

## ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФОТОЛИЗ АЗИДА СВИНЦА

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

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»  
E-mail: epsur@kemsu.ru

*Азид свинца независимо от метода синтеза проявляет общие кинетические закономерности. На кинетических кривых скорости фотолиза  $PbN_6(Аб)$  были выделены характерные участки: начальный, стационарный, возрастания и насыщения. Время реализации участков, а также скорость фотолиза зависят от способа синтеза  $PbN_6$ . Предварительная световая обработка  $PbN_6(Аб)$  при  $\lambda=380$  нм и  $I=2 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> при давлении  $1 \cdot 10^{-5}$  Па наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока в собственной области поглощения приводит к появлению новой длинноволновой области спектральной чувствительности. Определены квантовые выходы и константы скорости фотолиза  $PbN_6(Аб)$ . Установлено, что экспериментально наблюдаемые значения фототока в области длинноволнового порога фоточувствительности совпадают с рассчитанными значениями тока фотоэмиссии на границе  $PbN_6(Аб)$ -Pb. Этот факт, а также результаты измерений вольт-амперных характеристик, фото-ЭДС, контактной разности потенциалов свидетельствуют о том, что при фотолизе азид свинца формируются микрогетерогенные системы  $PbN_6(Аб)$  – Pb (продукт фотолиза). Лимитирующей стадией фотолиза  $PbN_6(Аб)$  является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру  $Pb_n^0$ .*

Твердофазные продукты, выделяющиеся при разложении, оказывают существенное влияние на фотохимические и фотоэлектрические свойства неорганических азидов. Предварительное фотохимическое и термическое разложение азидов наряду с увеличением фототока приводят к появлению на кривых спектрального распределения  $V_\phi$  и  $i_\phi$  дополнительного максимума фоточувствительности в области 1,65 эВ [1, 2]. Присутствие в кристаллической решетке азид серебра высокодисперсного серебра, полученного в результате воздействия на соль излучения радиоактивного изотопа  $Ag^{110}$ , ускоряет фотолиз  $AgN_3$  [3, 4]. Авторы [5] отмечают, что каталитическое действие оказывают только малые частицы металлов (продуктов разложения). Влияние продуктов фотораспада на фотолиз азидов авторы [6] связывают с фотоэмиссией электронов из малых металлических ядер в азид под действием света соответствующей длины волны с последующим образованием активной частицы ( $N_3^\circ$ ). В [7] ускорение фотолиза объяснили ионизацией отдельных атомов металла. Появление фотоэлектрической чувствительности  $AgN_3$  в длинноволновой области спектра авторы [1] объясняют повышением концентрации электронов, фотоэмитированных из металла в азид серебра.

Систематические исследования автокаталитического и сенсibiliзирующего влияния твердофазных продуктов на фотолиз неорганических азидов [8–11], а также параллельное изучение фотолиза и

электрофизических свойств искусственно сформированных систем «азид – металл» [8, 12, 13] позволили существенно продвинуться в направлении понимания механизма фотолиза неорганических азидов при глубоких степенях превращения. Установлено, что физико-химические свойства (в частности термоэлектронная работа выхода [14]) и, как следствие, кинетические и спектральные закономерности фотолиза в значительной степени зависят от метода синтеза азид свинца [15]. В настоящем сообщении представлены результаты работы, направленной на исследование влияния метода синтеза на кинетические и спектральные закономерности фотолиза до, в процессе и после предварительного разложения образцов азид свинца, идентификацию твердофазного продукта фотолиза  $PbN_6(б)$ , выяснение энергетической структуры контакта азид свинца – продукт фотолиза и причин, вызывающих изменение продуктом разложения фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азид свинца.

