

Фотолыз азидов сьинца, серебра и некоторых
систем на их основе

Ю.А.Захаров, Е.П.Абакумов, Э.П.Суровой

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Рядом исследователей сообщались сведения о влиянии добавок, соосаждаемых с азидами тяжелых металлов при получении их, на фотохимическую устойчивость азидов [1,2]. Обсуждение наблюдаемых эффектов проводится, как правило, в рамках предположений об образовании в соосаждаемых системах твердых растворов и модели влияния вводимых ионов на протекание элементарных ионных и электронных стадий фотолыза. Более тщательное изучение фотолыза соосажденных азидных систем показывает, однако, сложный характер влияния добавок и наличие ряда ранее не обнаруженных и не обсужденных эффектов.

В настоящей работе, — одной из серии проводимых нами направлений по фотолызу азидных систем, приводятся новые результаты по влиянию добавок на фотохимическое разложение $Pb N_2$ и $Ag N_3$. Кинетика разложения изучалась по газовыделению азота — продукта фотолыза. Схема установки дана на рисунке 1. Свет от источника (1), проходя через водяной (2) и стеклянный полосовой фильтры (3), попадает на подложку с нанесенным препаратом. Азиды наносились на плоскую стеклянную пластинку слоем толщиной около 1 мм, достаточным для полного поглощения падающего света. Датчиком давления является ионизационный манометр ЛМ-2 (4). Наличие капилляра (5), который коммутируется шариковым затвором (6), позволяет измерять величину, пропорциональную скорости разложения [3]. Система откачивается до $1 + 2 \cdot 10^{-7}$ тор цеолитовым насосом (7), охлаждаемым жидким азотом. Чувствительность установки позволяет записывать изменение давления $1 \cdot 10^{-7}$ тор в диапазоне перепадов давлений $1 \cdot 10^{-7} - 9 \cdot 10^{-6}$ тор. Источником света служили лампы накаливания и ртутные лампы высокого давления. Интенсивность

света, спектральный диапазон которого выделялся полосовыми фильтрами, определяли при помощи радиационного термоэлемента с фотоусилителем Ф-18. Ширина выделяемых фильтрами спектральных областей (на полувысоте интенсивностей) составляла 30-40 нм. Чувствительность актинометрической системы - $1 \cdot 10^{12}$ квант/см².сек. Препараты готовились по обменной реакции между азидом натрия и нитратами соответствующих металлов.

1. Фотолиз азидов серебра и свинца.

Фотохимическое разложение чистых препаратов азидов свинца и серебра имеет общие кинетические закономерности, хотя скорость фотолиза азидов свинца примерно на порядок ниже, чем у азидов серебра (при проведении фотолиза в строго идентичных условиях).

Общим при фотолизе изучаемых азидов светом в полосе собственного поглощения ($\lambda_{AgN_3} \leq 365 \text{ нм.}$; $\lambda_{PbN_2} \leq 405 \text{ нм.}$) является то, что в зависимости от интенсивности облучения реализуются две формы кинетической кривой разложения (два типа кинетики). Скорость разложения в полях интенсивного освещения ($J \approx 10^{14}$ квант/см²) быстро достигнув максимальных значений, далее уменьшается (участок А на рис. 2 кривая I), принимает постоянное значение (участок Б); далее следует участок С с возрастающей скоростью фотолиза. Значения скорости фотолиза на кинетическом участке А весьма чувствительны к предистории препаратов и условиям проведения фотолиза. Предварительный прогрев азидов в вакууме при температурах (60-140°C) ниже температур начала термораспада их, засветка рассеянным белым светом, старение образцов сглаживают начальный участок кривой $V - \tau$, т.е. уменьшают или даже полностью устраняют максимум скорости. Последнее наблюдается после непродолжительной засветки или прогрева вблизи температур начала медленного термораспада. При этом величина постоянной скорости на участке Б практически не меняется. Для изученного в этом отношении азидов серебра скорость фотолиза в кинетической области А оказалась пропорциональной квадрату интенсивности падающего света (J^2), а на более поздних стадиях разложения для азидов свинца и серебра скорость фотолиза пропорциональна интенсивности. Время достижения максимальных значений скорости для обоих азидов заметно не меняется при

