

- Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. Киев: Наукова думка, 1992. 240 с.
4. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 20–25.
 5. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 927–933.
 6. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74–78.
 7. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А. и др. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2002. Т. 47. № 5. С. 19–27.
 8. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1124 – 1128.
 9. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1308–1313.
 10. Власов А.П., Суrowой Э.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1465–1469.
 11. Суrowой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко и др. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 5. С. 387–390.
 12. Суrowой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 12. С. 15–22.
 13. Суrowой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 9. С. 24–28.
 14. Суrowой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 7. С. 784–790.
 15. Суrowой 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. Суrowой и др. Заявлено 10.11.1985; Опубл. 24.07.1987, Бюл. № 27. – 5 с.: ил.
 17. Суrowой Э.П., И.В. Титов, Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15 – 20.
 18. Суrowой 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 сенсбилизация этого процесса органическими красителями. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1969. – 20 с.
 21. Кригер В.Г. Кинетика и механизмы реакций твердофазного 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, $I=2 \times 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹) в вакууме (1×10^{-5} Па) наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока приводит к появлению новой (до $\lambda=600$ нм) области чувствительности. Определены константы скорости фотолиза азид свинца. Показано, что при фотолизе азид свинца формируются микрогетерогенные системы $PbN_6(Am) - Pb$ (продукт фотолиза). Лимитирующей стадией фотолиза - диффузия анионных вакансий к нейтральному центру Pb_n^0

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 азид свинца в зависимости от интенсивности падающего света.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Азид свинца марки Ам ($PbN_6(Am)$) синтезировали методом двухструйной кристаллизации, медленным (в течение 60 минут) сливанием «струя в струю» водных 0,2 н растворов дважды перекристаллизованного технического азид натрия и нитрата свинца (квалификации х.ч.) при pH 3 и T = 293K [17]. Образцы для исследований готовили прессованием таблеток $PbN_6(Am)$ массой 150 мг при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ кг·см⁻², либо путем нанесения 150 мг навесок $PbN_6(Am)$ на кварцевую пла-

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА АЗИДА СВИНЦА

стинку 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 термозлемента РТ-0589. В качестве датчика при измерении V_{ϕ} использовали лампу РМО – 4С омегатронного масс – спектрометра ИПДО – 1, настроенного на частоту регистрации азота. Измерения i_{ϕ} и U_{ϕ} проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30, либо электрометр TR – 1501 [15]. Спектры диффузного отражения (ДО) измеряли при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре SPECORD – М40 с приставкой на отражение $8^{\circ}d$ и в вакууме ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) [16]. Контактную разность потенциалов (КРП) между азидом свинца, свинцом и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [19]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза азидов свинца изучали методом угольных реплик на электронном микроскопе УЭМВ - 1000

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате анализа кинетических закономерностей фотолиза $PbN_6(Am)$ было установлено, что при облучении образцов светом $\lambda = 365$ нм в области интенсивного освещения ($I > 1 \cdot 10^{14}$ квант·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$) на кинетических кривых V_{ϕ} можно выделить несколько участков: начальный (I), стационарный (II), возрастания (III), насыщения – (IV) и спадания (V) (рис. 1, кривая 1). Снижение интенсивности падающего света приводит к уменьшению V_{ϕ} , а также к увеличению продолжительности участков кинетических кривых. На рис. 2 (кривые 1,2) 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} $PbN_6(Am)$ находится при $\lambda < 420$ нм. Различные виды предварительных обработок, которые приводят к частичному разложению азидов свинца (прогрев в вакууме 1×10^{-5} Па в интервале температур 340-420К, 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} (рис. 1, кривые 2,3) и кривых спектрального распределения V_{ϕ} и i_{ϕ} . Предварительное экспонирование образцов в течение 10 мин приводит к монотонному увеличению V_{ϕ} до постоянных значений (рис. 1, кривая 4). При этом наряду с увеличением V_{ϕ} и i_{ϕ} в собственной области поглощения $PbN_6(Am)$ на кривых спектрального распределения V_{ϕ} и i_{ϕ} , появляется новая область фоточувствительности, длинноволновый порог которой простирается до 600 нм (рисунок 2 кривые 3,4).

