# ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМАХ АЗИД ТАЛЛИЯ – ОКСИД МЕДИ (I)

Л.И. Шурыгина, Л.Н. Бугерко, Т.М. Заиконникова

Создание систем  $TIN_3(A) - Cu_2O$ , предварительная обработка их светом  $\lambda = 365$  нм наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения  $TIN_3(A)$  приводит к расширению области спектральной чувствительности азида таллия. Оценены константы скорости фотолиза. В результате измерений вольтамперных характеристик, контактной разности потенциалов, контактной фото-ЭДС построена диаграмма энергетических зон и предложена модель фотолиза систем  $TIN_3(A) - Cu_2O$ , включающая генерацию, рекомбинацию и перераспределение неравновесных носителей в контактном поле, формирование наноразмерных систем  $TIN_3(A) - Pb$  (продукт фотолиза) и образование азота.

Ключевые слова: гетеросистемы, азид таллия, оксид меди (I), фотолиз

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение темновых и фотопроцессов в гетеросистемах на основе азида таллия [1-14], один из компонентов которых – азид таллия, сочетая достоинства модельных соединений (относительно простой состав и структура, достаточная фотохимическая чувствительность, продукты фотолиза – таллий и азот – не взаимодействуют друг с другом, значительный внутренний фотоэффект), используется в технике – актуально как в научном, так и практическом отношении.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Азид таллия марки А (TIN<sub>3</sub>(A)) [10-14] синтезировали методом двухструйной кристаллизации: в 0,2 н водный раствор нитрата таллия (квалификации х.ч.) по каплям приливали 0,2 н водный раствор дважды перекристаллизованного технического азида натрия (скорость сливания 2 капли в секунду, тсинте-<sub>за</sub> = 30 минут, T = 293 К, pH = 3). Образцы для исследований готовили тщательным перемешиванием (в сухом состоянии и в этиловом спирте) соответствующих навесок TIN<sub>3</sub>(A) и оксида меди (1) с последующей сушкой и прессованием при давлении 1  $\times$  10<sup>3</sup> кг см<sup>-2</sup> таблеток диаметром 0.5-1см. При сопоставлении результатов и построении кривых спектрального распределения скорости фотолиза  $(V_{\phi})$ , фототока ( $i_{\phi}$ ) и фото-ЭДС ( $U_{\phi}$ ) пропускание света через Cu<sub>2</sub>O учитывалось.

Измерения V<sub>Ф</sub>, і<sub>Ф</sub> и U<sub>Ф</sub> образцов проводили на экспериментальных комплексах обеспечивающих вакуум 1×10<sup>-5</sup> Па. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматоры МДР-2, МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. В качестве датчика при измерении V<sub>Ф</sub> использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации азота [6]. Измерения і<sub>ф</sub> и U<sub>ф</sub> проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 либо электрометр TR-1501 [15]. Спектры диффузного отражения (ДО) измеряли на спектрофотометре СФ-4А с приставкой ПДО-1 при давлении Р ~ 10<sup>-4</sup> Па, используя устройство [16], при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре Specord-M40 с приставкой на отражение 8<sup>0</sup>d [7]. Контактную разность потенциалов (КРП) между азидом таллия, Cu<sub>2</sub>O и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [17].

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате анализа кинетических и спектральных закономерностей фотолиза TIN<sub>3</sub>(A) и систем TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O было установлено, что наряду с увеличением добавкой оксида меди (I) V<sub>ф</sub> в собственной области поглощения TIN<sub>3</sub>(A), на кривых спектрального распределения  $V_{d}$  систем TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O (построенных по стационарным участкам (II) кинетических кривых V<sub>ф</sub> рис. 1) появляется новая длинноволновая область спектральной чувствительности, соответствующая области поглощения и фотоэлектрической чувствительности Cu<sub>2</sub>O. В полях интенсивного (I>  $1.10^{14}$  квант см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>) облучения систем TIN<sub>3</sub>(A) - Cu<sub>2</sub>O светом из области края собственного поглощения азида таллия ( $\lambda$ =365 нм) на кинетических кривых V<sub>ф</sub> проявляются характер-ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2010 ные для TIN<sub>3</sub>(A) [10–14] участки: нестационарный (I), стационарный (II), возрастания (III) и насыщения (IV).



