{1}{2}}) + \dots, \gamma \ll 1, \\ \frac{8}{15}\gamma^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} + \frac{2}{9}\gamma^{-\frac{1}{2}} + \dots, \gamma \gg 1. \end{cases}$$

где A - константа, определяемая свойствами металла и границы раздела; x - переменная интегрирования; $\gamma = (\omega - \omega_0)/E_a$ - характеристический параметр; h - постоянная Планка; $E_a = 33,5 \times \epsilon^{-2} m/m_0$ - характеристическая энергия; m_0 - масса электрона, m - эффективная масса; ϵ - диэлектрическая проницаемость среды.

Красную границу фотоэффекта для каждого из предварительно экспонированных азидов установили путем спрямления длинноволнового участка экспериментальных кривых спектрального распределения i_Φ в координатах $I^{1/2} = f(h\omega)$. Аппроксимируя полученную прямую до пересечения с осью абсцисс, определили значения ω_0 для каждого из азидов. Для препаратов $\text{AgN}_3(\text{А})$, $\text{TlN}_3(\text{А})$, $\text{PbN}_6(\text{Ам})$, $\text{PbN}_6(\text{Аб})$, подвергнутых предварительной обработке светом из области собственного поглощения азидов (до IV участка кинетических кривых V_Φ), красные границы фотоэффекта составляют 1,0 эВ (1236 нм), 1,7эВ (720 нм), 2,05эВ (604 нм), 1,45эВ (854 нм) соответственно.

В результате сопоставления расчетных значений тока фотоэмиссии на границе раздела каждой из систем “ $\text{AgN}_3(\text{А}) - \text{Ag}$ ”, “ $\text{PbN}_6(\text{Ам}) - \text{Pb}$ ”, “ $\text{PbN}_6(\text{Аб}) - \text{Pb}$ ”, “ $\text{TlN}_3(\text{А}) - \text{Tl}$ ” и зависимостей i_Φ от энергии падающих квантов света для образцов предварительно обработанных светом из области собственного поглощения было установлено, что расчетные значения тока фотоэмиссии на границе систем “азид - металл (продукт фотолиза)” и экспериментально наблюдаемые значения i_Φ практически совпадают. Этот факт, а также результаты измерений КРП (табл. 5, 6) [26] свидетельствуют о том, что твердофазными продуктами фотолиза азидов свинца, серебра и таллия являются свинец, серебро и таллий соответственно.

Топографию частиц фотолитического металла изучали при помощи метода угольных реплик с извлечением на просвечивающем микроскопе УЭМВ-1000 после экспонирования образцов светом из области собственного поглощения азидов в интервале интенсивностей падающего света от $2 \cdot 10^{13}$ до $8 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹. Было установлено, что при временах облучения образцов, соответствующих участкам I и II кривых V_Φ образуются частицы фотолитического металла сферической формы. При экспонировании азидов до участка ускорения III частицы фотолитического металла достигают размера 0,1-0,2 мкм и приобретают огранку. При временах освещения, соответствующих временам достижения участка (IV), поверхность образцов практически полностью покрывается фотолитическим металлом. Установлено, что количество частиц фотолитического металла и их размеры увеличиваются по мере роста интенсивности падающего света и времени освещения, соответственно.

ФОТОЛИЗ АЗИДОВ СВИНЦА, СЕРЕБРА И ТАЛЛИЯ

При малых временах экспонирования (соответствующих временам участков I, II кинетических кривых скорости фотолиза и фототока) на кривых распределения частиц по размерам можно выделить максимумы, свидетельствующие о преимущественном формировании частиц определенных размеров.

В таблице 7 приведены средние размеры частиц фотолитического металла, которые формируются на поверхности азидов свинца, серебра и таллия (разных методов синтеза) при облучении их светом $\lambda=365$ нм в течение времени, соответствующего I и II участкам кинетических кривых скорости фотолиза и фототока.

Таблица 5
КРП (В) между азидами свинца, серебра, таллия и относительным платиновым электродом

Материал	AgN ₃ (А)	AgN ₃ (Б,В)	PbN ₆ (АБ)	PbN ₆ (Ам)	PbN ₆ (Б,В)	TlN ₃ (А)
*	+0,40	+0,41	+0,58	+0,57	+0,55	+1,10
**	+0,41	+0,41	+0,59	+0,58	+0,56	+1,10

* После предварительного термолиза при T = 550 К в течение 180 мин.

