

13. Патент 2290648 РФ, МПК⁵¹ G01K 11/16 / Кузбасс. гос. техн. ун-т; Е. В. Черкасова [и др.]. – Оpubл. в Б.И., 2006. - №36.

14. Патент 2301974 РФ, МПК⁵¹ G01K 11/12 / Кузбасс. гос. техн. ун-т; Е. В. Черкасова [и др.]. – Оpubл. в Б.И., 2007. - №18.

15. Черкасова Т. Г. [и др.]. // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии. 23-28 сент. 2007 г. – Москва, 2007. Т. 2. – С. 599.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЗИДЕ СЕРЕБРА

С.М. Сирик, Т.Ю. Кожухова, А.И. Мохов

В результате облучения азидов серебра светом ($\lambda = 365$ нм, $I > 1 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹) в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока проявляется новая длинноволновая (до $\lambda = 1280$ нм) область спектральной чувствительности. Определены константы скорости фотолиза азидов серебра. При фотолизе азидов серебра формируются микрогетерогенные системы $AgN_3(A_1) - Ag$ (продукт фотолиза). Лимитирующей стадией фотолиза азидов серебра является диффузия межзельных катионов серебра к нейтральному центру (T_{nAg_m})⁰.

Ключевые слова: микрогетерогенные системы, азид серебра, фотолиз

ВВЕДЕНИЕ

Выделяющиеся при разложении твердофазные продукты оказывают существенное влияние на фотохимические и фотоэлектрические свойства азидов тяжелых металлов и гетеросистем азид-полупроводник (азид-металл) [1-18]. В работе представлены результаты исследований фотолиза азидов серебра (разного метода синтеза) в зависимости от интенсивности падающего света и причин, вызывающих наблюдаемые изменения фоточувствительности азидов серебра продуктом разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азид серебра марки А₁ ($AgN_3(A_1)$) синтезировали методом двухструйной кристаллизации (в 0,2 н водный раствор нитрата серебра (квалификации х.ч.) по каплям приливали 0,2 н водный раствор дважды перекристаллизованного технического азидов натрия). Скорость сливания 2 капли в минуту, $\tau_{\text{синт}} = 30$ минут, $T = 293$ К, рН 3. Азид серебра марки Б₁, Б₂, Б₃ ($AgN_3(B_1, B_2, B_3, B_{1a}, B_{2a}, B_{2b})$) синтезировали методом двухструйной кристаллизации сливая со скоростью $7 \cdot 10^{-4}$ моль·мин⁻¹ водные 0,2 н растворы нитрата серебра (квалификации х.ч.) и дважды перекристаллизованного технического азидов калия в маточный 0,1 н (скорость сливания $7 \cdot 10^{-3}$ моль·мин⁻¹ - Б_{1а}), 0,2 н (в присутствии 0,006 г и 0,02 г неона - синтеза Б_{2а}, Б_{2б} соответст-

венно) и 0,3 н раствор нитрата калия (квалификации х.ч.). $\tau_{\text{синтеза}} = 6,5$ мин, $T = 293$ К, рН 6. Образцы для исследований готовили пресованием таблеток $AgN_3(A_1)$ массой 125 мг при давлении $4 \cdot 10^3$ кг·см⁻², либо путем тщательного диспергирования в воде навесок $AgN_3(A_1)$ массой 125 мг, последующего равномерного нанесения (методом полива) в чашечки диаметром 1 см и сушили в эксикаторе в темноте при $T = 293$ К [6, 9]. Измерения скорости фотолиза (V_ϕ), фототока (i_ϕ) и фото-ЭДС (U_ϕ) образцов проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ 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 омегатронного масс – спектрометра ИПДО – 1, настроенного на частоту регистрации азота [12]. Измерения i_ϕ и U_ϕ проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30, либо электрометр TR – 1501 [15]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после облучения образцов измеряли при давлении $\sim 10^{-4}$ Па, используя устройство [16], на спектрофотометре СФ-4А с приставкой ПДО-1 при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре Specord – М40 с приставкой на отражение 8⁰d [17]. Контактную разность потенциалов (КРП) между азидом серебра, серебром и электродом

сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [19]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ изучали методом угольных реплик на электронном микроскопе УЭМВ - 1000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость фотолиза азидов серебра, а также время реализации разных участков кинетических кривых V_ϕ в значительной степени зависят от способа синтеза препаратов (рис. 1).