### Объекты и методы исследования

Азид свинца марки Аб ( $PbN_6(Аб)$ ) (в отличие от  $PbN_6(Ам)$  [11]) синтезировали методом двухструйной кристаллизации, одновременно сливая водные 0,2 н растворы дважды перекристаллизованного технического азид натрия и нитрата свинца (марки х.ч.) при рН 3 и  $T=293$  К в течение 1...2 с. Образцы для исследований готовили прессованием таблеток

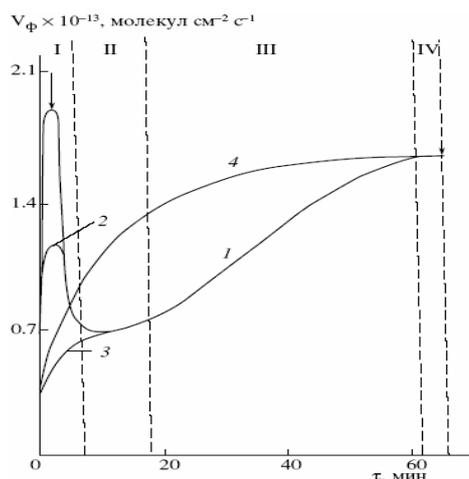
$\text{PbN}_6(\text{Аб})$  массой 150 мг при давлении  $1 \cdot 10^{-3}$  кг $\cdot$ см $^{-2}$ , либо путем нанесения 150 мг навесок  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  на кварцевую пластинку в виде спиртовой суспензии с последующей отгонкой спирта в вакууме. Измерения кинетических кривых скорости фотолиза ( $V_\phi$ ), фототока ( $i_\phi$ ) и фото-ЭДС ( $U_\phi$ ) образцов  $\text{PbN}_6$  проводили при давлении  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  Па. В качестве датчика при измерении  $V_\phi$  использовали лампу РМО-4С омегаatronного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации азота [11]. Измерения  $i_\phi$  и  $U_\phi$  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 [17] и при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре Spesord-M40 с приставкой на отражение  $\delta d$ . В качестве источников света применяли ртутную (ДРТ-250) и ксеноновую (ДКСШ-1000) лампы. Для выделения требуемого спектрального диапазона излучения использовали монохроматоры МДР-2 и SPM-2, набор светофильтров. Для актинометрии источников света использовали радиационный термоэлемент РТ-0589. Контактную разность потенциалов (КРП) между  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  и относительным электродом из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [14]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза азид свинца изучали методом угольных реплик на электронном микроскопе УЭМВ-1000.

### Результаты и обсуждение

В результате сопоставления кинетических закономерностей фотолиза и фототока азид свинца разными методами синтеза в зависимости от интенсивности ( $I=10^{13} \dots 10^{16}$  квант $\cdot$ см $^{-2}$  $\cdot$ с $^{-1}$ ) и спектрального состава (250...1000 нм) падающего света было установлено, что азид свинца независимо от метода его приготовления проявляет общие кинетические закономерности. Кинетические кривые  $V_\phi$ , измеренные при освещении образцов  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$   $\lambda=380$  нм при 293 К, представлены на рис. 1. Из рисунка следует, что на кинетических кривых  $V_\phi$   $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  (как и для  $\text{PbN}_6(\text{Ам})$  [11]) можно выделить несколько участков: начальный нестационарный (I), стационарный (II), возрастания  $V_\phi$  (III) и насыщения (IV). Время реализации разных участков кинетических кривых  $V_\phi$ , а также значения  $V_\phi$  зависят от способа синтеза  $\text{PbN}_6$ . В табл. 1 приведены значения квантового выхода фотолиза  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  в зависимости от интенсивности падающего света.

**Таблица 1.** Квантовый выход фотолиза  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$

Интенсивность, квант $\cdot$ см $^{-2}$ $\cdot$ с $^{-1}$	Квантовый выход, $10^{-3}$
$7,95 \cdot 10^{14}$	1,23
$1,27 \cdot 10^{15}$	1,56
$2,00 \cdot 10^{15}$	1,96
$3,17 \cdot 10^{15}$	3,10
$5,56 \cdot 10^{15}$	5,47



**Рис. 1.** Кинетические кривые скорости фотолиза ( $V_\phi$ )  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  при  $\lambda=380$  нм и интенсивности падающего света  $2 \cdot 10^{15}$  квант $\cdot$ см $^{-2}$  $\cdot$ с $^{-1}$  до (1) и после прерывания света на I (2), II (3), IV (4) участках кинетических кривых  $V_\phi$ . Стрелками обозначены моменты выключения света