** После предварительного фотолиза при $\lambda = 365$ нм, $I = 1.0 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻²·с⁻¹ в течение 90 мин.

Таблица 6
КРП между металлами, азидами свинца, серебра, таллия и относительным платиновым электродом. P, Па.

Материал	КРП (T=293 К), В		
	P=1·10 ⁵	P=1·10 ⁻⁵	P=1·10 ^{-5*}
Таллий	+1,12	+1,11	+1,10
Серебро	+0,40	+0,40	+0,41
Свинец	+0,58	+0,59	+0,59
AgN ₃ (А)	+0,54	+0,52	+0,30
AgN ₃ (Б,В)	+0,56	+0,46	0
PbN ₆ (Ам)	+0,28	+0,46	+1,21
PbN ₆ (АБ)	-0,34	-0,21	+0,21
PbN ₆ (Б,В)	+0,29	+0,49	+1,20
TlN ₃ (А)	+0,70	+0,50	+0,10

* После предварительного прогрева.

Таблица 7
Размер частиц фотолитического металла в зависимости от интенсивности падающего света (I)

I, квант·см ⁻² ·с ⁻¹	PbN ₆ (Ам)	PbN ₆ (АБ)	PbN ₆ (Б, В)
8·10 ¹⁵ ÷ 4·10 ¹⁴	30-40	30-40 90-110	30-40 90-110
1·10 ¹⁴ ÷ 2·10 ¹³	30-40	90-110	80-110
I, квант·см ⁻² ·с ⁻¹	AgN ₃ (А)	AgN ₃ (Б, В)	TlN ₃ (А)
8·10 ¹⁵ ÷ 4·10 ¹⁴	30-40 100-120	30-40 100-120	40-50 100-120
1·10 ¹⁴ ÷ 2·10 ¹³	100-120	100-120	100-120

Дальнейшее увеличение времени облучения наряду с накоплением и некоторым укрупнением частиц фотолитического метал-

ла приводит к тому, что распределение частиц по размерам становится неоднородным.

Длинноволновый край диффузного отражения (ДО) азидов свинца, серебра и тал-

лия находится в области $\lambda \leq 410$ нм. Продолжительное хранение образцов, обработка светом из области края собственного поглощения азидов в интервале интенсивностей падающего света $8,56 \cdot 10^{13} \div 3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹, наряду с отсутствием заметных эффектов в собственной области поглощения азидов, приводит к существенному изменению вида спектральных кривых ДО в длинноволновой области спектра (рис. 3). При малых (до 30 с) временах обработки AgN₃ (А) и TiN₃ (А) светом $\lambda = 365$ нм и $I = 8,56 \cdot 10^{13} \div 2,4 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻²·с⁻¹ (для AgN₃ (А)) и $I = 8,56 \cdot 10^{13} \div 3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ (для TiN₃ (А)) наблюдается увеличение ДО образцов в длинноволновой области спектра. По мере дальнейшего увеличения продолжительности световой обработки наряду с уменьшением отражательной способности азидов свинца, серебра и таллия на спектральных кривых ДО наблюдаются широкие полосы с максимумами при 450 нм и 600 нм для AgN₃ (А), при 450 нм и 600 нм для TiN₃ (А), при 440 нм для PbN₆ (Ам).

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения спектральных кривых ДО в результате световых обработок образцов рассчитали площади (S) под кривыми $\Delta R\%$ от λ , измеренными при разных временах облучения и интенсивностях падающего света, и построили зависимости в координатах $S = f(\tau_{\text{обл.}})$. По кинетическим кривым скорости фотолиза, рассчитали количество металла,