Рисунок 1. Кинетические кривые скорости фотолиза систем:  $TIN_3(A) - Cu_2O$  при  $\lambda =$ 365 нм и I = 3,17 × 10<sup>15</sup> квант см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> до (1) и после прерывания освещения на I (2), II (3), IV (4) участках

По мере уменьшения интенсивности падающего света ( $I < 1.10^{14}$  квант см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>) наблюдается уменьшение  $V_{\boldsymbol{\varphi}},$  а также увеличение продолжительности участков кинетических кривых V<sub>ф</sub>. Продолжительное (более одного месяца) хранение исследуемых систем в «атмосферных» условиях, предварительные тепловая и световая обработки, а также обработка азида таллия (до создания систем) в восстановительной среде уменьшают начальный максимум на кинетических кривых V<sub>d</sub>. В качестве примера на рис. 1 приведены результаты исследований влияния предварительной обработки образцов TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O светом из области собственного поглощения азида таллия. Видно (рис. 1, кривые 2 и 3), что повторное (после прерывания света на I и II участках) облучение образцов не приводит к заметному изменению значений V<sub>ф</sub> на II, III и IV участках кинетических кривых V<sub>ф</sub>. После предварительной световой обработки образцов до IV участка V<sub>ф</sub> монотонно возрастает до постоянного значения и соответствует значениям V<sub>ф</sub> на участке IV не обработанных светом образцов (рис. 1, кривые 1 и 4). Более продолжительное освещение образцов приводит к снижению V<sub>Ф</sub>. После прекращения облучения систем TIN<sub>3</sub>(A) - Cu<sub>2</sub>O на разных участках кинетических кривых V<sub>ф</sub> наблюдается участок (V) постгазовыделения (рис. 1). Видно, что кривые постгазовыделения состоят из двух участков - "быстрого" и "медленного". С увеличением времени экспонирования и интенсивности падающего света продолжи-

#### ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2010

тельность постгазовыделения возрастает за счет увеличения временного интервала «медленной» составляющей, а с понижением температуры участок постгазовыделения со-кращается за счет уменьшения временного интервала «медленной» составляющей. Анаморфозы постгазовыделения для систем TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O при T=293K, построенные в координатах  $InC_{N2}=f(\tau)$ , независимо от времени предварительного экспонирования, интенсивности падающего света – линейны. В табл. 1 приведены константы скорости (k) процесса ответственного за постгазовыделение.

#### Таблица 1

Константы скорости (*k* × 10<sup>2</sup>, с<sup>-1</sup>) процесса ответственного за постгазовыделение (участок V) после прерывания освещения на I, II и IV участках кинетической кривой V<sub>Ф</sub>

образец	_	=	IV
TIN <sub>3</sub> (A)	2,16±0,11	1,60±0,08	2,70±0,14
TIN <sub>3</sub> (A) – Cu <sub>2</sub> O	1.13±0.07	1.80±0.09	2.40±0.12

Длинноволновый край ДО TIN<sub>3</sub>(A) [8–10] и TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O составляет  $\lambda$ =440 нм. Формирование систем TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O и обработка их светом из области  $\lambda$ =365 нм приводит к увеличению ДО TIN<sub>3</sub>(A) в диапазоне 440–850 нм. При временах облучения, соответствующих реализации I и II участков на кинетических кривых V<sub>ф</sub>, на спектральных кривых ДО проявляются полосы отражения с максимумами при  $\lambda \approx$  430-500 нм и  $\lambda$  = 585 нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки до участка IV приводит к уширению полос и смещению максимумов в длинноволновую область спектра.

