

ФОТОЛИЗ АЗИДА СЕРЕБРА

Э.П. Суровой, С.М. Сирик, Л.Н. Бугерко

Кемеровский государственный университет
E-mail: epsur@kemsu.ru

Предварительное облучение азидов серебра светом ($\lambda=365$ нм, $I>1\cdot10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹) при давлении $\sim 10^{-5}$ Па наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока приводит к появлению новой длинноволновой (до $\lambda=1280$ нм) области спектральной чувствительности. Определены константы скорости фотолиза азидов серебра. В результате измерений контактной разности потенциалов, вольт-амперных характеристик, фото-ЭДС, фототока установлено, что при фотолизе азидов серебра формируются микрогетерогенные системы $\text{AgN}_3(\text{A}_i) - \text{Ag}$ (продукт фотолиза). Показано, что лимитирующей стадией фотолиза азидов серебра является диффузия межузельных катионов серебра к нейтральному центру (T_{rAgm})⁰.

Выделяющиеся при разложении твердофазные продукты оказывают существенное влияние на фотохимические и фотоэлектрические свойства азидов тяжелых металлов [1–5]. Исследование автокаталитического и сенсibiliзирующего влияния твердофазных продуктов на фотолиз азидов [6–8], а также параллельное изучение фотолиза и электрофизических свойств гетеросистем азид-металл (азид-полупроводник) [9–18] позволили существенно продвинуться в направлении понимания механизма фотолиза неорганических азидов при глубоких степенях превращения. В настоящем сообщении представлены результаты работы, направленной на исследование кинетических и спектральных закономерностей образования продуктов в процессе фотолиза азидов серебра в зависимости от интенсивности падающего света, выяснение энергетической структуры контакта азид серебра – продукт фотолиза и причин, вызывающих наблюдаемые изменения фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азидов серебра продуктом разложения.

Объекты и методы исследования

Азид серебра марки А₁ ($\text{AgN}_3(\text{A}_1)$) синтезировали методом двухструйной кристаллизации (в 0,2 н водный раствор AgN_3 (квалификации х.ч.) по каплям приливали 0,2 н водный раствор дважды перекристаллизованного технического азидов натрия). Скорость сливания 2 капли в мин., $\tau_{\text{синтеза}}=30$ мин., $T=293$ К, рН 3. Азид серебра марки Б₁, Б₂, Б₃ ($\text{AgN}_3(\text{B}_1, \text{B}_2, \text{B}_3, \text{B}_{1a}, \text{B}_{2a}, \text{B}_{2b})$) синтезировали методом двухструйной кристаллизации сливая со скоростью

$7\cdot10^{-4}$ моль·мин⁻¹ водные 0,2 н растворы нитрата серебра (квалификации х.ч.) и дважды перекристаллизованного технического азидов калия в маточный 0,1 н (скорость сливания $7\cdot10^{-3}$ моль·мин⁻¹ – Б_{1a}), 0,2 н (в присутствии 0,006 г и 0,02 г неона – синтезы Б_{2a}, Б_{2b} соответственно) и 0,3 н раствор нитрата калия (квалификации х.ч.) $\tau_{\text{синтеза}}=6,5$ мин, $T=293$ К, рН 6. Образцы для исследований готовили прессованием таблеток $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ массой 125 мг при давлении $4\cdot10^3$ кг·см⁻², либо путем тщательного диспергирования в воде навесок $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ массой 125 мг, последующего равномерного нанесения (методом полива) в чашечки диаметром 1 см и сушили в эксикаторе темноте при 293 К [6, 9]. Измерения скорости фотолиза V_{ϕ} , фототока i_{ϕ} и фото-ЭДС U_{ϕ} образцов проводили при давлении $\sim 1\cdot10^{-5}$ Па. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термометра РТ-0589. В качестве датчика при измерении V_{ϕ} использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации азота [12]. Измерения i_{ϕ} и U_{ϕ} проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30, либо электрометр TR-1501 [15]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после облучения образцов измеряли при давлении $\sim 10^{-4}$ Па, используя устройство [16], на спектрофотометре СФ-4А с приставкой ПДО-1 при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре Specord-M40 с приставкой на отражение 8°d [17]. Контактную разность потенциалов (КРП) между азидом серебра, сере-