На рис. 2 приведены кривые спектрального распределения  $V_\phi$  и  $i_\phi$   $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ , построенные по стационарным значениям  $V_\phi$  и  $i_\phi$  (участок II кинетических кривых  $V_\phi$  и  $i_\phi$ ). Видно, что длинноволновый край  $V_\phi$  и  $i_\phi$   $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  также, как и для  $\text{PbN}_6(\text{Ам})$  [11], находится при  $\lambda < 410$  нм. Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения  $V_\phi$  и  $i_\phi$  в процессе освещения, были выполнены эксперименты по влиянию предварительной световой обработки на кинетические и спектральные зависимости  $V_\phi$  и  $i_\phi$ . Повторное (после прерывания света на I и II участках) освещение образцов не приводит к заметному изменению значений  $V_\phi$  на II, III, IV участках кинетических кривых и кривых спектрального распределения  $V_\phi$  и  $i_\phi$ . При этом значения  $V_\phi$  на участке I уменьшаются (рис. 1 кривые 2 и 3). После предварительного освещения образцов  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  в течение 60 мин ( $\text{PbN}_6(\text{Ам})$  в течение 5 мин [11]) вид кинетических кривых (рис. 1 кривая 4)  $V_\phi$  и кривых спектрального распределения  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$   $V_\phi$  и  $i_\phi$  (рис. 2) существенно изменяется. Наряду с увеличением  $V_\phi$  и  $i_\phi$  в собственной области поглощения  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  на кривых спектрального распределения  $V_\phi$  и  $i_\phi$  появляются новые области фоточувствительности, длинноволновые пороги которых простираются до 600 и 850 нм для  $\text{PbN}_6(\text{Ам})$  [11] и  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$  соответственно. Более продолжительное (в течение 3 ч) воздействие света  $\lambda=380$  нм и интенсивности  $2 \cdot 10^{15}$  квант $\cdot$ см $^{-2}$  $\cdot$ с $^{-1}$  на образцы  $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ , а на образцы  $\text{PbN}_6(\text{Ам})$  в течение 40 мин [11] приводит к снижению  $V_\phi$  и  $i_\phi$ . В результате электронно-микроскопических и спектрофотометрических исследований было установлено, что наблюдаемое понижение фоточувствительности азид свинца связано с затемнением поверхности образца твердофазным продуктом фотолиза и, как следствие, с уменьшением числа поглощенных азидом свинца квантов света.

После прекращения освещения на разных участках кинетических кривых  $V_\phi$  наблюдается уча-

сток постгазовыделения. Установлено, что независимо от времени предварительного экспонирования кривые постгазовыделения спрямляются в координатах  $\ln C_{N_2} = f(t)$ . По тангенсу угла наклона зависимости  $\ln C_{N_2} = f(t)$  оценили значения констант скорости ( $k$ ) после прерывания освещения на разных участках кинетических кривых  $V_\phi$  (табл. 1).

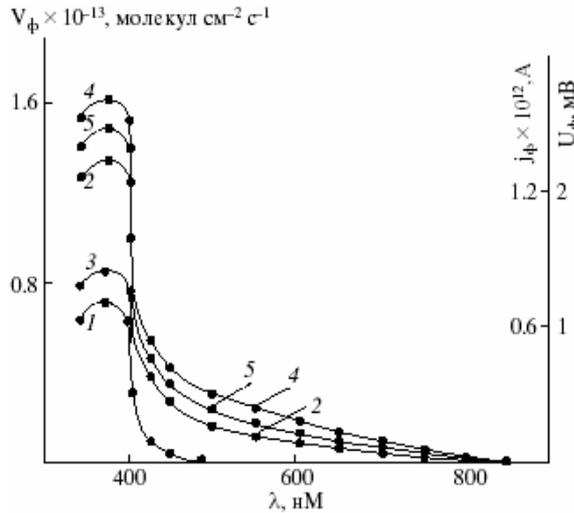


Рис. 2. Спектральное распределение  $V_\phi$  (1,5),  $i_\phi$  (2, 3) и  $U_\phi$  (4) до (1, 2) и после (3–5) облучения  $PbN_6(A6)$  светом  $\lambda=380$  нм и  $I=2 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>

