

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЗИДОВ БАРИЯ И МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Ю. А. ЗАХАРОВ, Е. Б. ЧЕРНОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

В ряде предыдущих работ нами было изучено влияние гетерофазных полупроводниковых примесей на термическую [1—4], фото- [5] и радиационную [6—7] устойчивость твердых солей, в том числе азидов [1, 4, 5], и показана возможность изменения в относительно широких пределах скорости этих процессов твердыми добавками.

В настоящей статье, относящейся к этой серии работ, приведены данные по изменению термостабильности BaN_6 и CuN_3 некоторыми полупроводниковыми окислами. Исследованные в работе азидные составы были синтезированы по методикам, описанным в [8]. При получении смесей азидов с примесями предварительно тонко растертые окислы вводились в раствор NaN_3 и осаждение азидов проводили в суспензии полупроводников.

Была изучена начальная стадия разложения азидных составов, где влияние добавок должно оказаться наиболее отчетливо [2]; разложение проводили в вакууме (10^{-5} — 10^{-1} мм рт. ст.), регистрируя давление выделяющегося азота.

На рис. 1 представлены кривые разложения чистого азиды бария и содержащего полупроводниковые добавки. В число опробованных контактов входят как активные ингибиторы термолиза — NiO , Co_2O_3 , так и примеси, экспериментально вполне отчетливо ускоряющие процесс распада, — ZnO , Ag_2S .

На скорость термолиза CuN_3 (рис. 2) перечисленные полупроводники оказывают влияние, качественно обратное наблюдаемому для случая BaN_6 . В этом случае замедление процесса распада добавками ZnO и Ag_2S особенно отчетливо выражено в начальной стадии разложения.

Ранее [1] нами были изучены некоторые закономерности катализа полупроводниками термолиза AgN_3 и введено предположение о том, что направление и степень изменения ими скорости разложения определяются характером лимитирующей стадии разложения азиды и донорно-акцепторными свойствами добавки, причем последние могут быть качественно охарактеризованы при измерении работы выхода электронов из разлагаемого соединения и примеси.

Проведенные измерения [1, 4] показали, что две группы полупроводников — ZnO , Ag_2S и Ni , Co_2O_3 , изменяющие в противоположных направлениях скорость термолиза азидов, обладают существенно различными величинами контактной разности потенциалов (к. р. п.) по отно-

шению к золотому электроду — $\Delta\varphi_{\text{Au-ZnO}} = -0,4$ в; $\Delta\varphi_{\text{Au-Ag}_2\text{S}} = -0,6$ в; $\Delta\varphi_{\text{Au-Co}_2\text{O}_3} = +0,93$ в (измерено методом вибрирующего конденсатора при $T = 200^\circ\text{C}$ и $p = 10^{-2}$ мм рт. ст.).

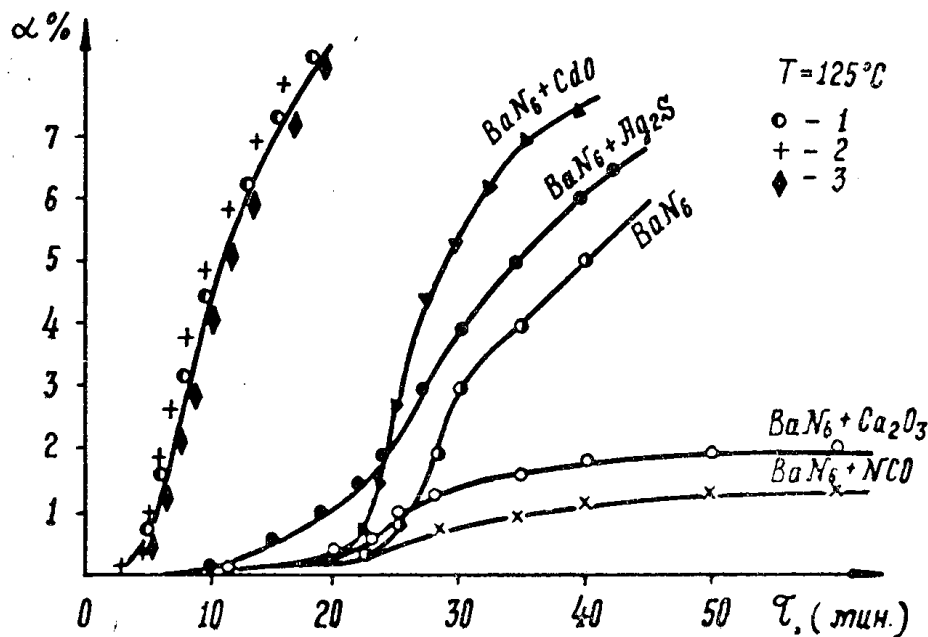


Рис. 1. Изменение полупроводниками (по 10 вес %) скорости термического разложения BaN_6 при $+125^\circ\text{C}$. 1, 3 — соответственно чистый BaN_6 , с примесью по 10% Ag_2S и NiO , облученные дозой 10^5 рентген

Приводимые данные показывают, что работа выхода электрона из Ag_2S и ZnO на 1,3—1,5 в меньше, чем аналогичная величина у Co_2O_3 . Величина к.р.п. для NiO нами не измерена, однако, судя по литературным данным, работа выхода электрона из NiO весьма высока ($\varphi_{\text{NiO}} = 5,55$, по [9]).