бром и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [19]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза азидов свинца изучали методом угольных реплик на электронном микроскопе УЭМВ-1000.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые V_ϕ $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ при воздействии на образцы света из области собственного поглощения азидов свинца ($\lambda=365$ нм) при 293 К в интервале интенсивностей падающего света $I=3,06 \cdot 10^{16} \dots 8,56 \cdot 10^{13}$ $\text{квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. В полях интенсивного освещения ($I > 1 \cdot 10^{15}$ $\text{квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) на кинетических кривых V_ϕ можно выделить несколько участков: начальный (I), стационарный (II), возрастания (III), насыщения – (IV). Снижение интенсивности падающего света приводит к уменьшению V_ϕ , а также к увеличению продолжительности участков кинетических кривых. Скорость фотолиза азидов серебра, а также время реализации разных участков кинетических кривых V_ϕ в значительной степени зависят от способа синтеза препаратов (рис. 2).

На рис. 3 (кривые 1, 2) приведены спектральные распределения V_ϕ и i_ϕ , построенные по стационарным значениям V_ϕ и i_ϕ . Видно, что длинноволновый край V_ϕ и i_ϕ $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ находится при $\lambda \approx 365$ нм. Различные виды предварительных обработок, которые приводят к частичному разложению азидов серебра (прогрев при давлении $\sim 10^{-5}$ Па в интервале температур 340...420 К, облучение светом, старение образцов, обработка в восстановительной среде), уменьшают или полностью устраняют начальный максимум (участок I) на кинетических кривых V_ϕ . Пов-

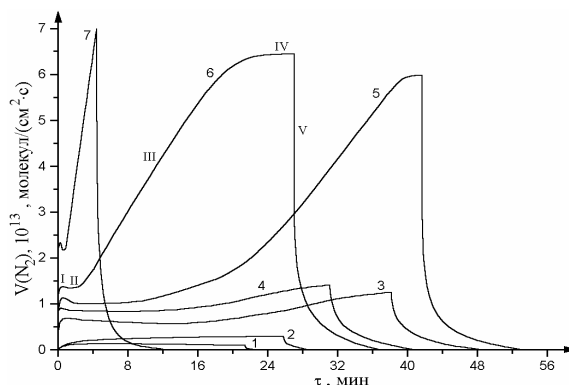


Рис. 1. Зависимость скорости фотолиза $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ от интенсивности падающего света (I , $\text{квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) $\lambda=365$ нм: 1) $8,56 \cdot 10^{13}$, 2) $2,42 \cdot 10^{14}$, 3) $8,4 \cdot 10^{14}$, 4) $2,42 \cdot 10^{15}$, 5) $3,17 \cdot 10^{15}$, 6) $6,5 \cdot 10^{15}$, 7) $3,06 \cdot 10^{16}$

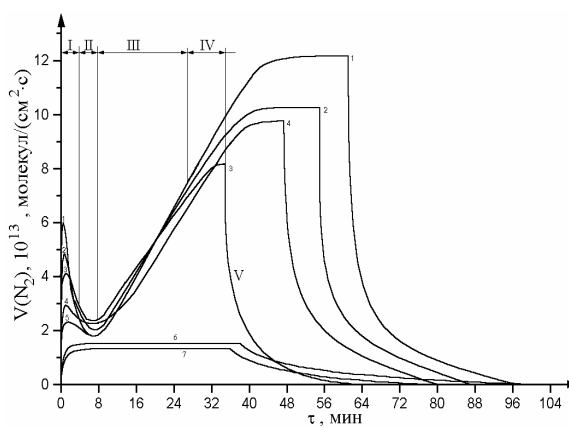


Рис. 2. Зависимость скорости фотолиза азидов серебра от метода синтеза при $\lambda=365$ нм, $I=3,17 \cdot 10^{15}$ $\text{квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$: 1) B_1 , 2) B_2 , 3) B_3 , 4) A_1 , 5) B_{1a} , 6) B_{26} , 7) B_{23}

