

ФОТОЛИЗ СИСТЕМ "АЗИД СВИНЦА – ТЕЛЛУРИД КАДМИЯ"

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

Кемеровский государственный университет

E-mail: epsur@kemsu.ru

При исследовании кинетических и спектральных закономерностей фотолиза систем $PbN_6(Am)-CdTe$ в зависимости от интенсивности падающего света установлено, что наряду с уменьшением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения $PbN_6(Am)$ добавка $CdTe$ расширяет область спектральной чувствительности, а предварительная обработка систем светом ($\lambda=365$ нм) увеличивает скорость фотолиза. В результате анализа результатов измерений вольтамперных характеристик, контактной разности потенциалов, контактной фотоЭДС построены диаграммы энергетических зон и предложена модель фотолиза систем $PbN_6(Am)-CdTe$, включающая стадии генерации, рекомбинации, перераспределения неравновесных носителей в контактном поле, образования продуктов фотолиза, а также формирования микрогетерогенных систем $PbN_6(Am)-Pb$ (продукт фотолиза)– $CdTe$.

Исследование природы и закономерностей процессов в гетерогенных системах светочувствительная соль – металл (полупроводник) представляет интерес как для физики и химии твёрдого состояния и общей теории гетерогенного катализа, так и в связи с возможностью создания на их основе новых систем с регулируемым уровнем фоточувствительности [1–8]. Изучение темновых и фотопрцессов в системах на основе азид свинца [1, 9–11], который сочетает достоинства модельных соединений (имеет относительно несложный состав и структуру, простой состав продуктов фотолиза, обладает достаточной фоточувствительностью и внутренним фотоэффектом), используется в технике – актуально как в научном, так и практическом отношении. В настоящем сообщении приведены результаты цикла работ, направленного на исследование влияния добавок теллурида кадмия на кинетические и спектральные закономерности фотолиза азид свинца в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) и на выяснение причин, вызывающих наблюдаемые изменения $CdTe$ фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азид 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 0,2 н растворов дважды перекристаллизованного технического азид натрия и нитрата свинца (квалификации "хч") при рН 3. Образцы для исследований готовили тщательным перемешиванием (в сухом состоянии и в этиловом спирте) соответствующих навесок азид свинца и $CdTe$ с последующей сушкой и прессованием при давлении $4 \cdot 10^3$ кг·см⁻² таблеток диаметром 1 см. Кроме того, $CdTe$ наносили методом термического испарения при давлении $\sim 10^{-4}$ Па, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М, на освещаемую поверхность таблеток $PbN_6(Am)$. Измерения скорости фотолиза (V_ϕ), фототока (i_ϕ) и фотоЭДС (U_ϕ) образцов осуществляли при давлении $\sim 10^{-5}$ Па. В качестве источников света применяли ртутную (ДРТ-250) и ксеноновую (ДКсШ-1000) лампы. Актинометрию источников излучения проводили при помощи ра-

диационного термоэлемента РТ-0589. Закономерности фотолиза образцов изучали на экспериментальном комплексе, включающем вакуумную, масс-спектрометрическую и оптическую системы, а измерения i_ϕ и U_ϕ – на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30, либо электрометр ТР-1501 [9]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после облучения образцов измеряли при давлении $\sim 10^{-4}$ Па, используя устройство [12], на спектрофотометре СФ-4А с приставкой ПДО-1 и при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре Specord-M40 с приставкой на отражение $8^\circ/d$ [13]. Контактную разность потенциалов (КРП) между $PbN_6(Am)$, $CdTe$ и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [8].

Результаты и обсуждение

При сопоставлении кинетических закономерностей V_ϕ $PbN_6(Am)$ и систем $PbN_6(Am)-CdTe$ (рис. 1) видно, что наряду с уменьшением $CdTe$ V_ϕ в собственной области поглощения азид свинца образцы проявляют общие кинетические закономерности. В полях интенсивного облучения ($I > 1 \cdot 10^{14}$ см⁻²·с⁻¹) на кинетических кривых V_ϕ систем $PbN_6(Am)-CdTe$ проявляются характерные для индивидуального азид свинца участки [10, 11]: I – нестационарный, II – стационарный, III – возрастания, IV – насыщения. Снижение интенсивности падающего света приводит к уменьшению V_ϕ , а также к увеличению продолжительности участков кинетических кривых V_ϕ . Продолжительное (более одного месяца) хранение образцов в "атмосферных" условиях, предварительные тепловая и световая обработки, а также обработка азид свинца в восстановительной среде уменьшают (вплоть до полного исчезновения) начальный максимум на кинетических кривых V_ϕ . Видно (рис. 1, кривая 3), что повторное облучение образцов (после прерывания света на II участке) не приводит к заметному изменению значений V_ϕ на II, III, IV участках кинетических кривых V_ϕ .

