

О МЕХАНИЗМЕ ФОТОЛИЗА АЗИДА СВИНЦА

Г. Г. САВЕЛЬЕВ, Ю. В. ГАВРИЩЕНКО, В. Л. ЩЕРИНСКИЙ, С. И. РУКОЛЕЕВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Ранее было сделано предположение, что фотолиз азидов тяжелых металлов в твердом состоянии идет через образование и последующую рекомбинацию радикалов N_3^0 [1]



В реакции (1) образуются при этом свободный электрон e и дырка N_3^0 , которые могут далее участвовать в переносе электрического тока, рекомбинировать по реакции обратной (1) и расходоваться на химическую реакцию (2) или рост металлических ядер (Me_n)



Если механизм фотолиза 1—3 имеет место, то должна наблюдаться корреляция между его характеристиками и фотоэлектрическими свойствами.

Если же фотолиз идет через возбужденные состояния, минуя стадию ионизации, как это предполагают авторы работы [2], то такой связи не будет.

Интересные результаты в этом направлении можно получить, изучая параллельно термостимулированные токи (ТСТ) и газовыделение в том же режиме, т. е. в ходе размораживания образца, предварительно подвергнутого облучению светом из области собственного поглощения. При этом следует ожидать, что в случае выполнимости механизма, описываемого реакциями типа 1—3, пики ТСТ и газовыделение (N_2) будут совпадать. Если же такого совпадения не будет, то более вероятен механизм, исключаящий стадию ионизации (1).

Действительно, носители тока образующиеся по реакции (1) при низких температурах могут быть захвачены на мелких ловушках и не будут участвовать в разложении и проводимости. При повышении же температуры оба процесса должны начаться примерно при одних и тех же температурах.

Мы провели такие исследования на азиде свинца, который был получен в виде мелкодисперсного порошка сливанием «струя в струю» 0,2N растворов нитрата свинца («х. ч.») и азиды натрия («чистый», дважды перекристаллизован из бидистиллированной воды).

Газовыделение измеряли на высоковакуумной установке, которая имела чувствительность 10^{-8} тор при давлении в сосуде $10^{-5} \div 10^{-6}$ тор. При этом был применен метод компенсации тока коллектора в схеме вакуумметра ВИТ-1 с датчиком ЛМ-2 [3].

ТСТ измеряли с помощью электрометра TR-1051, показания которого записывали самописцем типа ЭПП-09. Образец в виде водной суспензии наносили на кварцевую подложку, на которой предварительно были напылены алюминиевые электроды так, что зазор между ними был в виде «змейки» длиной 100 мм при расстоянии между электродами 0,1 мм [4]. После нанесения суспензии пластинку сушили и помещали в ячейку, которую откачивали до 10^{-3} тор и охлаждали до температуры жидкого азота. Затем освещали 1—2 минуты лампой ДРШ-1000, а далее нагревали электропечью до $\pm 50^\circ \text{C}$. Во время нагрева записывали ток через образец.

Операции приготовления образца, возбуждения его светом и размораживание в экспериментах по газовыделению и ТСТ были аналогичны. Скорость нагрева в обоих случаях составляла $0,1^\circ \text{C}/\text{сек}$.

На рис. 1 показана типичная кривая газовыделения при размораживании. В связи с небольшим объемом ячейки для измерения давления (около 0,3 л) и очень малым газовыделением, откачка манометра

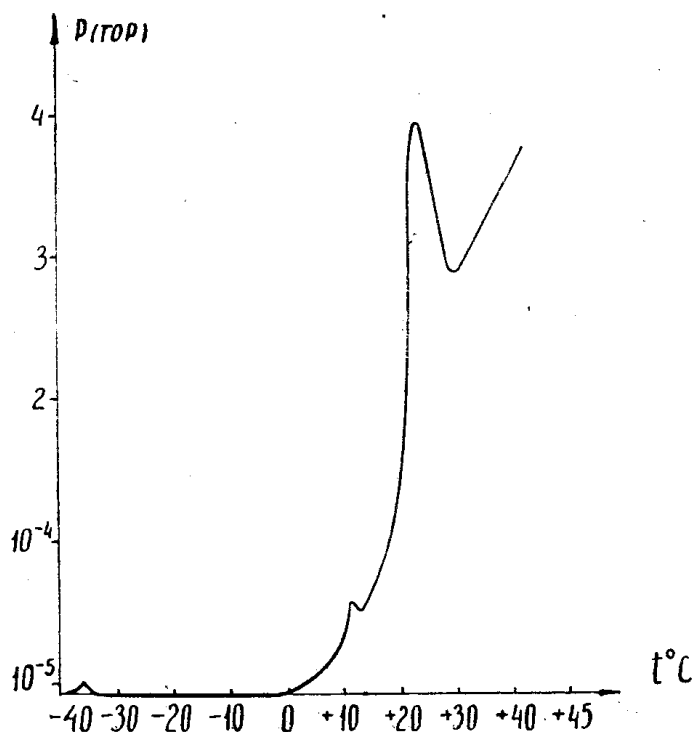


Рис. 1. Газовыделение из азидов свинца, возбужденного при 77°K светом в процессе нагревания

