

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛИЗА ТВЕРДЫХ ТЕЛ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

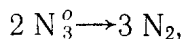
Ю. В. ГАВРИЩЕНКО, Г. Г. САВЕЛЬЕВ, Ю. А. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии ХТФ)

В настоящее время установлено, что реакции фотохимического разложения ионных соединений включают в качестве первичной и одной из важнейших элементарных стадий стадию ионизации аниона. Так как этот процесс создает в твердом теле свободные носители заряда, то можно ожидать наличия корреляции между фотоэлектрическими свойствами и фотолизом и появляется возможность изучать механизм фотолиза с помощью электрофизических измерений.

Все предшествующие исследования механизма фотолиза основывались на поисках корреляции между фотопроводимостью и фотолизом. Однако эта корреляция часто носит качественный характер и наблюдается не всегда. Примером отсутствия корреляции являются сенсibilизированные фотолиз и фотопроводимость неорганических соединений органическими красителями [1]. Это можно объяснить тем, что возникновение фотопроводимости определяется в основном образованием свободных носителей заряда: электронов и дырок, а фотохимическое разложение твердых тел является более сложным процессом, включающим в себя и другие стадии.

При разложении азидов тяжелых металлов образовавшиеся в результате ионизации дырки при выходе на поверхность рекомбинируют между собой с образованием азота. Ранее нами было показано, что азиды свинца и серебра имеют дырочный тип проводимости [4]. По этой причине антизапорный потенциал поверхности должен способствовать движению дырок к поверхности и увеличивать скорость бимолекулярной реакции, являющейся последней стадией фотохимического разложения:



а запорный потенциал — уменьшать ее.

Для выяснения механизма сенсibilизированного фотолиза нами проведены параллельные исследования фотохимического разложения и внутреннего фотоэффекта чистых и сенсibilизированных органическими красителями азидов тяжелых металлов.

Система неорганический азид—органический краситель является более удобной для такого рода исследований по сравнению с классической системой бромистое серебро — органический краситель, так как конечные продукты фотолиза азидов: металл и азот — являются малоактивными и не разрушают органических красителей.

Скорость фотохимического разложения определялась с помощью

вакуумной методики с применением компенсационного метода измерения давления [2]. Методы измерения фотопроводимости и фотопотенциала были подобными описанным в работе [3].

Результаты измерения сенсibilизированных фотопроводимости, фотопотенциала и фотолиза, приведенные в таблице, показывают, что сенсibilизация фотопроводимости является необходимым, но не достаточным условием для сенсibilизации фотолиза, так как сенсibilизация фотолиза требует еще наличия антизапорного поверхностного потенциала.

Таблица 1

Фотосенсibilизация азидов свинца красителями

Система азид свинца—органические красители	Область сенсibilизации фотопроводимости (нм) в азиде	Потенциал поверхности	Сенсibilизация фотолиза
Эритрозин	550÷560	антизапорный	сенсibilизирует
Эозин натрия	530÷550	антизапорный	сенсibilизирует
Криптоцианин	620÷710	антизапорный	сенсibilизирует
Трипафлавин	не сенсibilизирует	антизапорный	не сенсibilизирует
Тиокарбоцианин	500÷555	запорный	не сенсibilизирует
Индокарбоцианин	520÷560	запорный	не сенсibilизирует

Влияние поверхностного потенциала на фотолиз азидов наиболее четко проявляется при освещении образца светом с длиной волны большей по сравнению с длиной волны, соответствующей краю собственного поглощения азидов. Дело в том, что при освещении образца светом из области собственного поглощения движение зарядов из-за градиента концентрации (эффект Дембера) всегда создает антизапорный поверхностный потенциал независимо от знака темнового поверхностного потенциала [5].

Исследование спектрального распределения скорости фотолиза показало, что при уменьшении длины волны падающего света в собственной области поглощения скорость фотолиза уменьшается, несмотря на увеличение энергии квантов света (рис. 1). Эти результаты согласуются с результатами измерения спектрального распределения фотопроводимости, где фотопроводимость уменьшается из-за увеличения скорости поверхностной рекомбинации при увеличении коэффициента поглощения. Возможно, что снижение скорости фотолиза также определяется снижением концентрации радикалов N_3^{\cdot} вследствие увеличения скорости поверхностной рекомбинации их с электронами.

Проведенное исследование показывает важную роль электрического состояния поверхности в фотолизе азидов тяжелых металлов.

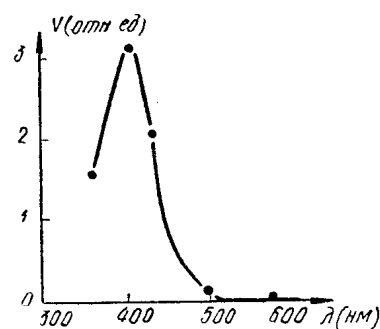


Рис. 1. Спектральное распределение фотохимического разложения азидов свинца.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Акимов. ДАН СССР, **164**, (3) 533 (1965).
2. Ю. В. Гаврищенко, Г. Г. Савельев. «Измер. техн.» (в печати).
3. А. М. Мешков, И. А. Акимов. ПТЭ, № 3, 5 (1964).
4. Г. Г. Савельев, Ю. В. Гаврищенко, Ю. А. Захаров. Изв. вузов, «Физика», № 7, (1968).
5. И. А. Акимов. Опτικο-мех. пром., № 5, 10 (1966).