# ФОРМИРОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА СИСТЕМ АЗИД СВИНЦА – ТЕЛЛУРИД КАДМИЯ

С.В. Расматова, Т.Ю. Кожухова, Л.И. Шурыгина

Масс-спектрометрическим и спектрофотометрическим методами исследованы кинетические и спектральные закономерности формирования газообразного (азота) и твёрдофазного (свинца) продуктов фотолиза азида свинца в контакте с теллуридом кадмия в зависимости от интенсивности падающего света при  $\lambda$ =380 нм. Определены константы скорости фотолиза систем PbN<sub>6</sub>(Aб) - CdTe. Показано, что формирование систем PbN<sub>6</sub>(Aб)-CdTe наряду с уменьшением скорости фотолиза в области собственного поглощения PbN<sub>6</sub>(Aб) приводит к расширению области спектральной чувствительности азида свинца. В результате измерения вольт-амперных характеристик, фототока, фото–ЭДС, контактной разности потенциалов предложена модель фотолиза систем PbN<sub>6</sub>(Aб) - CdTe, включающая стадии генерации, рекомбинации, перераспределения неравновесных носителей в контактном поле, образования продуктов фотолиза, а также формирования гетерогенных систем PbN<sub>6</sub>(Aб) – Pb (продукт фотолиза) - CdTe.

Ключевые слова: микрогетерогенные системы, азид свинца, фотолиз.

#### ВВЕДЕНИЕ

Решение задач направленного регулирования фотохимической и фотоэлектрической чувствительности неорганических солей представляет для физики и химии твердого тела многосторонний интерес [1-9]. Постановка подобных исследований, наряду с их технической актуальностью [1-4], может быть полезным инструментом для выяснения механизма процесса разложения твердых тел [5-9]. Среди разнообразных соединений, которые под действием света претерпевают необратимые превращения, особое место занимает азид свинца [10]. Относительно несложный состав и структура, высокая фоточувствительность, значительный внутренний фотоэффект, простой состав продуктов фотолиза делают азид свинца удобным модельным и практически важным объектом исследований [11]. В настоящем сообщении приведены результаты работы, направленной на исследование влияния добавки теллурида кадмия на кинетические и спектральные закономерности фотолиза азида свинца в вакууме  $(1 \times 10^{-5} \text{ Па})$  и на выяснение причин, вызывающих наблюдаемые изменения теллуридом кадмия фотохимической чувствительности азида свинца.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азид свинца (марки Аб) (PbN<sub>6</sub>(Аб)) синтезировали методом двухструйной кристаллизации, одновременно сливая водные 0,2 н. растворы дважды перекристаллизованного технического азида натрия и нитрата свинца (марки х.ч.) при pH = 3 и T=293 К в течение 1– тшательным перемешиванием (в сухом состоянии и в этиловом спирте) соответствующих навесок PbN<sub>6</sub>(Аб) и теллурида кадмия (CdTe) с последующей сушкой и прессованием при давлении 1 × 10<sup>3</sup> кг см<sup>-2</sup> таблеток диаметром 0,5-1см. Кроме того, CdTe наносили методом термического испарения в вакууме (1 × 10<sup>-3</sup> Па), используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М, на поверхность таблеток PbN<sub>6</sub>(Аб). При сопоставлении результатов пропускание света через CdTe учитывалось. Измерения скорости фотолиза  $(V_{\Phi})$ , фототока ( $i_{\Phi}$ ) и фото-ЭДС ( $U_{\Phi}$ ) образцов проводили на экспериментальных комплексах обеспечивающих высокий вакуум (1 × 10<sup>-5</sup> 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<sub>Ф</sub> использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации азота [7]. Для измерения  $i_{\Phi}$  и  $U_{\Phi}$  применяли электрометрический вольтметр В7-30, либо электрометр TR – 1501 [8]. 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) [6] используя устройство [12]. Контактную разность потенциалов (КРП) между азидом свинца (Аб), теллуридом кадмия и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [13].