образуемого в процессе фотолиза ($C_{\text{Ме}}$) и сопоставили с зависимостями $S = f(\tau_{\text{обл.}})$. На рис. 4 на примере AgN₃ (А) представлены результаты сопоставления площадей, соответствующих изменению спектральных кривых ДО образцов при различных временах и интенсивностях экспонирования, с кинетическими кривыми образования фотолитического металла. Наблюдаемые совпадения кривых, а также результаты изложенные выше, свидетельствуют о том, что изменения в спектрах ДО образцов PbN₆ (Ам), AgN₃ (А), TiN₃ (А) в результате воздействия света связаны с образованием фотолитического свинца, серебра и таллия (соответственно), а широкие полосы на спектральных кривых ДО (рис. 4) с образованием частиц со средним размером $d \approx 35 - 40 \text{ \AA}$ и $d \approx 100 - 120 \text{ \AA}$ (для AgN₃ (А)), $d \approx 30 - 40 \text{ \AA}$ (для PbN₆ (Ам)), $d \approx 40 - 50 \text{ \AA}$ и $d \approx 100 - 120 \text{ \AA}$ (для TiN₃ (А)). В таблице 8 представлены результаты определения констант $V_{\text{ф}}$ азидов свинца, серебра и таллия, которые оценивались по тангенсу наклона зависимостей $\ln S$ от (τ) ($k_{1\text{ДО}}$) и $\ln C_{\text{Ме}}$ от (τ) ($k_{1\text{ф}}$). Видно, что увеличение интенсивности падающего света не приводит к существенному изменению констант $V_{\text{ф}}$ азидов. Для выяснения лимитирующей стадии процесса фотолиза азидов свинца, серебра, таллия оценили время, в течение которого подвижные ионы Ag⁺, Ti⁺ и анионная вакансия нейтрализуют локализованный электрон или диффундируют к нейтральному центру.

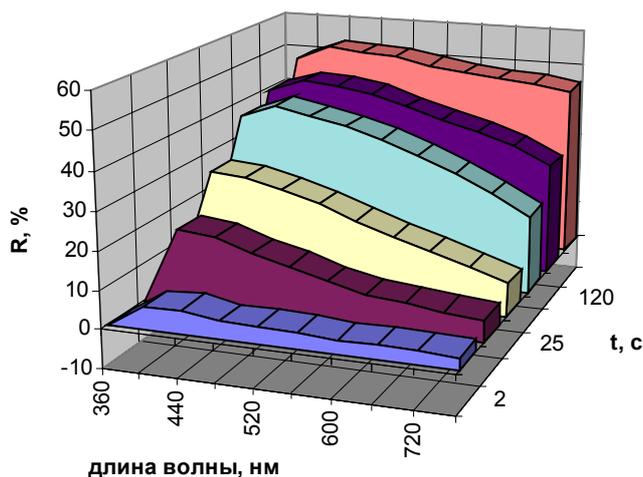


Рис. 3. Изменение отражательной способности AgN₃(А₁) в зависимости от времени облучения светом $\lambda=365$ нм и $I=3,17 \cdot 10^{15}$, квант·см⁻²·с⁻¹

Время релаксации по механизму дрейфа ионов Ag⁺ в кулоновском поле к локализован-

ному электрону равно максвелловскому времени релаксации [3]: $\tau_i = \varepsilon/4\pi\sigma$

ФОТОЛИЗ АЗИДОВ СВИНЦА, СЕРЕБРА И ТАЛЛИЯ

где: ε - диэлектрическая проницаемость, σ - удельная проводимость.

Среднее время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено [27], как: $\tau_n = e^2 / \sigma a k T$, где: e - заряд электрона; a - постоянная решетки; k - постоянная Больцмана; T - температура, 293 К. В таблице 11 приведены рассчитанные значения времен релаксации и констант скорости.

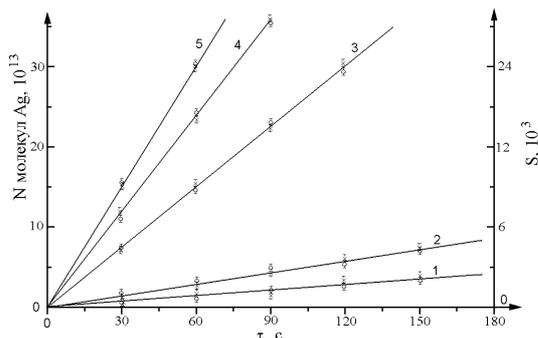


Рис. 4. Сопоставление количества серебра (N) (x) - продукта фотолиза AgN_3 (A_1) и площади S (o), соответствующей изменению отражательной способности в зависимости от времени облучения светом $\lambda=365\text{nm}$ при $I, \text{квант}/(\text{см}^2 \times \text{с})$: 1 - $8,56 \times 10^{13}$; 2 - $2,42 \times 10^{14}$; 3 - 8×10^{14} ; 4 - $2,42 \times 10^{15}$; 5 - $3,17 \times 10^{15}$

Таблица 8
Константы скорости фотолиза азидов рассчитанные по кинетическим кривым V_ϕ ($k_{1\phi}$) и по спектрам ДО ($k_{1\text{ДО}}$)