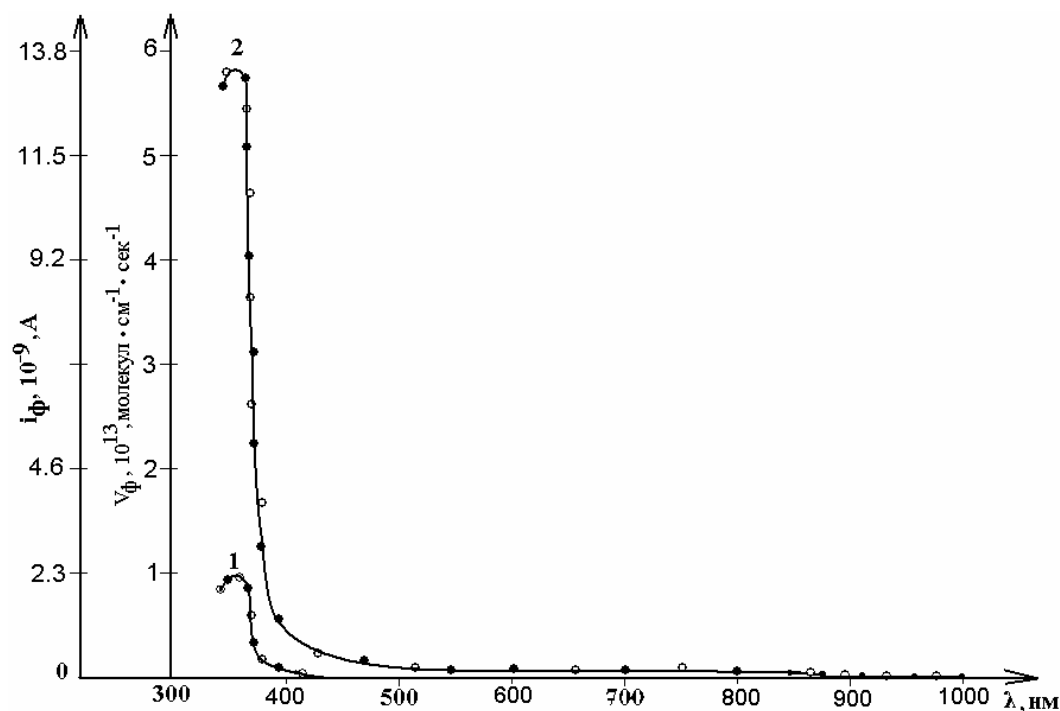


Рис. 3. Спектральное распределение скорости фотолиза (○), фототока (●) до (●) и после облучения $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ (2) светом $\lambda=365$ нм при $I=3,17 \cdot 10^{15}$ $\text{квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

торное (после прерывания света на I и II участках) освещение образцов не приводит к заметному изменению V_ϕ на II, III, IV участках кинетических кривых V_ϕ (рис. 4, кривые 2, 3) и кривых спектрального распределения V_ϕ и i_ϕ (рис. 3). Предварительное экспонирование образцов в течение 40 мин. приводит к монотонному увеличению V_ϕ до постоянных значений (рис. 4, кривая 4). При этом наряду с увеличением V_ϕ и i_ϕ в собственной области поглощения $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ на кривых спектрального распределения V_ϕ и i_ϕ , появляется новая область фоточувствительности, длинноволновый порог которой простирается до 1280 нм (рис. 3, кривые 3, 4).

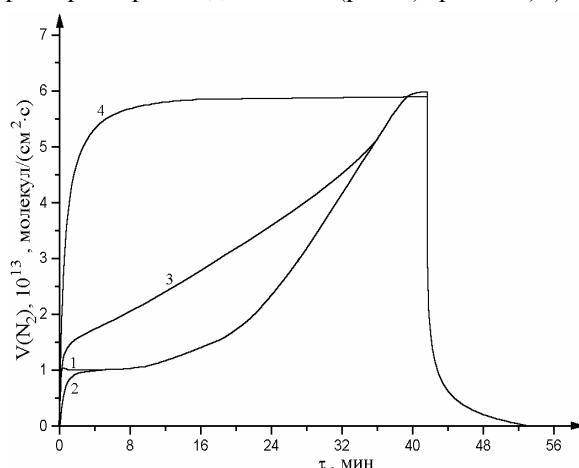


Рис. 4. Кинетические кривые скорости фотолиза $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ при $\lambda=365$ нм и интенсивности падающего света $I=3,17 \cdot 10^5$ квант·см⁻²·с⁻¹ до (1) и после прерывания освещения на I (2), II (3), IV (4) участках кинетических кривых V_ϕ

