

γ-ПРОВОДИМОСТЬ В АЗИДЕ СВИНЦА И НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ЕГО ОСНОВЕ

Д. А. ЗАХАРОВ, С. М. РЯБЫХ, Н. М. ХАРЧЕНКО

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Темновая электропроводность и фотопроводимость азидов тяжелых металлов изучена в ряде работ [1, 2, 3]. Измерения этих характеристик в чистых азиды и твердых растворах на их основе привлечены для обсуждения вопросов о характере дефектности решетки азидов, типа твердых растворов в системах AgN_3 — PbN_6 — CuN_6 и о причинах наблюдаемого влияния примесей на скорость разложения азидов под действием тепла и света.

В плане общих работ по термической, фото- и радиационной стабильности твердых растворов, в работах [3, 4, 5] было показано, что введение в решетку PbN_6 примесных ионов Ag^+ и Cu^{++} приводит к заметным изменениям скорости радиолиза азиды свинца в полях рентгеновского, γ- и протонного облучения. Наблюдаемые эффекты предположительно были связаны с донорно-акцепторными свойствами вводимых примесей. Прямое измерение γ-токов, обусловленных «медленными электронами» в азидных составах, необходимо при этом в качестве корректного подтверждения справедливости этого предположения.

Материалы и аппаратура

В работе использовался PbN_6 , приготовленный реакцией осаждения из 0,2 Н растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ квалификации х.ч. и дважды перекристаллизованного NaN_3 .

При введении примесей Ag^+ и Cu^{++} соответствующее количество нитрата серебра или меди добавляли в исходный раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Полярнографический анализ показал, что в кристаллическую решетку PbN_6 при таком способе приготовления твердого раствора Ag^+ входит в количествах, близких к расчетным, а количество вошедшего Cu^{++} на порядок меньше такового. По данным полярнографического анализа концентрация вводимых в PbN_6 примесей составляла: для Ag^+ — 0,5%; 1%; 2,2%; 4,7%, а для Cu^{++} — 0,5%; 0,1%; 0,7%.

При изучении γ-проводимости мы использовали таблетки, спрессованные под давлением 4 т/см². Вес таблеток — 300 мг, диаметр — 10 мм, толщина таблеток была равной $0,92 \pm 0,02$ мм.

Измерения проводили в вакууме 10^{-4} мм рт. ст., используя схему, описанную в [6]. Источником излучения служила рентгеновская трубка ЗБДМ-200, мощность дозы излучения определялась дозиметром Фрикке.

Результаты

Как показано на рис. 1, темновая проводимость PbN_6 как чистого, так и с добавками, увеличивается с ростом температуры. Добавка Ag^+

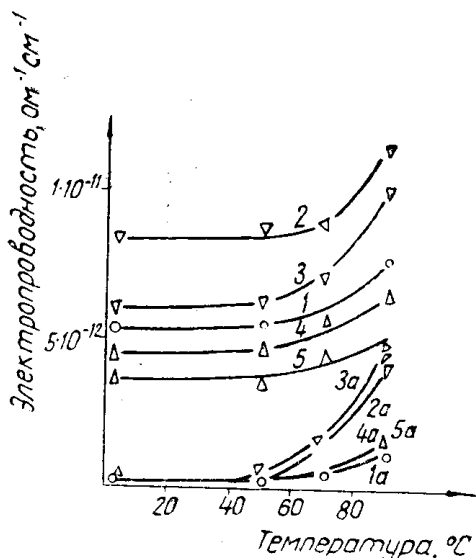


Рис. 1. Зависимость темновой и γ -проводимости от температуры. 1 — PbN_6 чистый; 2 — $PbN_6 + 1\% Ag$; 3 — $PbN_6 + 2,2\% Ag^+$; 4 — $PbN_6 + 0,05\% Cu$; 5 — $PbN_6 + 0,5\% Cu^{+2}$. Кривые с индексом «а» — темновые. Проводимости соответствующих составов

увеличивает темновую проводимость. С увеличением концентрации добавки темновая проводимость в исследованных пределах возрастает, но не строго пропорционально концентрации. Добавка Cu^{+2} несколько уменьшает темновую проводимость.