2 с [8]. Образцы для исследований готовили

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе кинетических и спектральных закономерностей фотолиза PbN<sub>6</sub>(Aб) и систем PbN<sub>6</sub>(Aб)–CdTe было установлено, что наряду с уменьшением добавкой CdTe V<sub>ф</sub> в собственной области поглощения PbN<sub>6</sub>(Aб), на кривых спектрального распределения V<sub>ф</sub> появляется новая длинноволновая область спектральной чувствительности, соответствующая области поглощения и фотоэлектрической чувствительности теллурида кадмия (рисунок 1).



Рисунок 1. Спектральные распределения фототока (1) скорости фотолиза (2), и фото-ЭДС (3) гетеросистем PbN<sub>6</sub>(Aб)–CdTe. I =  $2 \cdot 10^{15}$  квант · см<sup>-2</sup> · c<sup>-1</sup>.

При воздействии на образцы светом λ = 380 нм при интенсивности более  $1 \times 10^{14}$  см<sup>-2</sup> с<sup>-</sup> на кинетических кривых V<sub>ф</sub> проявляются характерные для азида свинца [11,14] участки: начальный (I), стационарный (II), возрастания (III) и насыщения (IV) (рис. 2). Снижение интенсивности падающего света приводит к уменьшению V<sub>ф</sub>, а также к увеличению продолжительности участков кинетических кривых V<sub>ф</sub>. Предварительная обработка азида свинца теплом, светом, в восстановительной среде уменьшают (вплоть до полного исчезновения) начальный максимум на кинетических кривых V<sub>ф</sub>. 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>b</sub>. При этом V<sub>b</sub> на участке I уменьшается (рис. 2, кривая 3). После предварительной обработки образцов светом до IV участка V<sub>ф</sub> монотонно возрастает до постоянного значения (рис. 2, кривая 4). После прекращения экспонирования образцов PbN<sub>6</sub>(Аб)–СdTe на разных участках кинетиче-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4-1 2011

ских кривых V<sub>ф</sub> наблюдается постгазовыделение (рис. 2, участок V). Видно, что кривые постгазовыделения состоят из двух участков -«быстрого» и «медленного».



Рисунок 2. Кинетические кривые скорости фотолиза PbN<sub>6</sub>(Аб) (1) и гетеросистем: PbN<sub>6</sub>(Аб)-CdTe при  $\lambda$  = 380 нм и интенсивности падающего света 3,17  $\times$  10<sup>15</sup> квант см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> до (2) и после прерывания освещения на II (3), IV (4) участках. Стрелками обозначены моменты выключения света.

С увеличением времени экспонирования и интенсивности падающего света продолжительность постгазовыделения возрастает, а с понижением температуры сокращается за счет изменения временного интервала «медленной» составляющей. Установлено, что анаморфозы постгазовыделения, построенные в координатах  $lnC_{N2} = f(\tau)$ , независимо от времени предварительного экспонирования и интенсивности падающего света, линейны. В табл. 1 приведены константы скорости процесса ответственного за постгазовыделение.

Таблица 1

Константы скорости постгазовыделения
(k·10 <sup>2</sup> , с <sup>-1</sup> ), рассчитанные по кинетическим кри-
вым после прерывания освещения на I, II и IV
участках

Образец			IV
PbN <sub>6</sub> (Aб)	$\textbf{3,91} \pm \textbf{0,11}$	$\textbf{2,}\textbf{46} \pm \textbf{0,}\textbf{01}$	$\textbf{0,}\textbf{270} \pm \textbf{0,}\textbf{015}$
РbN <sub>6</sub> (Аб) – CdTe	3,80 ± 0,04	$3,65\pm0,05$	0,318±0,008

Длинноволновый край ДО  $PbN_6(A6)$  [11] и систем  $PbN_6(A6)$ –CdTe совпадает и составляет  $\lambda \approx$  410 нм. Формирование систем  $PbN_6(A6)$ –CdTe и обработка их светом из об-

ласти  $\lambda$  = 380 нм приводит к уменьшению ДО PbN<sub>6</sub>(Аб) в диапазоне 410–850 нм (рис. 3).