Более продолжительное освещение образцов приводит к снижению V_ϕ . В результате электронно-микроскопических и спектрофотометрических исследований было установлено, что наблюдаемое понижение фоточувствительности $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ связано с затемнением поверхности образца твердофазным продуктом фотолиза и, как следствие, с уменьшением числа поглощенных $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ квантов света.

После прекращения экспонирования на разных участках кинетических кривых скорости фотолиза наблюдается участок темнового постгазовыделения (рис. 1, 2, 4). Видно, что кривые темнового постгазовыделения состоят из двух участков «быстрого» и «медленного». С увеличением времени экспонирования и интенсивности падающего света продолжительность темнового постгазовыделения возрастает. Причем, по мере понижения температуры и интенсивности падающего света уменьшается временной интервал «медленной» составляющей темнового постгазовыделения. Установлено, что независимо от интенсивности падающего света и времени предварительного экспонирования кривые темнового постгазовыделения спрямляются в координатах $\ln C_{\text{N}_2} = f(\tau)$. По тангенсу угла наклона зависимости $\ln C_{\text{N}_2} = f(\tau)$ оценили значения констант скорости (k) после прерывания освещения на разных участках кинетических кривых V_ϕ (табл. 1).

Таблица 1. Константы скорости процесса, ответственного за постгазовыделение k , с⁻¹

Образец	Участки кинетической кривой V_ϕ		
	I	II	IV
$\text{AgN}_3(\text{A}_1)$	$(4,32 \cdot 0,16) \cdot 10^{-2}$	$(3,10 \cdot 0,15) \cdot 10^{-2}$	$(2,40 \cdot 0,12) \cdot 10^{-3}$

При исследовании топографии твердофазного продукта фотолиза азиды серебра, установлено, что при облучении светом $\lambda=365$ нм, интенсивности $I=4 \cdot 10^{14} \dots 8 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ и временах облучения образцов, соответствующих достижению участков I и II кинетической кривой V_ϕ формируются частицы преимущественно двух размеров $d \approx 35 \dots 40$ Å и $d \approx 100 \dots 120$ Å сферической формы. При экспонировании $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ до участка III частицы твердофазного продукта достигают размера $\approx 0,1$ мкм и приобретают огранку. При временах облучения, соответствующих достижению участка IV, поверхность $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ практически полностью покрывается твердофазным продуктом.

Длинноволновый край ДО азиды серебра находится при $\lambda=365$ нм (рис. 5). Обработка образцов светом $\lambda=365$ нм в интервале интенсивностей $I=3,77 \cdot 10^{14} \dots 6,62 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹, наряду с отсутствием заметных эффектов в собственной области поглощения азиды серебра, приводит к существенному изменению вида спектральных кривых ДО в области $\lambda \geq 365$ нм. При временах облучения, соответствующих реализации I и II участков на кинетических кривых V_ϕ , наряду с уменьшением ДО в диапазоне $\lambda \geq 365$ нм на спектральных кривых ДО, проявляются широкие полосы с максимумами при $\lambda \approx 420$ и 600 нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки до участка (III) приводит к уширению полос и смещению максимумов в длинноволновую область спектра. На рис. 6 приведены результаты сопоставления кривых зависимости площадей, соответствующих изменению отражательной способности образцов при различных временах и интенсивностях экспонирования и рассчитанных по спектрам ДО, от времени облучения с кинетическими кривыми образования фотолитического серебра. Установлено совпадение кинетических зависимостей изменения количеств фотолитического металла (C_{Me}), рассчитанных по результатам измерений кинетических кривых V_ϕ при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей (S), соответствующих изменению ДО $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ в процессе облучения.

В табл. 2 приведены константы скорости фотолиза $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ и накопления частиц серебра соответствующих размеров оцененные по тангенсу угла наклона зависимостей $\ln S = f(\tau)$ и $\ln C_{\text{Me}} = f(\tau)$.

