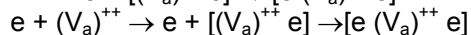
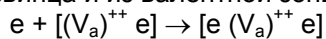


Анионные вакансии и центры  $T_1$  будут взаимодействовать с электронами переходящими из свинца и из валентной зоны  $WO_3$



и тем самым стимулировать увеличение скорости превращения центров  $T_2$  пленки  $WO_3$  в системе  $Pb-WO_3$  по сравнению с превращением центра  $T_2$  в пленке  $WO_3$  на стеклянной подложке.

Увеличение концентрации электронов со стороны  $WO_3$  в состоянии термодинамического равновесия системы  $Pb-WO_3$  во первых обеспечивает превращение центра  $T_1$  в центр  $T_2$  в пленке  $WO_3$  и во вторых должно привести к увеличению скорости процесса термической ионизации  $[e(V_a)^{++}e]$ -центра. Наблюдаемые закономерности изменения свинцом оптических свойств  $WO_3$  соответствуют изложенной модели процессов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл - полупроводник. Киев: Наукова думка, 1992. 240 с.
2. Стриха В.И., Бузанева Е.В. // Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. М.: Радио и связь, 1987. 254 с.
3. Суровой Э.П., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 307 - 313.
4. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. 336 с.
5. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 663 - 668.
6. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во Московского ун-та, 1974. 364 с.

7. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239 с.

8. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. М.: Наука, 1986. 176 с.

9. Фаунен Б.В., Крэнделл Р.С. Дисплеи. М.: Мир, 1982. 316 с.

10. Giulio M.D., Manno D. // J. Materials Science: Materials in Electronics. 1998. V. 9. P. 317 - 322.

11. Габрусенок, Е.В. // Электрохромизм. Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1987. 143 с.

12. Клявинь Я.К., Лагздонс Ю.Л., Лусис А.Р. // Физика и химия стеклообразующих систем. 1976. № 4. С. 141 - 149.

13. Лусис А.Р. // Оксидные электрохромные материалы. Межвуз. сб. научных трудов ЛГУ им. П. Стучки. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1981. 13 с.

14. Суровой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 8. С. 1539 - 1543.

15. Тутов Е.А., Рябцев С.В., Андрюков А.Ю. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 3. С. 38 - 43.

16. Полянский Н.Г. Свинец. М.: Наука, 1986. 357 с.

17. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: АН СССР, 1960. 592 с.

18. Спиридонов А.В. // Строительные материалы. 1998. № 7. С. 4.

19. Суровой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 11. С. 4 - 10.

20. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А. и др. // Материаловедение. 2002. № 9. С. 27 - 33.

21. Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15 - 20.

22. Суровой Э.П., Бин С.В., Борисова Н.В. и др. // Ползуновский вестник. 2010. № 3. С. 188 - 192.

23. Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. Л.: Энергоатомиздат, 1990. 256 с.

24. Haranahali A.R., Holloway P.H. // J. Electronic Mater. 1981. V. 10. № 1. P. 141 - 172.

25. Панков, Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973. 456 с.

## ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМАХ АЗИД СВИНЦА – ОКСИД МЕДИ (I)

С.В. Расматова, Т.М. Заиконникова, В.П. Морозов

*Установлено, что наряду с уменьшением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения азид свинца, добавка оксида меди (I) расширяет область спектральной чувствительности, а предварительная обработка систем  $PbN_6(Aб) - Si_2O$  светом ( $\lambda=365$  нм) увеличивает скорость фотолиза. Построена диаграмма энергетических зон и предложена модель фотолиза систем  $PbN_6(Aб) - Si_2O$ .*

*Ключевые слова: фотолиз, азид свинца, оксид меди (I), микрогетерогенные системы.*

#### ВВЕДЕНИЕ

Изучение темновых и фото процессов в гетеросистемах на основе азид свинца [1-

12], один из компонентов которых – азид свинца, сочетая достоинства модельных соединений (относительно простой состав и структура, достаточная фотохимическая чув-

ствительность, продукты фотолиза – свинец и азот – не взаимодействуют друг с другом, значительный внутренний фотоэффект), используется в технике – актуально как в научном, так и практическом отношении.