изменениях интенсивности в диапазоне $10^{14} - 10^{15}$ квант/см².сек. При уменьшении интенсивности света в области собственного поглощения, величина максимума скорости фотолиза постепенно уменьшается, так что при $J \leq 5 \cdot 10^{13}$ квант/см².сек кривая $V-\tau$ переходит к форме II (рис. 2). При фотолизе азидов свинца и серебра светом из области примесного поглощения ($\lambda_{AgN_3} > 365 \text{ нм}$; $\lambda_{PbN_6} > 405 \text{ нм}$) не удается реализовать кинетическую кривую типа I, даже при облучении препаратов максимальным потоком света (10^{15} квант/см².сек). При интенсивностях падающего света меньше $5 \cdot 10^{13}$ квант/см².сек разложение протекает по кривой типа II. Увеличение интенсивности света приводит к устранению участка постоянной скорости Б и процесс протекает с постоянным ускорением по типу кривой III рисунка 2.

Изучаемый нами нестационарный участок кинетики фотолиза азидов, наблюдаемый при малых имеющихся временах (и дозах) облучения, в имеющихся работах по фотолизу азидов свинца и серебра авторами не обнаруживался и поэтому ранее не обсуждался. Изложенные данные по кинетике фотолиза на начальном участке могут быть обсуждены в рамках двух возможных моделей. Во-первых, разумно предположить, что участок А описывает собственно фотолиз азидов, то есть кинетика его не искажена процессами типа фотодесорбции или фотолиза захваченных при кристаллизации примесей (основные азиды, карбонаты); Сказанное подтверждается данными по масс-спектрометрическому анализу продуктов фотолиза азидов [4], показывающими, что при освещении их выделяется почти исключительно азот. Однако, ввиду того, что в [4] МСА продуктов осуществлялся на начале участка С, приложимость этого вывода к рассматриваемому участку А следует дополнительно проверить. Согласно имеющимся представлениям о механизме фотолиза азидов свинца и серебра, $V_{\text{фот}} \sim k [N_3^0]^2$ [5,6], кинетика изменения мгновенных значений концентрации N_3^0 должна соответствовать профилю кривой $V-\tau$. В работах [5,6] действительно, показано, что фотопроводимость в азидах (р-типа) меняется при освещении по кривой с максимумом и следующим затем стационарным значением фототока. Скорость фоторазложения с учетом процессов рекомбинации и захвата на глубоких ловушках (Tr) определяется

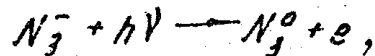
выражением:

$$\frac{dV\varphi}{d\varepsilon} = \kappa' \frac{dN_3^0}{d\varepsilon} = \kappa J N_3^- - \kappa_2 e N_3^0 - \kappa_3 N_3^0 T - \kappa_4 (N_3^0)^2. \quad (I)$$

Условие максимума имеет вид:

$$\frac{dV\varphi}{d\varepsilon} = 0 \quad \text{и} \quad -\kappa_2 \frac{de}{d\varepsilon} N_3^0 - \kappa_3 \frac{dT}{d\varepsilon} N_3^0 < 0.$$

При κ_2 и κ_3 , постоянных по ходу фотолиза, это условие реализуется, если $dT/d\varepsilon > 0$, $de/d\varepsilon < 0$, то есть при уменьшении по ходу фотолиза концентрации N_3^0 , и увеличении концентрации свободных электронов за счет роста и уменьшения, соответственно, числа глубоких ловушек их. Реальность выполнения $dT/d\varepsilon < 0$ подтверждают результаты по зависимости $V = f(J)$. На участке А зависимость $V - J^2$ может реализоваться при условии необратимости первой стадии фотолиза:



что в свою очередь может быть при условии быстрого захвата фотоэлектронов:



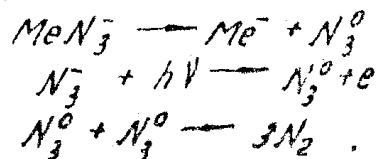
Насыщение ловушек электронами приведет к увеличению вероятности рекомбинации их с N_3^0 , и обратимости стадии (2), что объясняет наблюдаемую в дальнейшем линейную зависимость скорости фотолиза от интенсивности. Фотопроводимость на этом участке имеет зависимость $i\varphi \sim J^{0,5}$.

Таким образом, все предложенное подтверждает вероятность существования неравенства $de/d\varepsilon > 0$ (т.е. $dT/d\varepsilon < 0$).