Во время облучения проводимость возрастает (рис. 1). Добавка Ag^+ увеличивает γ -проводимость, однако степень увеличения γ -проводимости не пропорциональна концентрации добавки. Добавка Cu^{+2} уменьшает γ -проводимость, также не вполне пропорционально концентрации. Изотермы γ -проводимости представлены на рис. 2. Энергия активации γ -проводимости составляла во всех случаях около $0,01$ эв/моль (рис. 4).

γ -проводимость во всех препаратах пропорциональна мощности дозы, что показано на рис. 3.

Обсуждение результатов

По данным работы [7] темновая проводимость в PbN_6 является преимущественно ионной. Ввиду значительных размеров ионов в PbN_6 разупорядоченность по Френкелю кристаллов азидов маловероятна, поэтому вряд ли темновая проводимость обусловлена междуузельными ионами. Более вероятно, что ответственными за проводимость в PbN_6 являются анионные вакансии.

Ввиду того, что ионный радиус Ag^+ ($1,26\text{Å}$) достаточно велик и близок к величине ионного радиуса Pb^{+2} ($1,32\text{Å}$), можно предположить, что AgN_3 при соосаждении с PbN_6 образует твердый раствор замещения. Замещение двухзарядного катиона на однозарядный должно привести к увеличению числа анионных вакансий и в конечном счете — к увеличению темновой проводимости PbN_6 . Дополнительные доводы в пользу этого предположения содержатся в [10].

Уменьшение темновой проводимости добавкой Cu^{+2} трудно объяс-

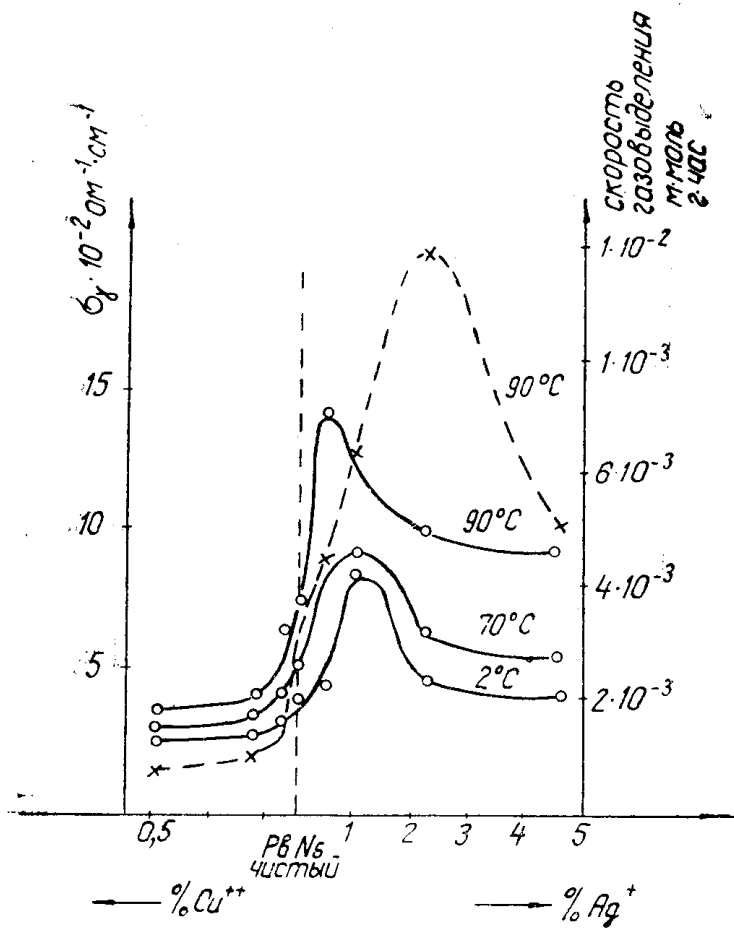


Рис. 2. Зависимость γ -проводимости азида свинца от концентрации добавок.
 Штрихом нанесена кривая зависимости скорости газовой выделенія азота от концентрации добавок