Полученные в настоящей работе и ранее [15–18] данные свидетельствуют, прежде всего, о том, что основными продуктами фотолиза $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ в условиях высокого вакуума являются металлическое серебро и газообразный азот. Причем, продукты фотолиза $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ образуются в стехиометрическом соотношении и, в основном, на

поверхности образцов, а наблюдаемые в результате воздействия света изменения на кинетических кривых V_ϕ , кривых спектрального распределения V_ϕ и i_ϕ и спектральных кривых ДО $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ (рис. 5) обусловлены образованием частиц серебра, а широкие полосы с максимумами при $\lambda \approx 420$ и 600 нм – с образованием частиц серебра преимущественно со средним размером $d \approx 35 \dots 40$ Å и $d \approx 100 \dots 120$ Å.

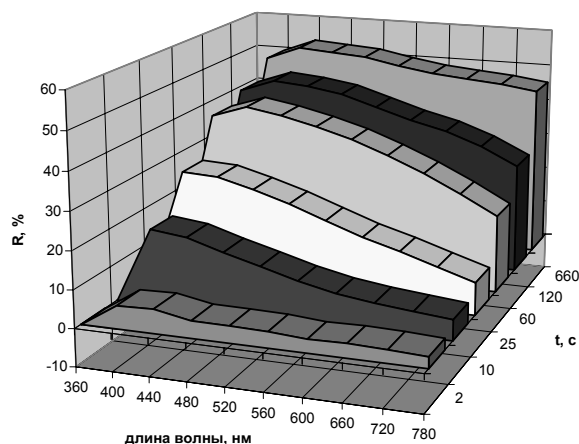


Рис. 5. Изменение отражательной способности $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ в зависимости от времени облучения светом $\lambda = 365$ нм и при $I = 3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹

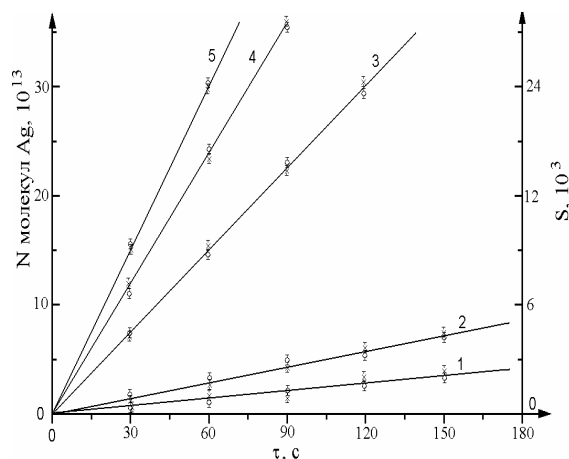


Рис. 6. Сопоставление количества фотолитического серебра (N) (крестики) и площадей, соответствующих изменению отражательной способности (кружки) от времени облучения $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ светом $\lambda = 365$ нм при I , квант·см⁻²·с⁻¹: 1) $8,56 \cdot 10^{13}$; 2) $2,42 \cdot 10^{14}$; 3) $8,4 \cdot 10^{14}$; 4) $2,42 \cdot 10^{15}$; 5) $3,17 \cdot 10^{15}$

Таблица 2. Константы скорости фотолиза $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ и накопления частиц серебра (k), рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза (k_ϕ) и спектрам диффузного отражения ($k_{\text{ДО}}$)

I , квант·см ⁻² ·с ⁻¹	$k_\phi \cdot 10^2$, с ⁻¹	$k_{\text{ДО}} \cdot 10^2$, с ⁻¹	k , с ⁻¹ ($d \approx 35 \dots 40$ Å) × ×10 ³ , с ⁻¹	k , с ⁻¹ ($d \approx 100 \dots 120$ Å) × ×10 ³ , с ⁻¹
$2,8 \cdot 10^{14}$	$1,1 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,3$
$1,6 \cdot 10^{15}$	$1,9 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$	$2,10 \pm 0,1$
$2,6 \cdot 10^{15}$	$3,3 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,1$	$2,30 \pm 0,2$
$3,17 \cdot 10^{15}$	$4,5 \pm 0,4$	$4,8 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,2$	$3,90 \pm 0,5$

Для выяснения механизма влияния серебра на фотолиз азид серебра были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ), U_ϕ гетеросистем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Ag}$ (продукт фотолиза) и КРП.