Таблица 2. Константы скорости процесса, ответственного за постгазовыделение (участок V), после прерывания света на I, II и IV участках кинетической кривой  $V_\phi$

Образец	Константа скорости, $k, c^{-1}$		
	Участок I	Участок II	Участок IV
$PbN_6(A6)$	$(2,2 \pm 0,11) \cdot 10^{-2}$	$(3,7 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$	$(3,0 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$

Полученные в настоящей работе и ранее [1–14] результаты исследований фотолиза азидов тяжелых металлов свидетельствуют о том, что основной причиной наблюдаемых (в результате световых обработок) изменений кинетических и спектральных кривых  $V_\phi$  и  $i_\phi$  является формирование на освещаемой поверхности образцов твердофазного продукта фотолиза азидов свинца.

Для идентификации твердофазного продукта фотолиза  $PbN_6(A6)$  воспользовались подходом, предложенным в [18–20]. Для обнаружения частиц металла в диэлектриках авторы [18–20] предложили сопоставить экспериментально наблюдаемую зависимость фототока от частоты излучения с током фотоэмиссии на границе раздела «металл-диэлектрик». На примере бромида и хлорида серебра авторами [18–20] было получено полное согласие теории и эксперимента.

Ток фотоэмиссии на границе  $PbN_6(A6) - Pb$ , вызываемый монохроматическим светом частоты  $\omega > \omega_0$ , где  $\omega_0$  – красная граница фотоэффекта, рассчитывали по [18–20]:

$$I = A(\omega - \omega_0)^2 f(\gamma),$$

$$f(\gamma) = \int_0^1 \frac{2(1-x)dx}{1 - \exp[-(\gamma x)^{-\frac{1}{2}}]} =$$

$$= \begin{cases} 1 + 8\gamma \exp(-\gamma^{\frac{1}{2}}) + \dots, & \gamma \ll 1, \\ \frac{8}{15}\gamma^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} + \frac{2}{9}\gamma^{-\frac{1}{2}} + \dots, & \gamma \gg 1 \end{cases}$$

где  $A$  – константа, определяемая свойствами металла и границы раздела;  $x$  – переменная интегрирования;  $\gamma = h(\omega - \omega_0)/E_A$  – характеристический параметр;  $h$  – постоянная Планка;  $E_A = 33,5 \varepsilon^2 m/m_0$  – характеристическая энергия;  $m_0$  – масса электрона,  $m$  – эффективная масса;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды.

На рис. 3 сопоставлены расчетные значения тока фотоэмиссии на границе  $PbN_6(A6) - Pb$  и зависимость  $i_\phi$  от энергии кванта падающего света, измеренного для образцов  $PbN_6(A6)$ , подвергнутых предварительному освещению  $\lambda=380$  нм и  $I=2 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> в течение 60 мин. Из рис. 4 следует, что расчетные значения тока фотоэмиссии на границе  $PbN_6(A6) - Pb$  и экспериментально наблюдаемые значения фототока практически совпадают. В результате измерений КРП между относительным электродом из платины и  $PbN_6(A6)$  и свинцом, искусственно нанесенным на поверхность таблеток азидов свинца, было установлено, что фотохимическое разложение при воздействии света ( $\lambda=380$  нм,  $I=2 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) до IV участка кинетических кривых  $V_\phi$  и  $i_\phi$  в условиях высокого вакуума приводит к увеличению значений КРП для  $PbN_6(A6)$  (табл. 3), причем значения КРП для образцов, подвергнутых фотолизу, удовлетворительно совпадают с измеренными для искусственно нанесенного свинца ([14], табл. 3).