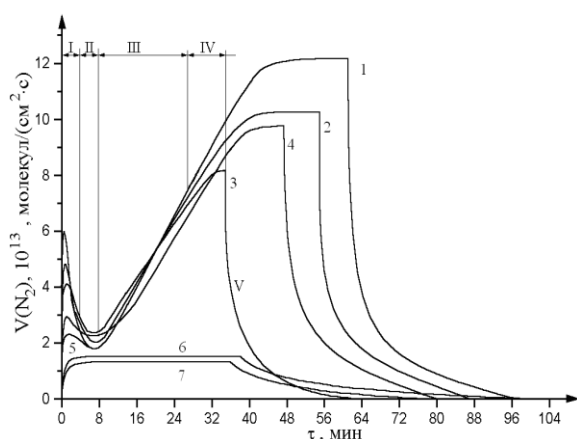


Рисунок 1. Зависимость скорости фотолиза азидов серебра от метода синтеза при $\lambda = 365$ нм, $I = 3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹, 1 - Б₁, 2 - Б₂, 3 - Б₃, 4 - А₁, 5 - Б_{1а}, 6 - Б_{2б}, 7 - Б_{2а}

На рисунке 2 приведены спектральные распределения V_ϕ и i_ϕ , построенные по стационарным значениям V_ϕ и i_ϕ . Видно, что длинноволновый край V_ϕ и i_ϕ $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ находится при $\lambda \approx 365$ нм. Различные виды предварительных обработок, которые приводят к частичному разложению азидов серебра (прогрев в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ Па в интервале температур 340 ... 420 К, облучение светом, старение образцов, обработка в восстановительной среде), уменьшают или полностью устраняют начальный максимум (участок 1) на кинетических кривых V_ϕ . Повторное (после прерывания света на I и II участках) освещение образцов не приводит к заметному изменению V_ϕ на II, III, IV участках кинетических кривых V_ϕ (рисунок 3, кривые 2,3) и кривых спектрального распределения V_ϕ и i_ϕ (рисунок 2). Предварительное экспонирование образцов в течение 40 мин приводит к монотонному увеличению V_ϕ до постоянных значений (рис. 3, кривая 4). При этом наряду с увеличением V_ϕ и i_ϕ в собственной области поглощения $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ на кривых спектрального распределения V_ϕ и i_ϕ , появляется новая область фо-

точувствительности, длинноволновый порог которой простирается до 1280 нм (рисунок 3 кривые 3,4). Более продолжительное освещение образцов приводит к снижению V_ϕ . В результате электронно-микроскопических и спектрофотометрических исследований было установлено, что наблюдаемое понижение фоточувствительности азидов серебра связано с затемнением поверхности образца твердофазным продуктом фотолиза и, как следствие, с уменьшением числа поглощенных азидом серебра квантов света.

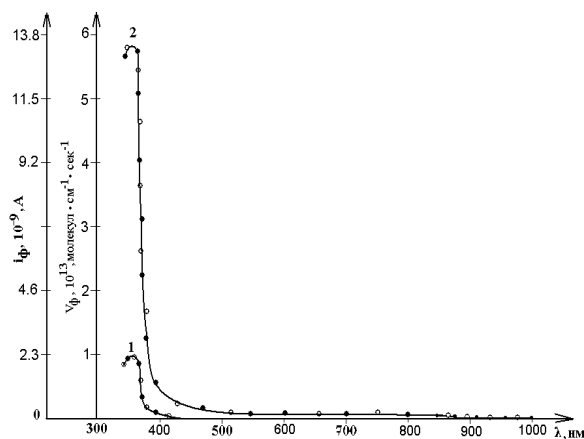


Рисунок 2. Спектральное распределение скорости фотолиза (\circ), фототока (\bullet) до (1) и после облучения $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ (2) светом $\lambda = 365$ нм при $I = 3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹

После прекращения экспонирования на разных участках кинетических кривых скорости фотолиза наблюдается участок темнового постгазовыделения (рисунки 1, 3).

Установлено, что независимо от интенсивности падающего света и времени предварительного экспонирования кривые темнового постгазовыделения спрямляются в координатах $\ln C_{\text{N}_2} = f(\tau)$. По тангенсу угла наклона зависимости $\ln C_{\text{N}_2} = f(\tau)$ оценили значения констант скорости (k) после прерывания освещения на разных участках кинетических кривых V_ϕ (таблица 1).

При исследовании топографии твердофазного продукта фотолиза азидов серебра, установлено, что при облучении светом $\lambda = 365$ нм, интенсивности $I = 4 \cdot 10^{14} \dots 8 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ и временах облучения образцов, соответствующих достижению участков I и II кинетической кривой V_ϕ формируются частицы преимущественно двух размеров $d \approx 35-40$ Å и $d \approx 100-120$ Å сферической формы. При экспонировании $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ до участка III частицы твердофазного продукта достигают размера $\approx 0,1$ мкм и приобретают огранку. При временах облучения, соответствующих дос-

тижению участка IV, поверхность $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ практически полностью покрывается твердофазным продуктом.