После предварительной обработки образцов светом до IV участка кинетических кривых V_ϕ монотонно возрастает до постоянного значения (рис. 1, кривая 4). Последующая обработка предварительно экспонированных образцов в окислительной среде,

хранение в "атмосферных" условиях и при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ Па в течение одного месяца приводит к частичному восстановлению формы кинетических кривых V_ϕ . После прекращения экспонирования $PbN_6(Ам)$ и систем $PbN_6(Ам)-CdTe$ на разных участках кинетических кривых V_ϕ наблюдается участок темнового постгазовыделения V . 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 постгазовыделение сокращается за счет уменьшения временного интервала "медленной" составляющей. Установлено, что при $T=293$ К анаморфозы постгазовыделения $PbN_6(Ам)$ [10, 11] и систем $PbN_6(Ам)-CdTe$, построенные в координатах $\ln C_{N_2} = f(\tau)$, независимо от времени предварительного экспонирования и интенсивности падающего света – линейны. В табл. 1 приведены константы скорости (k) процессов, ответственных за постгазовыделение, после прерывания света на I, II и IV участках кинетической кривой V_ϕ .

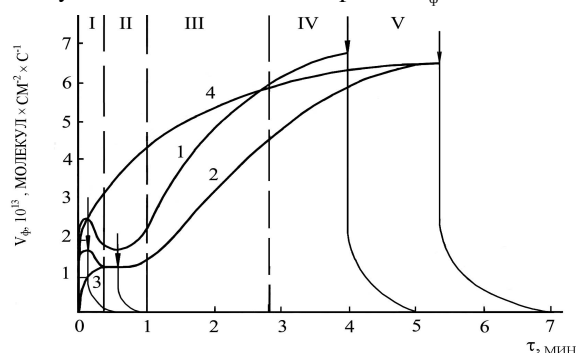


Рис. 1. Кинетические кривые скорости фотолиза (V_ϕ) $PbN_6(Ам)$ (1) и систем $PbN_6(Ам)-CdTe$ (2–4) при $\lambda=365$ нм и интенсивности падающего света $2 \cdot 10^5$ см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ до (1, 2) и после прерывания освещения на II (3) и IV (4) участках кинетических кривых. Стрелками обозначены моменты выключения света

Таблица 1. Константы скорости (k , с $^{-1}$) темнового постгазовыделения

Образец	Участки кинетической кривой V_ϕ		
	I	II	IV
$PbN_6(Ам)$	$(4,32 \pm 0,16) \cdot 10^{-2}$	$(3,10 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$	$(2,40 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$
$PbN_6(Ам)-CdTe$	$(4,20 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$	$(3,95 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	$(2,30 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$

На рис. 2 приведены спектральные распределения V_ϕ систем $PbN_6(Ам)-CdTe$ при облучении их светом равной интенсивности при температуре 293 К, построенные по стационарным участкам (II) кинетических кривых V_ϕ . Видно, что создание систем $PbN_6(Ам)-CdTe$, наряду с уменьшением V_ϕ в собственной области поглощения $PbN_6(Ам)$, приводит к появлению заметного фоторазложения в длинноволновой области спектра, соответствующей области поглощения и фотоэлектрической чувствительности CdTe.

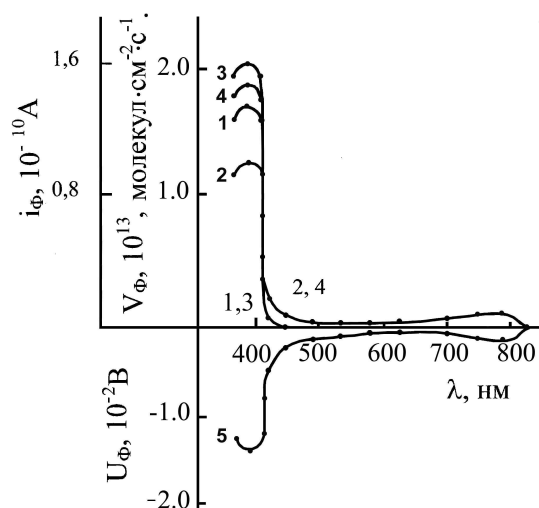


Рис. 2. Спектральное распределение скорости фотолиза (1, 2), фототока (3, 4), фотоЭДС (5) $PbN_6(Ам)$ (1, 3) и $PbN_6(Ам)-CdTe$ (2, 4, 5) при $I = 2 \cdot 10^5$ см $^{-2}$ ·с $^{-1}$

Длинноволновый край ДО $PbN_6(Ам)$ [10] и $PbN_6(Ам)-CdTe$ совпадает и составляет $\lambda=410$ нм. Формирование систем $PbN_6(Ам)-CdTe$ и обработка их светом из области $\lambda=365$ нм приводит к уменьшению ДО $PbN_6(Ам)$ в диапазоне 410...850 нм (рис. 3).