AgN_3 (A)		
$I, \text{квант} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_{1\phi} \times 10^2, \text{с}^{-1}$	$k_{1\text{ДО}} \times 10^2, \text{с}^{-1}$
$2,80 \cdot 10^{14}$	$1,10 \pm 0,15$	$1,20 \pm 0,10$
$1,60 \cdot 10^{15}$	$1,90 \pm 0,24$	$2,00 \pm 0,20$
$2,60 \cdot 10^{15}$	$3,30 \pm 0,20$	$3,50 \pm 0,30$
$3,17 \cdot 10^{15}$	$4,50 \pm 0,35$	$4,80 \pm 0,50$
TlN_3 (A)		
$I, \text{квант} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_{1\phi} \times 10^2, \text{с}^{-1}$	$k_{1\text{ДО}} \times 10^2, \text{с}^{-1}$
$8,56 \cdot 10^{14}$	$2,80 \pm 0,25$	$2,70 \pm 0,28$
$1,60 \cdot 10^{15}$	$4,60 \pm 0,35$	$4,50 \pm 0,35$
$3,17 \cdot 10^{15}$	$6,20 \pm 0,45$	$6,00 \pm 0,45$
$6,34 \cdot 10^{15}$	$6,50 \pm 0,50$	$6,40 \pm 0,50$
$1,27 \cdot 10^{16}$	$6,80 \pm 0,55$	$6,50 \pm 0,50$
PbN_6 (Am)		
$I, \text{квант} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_{1\phi} \times 10^2, \text{с}^{-1}$	$k_{1\text{ДО}} \times 10^2, \text{с}^{-1}$
$6,00 \cdot 10^{13}$	$1,56 \pm 0,12$	$1,36 \pm 0,10$
$1,80 \cdot 10^{14}$	$2,00 \pm 0,15$	$1,90 \pm 0,15$
$5,00 \cdot 10^{14}$	$2,30 \pm 0,20$	$2,10 \pm 0,20$
$1,40 \cdot 10^{14}$	$5,50 \pm 0,35$	$5,40 \pm 0,40$
$2,00 \cdot 10^{15}$	$5,70 \pm 0,40$	$5,60 \pm 0,45$

Таблица 11

Времена релаксации τ_i и τ_n , и значения констант скорости k_i и k_n

Препарат	$\tau_i, \text{с}$	$\tau_n, \text{с}$	$k_i, \text{с}^{-1}$	$k_n, \text{с}^{-1}$
AgN_3 (A)	0,35	114	2,85	$8,80 \cdot 10^{-3}$
PbN_6 (Am, A6)	0,40	80	2,50	$1,25 \cdot 10^{-2}$
TlN_3 (A)	0,32	66	3,10	$1,51 \cdot 10^{-2}$

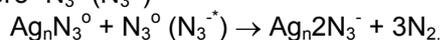
Приведенные в таблице 11 приближенные оценки констант скорости, а также удовлетворительное совпадение констант V_ϕ , констант постгазовыделения для каждого из рассмотренных азидов с k_n дают основание предположить, что лимитирующей стадией процесса фотолиза азидов свинца, серебра и таллия является диффузия ионов серебра, таллия и анионных вакансий к нейтральному центру.

На основании анализа литературных данных [2, 7, 11, 12, 21-24], а также полученных в настоящей работе результатов можно заключить, что ускорение процесса фотолиза и сенсбилизация фоточувствительности связаны с образованием и накоплением при фотохимическом разложении азидов свинца, серебра и таллия – металла, как это было показано для качественно подобного эффекта в азидах щелочных и щелочноземельных металлов.

Предлагаемые в [7, 13] модели для объяснения автокаталитической кинетики фотолиза азидов бария, а также введение (безотносительно к рассмотрению кинетики на глубоких стадиях фотолиза) Д. Янгом [2] в качестве возможной схемы автокатализа (при активном участии серебра – продукта фотолиза AgN_3) оказываются неприемлемыми для объяснения обсуждаемых явлений при фотораспаде азидов свинца, серебра и таллия. Действительно, общим для схем [7, 10, 13] является предположение о термической (не фотохимической) природе элементарных стадий 2 рис. 5 [2, 7].

В результате протекания стадии 2 образуется (термически) радикал N_3° , связанный с ядром металла. Вместе с тем, схемы [7] предполагают фотохимическое образование экситона N_3^+ (либо второго N_3°) – в результате поглощения светового кванта, способного вызвать процесс 1 (рис. 5).