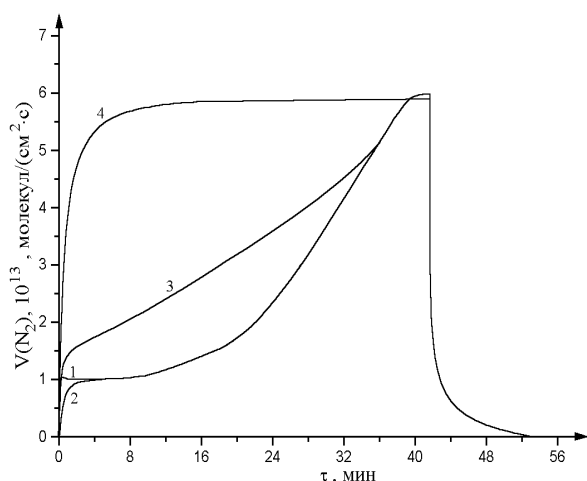


Рисунок 3. Кинетические кривые скорости фотолиза $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ при $\lambda = 365$ нм и интенсивности падающего света $I = 3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ до (1) и после прерывания освещения на I (2), II (3), IV (4) участках кинетических кривых V_ϕ

Таблица 1

Константы скорости процесса, ответственного за постгазовыделение k , с⁻¹

Участки кинетической кривой V_ϕ	Образец $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$
I	$(4,32 \pm 0,16) \times 10^{-2}$
II	$(3,10 \pm 0,15) \times 10^{-2}$
IV	$(2,40 \pm 0,12) \times 10^{-3}$

Длинноволновый край ДО азиды серебра находится при $\lambda = 365$ нм. Обработка образцов светом $\lambda = 365$ нм в интервале интенсивностей $I = 3,77 \cdot 10^{14} \dots 6,62 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹, наряду с отсутствием заметных эффектов в собственной области поглощения азиды серебра, приводит к существенному изменению вида спектральных кривых ДО в области $\lambda \geq 365$ нм. При временах облучения, соответствующих реализации I и II участков на кинетических кривых V_ϕ , наряду с уменьшением ДО в диапазоне $\lambda \geq 365$ нм на спектральных кривых ДО, проявляются широкие полосы с максимумами при $\lambda \approx 420$ и 600 нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки до участка (III) приводит к уширению полос и смещению максимумов в длинноволновую область спектра. Установлено совпадение кинетических зависимостей изменения количества фотолитического металла (C_{Me}), рассчитанных по результатам измерений кинетических кривых V_ϕ при различных интенсивностях

падающего света, со значениями площадей (S), соответствующих изменению ДО $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ в процессе облучения.

В табл. 2 приведены константы скорости фотолиза $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ и накопления частиц серебра соответствующих размеров оценённые по тангенсу угла наклона зависимостей $\ln S = f(\tau)$ и $\ln C_{\text{Me}} = f(\tau)$.

Таблица 2

Константы скорости фотолиза $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ и накопления частиц серебра (k), рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ($k_{1\phi}$) и спектрам диффузного отражения ($k_{1\text{ДО}}$)

I , квант см ⁻² ·с ⁻¹	$k_{1\phi} \times 10^2$, с ⁻¹	$k_{1\text{ДО}} \times 10^2$, с ⁻¹	k , с ⁻¹ ($d \approx 35-40$ А) $\times 10^3$, с ⁻¹	k , с ⁻¹ ($d \approx 100-120$ А) $\times 10^3$, с ⁻¹
$2,8 \cdot 10^{14}$	$1,1 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,3$
$1,6 \cdot 10^{15}$	$1,9 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$	$2,10 \pm 0,1$
$2,6 \cdot 10^{15}$	$3,3 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,1$	$2,30 \pm 0,2$
$3,17 \cdot 10^{15}$	$4,5 \pm 0,4$	$4,8 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,2$	$3,90 \pm 0,5$

Полученные в настоящей работе и ранее [15 - 18] данные свидетельствуют, прежде всего, о том, что основными продуктами фотолиза $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ в условиях высокого вакуума являются металлическое серебро и газообразный азот. Причем, продукты фотолиза $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ образуются в стехиометрическом соотношении и, в основном, на поверхности образцов, а наблюдаемые в результате воздействия света изменения на кинетических кривых V_ϕ , кривых спектрального распределения V_ϕ и i_ϕ и спектральных кривых ДО $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ (рис. 2) обусловлены образованием частиц серебра, а широкие полосы с максимумами при $\lambda \approx 420$ и 600 нм – с образованием частиц серебра преимущественно со средним размером $d \approx 35-40$ А и $d \approx 100-120$ А.