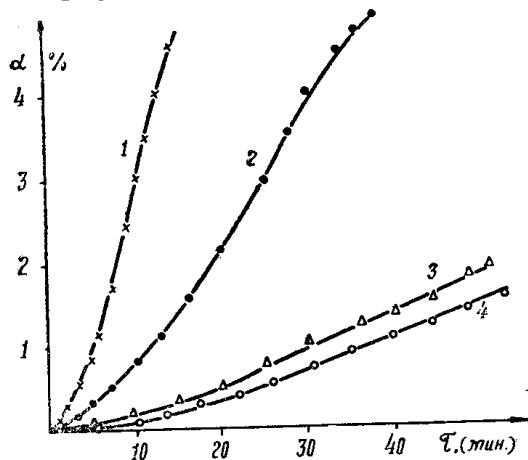
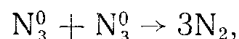


Рис. 2. Термическое разложение при 100°C чистого CuN_3 и содержащего по 10 вес % Co_2O_3 (1); ZnO (3) и Ag_2S (4)

В соответствии с теорией контактных явлений [10] полупроводники с малой φ следует рассматривать как вероятные доноры электронов, а примеси с большой φ — как возможные акцепторы электронов при контакте, при этом сам факт двухстороннего влияния примесей на скорость распада азидов, коррелирующего с величинами φ добавок, можно рассматривать как свидетельство реального обмена электронами при термоллизе между азидом и полупроводниками.

Сравнение сообщаемых в настоящей работе и приводимых в [1] данных показывает, что для азидов серебра и меди наблюдается качественное подобие во влиянии полупроводников на скорость термоллиза — ускорение процесса добавками с большой φ (акцепторами электронов) и замедление разложения примесями — донорами электронов,

обладающими малой ϕ (характерно для CuN_3), или не влияние на скорость процесса (в случае AgN_3). Последнее дает основание считать, что термическое разложение этих азидов лимитировано качественно подобной стадией, таковой может быть, вероятно, реакция двух радикалов



предположительно принимаемая в качестве лимитирующей при термическом разложении AgN_3 [1, 4].

Известно [8, 11], что многие физико-химические (в частности, электрофизические) свойства, а также постулируемый механизм термоллиза азидов бария, существенно отличаются от свойств и механизма термоллиза AgN_3 и CuN_3 . Эти различия еще раз подчеркиваются фактом противоположного по характеру влияния примесей на распад CuN_3 и BaN_6 .

Весьма любопытным экспериментальным фактом является отсутствие каталитического влияния полупроводников на термоллиз BaN_6 после предварительного облучения смесей BaN_6 плюс примесь рентгеновским излучением (200 кэв), экспозиционными дозами не менее 10^5 рентген (рис. 1).

В настоящее время говорить достаточно определенно о причинах этого эффекта не представляется возможным.

Они могут быть связаны, в частности, с экранированием радиолитическим металлом примесей от азидов или наведением в BaN_6 при облучении большого количества ловушек электронов. Предварительными опытами было установлено, что «отравление» облучением катализаторов характерно и для меньших доз (порядка 10^4 рентген).

Выводы

1. Механическое смешивание неорганических полупроводников с азидом бария и меди вызывает заметные изменения скорости термического разложения последних. Добавки NiO и Co_2O_3 замедляют, а ZnO и Ag_2S ускоряют термоллиз BaN_6 , скорость распада CuN_3 примеси изменяют в обратном направлении.

2. Обсуждается вопрос о причинах изменения полупроводниками скорости термоллиза азидов. При этом учтены донорно-акцепторные свойства примесей и вероятный характер стадии, лимитирующей процесс распада азидов.

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. А. Захаров, Э. С. Курочкин, Г. Г. Савельев. «Кинетика и катализ», 7, 425, 1966.
- Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров. Научные доклады высшей школы. Сер. хим. и хим. технол., 7, № 4, 1964.
- Ю. А. Захаров, Л. А. Вотникова. Научные доклады высшей школы. Сер. хим. и хим. технол. 1965, вып. 2, 1967.
- Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, Е. Б. Чернов. Изв. ТПИ, 151, 46, 1966.
- Ю. А. Захаров, Ю. Н. Сухушин. «Неорганическая химия», в печати.
- Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев. Наст. сб., стр. 35.
- Ю. А. Захаров, В. А. Невоструев. «Кинетика и катализ», 8, 210, 1967.
- V. L. Evans, A. D. Ioffe. Chem. Rev., 59, 1555, 1959.
- Справочник химика. Т. 1, стр. 333, 1962.
- А. И. Губанов. Теория выпрямляющего действия полупроводников. Гостехиздат, М., 1956.
- В. В. Свиридов. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Минск, 1964.