В настоящем сообщении приведены результаты цикла работ, направленного на исследование кинетических и спектральных закономерностей формирования продуктов фотолиза гетеросистем азид свинца – оксид меди (I).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азид свинца (марки АБ) ( $PbN_6(АБ)$ ) синтезировали методом двухструйной кристаллизации, одновременно сливая водные 0.2 н. растворы дважды перекристаллизованного технического азидата натрия и нитрата свинца (квалификации ХЧ) при рН 3 и  $T=293\text{ К}$  в течение 1–2 с [8–10]. Образцы для исследований готовили тщательным перемешиванием (в сухом состоянии и в этиловом спирте) соответствующих навесок азидата свинца (АБ) и оксида меди (I) с последующей сушкой и прессованием при давлении  $1 \times 10^3\text{ кг см}^{-2}$  таблеток диаметром 0.5-1 см. Кроме того, оксид меди (I) наносили методом термического испарения в вакууме ( $1 \times 10^{-3}\text{ Па}$ ), используя вакуумный универсальный пост ВУП–5М, на освещаемую поверхность таблеток  $PbN_6(АБ)$ . При сопоставлении результатов и построении кривых спектрального распределения скорости фотолиза ( $V_{\phi}$ ), фототока ( $i_{\phi}$ ) и фото-ЭДС ( $U_{\phi}$ ) пропускание света через оксид меди (I) учитывалось.

Измерения  $V_{\phi}$ ,  $i_{\phi}$  и  $U_{\phi}$  образцов проводили на экспериментальных комплексах обеспечивающих высокий вакуум ( $1 \times 10^{-5}\text{ Па}$ ). В качестве источников излучения применяли ртутную (ДРТ-250) и ксеноновую (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра использовали монохроматоры МДР-2, МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термозлемента РТ-0589. В качестве датчика при измерении  $V_{\phi}$  использовали лампу РМО–4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО–1, настроенного на частоту регистрации молекулярного азота [11]. Для измерения  $i_{\phi}$  и  $U_{\phi}$  применяли электрометрический вольтметр В7-30, либо электрометр TR – 1501 [12]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после облучения образцов измеряли при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре SPECORD-M40 с приставкой на отражение  $8^{\circ}d$  и в вакууме ( $1 \times 10^{-4}\text{ Па}$ ) [13] используя устройство [14]. Контактную

разность потенциалов (КРП) между азидом свинца (АБ), оксидом меди (I) и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [15]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза  $PbN_6(АБ)$  и  $PbN_6(АБ)-Cu_2O$  изучали с помощью метода угольных реплик с извлечением на просвечивающем микроскопе УЭМВ-1000 [8].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При анализе кинетических и спектральных закономерностей фотолиза  $PbN_6(АБ)$  и систем  $PbN_6(АБ) - Cu_2O$  было установлено, что наряду с уменьшением добавкой оксида меди (I)  $V_{\phi}$  в собственной области поглощения  $PbN_6(АБ)$ , на кривых спектрального распределения  $V_{\phi}$  (построенных по стационарным участкам (II) кинетических кривых  $V_{\phi}$ ) появляется новая длинноволновая область спектральной чувствительности, соответствующая области поглощения и фотоэлектрической чувствительности  $Cu_2O$  (рис. 1).