Для выяснения механизма влияния серебра на фотолиз азиды серебра были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ), U_ϕ гетеросистем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Ag}$ (продукт фотолиза) и КРП (таблица 3).

Из таблицы 3 видно, что фотолиз $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ приводит к уменьшению значений КРП, причем значения КРП для образцов, подвергнутых фотолизу, удовлетворительно совпадают с измеренными для искусственно нанесенного серебра [19]. Из анализа ВАХ и результатов измерений КРП было установлено, что в области контакта $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Ag}$ возникает запирающий электрический слой. Из рис. 2 видно, что полярность U_ϕ соответствует положительному знаку со стороны азиды серебра. Генерация U_ϕ прямо свидетельствует о формировании в процессе фотолиза

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЗИДЕ СЕРЕБРА

AgN₃(A₁) микрогетерогенных систем AgN₃(A₁) – Ag, темновые и фотопроцессы на границе раздела которых, по видимому, обеспечивают увеличение V_φ и i_φ в собственной области поглощения азида серебра (рисунки 2, 3), а также появление новых длинноволновых областей фоточувствительности (рисунок 2).

Таблица 3

Контактная разность потенциалов между азидом серебра, серебром и относительным электродом из платины

Образец	КРП, В			
	Давление, Па			
	1·10 ⁵	1·10 ⁻⁵	1·10 ^{-5*}	1·10 ^{-5**}
AgN ₃ (A ₁)	+0,54	+0,52	+0,30	+0,41
Ag	+0,40	+0,40	+0,41	+0,41

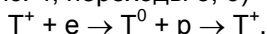
* После предварительной тепловой обработки при T=350 K в течение 90 мин.

** После предварительного фотолиза при λ = 365 нм, I = 1·10¹⁴ квант см⁻² с⁻¹ в течение 90 мин.

На рисунке 4 приведена диаграмма энергетических зон контакта AgN₃(A₁) – Ag, при построении которой использованы результаты измерений КРП, ВАХ, данные по спектральному распределению U_φ, V_φ и i_φ, а также результаты измерений внешнего фотоэффекта [20]. При воздействии света из области собственного поглощения азид серебра имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар (рисунок 4, переход 1)

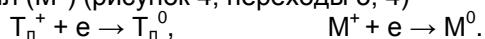


Так как квантовый выход фотолиза, оцененный по начальному участку кинетической кривой V_φ, составляет 0,002 ... 0,01, то часть фотоиндуцируемых носителей заряда рекомбинирует (рис. 4, переходы 5, 6)

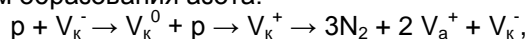


где T⁺ - центр рекомбинации.

Генерированные в области пространственного заряда AgN₃(A₁) пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азид серебра и серебра и наличием собственных поверхностных электронных состояний (СПЭС) [19], с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости AgN₃(A₁) на уровни СПЭС (T_n⁺) или непосредственно в металл (M⁺) (рисунок 4, переходы 3, 4)

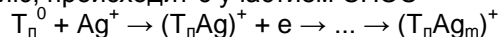


Возрастание концентрации дырок в области пространственного азид серебра приводит к соответствующему увеличению i_φ и V_φ по принимаемым для фотолиза АТМ реакциям образования азота:



где V_a⁺ и V_k⁻ - анионная и катионная вакансии.

При фотолизе AgN₃(A₁) одновременно с выделением азота образуется и серебро. Формирование частиц серебра, по нашему мнению, происходит с участием СПЭС



Уменьшение V_φ и i_φ на начальном участке (I) кинетических кривых после экспонирования образцов (рисунок 3) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц металла формируются микрогетерогенные системы азид серебра – серебро.

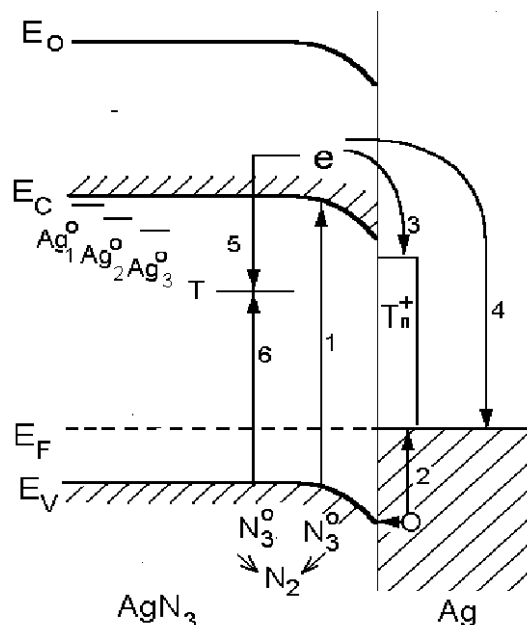
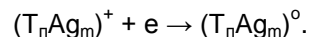
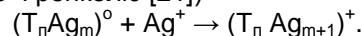