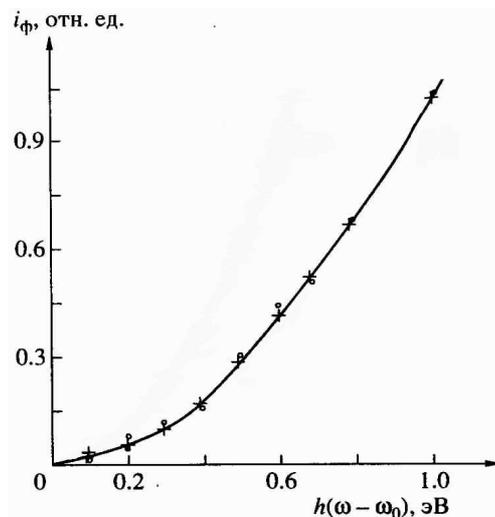


Рис. 3. Сопоставление расчетных (x) значений тока фотоэмиссии и экспериментальных значений фототока (o) на границе  $PbN_6(A6) - Pb$

**Таблица 3.** Контактная разность потенциалов ( $V$ ) между  $PbN_6(A6)$ ,  $Pb$  и относительным платиновым электродом при 293 К

Образец	Давление, Па			
	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5*}$	$1 \cdot 10^{-5**}$
$PbN_6(A6)$	-0,34	-0,21	+0,58	+0,59
$Pb$	+0,58	+0,59	+0,59	+0,59

\*После предварительной тепловой обработки при 550 К в течение 180 мин.

\*\*После предварительного фотолиза при  $\lambda=380$  нм,  $I=2 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> в течение 90 мин.

При исследовании топографии твердофазного продукта фотолиза азид свинца, установлено, что при интенсивностях падающего света  $I=4 \cdot 10^{14} \dots 8 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> и временах облучения образцов, соответствующих достижению участков I и II кинетической кривой  $V_\phi$ , формируются частицы преимущественно размером 30...50 Å и 90...110 Å сферической формы. Количество частиц и их размер увеличиваются по мере роста интенсивности падающего света и времени экспонирования, соответственно.

Длинноволновый край ДО  $PbN_6(A6)$  (также как и  $PbN_6(Aм)$  [11]) находится при  $\lambda=410$  нм. Обработка образцов светом  $\lambda=380$  нм в интервале интенсивностей  $I=4 \cdot 10^{14} \dots 8 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, наряду с отсутствием заметных эффектов в собственной области поглощения  $PbN_6(A6)$ , приводит к существенному изменению вида спектральных кривых ДО в области  $\lambda \geq 410$  нм. При временах облучения, соответствующих реализации I и II участков на кинетических кривых  $V_\phi$ , наряду с уменьшением ДО в диапазоне 400...800 нм на спектральных кривых ДО, проявляются максимумы при  $\lambda \approx 440$  нм и  $\lambda \approx 600$  нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки до участка (III) приводит к уширению полос и смещению максимумов в длинноволновую область спектра. На рис. 4 представлены результаты сопоставления зависимости площадей ( $S$ ), соответствующих изменению отражательной способности образцов, рассчитанных по спектрам ДО при различных временах и интенсивностях падающего света, с числом атомов фотолитического металла ( $N$ ), рассчитанного по кинетическим кривым  $V_\phi$ . Значения констант скорости фотолиза  $PbN_6(A6)$  приведены в табл. 4.

**Таблица 4.** Константы скорости фотолиза  $PbN_6(A6)$  рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ( $k_{1\phi}$ ) и спектрам диффузного отражения ( $k_{1до}$ )

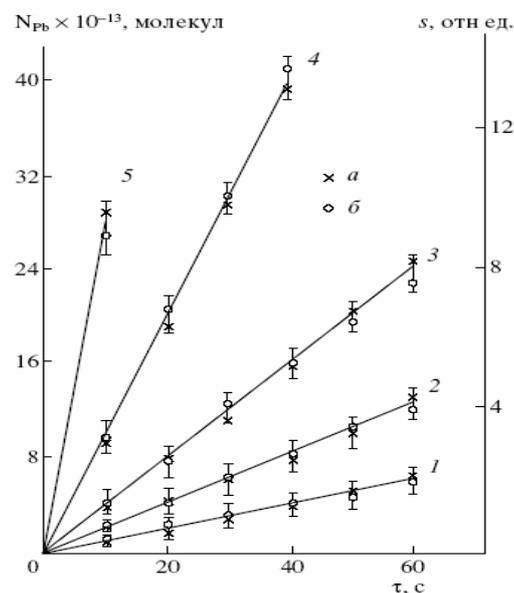
Интенсивность, квант·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_{1\phi} \cdot 10^2$	$k_{1до} \cdot 10^2$
$7,95 \cdot 10^{14}$	4,15-0,24	4,22-0,32
$1,27 \cdot 10^{15}$	4,75-0,48	4,52-0,61
$2,00 \cdot 10^{15}$	4,87-0,27	4,67-0,44
$3,17 \cdot 10^{15}$	5,93-0,56	5,69-0,61
$5,56 \cdot 10^{15}$	3,50-0,23	3,66-0,17