Рисунок 3. Изменение отражательной способности PbN<sub>6</sub>(Аб) - CdTe в зависимости от времени облучения светом  $\lambda$  = 380 нм при I = 3,17  $\cdot$  10<sup>15</sup> квант см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>.

При временах облучения образцов, соответствующих временам реализации I и II участков кинетических кривых V<sub>ф</sub>, наряду с уменьшением ДО в диапазоне λ = 410-850 нм, на спектральных кривых ДО проявляются размытые максимумы 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. Были сопоставлены кинетические кривые зависимостей изменения количества фотолитического металла (Сме), рассчитанных по результатам измерений кинетических кривых V<sub>ф</sub> при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей (S), соответствующих изменению ДО систем PbN<sub>6</sub>(Аб)-СdТе в процессе облучения (рис. 4).

Совпадение зависимостей, а также результаты представленные в [11,12,14] свидетельствует о том, что наблюдаемые в результате облучения образцов изменения на спектральных кривых ДО систем PbN<sub>6</sub>(Аб)– CdTe обусловлены образованием свинца – продукта фотолиза азида свинца, а максимумы – формированием частиц свинца соответствующих размеров.

Причём, твёрдофазный (свинец) и газообразный (азот) продукты фотолиза систем образуются в стехиометрическом соотношении и, в основном, на поверхности образцов. В таблице 2 приведены константы скорости фотолиза систем PbN<sub>6</sub>(Аб)–CdTe оценённые по тангенсу угла наклона зависимостей  $lnS = f(\tau)$  и  $lnC_{Me} = f(\tau)$ .

Для выяснения энергетического строения контактов  $PbN_6(A6)$ —CdTe и причин, вызывающих наблюдаемые изменения  $V_{\phi}$  азида свинца в разных спектральных областях, были измерены вольтамперные характеристики (BAX),  $i_{\phi}$  и  $U_{\phi}$  систем  $PbN_6(A6)$ -CdTe, а также измерены значения KPП между  $PbN_6(A6)$ , CdTe и электродом из платины.



Рисунок 4. Зависимость количества фотолитического свинца (N) и площадей (S), соответствующих изменению диффузного отражения образцов PbN<sub>6</sub>(Aб)-CdTe, при  $\lambda$  = 380 нм от интенсивности падающего света: 1 – 7,85·10<sup>14</sup>, 2 – 1,27·10<sup>15</sup>, 3 – 2·10<sup>15</sup>, 4 – 3,17·10<sup>15</sup> квант см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>.

Таблица 2

Константы скорости фотолиза PbN<sub>6</sub>(Аб)– CdTe, рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза (k<sub>1Ф</sub>) и спектрам диффузного отражения (k<sub>1ДO</sub>)

I × 10 <sup>-15</sup> , квант см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_{1\phi} \times 10^2$	$k_{1 \text{дO}}  imes 10^2$
0,795	$\textbf{3,65} \pm \textbf{0,20}$	$\textbf{3,64} \pm \textbf{0,23}$
1,27	$\textbf{4,50} \pm \textbf{0,22}$	$\textbf{4,66} \pm \textbf{0,23}$
2,00	$1,00\pm0,20$	$\textbf{3,96} \pm \textbf{0,20}$
3,17	$\textbf{4,56} \pm \textbf{0,23}$	$\textbf{4,60} \pm \textbf{0,23}$

В результате измерения ВАХ в диапазоне внешних напряжений (-3В - +3В) было установлено, что эффект «выпрямления» отсутствует. На рис. 1 приведены кривые спектрального распределения  $i_{\varphi}$  и  $U_{\varphi}$  систем PbN<sub>6</sub>(Аб)-CdTe. Видно, что кривые спектрального распределения V\_{\varphi},  $i_{\varphi}$  и  $U_{\varphi}$  коррелируют, а знак  $U_{\varphi}$  со стороны PbN<sub>6</sub>(Аб) меняется в зависимости от спектрального состава падающего света.

Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля электрон - дырочных пар, генерированных светом в области пространственного заряда (ОПЗ) контактирующих партнёров. Согласно соотношениям термоэлектронных работ выхода контактирующих партнёров (табл. 3) [13] при сближении изолированных PbN<sub>6</sub>(Аб) и CdTe следовало ожидать эффектов «выпрямления» на BAX, а также одинакового по всему спектру, но положительного со стороны PbN<sub>6</sub>(Аб) знака U<sub>ф</sub>.

#### Таблица 3

Контактная разность потенциалов (В) между PbN<sub>6</sub>(Аб), CdTe и относительным электродом из платины

Образец	Р=1 ×10 <sup>5</sup> Па	Р=1 ×10 <sup>-5</sup> Па
PbN <sub>6</sub> (Aб)	-0,34	-0,21
CdTe	+0,24	+0,64



Рисунок 5. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы PbN<sub>6</sub>(Aб)–CdTe; Ev – уровень потолка валентной зоны, Ec – уровень дна зоны проводимости, E<sub>F</sub> – уровень Ферми, E<sub>0</sub> – уровень вакуума, R<sup>+</sup> - центр рекомбинации.

Однако, как показали исследования эффекты «выпрямления» на ВАХ систем  $PbN_6(AG)$ -CdTe отсутствуют, а знак  $U_{\Phi}$  не соответствует ожидаемому из соотношений работ выхода контактирующих партнеров и меняется в зависимости от спектрального состава падающего света. Эти факты, а также результаты работ [8, 13, 15] свидетельствуют о том, что на границе раздела систем  $PbN_6(AG)$ -CdTe имеются собственные поверхностные электронные состояния (СПЭС - TП-) и поверхностные электронные состояния контакта (ПЭСК - TK-) достаточно высокой плотности. На рисунке 5 приведена диаграм-

#### ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4-1 2011

ма энергетических зон контактов  $PbN_6(Ab)$ – CdTe.

При воздействии на систему PbN<sub>6</sub>(Aб)– CdTe светом из области собственного поглощения PbN<sub>6</sub>(Aб) имеет место интенсивная генерация электрон–дырочных пар в PbN<sub>6</sub>(Aб) и полупроводнике (рисунок 5, переходы 1,2)

### $N_3 \rightarrow p + e.$

Так как квантовый выход фотолиза

PbN<sub>6</sub>(Аб)–CdTe при экспозиции  $\tau \leq 1$  мин составляет 0,002 – 0,010, то часть фотоиндуцированных носителей заряда рекомбинирует (рисунок 5, переходы 3)

### $R^+ + e \rightarrow R_0 + p \rightarrow R^+$ ,

где R<sup>+</sup> центр рекомбинации. Генерированные в ОПЗ PbN<sub>6</sub>(Аб) и CdTe пары носителей заряда перераспределяются в контактном поле, которое обусловлено несоответствием работ выхода контактирующих партнеров, наличием СПЭС и ПЭСК. Неравновесные дырки из валентных зон PbN<sub>6</sub>(Аб) и CdTe переходят на уровни СПЭС и ПЭСК

 $T_{\Pi}-(\Pi_{K}-) + p \rightarrow T_{\Pi}^{0}(\Pi_{K}^{0}).$ 

При экспонировании систем PbN<sub>6</sub>(Аб)-CdTe светом из области поглощения CdTe имеет место интенсивная генерация электрон – дырочных пар в CdTe (рис. 5, переход 2). Генерированные в ОПЗ CdTe неравновесные носители заряда перераспределяются в контактном поле с переходом дырок из валентной зоны на уровни СПЭС и ПЭСК. Одновременно с отмеченными переходами, которые приводят к смещению энергетических уровней у контактирующих партнеров, имеют место потоки равновесных носителей заряда. Результирующее изменение концентрации дырок в ОПЗ азида свинца приведет к соответствующему понижению V<sub>ф</sub> в собственной области поглощения азида и появлению фотохимического разложения в длинноволновой области спектра, соответствующей области поглощения и фотоэлектрической чувствительности теллурида кадмия, по принимаемым для фотолиза АТМ реакциям образования азота [16].