Конечные продукты образуются при взаимодействии “термического” и “фотохимического” N_3° (N_3^+)



Перенесение на азиды тяжелых металлов этих схем фотолиза (находящих подтверждение при изучении разложения азидов щелочных и щелочноземельных металлов) приводит к противоречию с установленными

в [11, 14] электрон-ионными процессами, с учетом сформированных в [8, 9, 28] представлений о механизмах фотохимического разложения азидов тяжелых металлов.

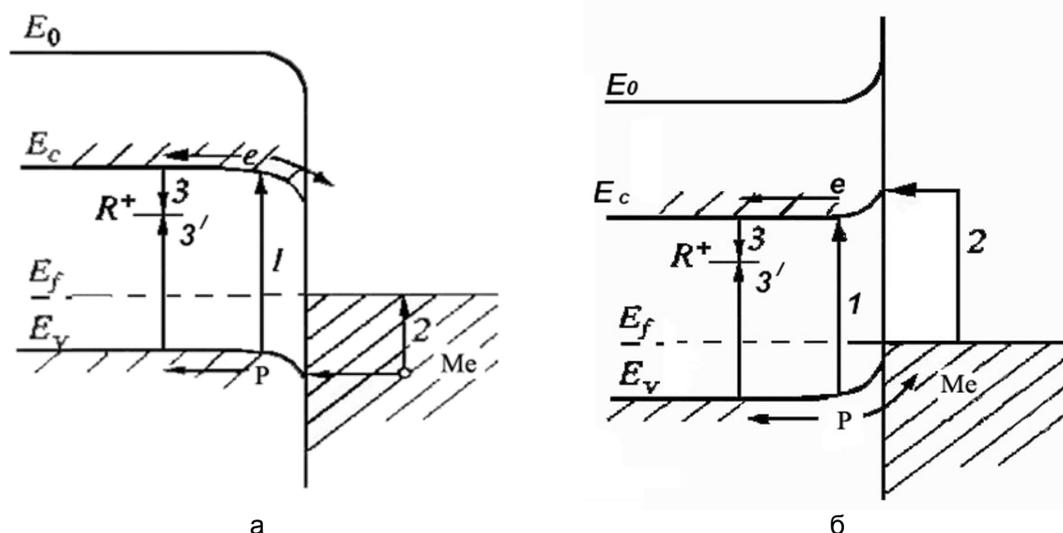


Рис. 5. Диаграммы энергетических зон систем: а) $TiN_3(A)$ - металл, $AgN_3 (A, Б)$ – металл, $PbN_6(AБ)$ – металл; б) $PbN_6(Ам)$ – металл

Полученные в настоящей работе и ранее [8, 11, 21-24, 29] данные свидетельствуют:

во-первых, что основными продуктами фотолиза азидов в условиях вакуума являются металл и газообразный азот, которые образуются в основном на поверхности азидов;

во-вторых, о контактной фотоэлектрической природе наблюдаемых изменений кинетических кривых и кривых спектрального распределения V_ϕ и i_ϕ .

Это, прежде всего, следует из установленных экспериментальных фактов [21-24,29] в частности:

1) корреляции кинетических кривых V_ϕ и i_ϕ , а также кривых спектрального распределения V_ϕ , i_ϕ и U_ϕ ;

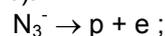
2) формирование U_ϕ для систем " $PbN_6 (AБ) - Pb$ ", " $AgN_3 (A_1) - Ag$ ", " $TiN_3 (A) - Ti$ " и $PbN_6 (Am) - Pb$ " прямо свидетельствует о разделении "неравновесных" носителей заряда;

3) наличия эффектов "выпрямления" на вольтамперных характеристиках систем "азид – металл (продукт фотолиза)".

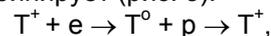
Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в таких системах могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля генерированных светом носителей заряда [11, 30]. Эти процессы приведут к существенным изменениям

условий протекания фотолиза у предварительно фоторазложенных препаратов азидов по сравнению с фотораспадом свежеприготовленных. Согласно существующим в настоящее время представлениям [8, 11, 28] процесс фотолиза под действием света из области поглощения азидов свинца, серебра и таллия идет в несколько стадий:

1) генерация электрон - дырочных пар (рис. 5, переход 1):

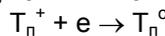


2) так как квантовый выход фотолиза на начальном участке составляет $0,002 \div 0,005$ [37-39], часть "неравновесных" носителей заряда рекомбинирует (рис. 5):

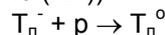


где T^+ - центр рекомбинации;

3) при малых временах экспонирования (участок I) значения V_ϕ и i_ϕ , в основном, определяются наличием у азидов поверхностных электронных состояний (ПЭС) [8, 9, 26]. Пары носителей генерированные в области пространственного заряда азидов перераспределяются с переходом электронов (для азидов серебра, таллия и свинца (АБ))



и дырок (для $PbN_6 (Am)$)



ФОТОЛИЗ АЗИДОВ СВИНЦА, СЕРЕБРА И ТАЛЛИЯ

на уровне ПЭС, которые по нашему мнению являются центрами образования частиц соответствующего металла. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы азид – металл (продукт фотолиза) [21-24].