Из представленной таблицы видно, что константы скорости фотолиза  $PbN_6(A6)$ , рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ( $k_{1\phi}$ ) и спектрам ДО ( $k_{1до}$ ), удовлетворительно совпадают.

Приведенные в настоящей работе и ранее экспериментальные факты свидетельствуют о том, что твердофазным продуктом фотолиза  $PbN_6(A6)$  (также как и  $PbN_6(Aм)$  [11]) является металлический свинец.

Для выяснения механизма влияния свинца (продукта фотолиза) на процесс фотолиза  $PbN_6(A6)$  и, как следствие, на изменение кинетических кривых и кривых спектрального распределения  $V_\phi$  и  $i_\phi$  (в результате предварительной обработки образцов  $\lambda=380$  нм,  $I=2 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ) и характеристики  $U_\phi$  систем  $PbN_6(A6) - Pb$  (продукт фотолиза).

Из анализа ВАХ и результатов измерений КРП (табл. 2, [14]) было установлено, что в области контакта  $PbN_6(A6) - Pb$  (из-за несоответствия между работами выхода электронов из контактирующих партнеров) возникает двойной электрический слой. Контакт  $PbN_6(A6) - Pb$  проявляет выпрямляющие свойства (прямому направлению соответствует внешнее напряжение, приложенное в направлении, противоположном КРП, т. е. плюс источника подан на  $PbN_6(A6)$ ). Контакт  $PbN_6(Aм) - Pb$  не проявляет выпрямляющих свойств [11]. Из рис. 2 видно, что полярность  $U_\phi$ , оставаясь неизменной по всему спектру, соответствует положительному знаку со стороны азид свинца, а кривые спектрального распределения  $U_\phi$ ,  $V_\phi$ ,  $i_\phi$  коррелируют друг с другом.



**Рис. 4.** Сопоставление количества фотолитического свинца  $N$  ( $\times$ ) и площадей  $S$  ( $\circ$ ), соответствующих изменению диффузного отражения  $PbN_6(A6)$ , в зависимости от интенсивности падающего света: 1)  $7,95 \cdot 10^{14}$ ; 2)  $1,27 \cdot 10^{15}$ ; 3)  $2,00 \cdot 10^{15}$ ; 4)  $3,17 \cdot 10^{15}$ ; 5)  $5,56 \cdot 10^{15}$  квант·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>

Полученные в настоящей работе и ранее [8, 9, 11, 13, 14] данные свидетельствуют, прежде всего, о том, что основными продуктами фотолиза  $PbN_6(A6)$  при 293 К в условиях высокого вакуума ( $P=1 \cdot 10^{-5}$  Па) являются металлический свинец и газообразный азот. Генерация  $U_\phi$ , а также эффекты выпрямления на ВАХ — прямо свидетельствуют о формировании в процессе фотолиза азид свинца

микрогетерогенных систем  $PbN_6(Aб) - Pb$ , темновые и фотопроецессы на границе раздела которых, по-видимому, обеспечивают изменение  $V_\phi$  и  $i_\phi$  в собственной области поглощения азида свинца, а также появление новых длинноволновых областей фоточувствительности (рис. 1, 2). Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в таких системах могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля генерированных светом носителей заряда [21]. Эти процессы приведут к существенным изменениям условий протекания фотолиза у предварительно фоторазложенных препаратов азид свинца. На рис. 5 приведена диаграмма энергетических зон гетеросистем  $PbN_6(Aб) - Pb$ , при построении которой использованы результаты измерений КРП, ВАХ, данные по спектральному распределению  $U_\phi$ ,  $V_\phi$ ,  $i_\phi$ , а также результаты измерений внешнего фотоэффекта.