Были сопоставлены кинетические кривые зависимостей изменения количества фотолитического таллия (Сме), рассчитанные по результатам измерений V<sub>ф</sub> при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей (S), соответствующих изменению ДО систем TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O в процессе облучения (рис. 2). Установленное совпадение зависимостей, а также результаты представленные в [8-10] свидетельствуют о том, что наблюдаемые в результате облучения образцов изменения на спектральных кривых ДО систем TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O обусловлены образованием таллия (продукта фотолиза азида таллия), а максимумы – формированием частиц таллия соответствующих размеров. Причём, твёрдофазный (таллий) и газообразный (азот) продукты фотолиза систем TIN<sub>3</sub>(A) -

Си<sub>2</sub>О образуются в стехиометрическом соотношении и, в основном, на поверхности образцов. В табл. 2 приведены константы скорости фотолиза систем TIN<sub>3</sub>(A) – Си<sub>2</sub>О оценённые по тангенсу угла наклона зависимостей InS =  $f(\tau)$  и InC<sub>Me</sub> =  $f(\tau)$ . Из табл. 2 следует, что константы V<sub>ф</sub> азида таллия и систем TIN<sub>3</sub>(A) – Си<sub>2</sub>О практически совпадают.



Рисунок 2. Зависимость количества фотолитического таллия (N<sub>TI</sub>) и площадей (S), соответствующих изменению ДО систем TIN<sub>3</sub>(A) -Cu<sub>2</sub>O от интенсивности падающего света,  $\lambda = 365$  нм (I, квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>): 1,27·10<sup>15</sup> (1); 6,34·10<sup>14</sup> (2); 3,17·10<sup>14</sup> (3); 1,8·10<sup>14</sup> (4); 8·10<sup>13</sup> (5) (• – данные масс-спектрометрии (N<sub>TI</sub>); \* – данные ДО (S)).

Таблица 2

Константы скорости фотолиза TIN<sub>3</sub>(A) и систем TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O, рассчитанные по кинетическим кривым V<sub>ф</sub> (k<sub>1ф</sub>) и спектрам ДО (k<sub>1ДO</sub>). Интенсивность падающего света (квант см<sup>-2</sup>c<sup>-1</sup>)

I×10 <sup>-15</sup>	TIN <sub>3</sub> (A)		$TIN_3(A) - Cu_2O$	
	$k_{1\Phi} \times 10^2$	<i>k</i> 1до×10 <sup>2</sup>	$k_{1\Phi} \times 10^2$	<i>k</i> 1до×10 <sup>2</sup>
3.17	6.2±0,4	6.0±0,4	3.3±0.2	2.8±0.2

Для выяснения энергетического строения контактов TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O и причин, вызывающих наблюдаемые изменения добавкой Cu<sub>2</sub>O V<sub>ф</sub> TIN<sub>3</sub>(A) в разных спектральных областях, были измерены вольт – амперные характеристики (BAX), і<sub>ф</sub> и U<sub>ф</sub> систем TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O, а также измерены значения КРП между TIN<sub>3</sub>(A), Cu<sub>2</sub>O и электродом из платины (табл. 3). В спектральных областях, отвечающих областям поглощения и фотоэлектрической чувствительности TIN<sub>3</sub>(A) и Cu<sub>2</sub>O, были обнаружены заметные і<sub>ф</sub> и U<sub>ф</sub>. Установлено, что кривые спектрального распределения U<sub>ф</sub>, V<sub>ф</sub> и і<sub>ф</sub> коррелируют, а знак U<sub>ф</sub> положительный со стороны TIN<sub>3</sub>(A).