Наряду с этим вариантом, альтернативное объяснение полученным кинетическим зависимостям может быть построено из предположения, что начальное газовыделение обусловлено процессами десорбции или разложения захваченных примесей; причем зависимость скорости разложения этих продуктов от интенсивности более резка, чем зависимость $V\varphi = f(J)$. Если предположить далее, что расход Te (или во втором варианте

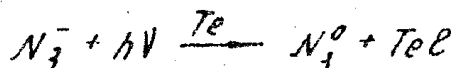
примеси, определяющей начальное газовыделение) протекает по мономолекулярной реакции, то можно показать, что в области больших интенсивностей света время достижения V_{max} слабо зависит от J .

Реализуемое во всех случаях ускорение фотоллиза на участке С определенно связано с накоплением фотолитического металла, ускоряющего разложение. В качестве вероятного можно предложить следующую схему фотоллиза на этом участке, построенную в предположении о передаче на металлические зародыши электронов из пограничных областей азида:



Таким образом, процесс фотоллиза азидов свинца и серебра может быть представлен как наложение двух (в первом варианте) или трех (во втором варианте) фотохимических процессов, различных по механизму (рис. 3).

Своеобразная кинетика фотоллиза азидов длинноволновым светом должна быть связана со специфичкой примесного поглощения. Возбуждение электронов в этом случае осуществляется, видимо, на локальные примесные уровни, достаточно глубокие, чтобы довозбуждение электронов с них в зону проводимости при температуре фотоллиза не осуществлялось. Первая стадия фотоллиза



является, таким образом, необратимой, что соответствует наблюдаемой на азиде серебра зависимости

$$V_{\phi} \sim J^2$$

Отсутствие же электронов в полосе проводимости, а поэтому и стадии заполнения ими ловушек, приводит к отсутствию начального максимума даже при высоких интенсивностях света.

С целью получения дополнительной информации о характере фотоллиза на отдельных кинетических стадиях, мы провели серию опытов с перерывами. Прерывание разложения на участке Б и по-

вторном проведении фотолитза при небольшом времени перерыва (десятки минут) переводит кинетику фотолитза из типа I в тип II (рис. 2) с уменьшением скорости разложения. Видержка же облученного азида свинца на воздухе или длительное (десятки часов) хранение его в вакууме ($1 \cdot 10^{-6}$ тор) приводит к тому, что и для повторного фотолитза реализуется кинетика по типу I. Освещение азида свинца светом с $\lambda > 650$ нм вызывает фотосорбцию; повторное разложение светом из полосы собственного поглощения протекает по кривой приближающейся к типу I. Эти данные показывают, что в период перерыва возможно восстановление особых мест или дефектов, ответственных за начальный максимум скорости фотолитза. Если фотолитз прервать на участке С, то последующее разложение протекает с постоянным ускорением, характерным для участка С (тип III, рис. 2).

II. Влияние добавок на фотолитз азидов свинца и серебра.

Введение в азиды добавок, путем соосаждения их при получении препаратов, весьма ощутимо и сложным образом влияет на фоторазложение азидов свинца и серебра. Полученные в этом направлении результаты представлены на рисунках [4, 5]. Ускорение добавкой Ag^+ фотолитза азида свинца на всех кинетических кривых в области как собственного, так и примесного поглощения соответствует увеличению фотопроводимости в соосажденных системах [6] и, естественно, объяснимо в рамках представлений об образовании в системе твердого раствора и с учетом изменения равновесной концентрации собственных микродефектов в азиде свинца. Увеличение в таком твердом растворе концентрации анионных вакансий, акцептирующих фотоэлектроны, объясняет возрастание начального максимума скорости (по причинам, изложенным выше). Возрастание скорости фотолитза на участках А и Б вызывает естественное уменьшение времени до проявления участка С (рис. 4). Введение добавки Ag^+ не меняет характерных для азида свинца зависимостей скорости фотолитза от интенсивности света и зависимости скорости от длины волны. Эти результаты согласуются с предлагаемыми причинами влияния катионов серебра на фотолитз азидов свинца. Действи-

Рис. 1.
Схема установки для изучения скорости фоторазложения.