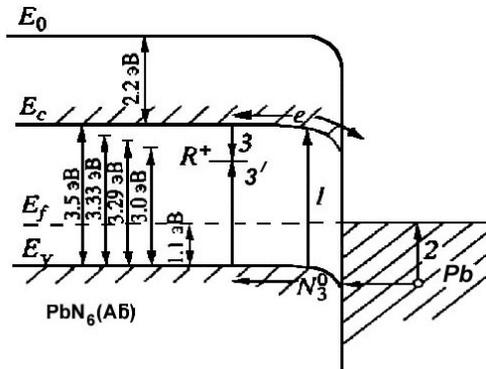
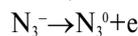


Рис. 5. Диаграмма энергетических зон систем  $PbN_6(Aб) - Pb$ .  $E_v$  – уровень потолка валентной зоны,  $E_c$  – уровень дна зоны проводимости,  $E_f$  – уровень Ферми,  $E_0$  – уровень вакуума,  $R^+$  – центр рекомбинации

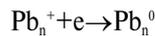
При воздействии света из области собственного поглощения азид свинца имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в азиде свинца (рис. 5, переход 1)



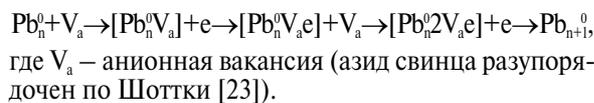
Так как квантовый выход фотолиза, оцененный по начальному участку кинетической кривой  $V_\phi$ , составляет 0,002...0,01, то часть фотоиндуцируемых носителей заряда рекомбинирует (рис. 5, переходы 3)



где  $R^+$  – центр рекомбинации, а также перераспределяются в контактное поле с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости азид свинца в свинец

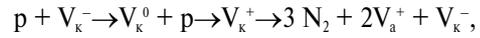


При этом формируется  $U_\phi$  положительного знака со стороны азид свинца (рис. 3), что может способствовать дальнейшему увеличению размеров частиц



По мере увеличения размера частиц фотолитического свинца будет возрастать число дырок в области

пространственного заряда азид свинца. Результирующее увеличение концентрации дырок приведет к возрастанию  $i_\phi$ , а также  $V_\phi$  по принимаемым для фотолиза азид свинца реакциям – участок III (рис. 1)



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

При воздействии на гетеросистемы  $PbN_6(Aб) - Pb$  света из длинноволновой области спектра имеет место фотоэмиссия дырок из свинца в валентную зону азид свинца (рис. 5, переход 2), что приводит к появлению  $U_\phi$ ,  $V_\phi$  и  $i_\phi$  у предварительно фоторазложенных препаратов в длинноволновой области спектра. Обнаруженные закономерности изменения фотолитическим свинцом фоточувствительности азид свинца в длинноволновой области спектра согласуются с изложенным. Действительно, формируется  $U_\phi$  положительного знака со стороны азид свинца (рис. 2), энергетическое положение длинноволнового порога  $U_\phi$ ,  $V_\phi$  и  $i_\phi$  для систем  $PbN_6(Aб) - Pb$  удовлетворительно совпадает с величиной энергетического барьера для перехода дырок из металла в валентную зону азид свинца (рис. 5, переход 2), а энергия активации фотолиза систем  $PbN_6(Aб) - Pb$  в длинноволновой области спектра ( $E_a=0,51$  эВ) удовлетворительно совпадает со значением энергии активации фотолиза в собственной области поглощения  $PbN_6(Aб)$  ( $E_a=0,48$  эВ), а для систем  $PbN_6(Aм) - Pb$  отличается на величину энергетического порога для перехода электрона из валентной зоны  $PbN_6(Aм)$  в металл ( $E_a=0,65$  эВ) и составляет  $E_a=1,2$  эВ [11].

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 анионных вакансий в кулоновском поле к локализованному электрону равно максвелловскому времени релаксации [24]

$$\tau_i = \epsilon / 4n\sigma,$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_{PbN_6} = 6$ ),  $\sigma$  – удельная проводимость при 293 К ( $\sigma_{PbN_6} \approx 1 \cdot 10^{-12}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>),  $\tau_i = 0,4$  с. Константа скорости фотолиза составит  $k^I = 2,5$  с<sup>-1</sup>.