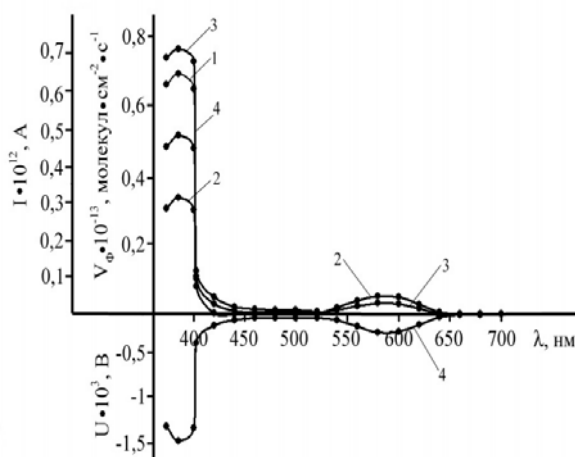


Рисунок 1. Спектральные распределения скорости фотолиза (1, 2), фототока (3, 4), фото-ЭДС (5)  $PbN_6(АБ)$  (1, 3) и  $PbN_6(АБ) - Cu_2O$  (2, 4, 5),  $I = 2 \cdot 10^{15}$  квант  $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Закономерности формирования твердотвердого продукта фотолиза систем  $PbN_6(АБ)-Cu_2O$  изучали путем измерения ДО образцов до, в процессе и после обработки их светом из области собственного поглощения азидата свинца в интервале интенсивностей падающего света  $7.95 \cdot 10^{14} - 5.56 \cdot 10^{15}$  квант  $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Длинноволновый край ДО  $PbN_6(АБ)$  [8–10] и  $PbN_6(АБ) - Cu_2O$  составляет  $\lambda=410\text{ нм}$ . Формирование систем  $PbN_6(АБ) - Cu_2O$  и обработка их светом из области  $\lambda=380\text{ нм}$  приводит к уменьшению ДО  $PbN_6(АБ)$  в диапазоне 410–850 нм.

При малых временах облучения на спектральных кривых ДО проявляются полосы отражения с максимумами при  $\lambda \approx 470$  и  $600$  нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки до участка IV приводит к уширению полос и смещению максимумов в длинноволновую область спектра. Хранение облученных образцов в течение 24 ч при  $T=293$  К и  $P=101,3$  кПа приводит к частичному восстановлению ДО образцов в области  $\lambda \geq 410$  нм.

Были сопоставлены кинетические кривые зависимостей изменения количества фотолитического металла ( $C_{me}$ ), рассчитанные по результатам измерений  $V_{\phi}$  при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей (S), соответствующих изменению ДО систем  $PbN_6(Аб) - Cu_2O$  в процессе облучения (рисунок 2).

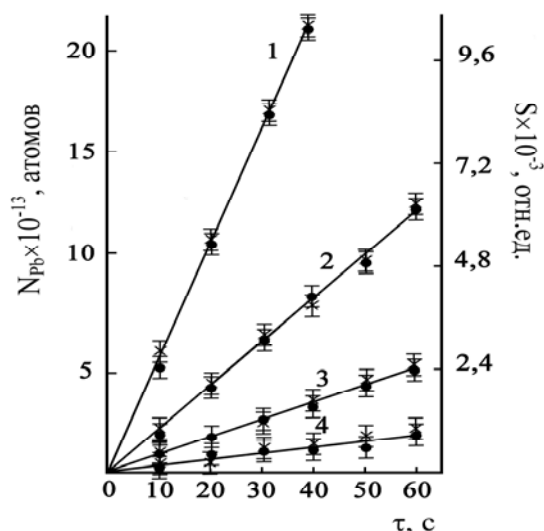


Рисунок 2. Зависимость количества фотолитического свинца (N) и площадей (S), соответствующих изменению диффузного отражения гетеросистем  $PbN_6(Аб) - Cu_2O$  в зависимости от интенсивности падающего света: 1 –  $3.17 \cdot 10^{15}$ , 2 –  $2 \cdot 10^{15}$ , 3 –  $1.27 \cdot 10^{15}$ , 4 –  $7,85 \cdot 10^{14}$   $см^{-2} \cdot c^{-1}$ ,  $\lambda = 380$  нм.

Совпадение зависимостей, а также результаты представленные в [8–10] свидетельствует о том, что наблюдаемые в результате облучения образцов изменения на спектральных кривых ДО систем  $PbN_6(Аб) - Cu_2O$  обусловлены образованием свинца (продукта фотолиза азидов свинца), а максимумы – формированием частиц свинца соответствующих размеров. Причём, твёрдофазный (свинец) и газообразный (азот) продукты фотолиза систем  $PbN_6(Аб) - Cu_2O$  образуются в стехиометрическом соотношении и, в основном, на поверхности образцов. В табл. 1 приведены константы скорости фотолиза

систем  $PbN_6(Аб) - Cu_2O$  оценённые по тангенсу угла наклона зависимостей  $\ln S = f(\tau)$  и  $\ln C_{me} = f(\tau)$ . Из таблицы 1 следует, что константы  $V_{\phi}$  азидов свинца и систем  $PbN_6(Аб) - Cu_2O$  практически совпадают.

