

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука, 1972. – С. 42–46.
2. Колесникова И.Л., Созинов С.А., Юдин А.Л., Звиденцова Н.С., Сергеева И.А., Колесников Л.В. Влияние условий синтеза и созревания на свойства и фотографические характеристики микрокристаллов AgBr // Журнал научной и прикладной фотографии. – 2002. – Т. 47. – № 4. – С. 11–17.
3. Sugimoto T. Stable Crystal Habits of General Tetradecehedral Microcrystals and Monodisperse AgBr Particles // J. of Coll. and Interface Science. – 1983. – V. 91. – № 1. – P. 51–58.
4. Колесникова И.Л., Созинов С.А., Шапошникова Е.В., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. Особенности созревания эмульсий с микрокристаллами октаэдрического габитуса // Журнал научной и прикладной фотографии. – 2000. – Т. 45. – № 3. – С. 17–22.

УДК 544.52

ФОТОЛИЗ АЗИДА СВИНЦА В КОНТАКТЕ С ОКСИДОМ МЕДИ (1)

Э.П. Суровой, Л.Н. Бугерко, С.В. Расматова

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

E-mail: epsur@kemsu.ru

Установлено, что наряду с уменьшением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения азидов свинца, добавка оксида меди расширяет область спектральной чувствительности, а предварительная обработка светом ($\lambda=365$ нм) увеличивает скорость фотолиза. В результате анализа результатов измерений вольтамперных характеристик, контактной разности потенциалов, контактной фото-ЭДС построена диаграмма энергетических зон и предложена модель фотолиза систем $PbN_6(AM)-Cu_2O$, включающая стадии генерации, рекомбинации, перераспределения неравновесных носителей в контактном поле, формирование микрогетерогенных систем $PbN_6(AM)-Pb$ (продукт фотолиза), а также образование конечных продуктов фотолиза.

Интенсивное развитие исследований гетерогенных систем светочувствительная соль – металл (полупроводник) с середины 70-х годов прошлого столетия стимулируется стремлением научного сообщества к разработке методов и средств более рационального использования тех ресурсов, которые еще остались на нашей планете [1, 2]. В качестве основных, можно выделить две основные причины интереса к исследованиям в указанной области. Во-первых, для обеспечения многих процессов используется свет солнечного диапазона, а в некоторых практически важных фотостимулированных реакциях утилизация подведенной энергии достигает нескольких десятков процентов. Во-вторых, важными прикладными направлениями исследований являются: разработка принципиально новых материалов для создания терморегулирующих и теплоотражающих покрытий, позволяющих экономить до 70 % тепловой энергии, пигментов в красящих составах, элементов полупроводниковых устройств и др., для записи, хранения и преобразования информации передаваемой тепловым, оптическим, механическим и другим путем [1–7].

Изучение темновых и фотопроцессов в гетеросистемах на основе азидов свинца [3, 8–12], один из компонентов которых – азид свинца, сочетая достоинства модельных соединений (имеет относительно несложный состав и структуру, простой состав конечных продуктов фоторазложения, обладает достаточной фотоувствительностью и значительным внутренним фотоэффектом), используется в технике – актуально как в научном, так и практическом отношении.

В настоящем сообщении приведены результаты работы, направленной на исследование влияния добавки оксида меди (1) на кинетические и спектральные закономерности фотолиза азидов свинца при давлении $1 \cdot 10^{-5}$ Па и на выяснение причин, вызывающих наблюдаемые изменения добавкой Cu_2O фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азидов свинца.