Таблица 3. Контактная разность потенциалов между азидом серебра, серебром и относительным электродом из платины.

Образец	КРП, В				
	Давление, Па				
	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5*}$	$1 \cdot 10^{-5**}$	$1 \cdot 10^{-5***}$
$\text{AgN}_3(\text{A}_1)$	+0,54	+0,52	+0,30	+0,40	+0,41
Ag	+0,40	+0,40	+0,41		

* После предварительной тепловой обработки при 350 К в течение 90 мин.

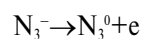
** После предварительного термолиза при 550 К в течение 180 мин.

*** После предварительного фотолиза при $\lambda = 365$ нм, $I = 1 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻²·с⁻¹ в течение 90 мин.

Из табл. 3 видно, что фотолиз $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ приводит к уменьшению значений КРП, причем значения КРП для образцов, подвергнутых фотолизу, удовлетворительно совпадают с измеренными для искусственно нанесенного серебра [19]. Из анализа ВАХ и результатов измерений КРП было установлено, что в области контакта $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Ag}$ (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запирающий электрический слой – контакт $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Ag}$ проявляет выпрямляющие свойства. Из рис. 3 видно, что полярность U_ϕ , оставаясь неизменной по всему спектру, соответствует положительному знаку со стороны азид серебра, а кривые спектрального распределения U_ϕ , V_ϕ , i_ϕ коррелируют друг с другом. Генерация U_ϕ прямо свидетельствует о формировании в процессе фотолиза $\text{AgN}_3(\text{A}_1)$ микрогетерогенных систем $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Ag}$, темновые и фотопроцессы на границе раздела которых, по видимому, обеспечивают увеличение V_ϕ и i_ϕ в собственной области поглощения азид серебра (рис. 3, 4), а также появление новых длинноволновых областей фоточувствительности (рис. 3).

Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в таких системах могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля генерированных светом носителей заряда [6–9, 15–18]. Эти процессы приведут к существенным изменениям условий протекания фотолиза у предварительно фоторазложенных препаратов азид серебра по сравнению с фотораспадом свежеприготовленных. На рис. 7 приведена диаграмма энергетических зон контакта $\text{AgN}_3(\text{A}_1) - \text{Ag}$, при построении которой использованы результаты измерений КРП, ВАХ, данные по спектральному распределению U_ϕ , V_ϕ и i_ϕ , а также результаты измерений внешнего фотоэффекта [20].

При воздействии света из области собственного поглощения азид серебра имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар (рис. 7, переход 1).



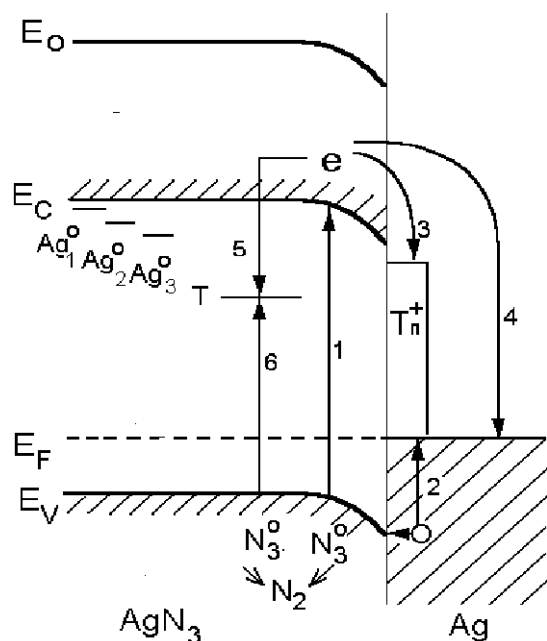
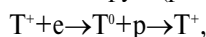


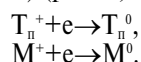
Рис. 7. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы $\text{AgN}_3(\text{AI}) - \text{Ag}$, E_v – уровень потолка валентной зоны, E_c – уровень дна зоны проводимости, E_f – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, T – центр рекомбинации

Так как квантовый выход фотолиза, оцененный по начальному участку кинетической кривой V_ϕ , составляет 0,002...0,01, то часть фотоиндуцируемых носителей заряда рекомбинирует (рис. 7, переходы 5, 6)

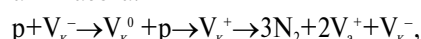


где T^+ – центр рекомбинации.