Таблица 3

Контактная разность потенциалов (В) между TIN<sub>3</sub>(A), Cu<sub>2</sub>O и относительным платиновым электродом при *T*=293 К

Образец	Р=1·10 <sup>5</sup> , Па	Р=1·10 <sup>-5</sup> , Па
TIN <sub>3</sub> (A)	+0,70	+0,50
Cu <sub>2</sub> O	+ 0.31	+ 0.28

Представленные в настоящей работе и ранее [10 – 18] результаты исследований темновых и фотопроцессов в азиде таллия и системах на его основе свидетельствуют о контактной, фотоэлектрической природе наблюдаемых эффектов изменения добавкой Cu<sub>2</sub>O V<sub>ф</sub> азида таллия в разных спектральных областях.

Согласно соотношениям работ выхода контактирующих партнеров (табл. 3) [11–14,17–19] при сближении изолированных  $TIN_3(A)$  и  $Cu_2O$  следовало ожидать эффектов «выпрямления» на ВАХ, а также одинакового по всему спектру, но отрицательного со стороны  $TIN_3(A)$  знака  $U_{\phi}$ .



Рисунок 3. Диаграмма энергетических зон системы TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O, E<sub>v</sub> – уровень потолка валентной зоны, E<sub>c</sub> – уровень дна зоны проводимости, E<sub>F</sub> – уровень Ферми, E<sub>0</sub> – уровень вакуума, T<sup>+</sup> – центр рекомбинации.

Было установлено, что заметные эффекты «выпрямления» на ВАХ систем  $TIN_3(A)$  –  $Cu_2O$  отсутствуют, а знак  $U_{\Phi}$  со стороны  $TIN_3(A)$  для систем  $TIN_3(A) - Cu_2O$  – положительный и не соответствует ожидаемому из соотношений работ выхода контактирующих партнеров. Отмеченные факты, а также результаты измерений КРП (табл. 3) [17], внешней фотоэмиссии [19], конденсаторной фото-ЭДС [20],  $V_{\Phi}$ ,  $i_{\Phi}$  и  $U_{\Phi}$  TIN<sub>3</sub>(A), систем TIN<sub>3</sub>(A) –  $Cu_2O$  свидетельствуют о значительной концентрации и решающей роли собственных

#### ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2010

поверхностных электронных состояний ( $T_{\Pi}^{+}$ ,) у азида таллия и поверхностных электронных состояний контакта ( $T_{K}$ ) азида таллия с оксидом меди (1) в процессах перераспределения носителей заряда на контакте в темноте и при их облучении. При создании контактов TIN<sub>3</sub>(A) с Cu<sub>2</sub>O происходит процесс обмена равновесными носителями зарядов до тех пор, пока в системе не установится термодинамическое равновесие (рисунок 3).

При облучении систем TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O светом из области собственного поглощения азида таллия имеет место интенсивная генерация электрон – дырочных пар в азиде таллия и полупроводнике (рис. 3, переходы 1, 2)

$$N_3 \rightarrow p + e$$
.

Так как квантовый выход фотолиза систем TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O при экспозиции  $\tau \le 60$  с 0,002–0,010, то часть генерированных носителей заряда рекомбинирует (рис. 3, переходы 3)

$$T^+ + e \rightarrow T^0 + p \rightarrow T^+,$$

где T<sup>+</sup> - центр рекомбинации.

Другая часть перераспределяется в контактном поле. Неравновесные электроны из зоны проводимости азида таллия и неравновесные дырки из валентной зоны Cu<sub>2</sub>O переходят на уровни T<sub>п</sub><sup>+</sup>, T<sub>к</sub>.

ходят на уровни  $T_{\Pi}^{+}, T_{K}^{-}$ .  $T_{\Pi}^{+} + e \rightarrow T_{\Pi}^{0}, T_{K}^{-} + p \rightarrow T_{K}^{0}$ 

Осевшие на уровнях T<sub>п</sub><sup>+</sup>, T<sub>к</sub><sup>-</sup> электроны и дырки могут рекомбинировать или обмениваться с близлежащими зонами полупроводника и азида таллия.