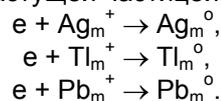
При создании микрогетерогенных систем идет процесс обмена равновесными носителями зарядов до тех пор, пока на контакте не установится термодинамическое равновесие и не сформируется КРП. Согласно установленным соотношениям между контактными потенциалами в системах “PbN₆ (Аб) - Pb”, “AgN₃ (А₁) - Ag” и “TlN₃ (А) - Tl” (табл. 5,6) [26] равновесные электроны переходят из свинца, серебра и таллия в приконтактную область PbN₆ (Аб), AgN₃ (А₁) и TlN₃ (А), а для систем “PbN₆ (Ам) - Pb” электроны переходят PbN₆ (Ам) в свинец. Установленные направления искривления энергетических зон у азидов свинца, серебра и таллия в контакте с металлами (продуктами их фотолиза) хорошо согласуются с ожидаемыми из соотношений величин контактных потенциалов (табл. 5,6) контактирующих партнеров.

Согласно существующим представлениям [30], процессами ответственными за формирование фотоЭДС при освещении систем “азид - металл” светом из области собственного поглощения азидов могут быть следующие:

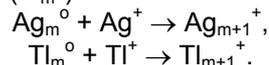
а) перераспределение генерированных в области пространственного заряда азидов “неравновесных” электрон – дырочных пар; при этом, для систем “PbN₆ (Аб) - Pb”, “AgN₃ (А₁) - Ag” и “TlN₃ (А) - Tl” направление контактного поля таково, что фотоэлектроны переходят в металл, а дырки дрейфуют вглубь азидов. В то время как для систем “PbN₆ (Ам) - Pb” контактное поле втягивает электроны вглубь PbN₆ (Ам), а дырки – к контакту;

б) фотоэмиссия электронов из свинца в зону проводимости PbN₆ (Ам) и дырок из свинца, серебра и таллия в валентную зону PbN₆ (Аб), AgN₃ (А₁) и TlN₃ (А) (соответственно) с последующим дрейфом носителей заряда в поле контактной разности потенциалов. Одновременно с отмеченными процессами, которые приводят к формированию фотоЭДС и к смещению энергетических уровней у азидов свинца, серебра и таллия, имеют место потоки равновесных носителей заряда, уравнивающие (в стационарном состоянии) токи “неравновесных” электронов и дырок.

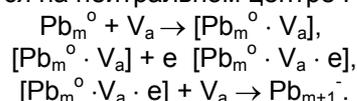
Рост частиц фотолитического металла для азидов можно представить как захват электронов растущей частицей



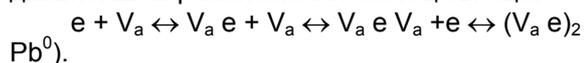
Подвижный ион Ag⁺ в азиде серебра или Tl⁺ в азиде таллия (они разупорядочены по Френкелю) закрепляется на нейтральном центре Ag_m⁰ (Tl_m⁰):



Подвижная анионная вакансия V_a (азид свинца разупорядочен по Шоттки [71,72]) закрепляется на нейтральном центре Pb_m⁰:



Действительно, для всех рассматриваемых систем “азид – металл (продукт фотолиза)” в результате перехода генерированных светом из области собственного поглощения азидов “неравновесных” электронов и дырок в поле контактной разности потенциалов образуются нейтральные центры Ag_m⁰, Tl_m⁰ и Pb_m⁰, которые в процессе фотолиза принимают участие в реакциях, обеспечивающих увеличение размера частиц фотолитического металла. Кроме того, для систем “PbN₆ (Ам) – Pb”, “неравновесные” электроны выталкиваются полем КРП в объем PbN₆ (Ам), где могут принимать участие в образовании, росте и дальнейшем размножении частиц свинца:

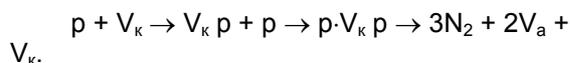


В результате формируются новые металлосистемные частицы и, как следствие, новые микрогетерогенные системы “PbN₆ (Ам) - Pb”



В результате исследования топографии частиц фотолитического свинца, установлено, что в процессе фотолиза PbN₆ (Аб) и PbN₆ (Ам) в одинаковых условиях (λ = 365 нм, I = 2·10¹⁵ квант·см⁻²·с⁻¹, τ ≈ 1 мин.) размер частиц фотолитического свинца на поверхности PbN₆ (Ам) меньше, чем у PbN₆ (Аб), а число частиц у PbN₆ (Ам) заметно больше, чем у PbN₆ (Аб). Размножение частиц свинца при фотолизе PbN₆ (Ам) приведет к более резкому увеличению числа микрогетерогенных систем “PbN₆ (Ам) - Pb”. В итоге, будет и более резко возрастать и концентрация “неравновесных” дырок в области пространственного заряда PbN₆ (Ам). Результирующее увеличение концентрации дырок приведет к возрастанию i_ф, а также V_ф по принимаемым для

фотолиза азидов тяжелых металлов реакциям:



где V_a и V_k – анионная и катионная вакансии.

1. При освещении систем “азид – металл (продукт фотолиза)” светом из длинноволновой области спектра имеет место фотоэмиссия дырок из свинца, серебра и таллия (для систем “ PbN_6 (Аб) - Pb”, “ AgN_3 (A_1) - Ag”, “ TiN_3 (A) - Ti” в валентную зону азидов), либо электронов из свинца в зону проводимости PbN_6 (Ам) (для систем “ PbN_6 (Ам) - Pb”) (рис. 5, переход

2. Фотоэмиссия носителей заряда приводит к появлению фотолиза, фототока и фотоЭДС у предварительно фоторазложенных препаратов в длинноволновой области спектра. Обнаруженные закономерности изменения фотолитическим металлом фоточувствительности азидов свинца, серебра и таллия (разного метода синтеза) согласуются с изложенным. Действительно, для гетеросистем “ PbN_6 (Ам) - Pb” формируется отрицательный, а для систем “ PbN_6 (Аб) - Pb”, “ AgN_3 (A_1) - Ag” и “ TiN_3 (A) - Ti” – положительные потенциалы фотоЭДС со стороны азидов свинца, серебра и таллия (рис. 5). Энергетические положения длинноволновых порогов на кривых спектрального распределения V_ϕ , i_ϕ и U_ϕ для систем “азид – металл (продукт фотолиза)” удовлетворительно совпадают с величинами энергетических барьеров для фотоэмиссии дырок из фотолитического металла в азиды (для систем “ PbN_6 (Аб) - Pb”, “ AgN_3 (A_1) - Ag” и “ TiN_3 (A) - Ti”) и электронов (для систем “ PbN_6 (Ам)-Pb”) из металла в азид свинца (рис. 5). Энергия активации фотолиза систем “азид–металл (продукт фотолиза)” в длинноволновых областях спектра удовлетворительно совпадают с энергией активации фотолиза азидов на III участке кинетических кривых V_ϕ и i_ϕ (табл. 2) и энергией активации ионной проводимости азидов [8,31,32] и отличается на величину энергетического порога для переходов электронов из валентной зоны PbN_6 (Ам) в свинец (рис. 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1973., с. 576.
2. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969., с. 264.
3. Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. М.: «Иностранная литература», 1962., с. 243.

4. Murray R. D., Robbilard J. J. Field controlled photodecomposition of certain metallic azides and its potential application of photography // I SPSE Symposium on Uncombational Photographic System. – 1964. – P. 61-62.

5. Robbilard J. J. Possible Use of Certain Metallic Azides for the Development of Dry Photographic Process // J. Photog. Science. – 1971. – Vol. 19. – P. 25-37.

6. Tomoda J. Sensitiv. materials // Bull. Soc. Scient. Phot. Japan. – 1965. – Vol. 15. – P. 30-32.

7. Jacobs R. W. M., Tompkins F. S., Verneker V. R. Pai. The photochemical decomposition of barium azide // J. Phys. Chem. – 1962. – Vol. 66. – P. 1113-1118.

8. Захаров Ю.А. Электронно-ионные процессы при термическом и фотохимическом разложении некоторых твердых неорганических соединений: Дисс. ... д-ра хим. наук. Томск: ТГУ, 1975. 481 с.