Генерированные в области пространственного заряда $\text{AgN}_3(\text{AI})$ пары носителей перераспределяются в контактное поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азидов серебра и фотолитического серебра и наличием собственных поверхностных электронных состояний (СПЭС) [19], с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости $\text{AgN}_3(\text{AI})$ на уровни СПЭС (T_n^+) или непосредственно в металл (M^+) (рис. 7, переходы 3, 4)

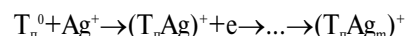


Концентрация дырок в области пространственного заряда азидов серебра по сравнению с концентрацией их в необлученном азиде будет возрастать. Возрастание концентрации дырок в области пространственного азидов серебра приводит к соответствующему увеличению i_ϕ и V_ϕ по принимаемым для фотолиза азидов тяжелых металлов реакциям образования азота:



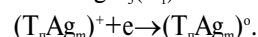
где V_a^+ и V_k^- – анионная и катионная вакансии.

При фотолизе $\text{AgN}_3(\text{AI})$ одновременно с выделением азота образуется и фотолитическое серебро. Формирование частиц фотолитического серебра, по нашему мнению, происходит с участием СПЭС

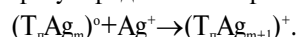


Наблюдаемое уменьшение V_ϕ и i_ϕ на начальном участке (I) кинетических кривых в процессе и после экспонирования образцов (рис. 4) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы азид серебра – серебро (продукт фотолиза).

Генерированные в области пространственного заряда азидов серебра пары носителей перераспределяются в контактное поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азидов серебра и фотолитического серебра, с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости $\text{AgN}_3(\text{AI})$ в металл (рис. 7)



Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из фотолитического серебра в валентную зону азидов серебра (рис. 6 переход 2). Эти процессы, во-первых, приводят к возрастанию концентрации дырок и, как следствие, к увеличению V_ϕ и i_ϕ (участок III); во-вторых, могут стимулировать диффузию межузельных ионов серебра к растущим частицам (азид серебра разупорядочен по Френкелю [21])



При этом формируется U_ϕ положительного знака со стороны азидов серебра (рис. 3), которая может способствовать дальнейшему увеличению размеров частиц. При воздействии на гетеросистемы $\text{AgN}_3(\text{AI}) - \text{Ag}$ света из длинноволновой области спектра имеет место фотоэмиссия дырок из металла в валентную зону азидов серебра (рис. 6, переход 2), что приводит к появлению U_ϕ , V_ϕ и i_ϕ у предварительно фоторазложенных препаратов в длинноволновой области спектра. Обнаруженные закономерности изменения фотолитическим серебром фоточувствительности азидов серебра в длинноволновой области спектра согласуются с изложенным. Действительно, формируется U_ϕ положительного знака со стороны азидов серебра (рис. 3), энергетическое положение длинноволнового порога U_ϕ , V_ϕ и i_ϕ для гетеросистем $\text{AgN}_3(\text{AI}) - \text{Ag}$ удовлетворительно совпадает с величиной энергетического барьера для перехода дырок из металла в валентную зону азидов серебра (рис. 6, переход 2).

Для определения лимитирующей стадии процесса фотолиза оценили время, в течение которого подвижный межузельный катион серебра (Ag^+) нейтрализует локализованный электрон или диффундирует к нейтральному центру ($T_n Ag_m$)⁰. Время релаксации по механизму дрейфа подвижных катионов в кулоновском поле к локализованному электрону равно максвелловскому времени релаксации [22]

$$\tau_r = \epsilon / 4\pi\sigma,$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_{\text{AgN}_3(\text{AI})} = 4$ [23]), σ – удельная проводимость при 293 К ($\sigma_{\text{AgN}_3(\text{AI})} \approx 1 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [21]), $\tau_r \approx 0,35 \text{ с}$. Константа скорости фотолиза при этом составит $k^1 \approx 2,85 \text{ с}^{-1}$.