При экспонировании систем TIN<sub>3</sub>(A) -Си<sub>2</sub>О светом из области поглощения Си<sub>2</sub>О имеет место интенсивная генерация электрон - дырочных пар в полупроводнике (рис. 3, переход 2). Генерированные в ОПЗ Си<sub>2</sub>О неравновесные носители заряда перераспределяются в контактном поле с переходом дырок из валентной зоны полупроводника на уровни Тк. Реализуемый знак U<sub>ф</sub> со стороны азида таллия свидетельствует о возможности осуществления переходов. Одновременно с отмеченными переходами, которые приводят к формированию U<sub>ф</sub> и смещению энергетических уровней у контактирующих партнеров имеют место потоки равновесных носителей заряда. В итоге, концентрация дырок в ОПЗ азида таллия (в контакте с Cu<sub>2</sub>O) будет изменяться по сравнению с концентрацией их в индивидуальном азиде.

Результирующее изменение концентрации дырок в ОПЗ азида таллия приведет к соответствующему увеличению і<sub>ф</sub> и V<sub>ф</sub> в собственной области поглощения азида и появлению і<sub>ф</sub> и фотолиза в длинноволновой области спектра, соответствующей области по-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2010

глощения и фотоэлектрической чувствительности Cu<sub>2</sub>O, по принимаемым для фотолиза азидов тяжелых металлов реакциям образования азота [21]:

р + V<sub>K</sub><sup>-</sup>  $\rightarrow$  V<sub>K</sub><sup>0</sup> + p  $\rightarrow$  V<sub>K</sub><sup>+</sup>  $\rightarrow$  3 N<sub>2</sub> + 2 V<sub>A</sub><sup>+</sup> + V<sub>K</sub><sup>-</sup>, где V<sub>K</sub><sup>-</sup> и V<sub>A</sub><sup>+</sup> – катионная и анионная вакансии.

При фотолизе систем TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O одновременно с выделением азота образуется и фотолитический таллий. Формирование частиц фотолитического таллия, по нашему мнению, происходит с участием  $T_{\Pi}^{+}$ ,  $T_{K}^{-}$  и подвижных межузельных катионов таллия (азид таллия разупорядочен по Френкелю [20])

$$T_{K}^{0} + TI^{\dagger} \rightarrow (T_{K}TI)^{\dagger} + e \rightarrow ... \rightarrow (T_{K}TI_{m})^{0},$$
  
$$T_{D}^{0} + TI^{\dagger} \rightarrow (T_{D}TI)^{\dagger} + e \rightarrow ... \rightarrow (T_{D}TI_{m})^{0}.$$

Уменьшение V<sub>ф</sub> на начальном участке кинетической кривой в процессе и после предварительного экспонирования образцов (рис. 1) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы азид таллия – таллий (продукт фотолиза) [11–14]. При воздействии на системы TIN<sub>3</sub>(A) – TI светом из области собственного поглощения азида таллия генерированные в ОПЗ азида таллия пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азида таллия и фотолитического таллия, с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости TIN<sub>3</sub>(A) в таллий. Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из таллия в валентную зону азида таллия. Эти процессы, во-первых, приводят к возрастанию концентрации дырок и, как следствие, к увеличению V<sub>ф</sub> (участок III); вовторых, могут стимулировать диффузию межузельных ионов таллия к растущим частицам и, как следствие, увеличивать их размеры

$$(\mathsf{T}_{\mathsf{K}}\mathsf{T}\mathsf{I}_{\mathsf{m}})^{\mathsf{0}} + \mathsf{T}\mathsf{I}^{*} \to (\mathsf{T}_{\mathsf{K}}\mathsf{T}\mathsf{I}_{\mathsf{m}+1})^{*} + \mathsf{e} \to (\mathsf{T}_{\mathsf{K}}\mathsf{T}\mathsf{I}_{\mathsf{m}+1})^{\mathsf{0}} (\mathsf{T}_{\mathsf{\Pi}}\mathsf{T}\mathsf{I}_{\mathsf{m}})^{\mathsf{0}} + \mathsf{T}\mathsf{I}^{*} \to (\mathsf{T}_{\mathsf{\Pi}}\mathsf{T}\mathsf{I}_{\mathsf{m}+1})^{*} + \mathsf{e} \to (\mathsf{T}_{\mathsf{\Pi}}\mathsf{T}\mathsf{I}_{\mathsf{m}+1})^{\mathsf{0}}.$$