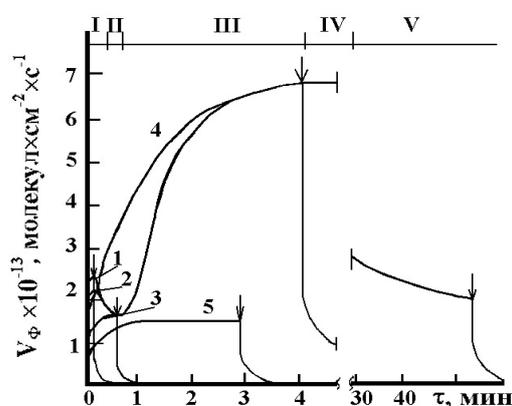


Рисунок 1. Кинетические кривые скорости фотолиза (V_{ϕ}) $PbN_6(Am)$ при $\lambda = 365$ нм и интенсивности падающего света $2 \cdot 10^{15}$ квант·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ до (1) и после прерывания освещения на I (2), II (3), IV (4) и V (5) участках кинетических кривых V_{ϕ} . Стрелками обозначены моменты выключения света

Более продолжительное освещение образцов приводит к снижению V_{ϕ} . В результате электронно-микроскопических и спектрофотометрических исследований было установлено, что наблюдаемое понижение фоточувствительности $PbN_6(Am)$ связано с затемнением поверхности образца твердофазным продуктом фотолиза и, как следствие, с уменьшением числа поглощенных $PbN_6(Am)$ квантов света. После прекращения экспонирования на разных участках кинетических кривых скорости фотолиза наблюдается участок темнового постгазовыделения (рис. 1). Видно, что кривые темнового постгазовыделения состоят из двух участков «быстрого» и «медленного». С увеличением времени экспонирования и интенсивности падающего света продолжительность темнового постгазовыделения возрастает.

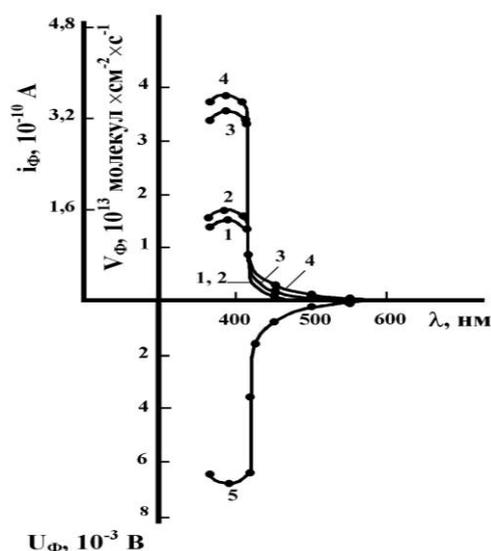


Рисунок 2. Спектральное распределение скорости фотолиза (1,3), фототока (2,4) и фото-ЭДС (U_{ϕ}) (5) до (1,2) и после облучения $PbN_6(Am)$ (3,4,5) при $I = 2 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹

Установлено, что независимо от интенсивности падающего света и времени предварительного экспонирования кривые темного постгазовыделения спрямляются в координатах $\ln C_{N_2} = f(\tau)$. По тангенсу угла наклона зависимости $\ln C_{N_2} = f(\tau)$ оценили значения констант скорости (k) после прерывания освещения на разных участках кинетических кривых V_{ϕ} (табл. 1).

Таблица 1

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

Образец		$PbN_6(Am)$
Участки кинетической кривой V_{ϕ}	I	$(4.32 \pm 0.16) \times 10^{-2}$
	II	$(3.10 \pm 0.15) \times 10^{-2}$
	IV	$(2.40 \pm 0.12) \times 10^{-3}$

При исследовании топографии твердофазного продукта фотолиза азид свинца, установлено, что при интенсивностях $I = 4 \cdot 10^{14} - 8 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ и временах облучения образцов, соответствующих достижению участков I и II кинетической кривой V_{ϕ} формируются частицы преимущественно размером 40-60 А сферической формы.