Таблица 1

Константы скорости фотолиза  $PbN_6(Аб)$  и систем  $PbN_6(Аб) - Cu_2O$ , рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ( $k_{1\phi}$ ) и спектрам диффузного отражения ( $k_{1до}$ ). Интенсивность падающего света (квант  $см^{-2} \cdot c^{-1}$ ).

$I \times 10^{15}$	PbN <sub>6</sub> (Аб)		PbN <sub>6</sub> (Аб) – Cu <sub>2</sub> O	
	$k_{1\phi} \times 10^2$	$k_{1до} \times 10^2$	$k_{1\phi} \times 10^2$	$k_{1до} \times 10^2$
0.795	$4.15 \pm 0.24$	$4.22 \pm 0.32$	$4.50 \pm 0.14$	$4.24 \pm 0.11$
1.27	$4.75 \pm 0.48$	$4.52 \pm 0.61$	$4.20 \pm 0.09$	$4.80 \pm 0.44$
2.00	$4.87 \pm 0.27$	$4.67 \pm 0.44$	$4.36 \pm 0.13$	$4.63 \pm 0.34$
3.17	$5.93 \pm 0.56$	$5.69 \pm 0.61$	$5.80 \pm 0.50$	$5.30 \pm 0.48$
5.56	$3.50 \pm 0.23$	$3.66 \pm 0.17$		

Для выяснения энергетического строения контактов  $PbN_6(Аб) - Cu_2O$  и причин, вызывающих наблюдаемые изменения добавкой  $Cu_2O$   $V_{\phi}$   $PbN_6(Аб)$  в разных спектральных областях, был выполнен комплекс измерений вольт – амперных характеристик (ВАХ),  $i_{\phi}$  и  $U_{\phi}$  систем  $PbN_6(Аб) - Cu_2O$ , а также измерены значения КРП между  $PbN_6(Аб)$ ,  $Cu_2O$  и электродом из платины (табл. 2). В результате измерений ВАХ в диапазоне внешних напряжений (-3 В - +3 В) было установлено, что эффект «выпрямления» отсутствует. В спектральных областях, отвечающих областям поглощения и фотоэлектрической чувствительности контактирующих партнеров, были обнаружены заметные  $i_{\phi}$  и  $U_{\phi}$  (рис. 1). Видно, что кривые спектрального распределения  $U_{\phi}$ ,  $V_{\phi}$  и  $i_{\phi}$  коррелируют, а знак  $U_{\phi}$  отрицательный со стороны  $PbN_6(Аб)$ .

Представленные в настоящей работе и ранее [8-10] результаты исследований темновых и фото процессов в азиде свинца и системах на его основе свидетельствуют о контактной, фотоэлектрической природе наблюдаемых эффектов изменения добавкой  $Cu_2O$   $V_{\phi}$  азидов свинца в разных спектральных областях. Это, прежде всего, следует из установленных экспериментальных фактов:

1) корреляции кривых спектрального распределения  $V_{\phi}$ ,  $i_{\phi}$  и  $U_{\phi}$  систем  $PbN_6(Аб) - Cu_2O$ ;

2) корреляции кривых спектрального распределения  $V_{\phi}$ ,  $i_{\phi}$  и  $U_{\phi}$  систем  $PbN_6(Aб) - Cu_2O$  со спектрами поглощения и кривыми спектрального распределения  $i_{\phi}$   $PbN_6(Aб)$  и  $Cu_2O$  [8,16];

3) формирование  $U_{\phi}$  систем  $PbN_6(Aб) - Cu_2O$  в спектральных областях поглощения света  $PbN_6(Aб)$  и  $Cu_2O$  прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на контакте при освещении [2,4–10].

Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в системах  $PbN_6(Aб) - Cu_2O$  могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля электрон – дырочных пар, генерированных светом в области пространственного заряда (ОПЗ) контактирующих партнеров, которое приводит к тому, что добавка  $Cu_2O$  может проявить себя донором или акцептором неравновесных носителей заряда по отношению к азиду свинца. Согласно соотношениям термоэлектронных работ выхода контактирующих партнеров (табл. 2) [8,15,16] при сближении изолированных  $PbN_6(Aб)$  и  $Cu_2O$  следовало ожидать эффектов «выпрямления» на ВАХ, а также одинакового по всему спектру, но положительного со стороны  $PbN_6(Aб)$  знака  $U_{\phi}$ .

Таблица 2

Контактная разность потенциалов (В) между  $PbN_6(Aб)$ ,  $Cu_2O$  и относительным платиновым электродом при  $T=293$  К. Давление в Па.

Образец	$P=1.10^5$	$P=1.10^{-5}$
$PbN_6(Aб)$	- 0.34	- 0.20
$Cu_2O$	+ 0.31	+ 0.28

В результате исследований было установлено, что заметные эффекты «выпрямления» на ВАХ систем  $PbN_6(Aб) - Cu_2O$  отсутствуют, а знак  $U_{\phi}$  со стороны  $PbN_6(Aб)$  измеренный в атмосферных условиях и в вакууме для систем  $PbN_6(Aб) - Cu_2O$  – отрицательный (рис. 1) и не соответствует ожидаемому из соотношений работ выхода контактирующих партнеров. Отмеченные факты, а также результаты измерений КРП (табл. 2) [15], конденсаторной фото-ЭДС [17], внешней фотоэмиссии [18],  $V_{\phi}$ ,  $i_{\phi}$  и  $U_{\phi}$   $PbN_6(Aб)$  и  $PbN_6(Aб) - Cu_2O$  свидетельствуют о значительной концентрации и решающей роли собственных поверхностных электронных состояний ( $T_{\Pi}^-$ ) у азид свинца и поверхностных электронных состояний контакта ( $T_{K}^+$ ) азид свинца с оксидом меди (1) в процессах перераспределения носителей заряда на контактах в темноте и при их облучении. При создании контактов  $PbN_6(Aб)$  с  $Cu_2O$  происходит процесс обмена равновесными носителями зарядов до тех

пор, пока в системах не установится термодинамическое равновесие. На рис. 3 приведена диаграмма энергетических зон системы  $PbN_6(Aб) - Cu_2O$ .

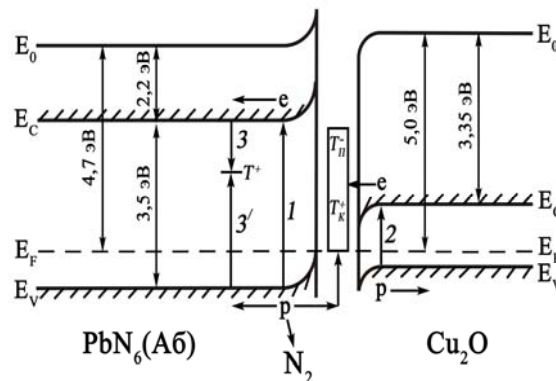
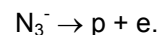
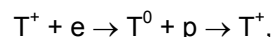


Рисунок 3. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы  $PbN_6(Aб) - Cu_2O$ ,  $E_v$  – уровень потолка валентной зоны,  $E_c$  – уровень дна зоны проводимости,  $E_f$  – уровень Ферми,  $E_0$  – уровень вакуума,  $T^+$  – центр рекомбинации.

При воздействии на системы  $PbN_6(Aб) - Cu_2O$  света из области собственного поглощения азид свинца имеет место интенсивная генерация электрон – дырочных пар в азиде свинца и полупроводнике (рисунок 3, переходы 1, 2)

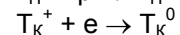
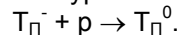


Так как квантовый выход фотолиза систем  $PbN_6(Aб) - Cu_2O$  при экспозиции  $\tau \leq 60$  с 0,002–0,010, то часть генерированных носителей заряда рекомбинирует (рисунок 3, переходы 3)



где  $T^+$  - центр рекомбинации.