Среднее время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено как [24]

$$\tau_\phi = e^2 / \sigma k_b a T,$$

где  $e$  – заряд электрона;  $a$  – постоянная решетки ( $a_{PbN_6} = 8 \cdot 10^{-10}$  см);  $T=293$  К,  $k_b$  – постоянная Больцмана. При  $T=293$  К  $\tau_\phi = 80$  с. Константа скорости фотолиза ( $k^{II}$ ) при этом составляет  $k^{II} \approx 1,25 \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>.

Удовлетворительное совпадение констант скорости фотолиза (табл. 4) и констант скорости процесса, ответственного за постгазовыделение (табл. 2), с  $k^{II}$  дает основание полагать, что лимитирующей стадией процесса фотолиза  $PbN_6(Aб)$  является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру.

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. Савельев Г.Г., Гаврищенко Ю.В., Захаров Ю.А. Фото-ЭДС в азидах свинца и серебра // Известия вузов. Физика. – 1968. – Т. 71. – № 7. – С. 2–4.
3. Deb S.K. Optical absorption spectra of azides // Trans. Farad. Soc. – 1969. – V. 65. – P. 3187–3194.
4. 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. A 250. – P. 364–366.
5. Verneker V.R.P., Forsylyg A.C. // J. Phys. Chem. – 1967. – V. 72. – № 12. – P. 3736.
6. Jacnhs R.W.M., Tompkins F.C., Verneker V.R.P. // J. Phys. Chem. – 1962. – V. 66. – P. 1113.
7. Verneker V.R.P. Photodecomposition of Solid Metal Azides // J. Phys. Chem. – 1968. – V. 72. – № 5. – P. 1733–1736.
8. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Катализ фоторазложения азидов серебра продуктами реакции // Химическая физика. – 1999. – Т. 18. – № 2. – С. 44–46.
9. Суrowой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н., Шурыгина Л.И. Автокатализ фотолитаз азидов таллия // Химия высоких энергий. – 1999. – Т. 33. – № 5. – С. 387–390.
10. Суrowой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. Закономерности формирования микрогетерогенных систем при фотолитазе азидов таллия // Химическая физика. – 2003. – Т. 22. – № 9. – С. 24–28.
11. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Исследование кинетических закономерностей образования продуктов в процессе фотолитаз азидов свинца // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 93–97.
12. Суrowой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. Фотолитаз гетеросистем азидов таллия – металл // Химическая физика. – 2001. – Т. 20. – № 12. – С. 15–22.
13. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолитаз гетеросистем «азид свинца – кадмий» // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 95–99.
14. Суrowой 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.
15. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А., Расматова С.В. Закономерности формирования твердофазного продукта фотолитаз гетеросистем азидов 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. Адусев, Э.П. Суrowой и др. Заявлено 10.11.1985; Опубл. 24.07.1987, Бюл. № 27. – 5 с.: ил.
17. Суrowой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. Фотолитаз гетеросистем азидов серебра – оксид меди (I) // Журн. науч. и прикл. фотографии. – 2002. – Т. 47. – № 5. – С. 19–27.
18. Баршевский Б.У., Гуревич Ю.Я. Частицы металла в диэлектриках // Физика твердого тела. – 1970. – Т. 12. – № 11. – С. 3380–3382.
19. Баршевский Б.У., Гуревич Ю.Я. Связь эффекта Гершеля с электронной фотоэмиссией // Доклады АН СССР. – 1970. – Т. 191. – № 1. – С. 115–118.
20. Бродский А.М., Гуревич Ю.Я. Теория электронной эмиссии из металлов. – М.: Наука, 1973. – 256 с.
21. Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл – полупроводник. – М.: Мир, 1975. – 432 с.
22. Колесников Л.В. Спектры энергетических состояний и некоторые особенности реакции разложения азидов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 1978. – 21 с.
23. Захаров Ю.А., Савельев Г.Г., Шечков Г.Т. Влияние добавок  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  на термическое разложение, электропроводность и фотопроводимость азидов свинца // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1967. – № 11. – С. 1191–1194.
24. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука, 1972. – 399 с.

Поступила 08.12.2006 г.