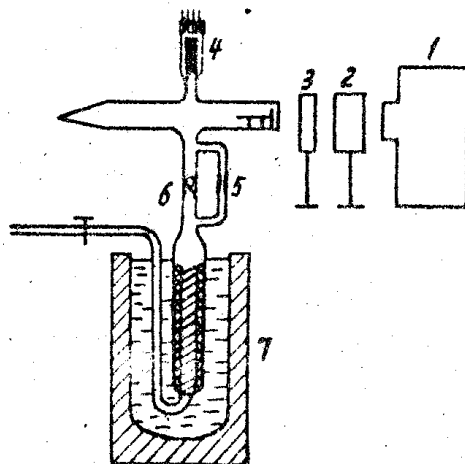


Рис. 2.
Наблюдаемые виды кинетических кривых при фоторазложении азидов свинца и серебра.

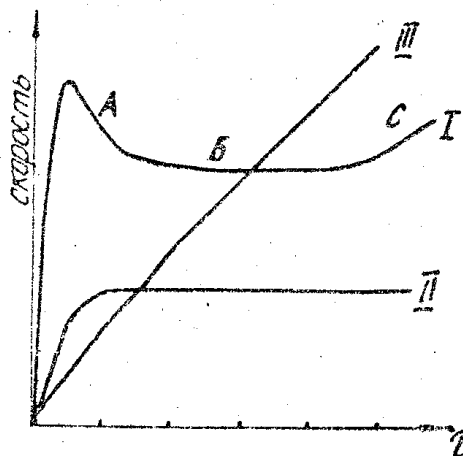
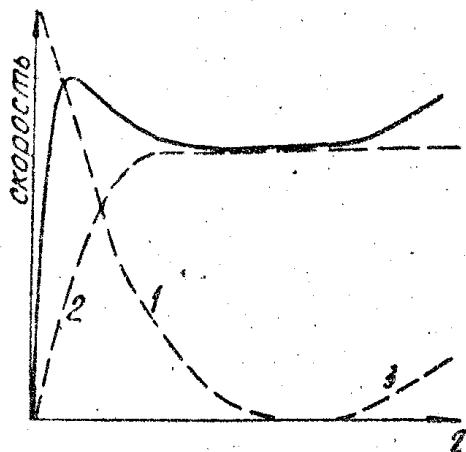


Рис. 3.
Вклад отдельных процессов на различных глубинах разложения:
1 - разложение на дефектах;
2 - собственно фотолитиз;
3 - влияние металла.



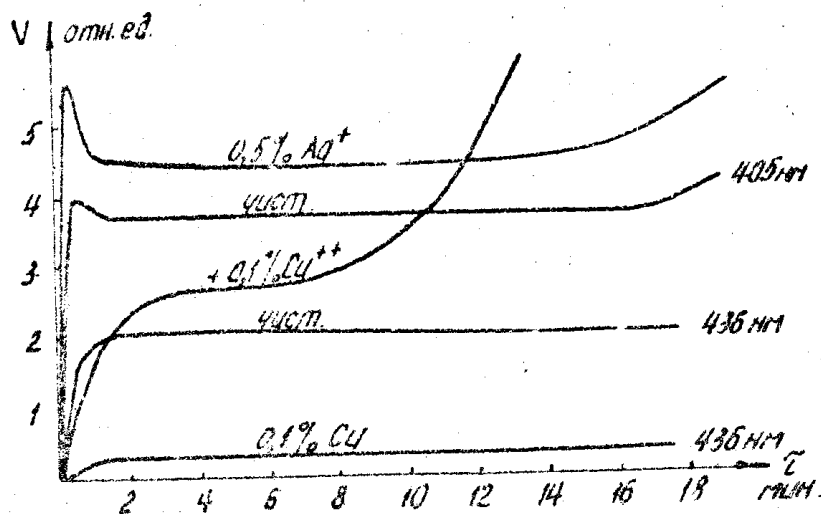


Рис. 4.

Зависимость скорости фотолиза азида свинца от добавки катионов Cu^{++} и Ag^+ (интенсивность 10^{14} квант/см².сек).