Объекты и методы исследования

Азид свинца (марки Ам) – $PbN_6(AM)$ синтезировали методом двухструйной кристаллизации медленным (в течение 60 мин) сливанием «струи в струю» водных 0,2н растворов дважды перекристаллизованного технического азидов натрия и нитрата свинца (квалификации х.ч.) при pH 3. Образцы для исследований готовили тщательным перемешиванием (в сухом состоянии и в этиловом спирте) соответствующих навесок азидов свинца и оксида меди (1) с последующей сушкой и прессованием при давлении $4 \cdot 10^3$ кгс $^{-2}$ таблеток диаметром 1 см. Кроме того, оксид меди (1) наносили методом термического испарения при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ Па, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М, на освещаемую поверхность таблеток $PbN_6(AM)$. При сопоставлении результатов и построении кривых спектрального распределения скорости фотолиза (V_ϕ), фототока (i_ϕ) и фото-ЭДС (U_ϕ) пропускание света через Cu_2O учитывалось. Измерения V_ϕ , i_ϕ и U_ϕ образцов осуществляли при давлении $\sim 10^{-5}$ Па. В качестве датчика при измерении V_ϕ использовали лампу РМО-4С омега-тронного масс-спектрометра ИП-

ДО-1, настроенного на частоту регистрации молекулярного азота [13]. Измерения i_{ϕ} и U_{ϕ} проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 [12]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после облучения образцов измеряли при давлении $\sim 10^{-4}$ Па, используя устройство [14], на спектрофотометре СФ-4А с приставкой ПДО-1 и при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре Spectord-M40 с приставкой на отражение 8°/d [15]. В качестве источников излучения применяли ртутную (ДРТ-250) и ксеноновую (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра использовали монохроматоры МДР-2 и SPM-2, светофильтры. Актинометрию источников света проводили при помощи радиационного термоэлемента РТ-0589. Контактную разность потенциалов между $PbN_6(Am)$, Cu_2O и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [9]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза $PbN_6(Am)$ и $PbN_6(Am)-Cu_2O$ изучали с помощью метода угольных реплик с извлечением на просвечивающем микроскопе УЭМВ-1000.

Результаты и обсуждение

В результате сопоставления кинетических кривых V_{ϕ} (рис. 1), измеренных при воздействии на образцы $PbN_6(Am)$ и $PbN_6(Am)-Cu_2O$ света из области собственного поглощения азид свинца, было установлено, что создание систем, наряду с уменьшением добавкой Cu_2O V_{ϕ} $PbN_6(Am)$, не приводит к изменению формы кинетических кривых.

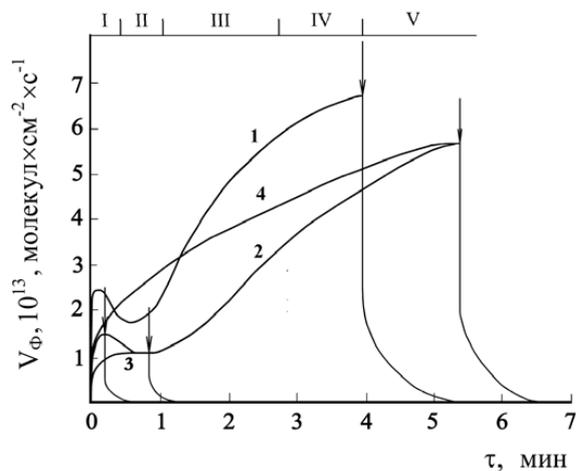


Рис. 1. Кинетические кривые скорости фотолиза $PbN_6(Am)$ (1), систем $PbN_6(Am)-Cu_2O$ (2-4) до (1,2) и после прерывания света для систем $PbN_6(Am)-Cu_2O$ на II (3), IV (4) участках. $I=2 \cdot 10^{15}$ квант \cdot $cm^{-2} \cdot s^{-1}$, $\lambda=365$ нм. Стрелками обозначены моменты прерывания света

В полях интенсивного облучения ($I > 1 \cdot 10^{14}$ квант \cdot $cm^{-2} \cdot s^{-1}$) систем $PbN_6(Am)-Cu_2O$ проявляются характерные для индивидуального азид свинца [13] участки: I – нестационарный, II – стационарный, III – возрастания, IV – насыщения. Снижение интенсивности падающего света ($I < 1 \cdot 10^{14}$ квант \cdot $cm^{-2} \cdot s^{-1}$) приводит к уменьшению V_{ϕ} , а также к увеличению продолжительности участков