Рисунок 4. Диаграмма энергетических зон системы AgN₃(A₁) – Ag, E_v - уровень потолка валентной зоны, E_c - уровень дна зоны проводимости, E_f - уровень Ферми, E₀ - уровень вакуума, T - центр рекомбинации

Генерированные в области пространственного заряда азид серебра пары носителей перераспределяются в контактном поле с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости AgN₃(A₁) в металл (рисунок 4)



Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из серебра в валентную зону азид серебра (рис. 4 переход 2). Эти процессы, во-первых, приводят к возрастанию концентрации дырок и, как следствие, к увеличению V_φ и i_φ (участок III); во-вторых, могут стимулировать диффузию межузельных ионов серебра к растущим частицам (азид серебра разупорядочен по Френкелю [21])



При этом формируется U_ϕ положительного знака со стороны азидов серебра (рис. 2), которая может способствовать дальнейшему увеличению размеров частиц. При воздействии на системы $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Ag}$ света из длинноволновой области спектра имеет место фотоэмиссия дырок из металла в валентную зону азидов серебра (рис. 4, переход 2), что приводит к появлению U_ϕ , V_ϕ и i_ϕ у предварительно фоторазложенных препаратов в длинноволновой области спектра. Энергетическое положение длинноволнового порога U_ϕ , V_ϕ и i_ϕ удовлетворительно совпадает с величиной энергетического барьера для перехода дырок из металла в валентную зону азидов серебра (рис. 4, переход 2).

Среднее время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено [22]

$$\tau_d = e^2 / \sigma k_b a T,$$

где e – заряд электрона; a – постоянная решетки; $T = 293 \text{ K}$, k_b – постоянная Больцмана, σ – удельная проводимость при $T = 293 \text{ K}$ [21]. При $T = 293 \text{ K}$ $\tau_d \approx 114 \text{ с}$. Константа скорости фотолиза (k^{II}) при этом составляет $k^{\text{II}} \approx 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Удовлетворительное совпадение констант скорости фотолиза (табл. 2) с k^{II} дает основание полагать, что лимитирующей стадией процесса фотолиза $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ является диффузия межузельных катионов серебра к нейтральному центру $(\text{T}_n\text{Ag}_m)^0$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир. 1969. 263 с.
2. Evans B.L., Yoffe A.D. // Proc. Roy. Soc. 1959. V. A 250. P.364-366.
3. Deb S.K. // Trans. Farad. Soc. 1969. V. 65. P. 3187-3194.
4. Verneker V.R.P. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 5. P. 1733-1736.
5. Савельев Г.Г., Гаврищенко Ю.В., Захаров Ю.А. // Изв. вузов. Физика. 1968. Т. 71. № 7. С. 24.
6. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 663-668.
7. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Шурыгина Л.И. // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 4. С. 784-790.
8. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. 2003. Т. 22. № 9. С. 2428.
9. Суровой Э. П., Сирик С. М., Бугерко Л. Н. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 362-367.
10. Власов А.П., Суровой Э.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1465-1469.
11. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 927-933.
12. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1308-1313.
13. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. 2001. Т. 20. № 12. С. 1522.
14. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 7478.
15. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А., Расматова С.В. // Материаловедение. 2002. № 9. С. 2733.
16. А.с. 1325332 СССР. МКИ G01N 21/55. Устройство для измерения спектров отражения в вакууме / А.И. Турова, Г.П. Адушев, Э.П. Суровой и др. Заявлено 10.11.1985; Опубл. 24.07.1987, Бюл. № 27. – 5 с.: ил.
17. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Сирик С.М. // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 362 – 367.
18. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1124 – 1128.
19. Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. Исследование состояния поверхности азидов свинца, серебра и таллия в процессе фотолиза методом КРП // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15 – 20.
20. Колесников Л.В. Спектры энергетических состояний и некоторые особенности реакций разложения азидов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Минск, БГУ, 1978. 21 с.
21. Захаров Ю.А., Гасьмаев В.К., Колесников Л.В. // Журнал физической химии. 1976. Т. 50. № 7. С. 1669-1673.
22. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука. 1972. 399 с.