Количество и размер частиц увеличиваются по мере роста интенсивности падающего света и времени экспонирования. Длинноволновый край ДО азид свинца находится при $\lambda = 410$ нм (рис. 3). Обработка образцов светом $\lambda = 365$ нм в интервале интенсивностей $I = 4 \cdot 10^{14} - 8 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹, наряду с

отсутствием заметных эффектов в собственной области поглощения азид свинца, приводит к существенному изменению вида спектральных кривых ДО в области $\lambda \geq 410$ нм. При временах облучения, соответствующих реализации I и II участков на кинетических кривых V_{ϕ} , наряду с уменьшением ДО в диапазоне 400 – 800 нм на спектральных кривых ДО, проявляется максимум при $\lambda \approx 440$ нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки до участка (III) приводит к уширению полосы и смещению максимума 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 $PbN_6(Am)$ в процессе облучения. В табл. 2 приведены константы скорости фотолиза $PbN_6(Am)$ оценённые по тангенсу угла наклона зависимостей $\ln S = f(\tau)$ и $\ln C_{Me} = f(\tau)$.

Таблица 2

Константы скорости фотолиза $PbN_6(Am)$, рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ($k_{1\phi}$) и спектрам диффузного отражения (k_{1DO})

$I \times 10^{15}$ квант см ⁻² ·с ⁻¹	$k_{1\phi} \times 10^2, c^{-1}$	$k_{1DO} \times 10^2, c^{-1}$
600	1.56 ± 0.12	1.36 ± 0.10
18	2.00 ± 0.15	1.90 ± 0.15
50	2.30 ± 0.20	2.10 ± 0.20
1.4	5.50 ± 0.35	5.40 ± 0.40
2.0	5.70 ± 0.40	5.60 ± 0.45

Полученные в настоящей работе и ранее [15,16] данные свидетельствуют, прежде всего, о том, что основными продуктами фотолиза $PbN_6(Am)$ в условиях высокого вакуума являются металлический свинец и газообразный азот. Причем, продукты фотолиза $PbN_6(Am)$ образуются в стехиометрическом соотношении и, в основном, на поверхности образцов, а наблюдаемые в результате облучения изменения на спектральных кривых ДО $PbN_6(Am)$ (рис. 3) кинетических кривых и кривых спектрального распределения V_{ϕ} и i_{ϕ} обусловлены образованием частиц свинца (преимущественно со средним диаметром ≈ 40 А).

Для выяснения механизма влияния свинца на фотолиз азид свинца были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ), U_{ϕ} гетеросистем $PbN_6(Am) - Pb$ (продукт фотолиза) и КРП.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА АЗИДА СВИНЦА

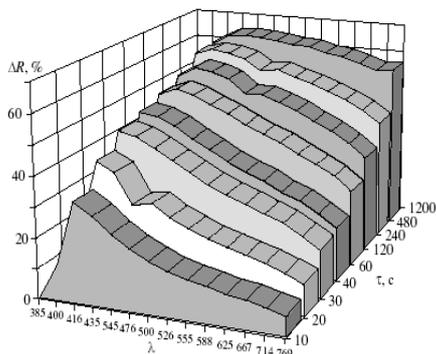


Рисунок 3. Изменение отражательной способности азид свинца в зависимости от времени облучения светом $\lambda = 380$ нм при $I = 3 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹.

Таблица 3

Контактная разность потенциалов между азидом свинца, свинцом и относительным электродом из платины

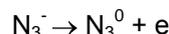
Образец	КРП, В			
	Давление, Па			
	1·10 ⁵	1·10 ⁻⁵	1·10 ^{-5*}	1·10 ^{-5**}
PbN ₆ (Am)	+0.28	+0.46	+1.21	+0.56
Pb	+0.58	+0.59	+0.59	+0.59

* После предварительной тепловой обработки при T=350 K в течение 90 мин.
 ** После предварительного фотолиза при $\lambda = 365$ нм, $I = 2 \cdot 10^{15}$ квант см⁻² с⁻¹.