кинетических кривых V_{ϕ} . При больших концентрациях добавок (более 30 %) имеет место затемнение (экранирование) части поверхности азид свинца. Продолжительное (более одного месяца) хранение исследуемых систем в «атмосферных» условиях, предварительные тепловая и световая обработки, а также обработка азид свинца (до создания систем) в восстановительной среде уменьшают (вплоть до полного исчезновения) начальный максимум на кинетических кривых V_{ϕ} . В качестве примера на рис. 1 (кривые 2–4) приведены результаты исследований влияния предварительной обработки образцов $PbN_6(Am)-Cu_2O$ светом из области собственного поглощения азид свинца. Видно (рис. 1, кривая 3), что повторное (после прерывания света на II участке) облучение образцов не приводит к заметному изменению значений V_{ϕ} на II, III и IV участках кинетических кривых V_{ϕ} . После предварительной световой обработки образцов до IV участка V_{ϕ} монотонно возрастает до постоянного значения и соответствует значениям V_{ϕ} на участке IV не обработанных светом образцов (рис. 1, кривая 4). Более продолжительное освещение образцов приводит к снижению V_{ϕ} . В результате электронно-микроскопических и спектрофотометрических исследований было установлено, что наблюдаемое уменьшение V_{ϕ} связано с затемнением поверхности образцов металлом (продуктом фотолиза) и, как следствие, с уменьшением числа поглощенных системой квантов света [13]. Последующая обработка предварительно экспонированных систем в окислительной среде, хранение в «атмосферных» условиях и при давлении $1 \cdot 10^{-1}$ Па в течение одного месяца приводит к частичному восстановлению формы кинетических кривых V_{ϕ} .

После прекращения экспонирования образцов на разных участках кинетических кривых V_{ϕ} наблюдается участок (V) постгазовыделения (рис. 1). Видно, что кривые постгазовыделения состоят из двух участков – «быстрого» и «медленного». С увеличением времени экспонирования и интенсивности падающего света продолжительность постгазовыделения возрастает за счет увеличения временного интервала «медленной» составляющей, а с понижением температуры участок постгазовыделения сокращается за счет уменьшения временного интервала «медленной» составляющей. Установлено, что при 293 К анаморфозы постгазовыделения для $PbN_6(Am)-Cu_2O$, построенные в координатах $\ln C_{N_2} = f(\tau)$, независимо от времени предварительного экспонирования, интенсивности падающего света – линейны. В табл. 1 приведены константы скорости (k) процесса ответственного за постгазовыделение рассчитанные по кинетическим кривым после прерывания освещения на I, II и IV участках кинетической кривой V_{ϕ} исследуемых образцов.

На рис. 2 приведены спектральные распределения V_{ϕ} систем $PbN_6(Am)-Cu_2O$ при облучении их светом равной интенсивности при 293 К, построенные по стационарным участкам (II) кинетических кривых V_{ϕ} . Видно, что создание систем

PbN₆(Am)-Cu₂O, наряду с уменьшением V_{ϕ} в собственной области поглощения PbN₆(Am), приводит к появлению заметного фоторазложения в длинноволновой области спектра, соответствующей области поглощения и фотоэлектрической чувствительности Cu₂O. Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения добавкой Cu₂O V_{ϕ} PbN₆(Am) был выполнен комплекс измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ), i_{ϕ} и U_{ϕ} . В результате измерений ВАХ в диапазоне внешних напряжений -3...+3 В было установлено, что эффект «выпрямления» отсутствует. В спектральных областях, отвечающих областям поглощения и фотоэлектрической чувствительности контактирующих партнеров, были обнаружены заметные i_{ϕ} и U_{ϕ} (рис. 2). Видно, что кривые спектрального распределения U_{ϕ} , V_{ϕ} и i_{ϕ} коррелируют, а знак U_{ϕ} отрицательный со стороны PbN₆(Am).