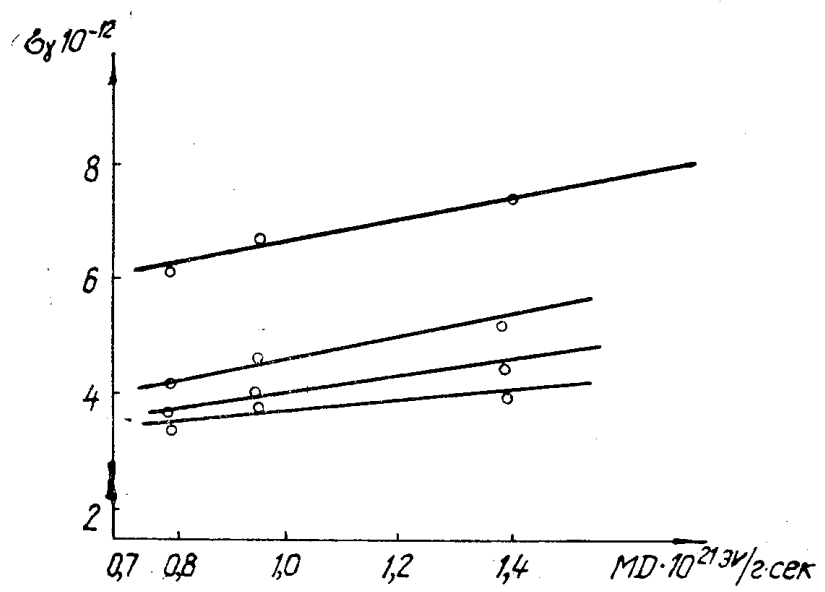


Рис. 3. Зависимость γ -проводимости азида свинца от мощности дозы

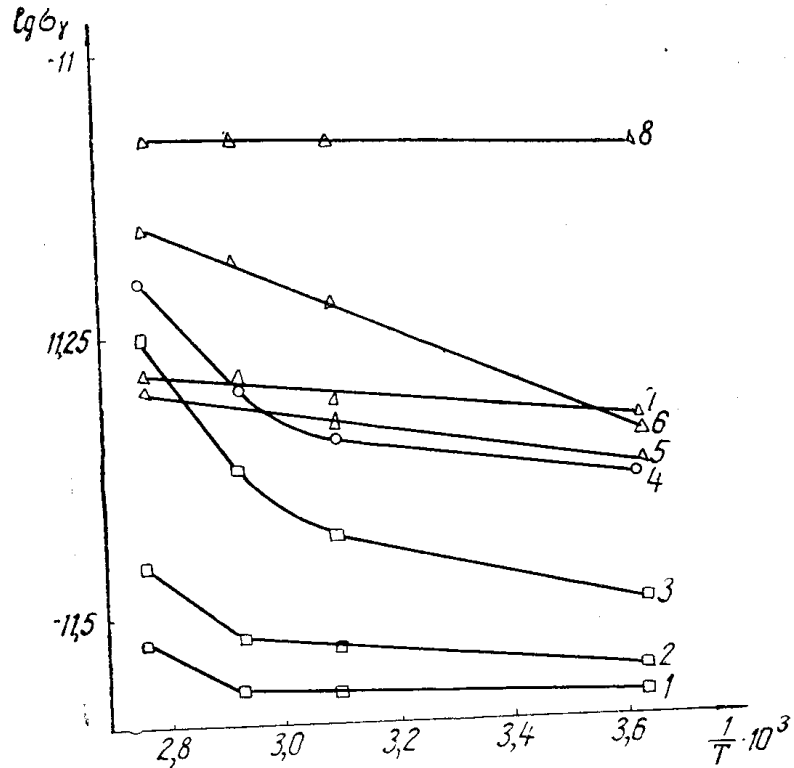


Рис. 4. Зависимость $\lg \delta$ от $1/T$.
 1 — $\text{PbN}_6 + 5\% \text{ Cu}^{+2}$; 2 — $\text{PbN}_6 + 1,5\% \text{ Cu}^{+2}$; 3 — $\text{PbN}_6 + 0,5\% \text{ Cu}^{+2}$; 4 — Pb_6N чистый; 5 — $\text{Pb}_6\text{N} + 10\% \text{ Ag}^+$; 6 — $\text{Pb}_6\text{N} + 0,5\% \text{ Ag}^+$; 7 — $\text{Pb}_6\text{N} + 5\% \text{ Ag}^+$; 8 — $\text{Pb}_6\text{N} + 1,5\% \text{ Ag}^+$

нить, если предположить, что Cu^{+2} в PbN_6 образует твердый раствор замещения. Более вероятно, что Cu^{+2} внедряется в междоузлия, чему способствует и малый ионный радиус иона Cu^{+2} ($0,96\text{\AA}$). При внедрении же иона Cu^{+2} в междоузлие число анионных вакансий в кристаллической решетке уменьшится, поскольку решетка должна остаться электрически нейтральной. Уменьшение числа анионных вакансий, являющихся носителями тока, и приводит, видимо, к уменьшению темновой проводимости, наблюдаемой нами.

Ответственными за γ -проводимость в азидных составах являются электроны или дырки, образующиеся при переходе электронов из валентной зоны в зону проводимости под действием кванта излучения.



По-видимому, электрон в нашем случае непосредственно переходит в зону проводимости, минуя экситонные уровни. Это предположение подтверждается как линейной зависимостью γ -проводимости от мощности дозы, так и малой энергией активации γ -проводимости ($\approx 0,01 \text{ эв/моль}$), приблизительно равной энергии активации подвижности носителей тока в классических полупроводниках.