Среднее время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено [22]

$$\tau_0 = e^2 / \sigma k_B a T,$$

где e — заряд электрона; a — постоянная решетки ($a_{\text{AgN}_3(\text{Al})} = 5,6 \cdot 10^{-8}$ см); $T = 293$ К, k_B — постоянная Больцмана. При $T = 293$ К $\tau_0 \approx 114$ с. Константа скорости фотолиза (k^{II}) при этом составляет $k^{\text{II}} \approx 8,9 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$.

Удовлетворительное совпадение констант скорости фотолиза (табл. 2) с k^{II} дает основание полагать, что лимитирующей стадией процесса фотолиза $\text{AgN}_3(\text{Al})$ является диффузия межузельных катионов серебра к нейтральному центру (T_{Ag_m}) 0 .

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. — М.: Мир, 1969. — 263 с.
2. Evans B.L., Yoffe A.D. Structure and stability of inorganic azides. II. Some physical and optical properties and the fast decomposition of solid monovalent inorganic azides // *Proc. Roy. Soc.* — 1959. — V. A250. — P. 364–366.
3. Deb S.K. Optical absorption spectra of azides // *Trans. Farad. Soc.* — 1969. — V. 65. — P. 3187–3194.
4. Verneker V.R.P. Photodecomposition of Solid Metal Azides // *J. Phys. Chem.* — 1968. — V. 72. — № 5. — P. 1733–1736.
5. Савельев Г.Г., Гаврищенко Ю.В., Захаров Ю.А. Фото-ЭДС в азидах свинца и серебра // *Известия вузов. Физика.* — 1968. — № 7. — С. 2–4.
6. Суровой 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.
7. Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н., Шурыгина Л.И. Автокатализ фотолиза азида таллия // *Химия высоких энергий.* — 1999. — Т. 33. — № 5. — С. 387–390.
8. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. Закономерности формирования микрогетерогенных систем при фотолизе азида таллия // *Химическая физика.* — 2003. — Т. 22. — № 9. — С. 24–28.
9. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Фотолиз систем азид серебра — медь // *Известия Томского политехнического университета.* — 2006. — Т. 309. — № 2. — С. 164–169.
10. Власов А.П., Суровой Э.П. Фотоэлектрическая чувствительность гетеросистем азид таллия — алюминий в поле излучения // *Журнал физической химии.* — 1991. — Т. 65. — № 6. — С. 1465–1469.
11. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Кинетика фотолиза гетеросистем азида серебра с теллуридом кадмия и оксидом меди // *Журнал физической химии.* — 2000. — Т. 74. — № 5. — С. 927–933.
12. 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.
13. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем азид таллия — металл // *Химическая физика.* — 2001. — Т. 20. — № 12. — С. 15–22.
14. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. Термостимулированное газовыделение из систем азид серебра — металл // *Химическая физика.* — 2002. — Т. 21. — № 7. — С. 74–78.
15. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А., Расматова С.В. Закономерности формирования твердофазного продукта фотолиза гетеросистем азид свинца металл // *Материаловедение.* — 2002. — № 9. — С. 27–33.
16. А.с. 1325332 СССР. МКИ G01N 21/55. Устройство для измерения спектров отражения в вакууме / А.И. Турова, Г.П. Адушев, Э.П. Суровой и др. Заявлено 10.11.1985; Оpubл. 24.07.1987, Бюл. № 27. — 5 с.: ил.
17. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолиз азида свинца в контакте с оксидом меди (I) // *Известия Томского политехнического университета.* — 2006. — Т. 309. — № 4. — С. 90–95.
18. 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.
19. 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.
20. Колесников Л.В. Спектры энергетических состояний и некоторые особенности реакций разложения азидов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Минск, БГУ, 1978. — 21 с.
21. Захаров Ю.А., Гасьяев В.К., Колесников Л.В. О механизме процесса ядрообразования при термическом разложении азидов серебра // *Журнал физической химии.* — 1976. — Т. 50. — № 7. — С. 1669–1673.
22. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. — М.: Наука, 1972. — 399 с.

Поступила 08.12.2006 г.