Таблица 1. Константы скорости (k , c^{-1}) процесса ответственного за постгазовыделение (участок V) после прерывания света на I, II и IV участках кинетической кривой V_{ϕ}

Образец	I	II	IV
PbN ₆ (Am)-Cu ₂ O	$(4,40 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	$(4,20 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(2,40 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$

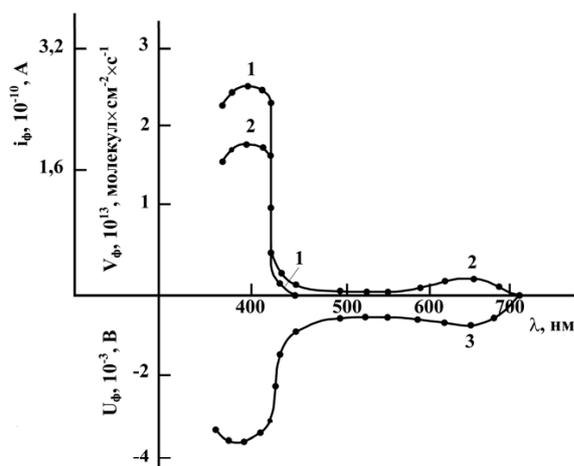


Рис. 2. Спектральные распределения скорости фотолиза (1, 2), фототока (1, 2) и фото-ЭДС (3) PbN₆(Am) (1), систем PbN₆(Am)-Cu₂O (2,3). $I=3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹

Закономерности формирования твёрдофазного продукта фотолиза систем PbN₆(Am)-Cu₂O изучали путем измерения ДО образцов до, в процессе и после обработки их светом из области собственного поглощения азид свинца в интервале интенсивностей падающего света $7,95 \cdot 10^{14} \dots 5,56 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹. Длинноволновый край ДО PbN₆(Am) [13] и PbN₆(Am)-Cu₂O составляет $\lambda=400$ нм (рис. 3). При времени облучения, соответствующих реализации I и II участков на кинетических кривых V_{ϕ} наряду с уменьшением ДО в диапазоне 400...800 нм на спектральных кривых ДО появляется максимум при $\lambda \approx 400 \dots 450$ нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки (до участка IV) приводит к уширению полосы и смещению максимума в длинноволно-

вую область спектра. Хранение облученных образцов в течение 24 ч при 293 К и $P=101,3$ кПа приводит к частичному восстановлению ДО образцов в области $\lambda \geq 400$ нм. Были сопоставлены кинетические кривые зависимостей изменения концентрации фотолитического металла (C_{Me}), рассчитанные по результатам измерений V_{ϕ} при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей (S), соответствующих изменению ДО систем PbN₆(Am)-Cu₂O в процессе облучения. Установленное совпадение зависимостей, а также результаты представленные в [13] свидетельствуют о том, что наблюдаемые в результате облучения образцов изменения на спектральных кривых ДО систем PbN₆(Am)-Cu₂O обусловлены образованием свинца (продукта фотолиза азид свинца). Причем, твердофазный (свинец) и газообразный (азот) продукты фотолиза систем PbN₆(Am)-Cu₂O образуются в стехиометрическом соотношении, в основном на поверхности образцов. В табл. 2 приведены константы V_{ϕ} PbN₆(Am) и систем PbN₆(Am)-Cd, оцененные по тангенсу угла наклона зависимостей $\ln S=f(\tau)$, $\ln C_{Me}=f(\tau)$. Из табл. 2 следует, что константы V_{ϕ} азид свинца и систем PbN₆(Am)-Cd практически совпадают.

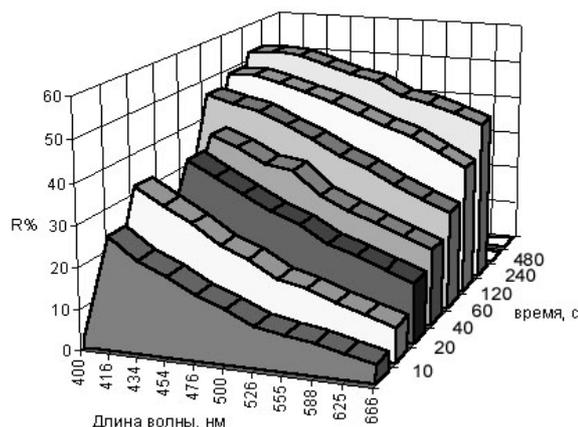


Рис. 3. Изменение отражательной способности систем PbN₆(Am)-Cu₂O в зависимости от времени облучения светом: 1) 10, 2) 20, 3) 40, 4) 60, 5) 120, 6) 240, 7) 480 с. $\lambda=365$ нм, $I=3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹

Таблица 2. Константы скорости фотолиза, рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ($k_{\text{ф}}$) и спектрам диффузного отражения ($k_{\text{до}}$), $I=3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹

Образец	$k_{\text{ф}}$, c^{-1}	$k_{\text{до}}$, c^{-1}
PbN ₆ (Am)	$(5,90 \pm 0,47) \cdot 10^{-2}$	$(5,80 \pm 0,48) \cdot 10^{-2}$
PbN ₆ (Am)-Cu ₂ O	$(5,80 \pm 0,50) \cdot 10^{-2}$	$(5,30 \pm 0,48) \cdot 10^{-2}$

Представленные в настоящей работе и ранее [4–10] результаты свидетельствуют о контактной, фотоэлектрической природе наблюдаемых эффектов изменения добавкой Cu₂O V_{ϕ} азид свинца в разных спектральных областях. Это, прежде всего, следует из установленных экспериментальных фактов:

- корреляции кривых спектрального распределения V_{ϕ} , i_{ϕ} и U_{ϕ} ;

- корреляции кривых спектрального распределения V_{ϕ} , i_{ϕ} и U_{ϕ} со спектрами поглощения и кривыми спектрального распределения i_{ϕ} $PbN_6(AM)$ и Cu_2O ;
- формирование U_{ϕ} прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на контакте при освещении.

Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в системах $PbN_6(AM)-Cu_2O$ 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. 3) [9], следовало ожидать эффектов «выпрямления» на ВАХ, а также одинакового по всему спектру, но различного (в зависимости от условий проведения эксперимента) знака U_{ϕ} .

Таблица 3. Контактная разность потенциалов (В) между $PbN_6(AM)$, Cu_2O и относительным платиновым электродом при 293 К

Препарат	$P=1 \cdot 10^5$ Па	$P=1 \cdot 10^{-5}$ Па
$PbN_6(AM)$	+0,28	+0,46
Cu_2O	+0,31	+0,20

Однако, как показали исследования, независимо от соотношений термоэлектронных работ выхода контактирующих партнеров на ВАХ отсутствуют заметные эффекты «выпрямления», а знак U_{ϕ} со стороны $PbN_6(AM)$ измеренный в атмосферных условиях и в вакууме для систем $PbN_6(AM)-Cu_2O$ – отрицательный (рис. 2). Отмеченные факты, а также результаты измерений контактной разности потенциалов (табл. 3) [9], конденсаторной фото-ЭДС [11], V_{ϕ} , i_{ϕ} и U_{ϕ} систем $PbN_6(AM)$ –металл (продукт фотолиза) [13] свидетельствуют о значительной концентрации и решающей роли собственных поверхностных электронных состояний (T_{Π}^{-} , T_{K}^{+}) у азид свинца и поверхностных электронных состояний контакта (Π_{Π}^{-} , Π_{K}^{+}) азид свинца с оксидом меди (1) в процессах перераспределения носителей заряда на контактах в темноте и при их облучении. При создании контактов $PbN_6(AM)$ с Cu_2O происходит процесс обмена равновесными носителями зарядов до тех пор, пока в системах не установится термодинамическое равновесие. Характер приповерхностных изгибов зон у $PbN_6(AM)$ и контактирующего с ним Cu_2O , определяющий вид донорно-акцепторных воздействий полупроводника на фотолиз $PbN_6(AM)$, приведен на рис. 4.

При воздействии на системы $PbN_6(AM)-Cu_2O$ света из области собственного поглощения азид свинца имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в азиде свинца и полупроводнике (рис. 4, переходы 1, 2).