Электроны, перешедшие в зону проводимости, далее могут либо рекомбинировать,



либо захватываются ловушками. В качестве ловушек могут выступать анионные вакансии, при захвате ими электронов образуются F-центры.



Работ, позволяющих четко определить знак носителей тока при γ -проводимости PbN_6 , проведено не было. Однако в работе [8] показано, что фотопроводимость PbN_6 является дырочной. Логично предположить, что при переходе к более жестким излучениям характер проводимости не меняется, тем более, что внешняя картина явлений при фото- и γ -проводимости качественно подобна. Аналогичная точка зрения высказана и в работе [9] при изучении фото- и γ -токов в полупроводниках.

Считая, что γ -проводимость PbN_6 является дырочной и что ловушками электронов служат анионные вакансии, легко модельно объяснить влияние добавок Ag^+ и Cu^{++} на величину γ -проводимости. Добавка Ag^+ , как было сказано выше, увеличивает концентрацию анионных вакансий в PbN_6 , и, следовательно, увеличивает вероятность захвата электронов на ловушках по реакции [3]. Это ведет к уменьшению вероятности рекомбинации электронов и дырок и к увеличению концентрации дырок-носителей γ -тока.

В рамках изложенных представлений модельно объяснимо также и наблюдаемое нами уменьшение γ -проводимости PbN_6 при введении в азид примесных ионов Cu^{++} .

Спад γ -тока при добавлении Ag^+ в количествах, больших 1%, по-видимому, связан с выпадением AgN_3 в отдельную фазу.