Из таблицы 3 видно, что фотолиз PbN₆(Am) приводит к уменьшению значений КРП, причем значения КРП для образцов, подвергнутых фотолизу, удовлетворительно совпадают с измеренными для искусственно нанесенного свинца. Из анализа ВАХ и результатов измерений КРП было установлено, что в области контакта PbN₆(Am) – Pb (из-за несоответствия между работами из контактирующих партнеров) возникает антизапорный электрический слой - контакт PbN₆(Am) – Pb не проявляет выпрямляющих свойств. Из рис. 2 видно, что знак U_{ϕ} отрицательный со стороны PbN₆(Am), а кривые спектрального распределения U_{ϕ} , V_{ϕ} , i_{ϕ} коррелируют друг с другом. Генерация U_{ϕ} прямо свидетельствует о формировании в процессе фотолиза PbN₆(Am) микрогетерогенных систем PbN₆(Am) – Pb, темновые и фотопроцессы на границе раздела которых, по видимому, обеспечивают увеличение V_{ϕ} и i_{ϕ} в собственной области поглощения азид свинца (рис. 1,2), а также появление новых длинноволновых областей фоточувствительности (рис. 2).

Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в таких системах могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля генерированных светом носителей заряда [6-9, 15-17]. Эти

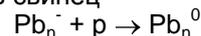
процессы приведут к существенным изменениям условий протекания фотолиза у предварительно фоторазложенных препаратов азид свинца по сравнению с фотораспадом свежеприготовленных. На рис. 4. приведена диаграмма энергетических зон контакта PbN₆(Am) – Pb, при построении которой использованы результаты измерений КРП, ВАХ, данные по спектральному распределению U_{ϕ} , V_{ϕ} и i_{ϕ} , а также результаты измерений внешнего фотоэффекта [18]. При воздействии света из области собственного поглощения PbN₆(Am) имеет место генерация электрон-дырочных пар в азиде свинца (рис.4, переход 1)



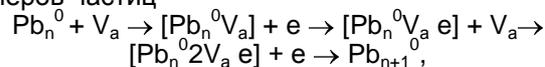
Так как квантовый выход фотолиза, оцененный по начальному участку кинетической кривой V_{ϕ} , составляет 0.002-0.01, часть носителей заряда рекомбинирует (рис.4, переходы 3)



где R^+ - центр рекомбинации, а также перераспределяются в контактном поле с переходом неравновесных дырок из валентной зоны азид свинца в свинец



При этом формируется U_{ϕ} отрицательного знака со стороны азид свинца (рис. 2), способствуя дальнейшему увеличению размеров частиц



где - V_a анионная вакансия (азид свинца разупорядочен по Шоттки [19]).

Кроме того, согласно диаграмме энергетических зон (рис. 4) электроны будут выталкиваться полем КРП за пределы области пространственного заряда азид свинца, где могут принимать участие в образовании, росте и дальнейшем размножении частиц свинца. Формирование частиц фотолитического свинца, по нашему мнению [15], происходит с участием собственных поверхностных состояний (T_n [18, 19])

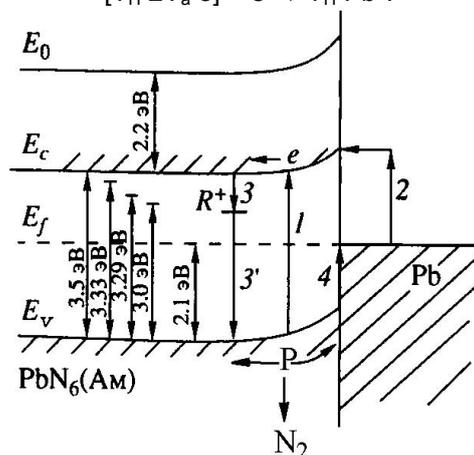
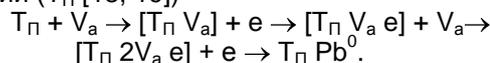
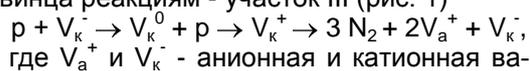