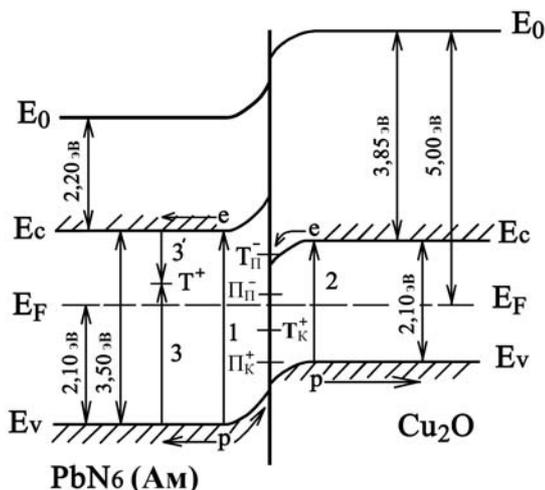
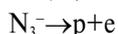
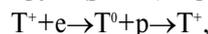


Рис. 4. Диаграмма энергетических зон системы $PbN_6(AM)-Cu_2O$. E_v – уровень потолка валентной зоны, E_c – уровень дна зоны проводимости, E_f – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, T^+ – центр рекомбинации

Так как квантовый выход фотолиза систем $PbN_6(AM)-Cu_2O$ при экспозиции $\tau \leq 60$ с 0,002...0,010, то часть генерированных носителей заряда рекомбинирует (рис. 4, 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 (табл. 3), наличия T_{Π}^{-} , T_{K}^{+} и Π_{Π}^{-} , Π_{K}^{+} . Неравновесные дырки из валентной зоны азид свинца и неравновесные электроны из зоны проводимости Cu_2O переходят на уровни T_{Π}^{-} , T_{K}^{+} .

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

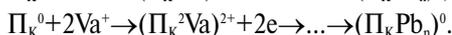
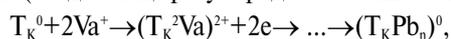
При экспонировании систем $PbN_6(AM)-Cu_2O$ светом из области поглощения Cu_2O имеет место интенсивная генерация электрон – дырочных пар в полупроводнике (рис. 4, переход 2). Генерированные в ОПЗ Cu_2O неравновесные носители заряда перераспределяются в контактном поле с переходом электронов из зоны проводимости полупроводника на уровни T_{Π}^{-} , T_{K}^{+} и Π_{Π}^{-} , Π_{K}^{+} . Реализуемый знак U_{ϕ} (рис. 2) со стороны азид свинца для систем $PbN_6(AM)-Cu_2O$ свидетельствует о возможности осуществления рассматриваемых переходов. Одновременно с отмеченными переходами, которые приводят к формированию U_{ϕ} (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 соответ-

ствующему понижению i_{ϕ} и V_{ϕ} в собственной области поглощения азидов (рис. 1, 2) и появлению i_{ϕ} и фотолиза в длинноволновой области спектра (рис. 2), соответствующей области поглощения и фотоэлектрической чувствительности Cu_2O , по принимаемым для фотолиза азидов тяжелых металлов реакциям образования азота:

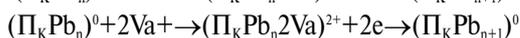
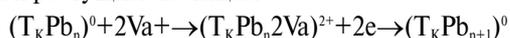


где V_{K}^{-} и V_{A}^{+} – катионная и анионная вакансии.

Мы полагаем, что T_{P}^{-} , T_{K}^{+} азидов свинца и P_{P}^{-} , P_{K}^{+} являются центрами формирования фотолитического металла с участием подвижных анионных вакансий (азид свинца разупорядочен по Шоттки [16])



Наблюдаемое уменьшение V_{ϕ} на начальном участке кинетической кривой в процессе и после предварительного экспонирования образцов (рис. 1) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы азид свинца – свинец (продукт фотолиза) [13]. При воздействии на них света из области собственного поглощения азидов свинца генерированные в ОПЗ азидов свинца пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азидов свинца и фотолитического свинца, с переходом неравновесных дырок валентной зоны $\text{PbN}_6(\text{Am})$ в свинец. Одновременно имеет место фотоэмиссия электронов из свинца в зону проводимости азидов свинца. Эти процессы могут стимулировать диффузию анионных вакансий к растущим частицам