В итоге будет расти концентрация дырок в ОПЗ азида таллия и V<sub>ф</sub> систем TIN<sub>3</sub>(A) – Cu<sub>2</sub>O (рис. 1, участок III).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robbilard J.J. // J. Photog. Science. 1971. V. 19. P. 25 – 37.

2. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука. 1980. 384 с.

3. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. Киев: Наукова думка, 1992. 240 с.

4. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 20–25.

5. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 927–933.

6. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74–78.

7. Суровой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А. и др. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2002. Т. 47. № 5. С. 19–27.

8. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1124 – 1128. 9. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. //

Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1308–1313. 10. Власов А.П., Суровой Э.П. // Журн. физ. химии.

1991. T. 65. № 6. C. 1465–1469.

11. Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко и др. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 5. С. 387–390.

12. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 12. С. 15–22.

13. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 9. С. 24–28.

14. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 7. С. 784–790. 15. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А. и др. // Материаловедение. 2002. № 9. С. 27–33.

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., И.В. Титов, Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15 – 20.

18. Суровой Э.П., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 307 – 313.

19. Колесников Л.В. Спектры энергетических состояний и некоторые особенности реакций разложения азидов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1978. 21 с.

20. Гаврищенко Ю.В. Фотолиз азидов тяжелых металлов и оптическая сенсибилизация этого процесса органическими красителями. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1969. – 20 с.

21. Кригер В.Г. Кинетика и механизмы реакций твёрдофазного разложения азидов тяжёлых металлов: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Кемерово: КемГУ, 2002. 39с.

22. Мейкляр Г.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука. 1972. 399 с.

23. Evans B.L., Joffe A.D., Grey P. // Chem. Rev. 1959. V. 59. № 4. P. 519 – 568.

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА АЗИДА СВИНЦА

Л.Н. Бугерко, С.В. Расматова, Г.О. Еремеева

Предварительное облучение азида свинца светом ( $\lambda$ =365 нм, I=2×10<sup>15</sup> квант см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>) в вакууме (1×10<sup>-5</sup> Па) наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока приводит к появлению новой (до  $\lambda$ =600нм) области чувствительности. Определены константы скорости фотолиза азида свинца. Показано, что при фотолизе азида свинца формируются микрогетерогенные системы PbN<sub>6</sub>(Ам) – Pb (продукт фотолиза). Лимитирующей стадией фотолиза - диффузия анионных вакансий к нейтральному центру Pb<sub>n</sub><sup>0</sup>

Ключевые слова: азид свинца, микрогетерогенные системы, фотолиз

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование влияния твердофазных продуктов на фотолиз азидов серебра и таллия [1-9], а также изучение фотолиза гетеросистем азид-металл (азид-полупроводник) [10-17] позволили существенно продвинуться в направлении понимания механизма фотолиза неорганических азидов. В работе представлены результаты исследований закономерностей образования продуктов в процессе фотолиза азида свинца в зависимости от интенсивности падающего света.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Азид свинца марки Ам (PbN<sub>6</sub>(Aм)) синтезировали методом двухструйной кристаллизации, медленным (в течение 60 минут) сливанием «струя в струю» водных 0,2 н растворов дважды перекристаллизованного технического азида натрия и нитрата свинца (квалификации х.ч.) при pH 3 и T = 293К [17]. Образцы для исследований готовили прессованием таблеток PbN<sub>6</sub>(Aм) массой 150 мг при давлении 1·10<sup>-3</sup> кг·см<sup>-2</sup>, либо путем нанесения 150 мг навесок PbN<sub>6</sub>(Aм) на кварцевую пла-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2010