Сравнение изотерм газовой выделения азота при радиоллизе и γ -проводимости (рис. 2) показывает, что они качественно подобны. Это позволяет утверждать, что элементарные реакции радиолиза с участием носителей тока являются определяющими в радиоллизе PbN_6 . Поскольку приведенные выше рассуждения позволяют утверждать, что носителями γ -тока являются дырки, то логично предположить, что реакция рекомбинации радикалов



является лимитирующей в процессе радиационного разложения PbN_6 .

ЛИТЕРАТУРА

1. F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc., A246, 216 (1958).
2. J. M. Groscock, Proc. Roy. Soc., A246, 225 (1958).
3. J. V. R. Kautman, Proc. Roy. Soc., A246, 219 (1958).
4. Ю. А. Захаров, С. М. Рябых, Г. Г. Савельев. Сб. «Химические реакции с участием твердых веществ» (в печати) 1969.
5. Ю. А. Захаров, С. М. Рябых, А. П. Лысых. Кинетика и катализ (в печати).
6. С. М. Рябых, Ю. А. Захаров. (Настоящий сборник).
7. Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров, Г. Т. Шечков, Р. А. Васюткова. Изв. ТПИ, 151, 40, 1966.
8. Г. Г. Савельев, Ю. В. Гаврищенко, ФТТ (в печати).
9. Б. Т. Коломиец, В. Г. Романов, П. К. Ходосевич, ФТТ, 8, 3693, 1966.
10. Г. Т. Шечков, Ю. А. Захаров, Ж.Н.Х., 1967, (1969), (в печати).

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	Табл. 4	Расщепление	Расщепление, гаусс
8	Рис. 2	1000 ,А	10000 ,А ⁰
19	1-ая снизу	В. М. Лихин ДАН СССР	В. М. Лыхин ДАН СССР
22	24 сверху	$O^{\ominus} = \square + 2e + 1/20_2$	$O^{\ominus} = \square + e + 1/20_2$
23	13 сверху 16 сверху	За счет электронов Кристаллов постоянных	За счет захвата электронов кристаллов постоянным
28	7 снизу	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$
36	12 снизу	Zoumeine	Roumeine
40	3 сверху	выходе	выходе
44	5 снизу	(II)	(I)
47	3 сверху	и окружающее	в окружающее
51	Табл. 1	NH_3^+	NH_3^+
51	Табл. 1	HCl_{37}^+	HCl_{37}^+
54	Рис. 2	t (сек)	igt (сек)
64	5 сверху	кристаллах позволяет получить с контроли- руемой величиной по- верхности	кристаллах с контролируемой величиной поверхности позволяет получить
69	8 сверху и 13 снизу	ПП—Ш	ПП—Ш
70	Табл. 1	$0,99 + 1,06 \cdot 10^{13}$	$0,99 + 1,06 \cdot 10^{13}$
71	3 и 6 снизу авторы	А. Д. Уоббе Д. А. Захаров	А. Д. Уoffe Ю. А. Захаров
71	7 снизу	0,5 %	0,05 %
74	подпись под рис. 4	$lg \delta$	$lg \sigma_{\gamma}$
74	10 снизу	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + 1$	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + e$
77	подпись под рис. 1 и 2	НО	Н ₀
79	5 и 6 сверху	ClO	ClO ₃ ⁻
81	17 снизу	$Cl_4^{\ominus} \rightleftharpoons Cl_{4,1}, [ClO_4^{\ominus}]^*$	$ClO_4^{\ominus} \rightleftharpoons ClO_{4,e}, [ClO_4^{\ominus}]^*$
88	8 сверху	% 116δ	№ 1168
91	2 снизу	I_{18}	$^{15}NH_3$
91	11 снизу	$^{14}N_{15}N + ^{12}C_{16}O +$	$^{12}C_{16}O + ^{14}N_{15}N +$
III.	1 снизу	Каделацы	Каденацы
126	7 сверху	Kj	KI
128	1 снизу	$G = g + j$	$G = g + \gamma$
132	11 сверху	V	V _к
146	5 снизу	спектрометрия	спектроскопия