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсibilизированный фотоэффект. – М.: Наука, 1980. – 384 с.
- 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.
- Robbilar J.J. Possible use of certain metallic azides for the development of dry photographic process // J. Photog. Science. – 1971. – V. 19. – P. 25–37.
- Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем $\text{AgN}_3(\text{A})$ – металл // Химическая физика. – 2000. – Т. 19. – № 8. – С. 22–25.
- Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Кинетика фотолиза гетеросистем азидов серебра с теллуридом кадмия и оксидом меди (I) // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74. – № 5. – С. 927–933.
- Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем азидов таллия – металл // Химическая физика. – 2001. – Т. 20. – № 12. – С. 15–22.

Мы полагаем, что при фотолизе гетеросистем $\text{PbN}_6(\text{Am})\text{--Cu}_2\text{O}$ (также как и для $\text{PbN}_6(\text{Am})$ [13]) имеет место увеличение не только размеров, но и числа частиц фотолитического свинца [12]. В итоге будут расти концентрация дырок в ОПЗ азидов свинца и V_{ϕ} (рис. 1, участок III). В процессе фотолиза граница раздела контактов $\text{PbN}_6(\text{Am})\text{--Cu}_2\text{O}$ покрывается слоем фотолитического свинца и при больших степенях превращения фотохимические процессы в системах $\text{PbN}_6(\text{Am})\text{--Cu}_2\text{O}$ будут в значительной степени определяться фотоэлектрическими процессами на границе азид – свинец (продукт фотолиза) – полупроводник. 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 [17]

$$\tau_i = \varepsilon / 4\pi\sigma,$$

где ε – диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon_{\text{PbN}_6} = 6$), σ – удельная проводимость при 293 К ($\sigma_{\text{PbN}_6} \approx 1 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), $\tau_i = 0,4$ с. Константа скорости фотолиза при этом составит $k^1 = 2,5 \text{ с}^{-1}$.

Время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено [17]

$$\tau_{\delta} = e^2 / \sigma k_b a T,$$

где e – заряд электрона; a – постоянная решетки ($a_{\text{PbN}_6} = 8 \cdot 10^{-10} \text{ см}$); $T = 293 \text{ К}$, k_b – постоянная Больцмана. При 293 К $\tau_{\delta} = 80$ с. Константа скорости фотолиза (k^1) при этом составляет $k^1 \approx 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Удовлетворительное совпадение констант скорости фотолиза (табл. 2) с k^1 дает основание полагать, что лимитирующей стадией процесса фотолиза $\text{PbN}_6(\text{Am})\text{--Cu}_2\text{O}$ является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру.

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ – 20.2003.3.

- Власов А.П., Суровой Э.П. Фотоэлектрическая чувствительность гетеросистем азидов таллия – алюминий в поле излучения // Журнал физической химии. – 1991. – Т. 65. – № 6. – С. 1465–1469.
- Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолиз гетеросистем «азид свинца – кадмий» // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 95–99.
- Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. Контактная разность потенциалов для азидов свинца, серебра и таллия // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 2. – С. 79–83.
- Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолиз систем «азид свинца – теллурид кадмия» // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 4. – С. 85–88.
- Гаврищенко Ю.В. Фотолиз азидов тяжелых металлов и оптическая сенсibilизация этого процесса органическими красителями. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1969. – 20 с.
- Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А., Расматова С.В. Закономерности формирования твердофазного продукта фотолиза гетеросистем азидов свинца – металл // Материаловедение. – 2002. – № 9. – С. 27–33.

13. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Исследование кинетических закономерностей образования продуктов в процессе фотолиза азида свинца // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 93–97.
14. А.с. 1325332 СССР. МКИ G01N 21/55. Устройство для измерения спектров отражения в вакууме / А.И. Турова, Г.П. Адушев, Э.П. Суrowой и др. Заявлено 10.11.1985; Опубл. 24.07.1987, Бюл. № 27. – 5 с.: ил.
15. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем азид серебра – оксид меди (I) // Журн. науч. и прикл. фотографии. – 2002. – Т. 47. – № 5. – С. 19–27.
16. Захаров Ю.А., Савельев Г.Г., Шечков Г.Т. Влияние добавок Cu^{2+} и Ag^+ на термическое разложение, электропроводность и фотопроводимость азид свинца // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1967. – № 11. – С. 1191–1194.
17. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука, 1972. – 399 с.

УДК 542.883

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ И СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В.В. Козик, О.В. Лисеенко, Л.Ф. Иконникова, Л.П. Борило

Томский государственный университет
E-mail: borilo@mail.ru

Получены тонкие пленки и порошки системы $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$ по золь-гель технологии. Исследованы физико-химические свойства синтезированных пленок: адгезия, электрическое сопротивление, толщина, показатель преломления и кислотно-основные свойства поверхности порошков. Построены диаграммы состояния «состав – показатель преломления, кислотность поверхности».

Исследование и регулирование физико-химических свойств поверхности твердых веществ полученных золь-гель методом, а также изучение глубины и направления процессов, протекающих с участием формирующейся твердой фазы, является важной задачей прикладной химии. Прочность закрепления пленок на поверхности, оптические и электрофизические свойства пленок определяют возможность их практического использования. Кислотно-основные свойства являются универсальным физико-химическим критерием поверхности твердого тела, который зависит от химической природы вещества, способа его получения, химического состава системы и количества примесей на поверхности, поэтому для тонких пленок изучение этих характеристик также является актуальной задачей. В связи с этим в работе изучались данные свойства тонких пленок и дисперсных порошков системы $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$, полученных золь-гель методом.

Экспериментальная часть

Образцы системы $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$ при содержании La_2O_3 от 0 до 100 мол. % получали по золь-гель технологии из пленкообразующих растворов [1]. Пленкообразующие растворы готовили путем растворения TaCl_5 и $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в осушенном этиловом спирте. Пленки получали на центрифуге MPW-340 со скоростью вращения 2500 об/мин. В качестве подложек использовали монокристаллический кремний марки КЭФ-10. Термическую обработку пленок после предварительной сушки при 333 К проводили в муфельной печи при температуре 873 К. Состав пленок и порошков определяли на

дифрактометре ДРОН-3М, CuK_α -излучение ($\lambda=1,5418$ нм); Ni-фильтр. Адгезию пленок к подложке измеряли на микротвердометре ПМТ-3. Показатель преломления и толщины оксидных пленок исследовали на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М. Электрофизические свойства пленок (поверхностное сопротивление) изучали на тераометре Е6-13А в атмосфере воздуха и температурном интервале 293...673 К (прижимные Pt-контакты). Для изучения морфологии поверхности полученных пленок в работе был использован растровый электронный микроскоп SEM-515 (ускоряющее напряжение 30 кэВ). Параллельно готовили образцы дисперсных порошков исследуемой системы $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$, для которых были изучены кислотно-основные свойства поверхности, по значению рН водных суспензий ($\text{pH}_{\text{исходной воды}}=7,0$) через 2 ч контакта в системе «твердое тело – вода» ($\text{pH}_{\text{сusp. 2 ч.}}$) [2]. Установление $\text{pH}_{\text{сusp}}$ фиксировали на иономере универсальном «ЭВ-74» со стеклянными электродами.

Результаты и обсуждение

Поверхностное сопротивление полученных пленок имеет величину $10^{11}...10^{13}$ Ом·см. Пленки имеют приблизительно одинаковую толщину по всей поверхности подложки 50...40 нм. Высокие значения величины адгезии 8,5...7,8 МПа свидетельствуют о хорошем сцеплении пленок системы $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$ с подложкой. Это в свою очередь подтверждает возникновение химической связи между оксидными пленками и кремниевыми подложками, имеющими тонкий поверхностный слой диоксида кремния. Микроскопические исследования пленок системы $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$ показывают, что