9. Гаврищенко Ю.В. Фотолиз азидов тяжелых металлов и оптическая сенсibilизация этого процесса органическими красителями: Дисс. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 1969. 135 с.

10. Verneker P. V. R., Forsyth A.C. Photodecomposition of α - PbN_6 in the Solid State // J. Phys. Chem. – 1967. – Vol. 72, № 12. – P.3736-3741.

11. Суровой Э.П. Катализ металлами и полупроводниками процесса фотолиза азидов свинца и серебра: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1977. – 22 с.

12. Захаров Ю.А., Абакумов Е.П., Суровой Э.П. Сенсibilизация фотолиза азидов серебра // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – Иваново, 1973. 10 с. – Деп. в ВИНТИ 28.09.73. № 6848-73.

13. Verneker V. R. Pai. Photodecomposition of Solid Metal Azides // J. Phys. Chem. – 1968. – Vol. 72, № 5. – P. 1733-1736.

14. Захаров Ю. А., Суровой Э. П., Абакумов Е. П. Закономерности и схемы фотолиза азидов свинца и серебра на глубоких стадиях превращения // Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1975. – 20 с. – Деп. в ВИНТИ 09.01.76, № 61-76.

15. Захаров Ю. А., Абакумов Е. П., Суровой Э. П. Фотолиз азидов свинца, серебра и некоторых систем на их основе // Изв. ТПИ. – 1970, № 251. – С. 373-382.

16. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. Термостимулированное газовыделение из систем азидов серебра - металл // Химическая физика - 2002.- Т. 21, № 7.- С. 74-78.

17. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А., Расматова С.В. Закономерности формирования твердофазного продукта фотолиза гетеросистем азидов свинца - металл // Материаловедение - 2002.- № 9.- С. 27-33.

18. Суровой Э.П., Сирик С. М., Захаров Ю.А., Бугерко Л. Н. Фотолиз гетеросистем азидов серебра – оксид меди (1) // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. - 2002. -Т. 47, № 5. - С. 19-27.

19. Шурыгина Л.И. Фотолиз азидов таллия и гетеросистем на его основе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Кемерово: КемГУ, 2000. 20 с.

ФОТОЛИЗ АЗИДОВ СВИНЦА, СЕРЕБРА И ТАЛЛИЯ

20. Суrowой Э. П., Сирик С. М., Бугерко Л. Н. Определение количественных характеристик газового потока методом полного разложения // Кемеровский гос. ун-т. – Кемерово. – 1996. – 15 с. – Деп. в ВИНТИ 24.05.96, № 1677-В96.
21. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Катализ фоторазложения азидов серебра продуктами реакции // Химическая физика.- 1999.- Т. 18, № 2.- С. 44-46.
22. Суrowой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н., Шурыгина Л.И. Автокатализ фотолиза азидов таллия // Химия высоких энергий. -1999.- Т. 33, № 5.- С. 387-390.
23. Суrowой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н., Сирик С.М., Шурыгина Л.И., Расматова С.В. Формирование под действием света гетеросистем «азид свинца - свинец» // Журн. научн. и прикл. фототгр. и кинематогр. - 2001. -Т. 46, № 3. - С. 1-9.
24. Суrowой Э.П., Захаров Ю.А. Катализ металлами – продуктами разложения процесса фотолиза азидов свинца и серебра.// Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1978.-с. 59-62.
25. Бродский А.М., Гуревич Ю.Я. Теория электронной эмиссии из металлов. М.: Наука, 1973, с. 256.
26. Суrowой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. Определение работы выхода электрона из азидов серебра, свинца, таллия // Неорганические материалы. 1996. - Т. 32, № 2. - С. 162-164.
27. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972., с. 399.
28. Колпаков О.Л. Кинетические особенности фото - и радиационных процессов в системах с ростом центров рекомбинации: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Кемерово: КемГУ, 1990. 22 с.
29. Сирик С.М. Фотолиз азидов серебра и гетеросистем «азид – металл», «азид – полупроводник»: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Кемерово: КемГУ, 1999. 25 с.
30. Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. М.: Мир, 1975. С. 432.
31. Захаров Ю.А., Гасьмаев В.К., Колесников Л.В. О механизме процесса ядрообразования при термическом разложении азидов серебра // Журнал физической химии. – 1976. – Т. 50, № 7. – С. 1669-1673.
32. Захаров Ю.А., Баклыков С.П. Процессы возбуждения и переноса электронов в азиде свинца // Неорганические материалы. – 1979, № 12. – С. 2146-2152.