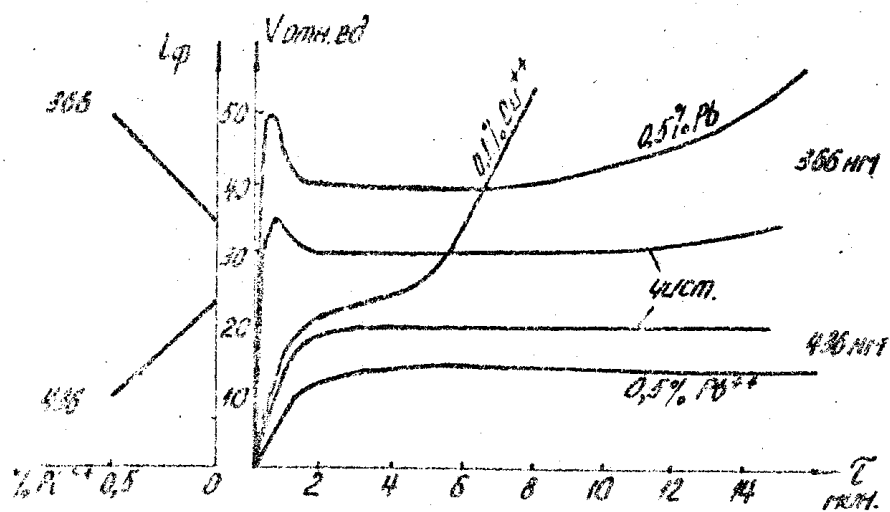


Рис. 5.

Зависимость фотопроводимости (слева) и скорости фотолиза AgN_3 от добавки катионов Cu^{++} и Pb^{++} (интенсивность 10^{14} квант/см².сек).

тельно, влияние Ag^+ , вошедших в решетку $PbAg$, на равновесие собственных дефектов приводит лишь к изменениям скорости отдельных элементарных ионных и электронных стадий фотолиза; при этом не следует ожидать изменений механизма разложения. Наряду с отсутствием влияния на зависимость $V_{\phi} = f(I)$ и на кривую дисперсии, ранее нами было показано отсутствие влияния Ag^+ на энергию активации фотолиза азидов свинца.

Ранее нами уже указывалось, что катионы меди II в азидовых свинца и серебра играют, видимо, роль как акцепторов электронов, так и центра рекомбинации свободных пар. Кроме этого оказалось, что азид меди преимущественно захватывается в приповерхностных слоях азидов. Все это затрудняет объяснение сложного по характеру влияния азидов меди на фотолиз. Можно отметить лишь, что отсутствие на кинетических кривых фотолиза препаратов, содержащих азид меди, начального максимума скорости естественно объяснить влиянием Cu^{++} как центра рекомбинации. Добавление в левую часть выражения (I) дополнительного члена $(-K_5 Cu^{++} N_3^0)$ уменьшает вероятность реализации максимума скорости на кинетических кривых. Влияние добавки азидов меди на фотопроводимость и скорость фотолиза азидов серебра качественно подобно: добавка приводит к увеличению обеих величин при облучении светом в собственной полосе поглощения и уменьшает фотопроводимость и скорость фотолиза в длинноволновой области.

Характер влияния Pb^{++} на фотолиз азидов серебра (ускорение процесса при коротковолновом облучении и замедление в области примесного поглощения) качественно коррелирует с влиянием примесных ионов Pb^{++} на величину и спектральное распределение фотопроводимости в $AgAg$ — добавка увеличивает фотопроводимость в собственной полосе и уменьшает в длинноволновой области.

Таким образом, существование в изученных случаях корреляций влияния добавок на фотопроводимость и скорость фотолиза азидов дает основание предполагать в качестве основных физические ("электрофизические") причины влияния их на скорость фотораспада. Детальное выяснение характера разложения требует постановки дальнейших экспериментов, в частности — по законо-

мерностям образования твердых растворов и электрофизическим свойствам систем.

Литература

1. *H.D. Fair, Jr. and Q.C. Forsyth, Reactivity of Solids. Edited by J.W. Mitchell et al., Published by J. Wiley and Sons, Inc, 1969, 83-91.*
2. Д.А.Захаров. Диссертация, Томск, 1963.
3. С.М.Рябих. Диссертация, Томск, 1968.
4. Г.А.Кисляк, Д.А.Захаров. Изв. ТПИ, 199, 44, 1969.
5. Ю.В.Гаврищенко. Настоящий сборник.
6. Г.Т.Савельев, Д.А.Захаров, Г.Т.Щечков. Журнал физ. химии 41, 1691, 1967.