Генерируемые в ОПЗ азид свинца и оксида меди (1) пары неравновесных носителей заряда перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия работ выхода контактирующих партнеров (таблица 2), наличия  $T_{\Pi}^-$ ,  $T_{K}^+$ . Неравновесные дырки из валентной зоны азид свинца и неравновесные электроны из зоны проводимости  $Cu_2O$  переходят на уровни  $T_{\Pi}^-$ ,  $T_{K}^+$ .

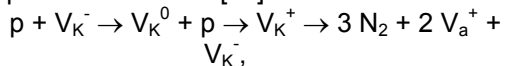


Осевшие на уровнях  $T_{\Pi}^-$ ,  $T_{K}^+$  электроны и дырки могут рекомбинировать или обмениваться с близлежащими зонами полупроводника и азид свинца.

При экспонировании систем  $PbN_6(Aб) - Cu_2O$  светом из области поглощения  $Cu_2O$  имеет место интенсивная генерация электрон – дырочных пар в полупроводнике (рисунок 3, переход 2). Генерированные в ОПЗ  $Cu_2O$  не-

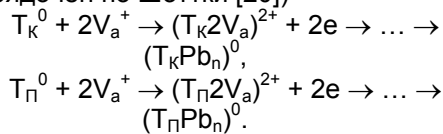
равновесные носители заряда перераспределяются в контактном поле с переходом электронов из зоны проводимости полупроводника на уровни  $T_K^+$ . Реализуемый знак  $U_\phi$  (рисунок 1) со стороны азид свинца для систем  $PbN_6(АБ) - Cu_2O$  свидетельствует о возможности осуществления рассматриваемых переходов. Одновременно с отмеченными переходами, которые приводят к формированию  $U_\phi$  и смещению энергетических уровней у контактирующих партнеров имеют место потоки равновесных носителей заряда. В итоге, концентрация дырок в ОПЗ азид свинца (в контакте с  $Cu_2O$ ) будет изменяться по сравнению с концентрацией их в индивидуальном азиде.

Результирующее изменение концентрации дырок в ОПЗ азид свинца приведет к соответствующему понижению  $i_\phi$  и  $V_\phi$  в собственной области поглощения азид свинца и появлению  $i_\phi$  и фотолиза в длинноволновой области спектра (рисунок 1), соответствующей области поглощения и фотоэлектрической чувствительности  $Cu_2O$ , по принимаемым для фотолиза азидов тяжелых металлов реакциям образования азота [19]:



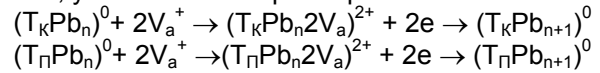
где  $V_K^-$  и  $V_a^+$  – катионная и анионная вакансии.

При фотолизе систем  $PbN_6(АБ) - Cu_2O$  одновременно с выделением азота образуется и фотолитический свинец. Мы полагаем, что  $T_K^+$ ,  $T_K^-$  являются центрами формирования фотолитического металла с участием подвижных анионных вакансий (азид свинца разупорядочен по Шоттки [20])



Наблюдаемое уменьшение  $V_\phi$  на начальном участке кинетической кривой в процессе и после предварительного экспонирования образцов подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы азид свинца – свинец (продукт фотолиза) [8–10]. При воздействии на системы  $PbN_6(АБ) - Pb$  светом из области собственного поглощения азид свинца генерированные в ОПЗ азид свинца пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азид свинца и фотолитического свинца, с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости  $PbN_6(АБ)$  в

свинец. Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из свинца в валентную зону азид свинца. Эти процессы могут стимулировать диффузию анионных вакансий и электронов к растущим частицам и, как следствие, увеличивать их размеры



В итоге будет расти концентрация дырок в ОПЗ азид свинца и  $V_\phi$  систем  $PbN_6(АБ) - Cu_2O$ . В процессе фотолиза граница раздела контактов  $PbN_6(АБ) - Cu_2O$  покрывается слоем фотолитического свинца и при больших степенях превращения фотохимические процессы в системах  $PbN_6(АБ) - Cu_2O$  будут в значительной степени определяться фотоэлектрическими процессами на границе азид свинца – свинец (продукт фотолиза) – оксид меди (I).