весьма заметна, поэтому на кривой имеются максимумы и минимумы. Всего на кривой имеется 3 пика газовыделения: при -36 , 13 и 25°C . Контрольный опыт, приведенный в тех же условиях, но без предварительного освещения показал, что при -36°C пик остается таким же, а при 13 и 25°C имеются лишь небольшие перегибы.

Такое поведение пиков говорит о том, что пики при 13 и 25°C

вызваны действием света, а пик при -36°C обусловлен адсорбцией остаточных газов и не связан с освещением образца.

На рис. 2 показана кривая ТСТ. На ней имеется один максимум в области 25°C . При температурах $0 + 15^{\circ}\text{C}$ лишь иногда появляются небольшие перегибы, которые не похожи на сигнал ТСТ и, по-видимому, связаны с размораживанием воды и других остаточных газов.

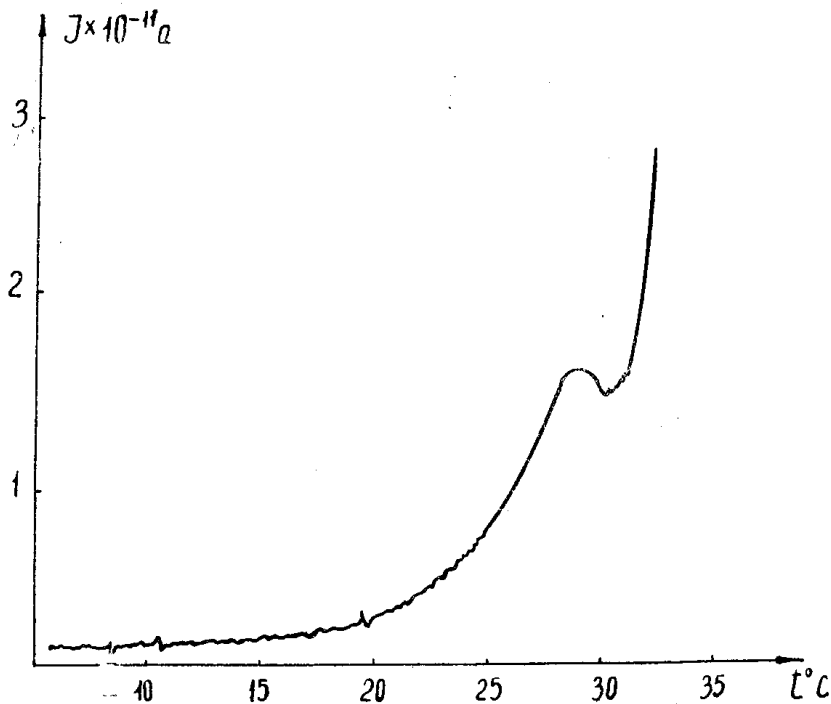


Рис. 2. ТСТ в азиде свинца, возбужденном светом при 77°K

Совпадение пиков ТСТ и газовыделения при 25°C может служить хорошим подтверждением предположения об участии носителей тока — в данном случае дырок [5] — в разложении азидов.

Из рисунка 1 видно, что количество газа, выделяющегося из азидов при 25°C значительно больше, чем при 13°C . Поэтому, отсутствие пика ТСТ при этой температуре может быть связано с малой концентрацией носителей тока, которая не может быть зарегистрирована примененной нами методикой.

Кроме сделанного выше вывода об участии дырок в фотолизе азидов свинца, полученные данные позволяют сделать еще один вывод: так как процессы электронной (дырочной) проводимости коррелируют с фоторазложением, то ионные процессы, вероятно, его не лимитируют.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Боуден, А. Иоффе, «Быстрые реакции в твердых веществах». М., ИЛ, 1963.
2. V. R. Pai Verneker, A. C. Forsyth. J. Phys. Chem. **71**, 3736 (1967).
3. Ю. В. Гаврищенко, Г. Г. Савельев, Измерительная техника, 1968 (в печати).
4. И. А. Акимов, А. М. Мешков, ПТЭ № 4, 3, 1963.
5. Г. Г. Савельев, Ю. В. Гаврищенко, Ю. А. Захаров, Изв. Высших уч. заведений «Физика» № 7, 71 (1968).