р + V<sub>к</sub>- → V<sub>к</sub><sup>0</sup> + р → V<sub>к</sub><sup>+</sup> → 3N<sub>2</sub> + 2Va<sup>+</sup> + V<sub>к</sub>-, где V<sub>K</sub>- и Va<sup>+</sup> – катионная и анионная вакансии.

Мы полагаем, что СПЭС и ПЭСК являются центрами формирования фотолитического металла с участием подвижных анионных вакансий [11] (азид свинца разупорядочен по Шоттки [17])

 $\begin{array}{l} T_{\Pi}{}^{0}+2Va^{*}\rightarrow(T_{\Pi}2Va)^{2*}+2e\rightarrow\ldots\rightarrow(T_{\Pi}Pb_{n})^{0},\\ \Pi_{K}{}^{0}+2Va^{*}\rightarrow(\Pi_{K}2Va)^{2*}+2e\rightarrow\ldots\rightarrow(\Pi_{K}Pb_{n})^{0}. \end{array}$ 

Наблюдаемое уменьшение  $V_{\varphi}$  на участке (I) в процессе и после предварительного

экспонирования образцов (рис. 2) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы PbN<sub>6</sub>(Аб)–Pb (продукт фотолиза) [11, 14]. Генерированные в ОПЗ азида свинца пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азида свинца и фотолитического свинца [11, 13, 14], с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости PbN<sub>6</sub>(Аб) в свинец. Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из свинца в валентную зону азида свинца. Эти процессы могут стимулировать диффузию анионных вакансий к растущим частицам [11, 14]. В процессе фотолиза граница раздела контактов PbN<sub>6</sub>(Аб)-CdTe покрывается слоем фотолитического свинца и при больших степенях превращения фотолиз в этих системах будет в значительной степени определяться фотоэлектрическими процессами на границе PbN<sub>6</sub>(Аб)-Pb(продукт фотолиза)–CdTe.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

2. Levy B., Lindsey M. // Phot. Sci. and Eng. 1973. V. 17. № 2. P. 135 – 141.

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

4. 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.

5. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 927933.

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

7. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 7478.

8. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. и др. // Материаловедение. 2002. № 9. С. 2733.

9. Суровой Э. П., Шурыгина Л. И., Бугерко Л. Н. // Химическая физика. 2003. Т. 22. № 6. С. 17-22.

10. Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. – М.: Иностранная литература. 1962. – 243 с.

11. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 1.

12. 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.

13. Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 2. С. 162.

14. Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. и др. // Журн. научн. и прикл. фотографии. 2001. Т. 46. № 3. С. 1.

15. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А. и др. // Материаловедение. 2003. № 7. С. 18.

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

17. Захаров Ю.А., Савельев Г.Г., Шечков Г.Т. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1967. № 11. С. 1191.

# ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЗИДЕ СЕРЕБРА

С.М. Сирик, Г.О. Еремеева

Было установлено, что при экспонировании азида серебра светом  $\lambda$ <250 нм выделяется газообразный азот и нитрид серебра, а при облучении светом  $\lambda$ =365 нм продуктами фотолиза являются газообразный азот и металлическое серебро. Изучены кинетические закономерности образования фотолитического серебра и азота при воздействии на AgN<sub>3</sub>(A<sub>1</sub>) света  $\lambda$ =365 нм в интервале интенсивностей 3.77·10<sup>14</sup> ... 4.15·10<sup>15</sup> квант·см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

Ключевые слова: фотолиз, азид серебра.

# ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Азид серебра марки А<sub>1</sub> синтезировали методом двухструйной кристаллизации (в 0.2 н раствор нитрата серебра по каплям приливали 0.2 н раствор азида натрия, скорость

сливания 2 капли в минуту, т<sub>синтеза</sub>=30 минут, T=293 K, pH=3). Навески азида серебра массой 125 мг помещали в чашечки диаметром 1 см, тщательно диспергировали в воде, сушили в темноте при комнатной температуре. Количество фотолитического серебра опре-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4-1 2011