Для определения лимитирующей стадии процесса роста частиц фотолитического свинца оценили время, в течение которого подвижная анионная вакансия нейтрализует электрон или диффундирует к нейтральному центру. Время релаксации по механизму дрейфа равно максвелловскому времени релаксации [21]

$$\tau_i = \varepsilon / 4l\sigma$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость ( $\varepsilon_{PbN_6} = 6$ ),

$\sigma$  – удельная проводимость при  $T = 293$  К ( $\sigma_{PbN_6} \approx 1 \cdot 10^{-12} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ),  $\tau_i = 0,4$  с. Константа скорости фотолиза при этом составит  $k^I = 2,5 \text{ с}^{-1}$ .

Время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено [21]

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

где  $e$  – заряд электрона;  $a$  – постоянная решетки ( $a_{PbN_6} = 8 \cdot 10^{-10} \text{ см}$ );  $T = 293$  К,  $k_b$  – постоянная Больцмана. При  $T = 293$  К  $\tau_d = 80$  с. Константа скорости фотолиза ( $k^{II}$ ) при этом составляет  $k^{II} \approx 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

Удовлетворительное совпадение констант скорости фотолиза (табл. 1) с  $k^{II}$  дает основание полагать, что лимитирующей стадией процесса фотолиза  $PbN_6(АБ) - Cu_2O$  является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robbilar J.J. // J. Photog. Science. 1971. V. 19. P. 25.
2. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсифицированный 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. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 22.
5. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 927.
6. Суrowой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 12. С. 15.
7. Власов А.П., Суrowой Э.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1465.
8. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 663.
9. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1124.
10. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1308.
11. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74.
12. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А. и др. // Материаловедение. 2002. № 9. С. 27.
13. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А. и др. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2002. Т. 47. № 5. С. 19.

14. Турова А.И., Адушев Г.П., Суrowой Э.П. и др. А.с. 1325332 СССР. // Б.И. 1987. № 27. С. 5.
15. Суrowой Э.П., И.В. Титов, Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15.
16. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 307.
17. Гаврищенко Ю.В. Фотолиз азидов тяжелых металлов и оптическая сенсibilизация этого процесса органическими красителями. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1969. – 20 с.
18. Колесников Л.В. Спектры энергетических состояний и некоторые особенности реакций разложения азидов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1978. 21 с.
19. Кригер В.Г. Кинетика и механизмы реакций твердофазного разложения азидов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Кемерово: КемГУ, 2002. 39с.
20. Захаров Ю.А., Савельев Г.Г., Щечков Г.Т. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1967. № 11. С. 1191.
21. Мейкляр Г.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука. 1972. 399 с.

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI)

С.В. Бин, Т.Ю. Кожухова, В.П. Морозов

*Установлено, что при термообработке в течение ( $t = 1 - 140$  мин) пленок  $WO_3$  толщиной ( $d = 7 - 160$  нм) в интервале температур ( $T = 373 - 573$  К) наряду с уменьшением в диапазоне  $\lambda = 300 - 400$  нм с максимумом  $\lambda = 350$  нм наблюдается увеличение оптической плотности в области  $\lambda = 400 - 1100$  нм с максимумом  $\lambda = 850$  нм. Предложен механизм термического превращения пленок  $WO_3$ .*

*Ключевые слова: оптические свойства, термопревращения, оксид вольфрама (VI)*

### ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные материалы, оксид вольфрама (VI) и системы на его основе привлекают внимание исследователей различного профиля [6-23]. Оптические и электрофизические свойства тонких пленок различных материалов в значительной степени зависят от их толщины, условий получения, материала подложки [12-14, 21-26].

В настоящей работе представлены результаты исследований, направленные на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных пленках оксида вольфрама (VI) различной толщины в зависимости от температуры и времени теплового воздействия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па) путем нанесения тонких (7 - 160 нм) пленок оксида вольфрама (VI) на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [21, 22, 25, 26]. Подложками служили стекла от фотопластинок, которые подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе дихромата калия в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [21, 22, 25, 26]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне  $\lambda = 300 - 1100$  нм. Толщину пленок оксида вольфрама (VI) определяли спектро-