Рисунок 4. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы $PbN_6(Aм) - Pb$

По мере увеличения размера и числа частиц свинца будет возрастать число дырок в области пространственного заряда азид свинца. Результирующее увеличение концентрации дырок приведет к возрастанию i_ϕ , а также V_ϕ по принимаемым для фотолиза азид свинца реакциям - участок III (рис. 1)



При воздействии на гетеросистемы $PbN_6(Aм) - Pb$ света из длинноволновой области спектра имеет место фотоэмиссия электронов из свинца в зону проводимости азид свинца (рис. 4, переход 2), что приводит к появлению U_ϕ , V_ϕ и i_ϕ у предварительно фоторазложенных препаратов в длинноволновой области спектра. Действительно, в длинноволновой области спектра формируется U_ϕ отрицательного знака со стороны азид свинца (рис. 2), энергетическое положение длинноволнового порога U_ϕ , V_ϕ и i_ϕ для гетеросистем $PbN_6(Aм) - Pb$ удовлетворительно совпадает с величиной энергетического барьера для перехода электронов из металла в зону проводимости азид свинца (рис. 4, переход 2), а энергия активации фотолиза гетеросистем $PbN_6(Aм) - Pb$ ($E_a \approx 1.2$ эВ) отличается от энергии активации фотолиза $PbN_6(Aм)$ ($E_a \approx 0.48$ эВ) на величину энергетического порога для перехода электрона из валентной зоны в металл ($E_a \approx 0.65$ эВ) (рис. 4, переход 4).

Для определения лимитирующей стадии процесса роста частиц фотолитического свинца оценили время релаксации при диффузионном протекании процесса [20]:

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

где e - заряд электрона; a - постоянная решетки ($a_{PbN_6} = 8 \cdot 10^{-10}$ см); $T = 293$ К, k_b - постоянная Больцмана. При $T = 293$ К $\tau_d = 80$ с. Константа скорости фотолиза (k^I) при этом составляет $k^I \approx 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Совпадение констант скорости фотолиза (таблица 2) с k^I дает основание полагать, что лимитирующей стадией процесса фотолиза $PbN_6(Aм)$ является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Янг Д., Кинетика разложения твердых веществ. - М.: Мир, 1969., с. 263
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. 2-4.
6. Суевой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. - 1999. - Т. 18, № 2. - С. 44-46.
7. Суевой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н., Шурыгина Л.И. // Химия высоких энергий. - 1999. - Т. 33, № 5. - С. 387-390.
8. Суевой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. - 2003. - Т. 22, № 9. - С. 24-28.
9. Суевой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. - 2000. - Т. 19, № 10. - С. 68-71.
10. Власов А.П., Суевой Э.П. // Журн. физ. химии. - 1991. - Т. 65, № 6. - С. 1465-1469.
11. Суевой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Журнал физической химии. - 2000. - Т. 74, № 5, - С. 927-933.
12. Суевой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. - 2000. - Т. 19, № 8. - С. 22-25.
13. Суевой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. - 2001. - Т. 20, № 12. - С. 15-22.
14. Суевой Э.П., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. - 2002. - Т. 21, № 7. - С. 74-78.
15. Суевой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А., Расматова С.В. // Материаловедение. - 2002. - № 9. - С. 27-33.
16. Суевой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. // Журн. науч. и прикл. фотографии. - 2002. - Т. 47, № 5. - С. 19-27.
17. Суевой Э.П., И.В. Титов, Бугерко Л.Н. // Материаловедение. - 2005. - № 7. - С. 15 - 20.
18. Колесников Л.В., Спектры энергетических состояний и некоторые особенности реакций разложения азидов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Минск, БГУ, 1978., с. 21
19. Захаров Ю.А., Савельев Г.Г., Шечков Г.Т. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1967. - № 11. - С. 1191-1194.
20. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. - М.: Наука, 1972., с. 399.