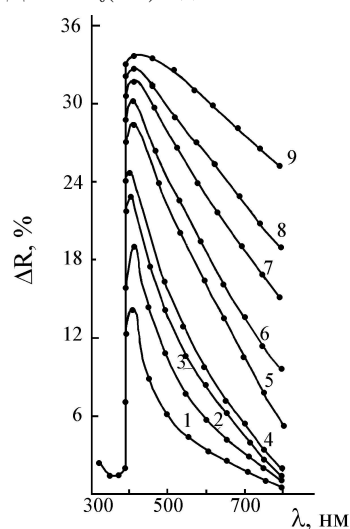


Рис. 3. Изменение отражательной способности систем $PbN_6(Ам)-CdTe$ в зависимости от времени облучения светом: 1) 10 с, 2) 20 с, 3) 40 с, 4) 60 с, 5) 2 мин, 6) 4 мин, 7) 8 мин, 8) 20 мин, 9) 90 мин. $\lambda=365$ нм, $I = 3,17 \cdot 10^5$ см $^{-2}$ ·с $^{-1}$

При временах 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 $\lambda \approx 400...450$ нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки (до участка IV) приводит к уширению полосы и смещению максимума в длинноволновую область спектра. Хранение облученных образцов в течение 24 ч при $T=293$ К и $P=101,3$ кПа приводит к частичному восстановлению ДО образцов в области $\lambda \geq 400$ нм. Установленное совпадение кинетических зависимостей изменения количеств

фотолитического металла (C_{Me}), рассчитанных по результатам измерений кинетических кривых $V_{\text{ф}}$ при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей (S), соответствующих изменению ДО систем $\text{PbN}_6(\text{Am})\text{--CdTe}$ в процессе облучения, а также результаты представленные в [10, 11] свидетельствуют о том, что наблюдаемые в результате облучения образцов изменения на спектральных кривых ДО систем $\text{PbN}_6(\text{Am})\text{--CdTe}$ обусловлены образованием свинца – продукта фотолиза азидов свинца, а максимум – формированием частиц свинца соответствующего размера. Причём, твёрдофазный (свинец) и газообразный (азот) продукты фотолиза систем образуются в стехиометрическом соотношении и, в основном, на поверхности образцов. В табл. 2 приведены константы скорости фотолиза систем $\text{PbN}_6(\text{Am})\text{--CdTe}$, оценённые по тангенсу угла наклона зависимостей $\ln S = f(\tau)$ и $\ln C_{\text{Me}} = f(\tau)$.

Таблица 2. Константы скорости фотолиза, рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ($k_{\text{ф}}$) и спектрам диффузного отражения ($k_{\text{до}}$), $l=3,17 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

Образец	$k_{\text{ф}}, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{до}}, \text{с}^{-1}$
$\text{PbN}_6(\text{Am})$	$(5,90 \pm 0,47) \cdot 10^{-2}$	$(5,80 \pm 0,48) \cdot 10^{-2}$
$\text{PbN}_6(\text{Am})\text{--CdTe}$	$(4,70 \pm 0,35) \cdot 10^{-2}$	$(4,50 \pm 0,30) \cdot 10^{-2}$

Для выяснения энергетического строения контактов азидов свинца с теллуридом кадмия и причин, вызывающих наблюдаемые изменения $V_{\text{ф}}$ азидов свинца в разных спектральных областях, были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ), $i_{\text{ф}}$ и $U_{\text{ф}}$ систем $\text{PbN}_6(\text{Am})\text{--CdTe}$, а также измерены значения КРП между $\text{PbN}_6(\text{Am})$, CdTe и относительным электродом из платины. На рис. 2 приведены кривые спектрального распределения $i_{\text{ф}}$ и $U_{\text{ф}}$ систем $\text{PbN}_6(\text{Am})\text{--CdTe}$. Видно, что кривые спектрального распределения $V_{\text{ф}}$, $i_{\text{ф}}$ и $U_{\text{ф}}$ коррелируют, а знак $U_{\text{ф}}$ отрицательный со стороны $\text{PbN}_6(\text{Am})$. В результате измерения ВАХ в диапазоне внешних напряжений ($-3...+3 \text{ В}$) было установлено, что эффект "выпрямления" отсутствует.

Представленные результаты свидетельствуют о контактной фотоэлектрической природе наблюдаемых эффектов изменения добавкой теллурида кадмия $V_{\text{ф}}$ азидов свинца в разных спектральных областях. Это, прежде всего, следует из корреляции кривых спектрального распределения $V_{\text{ф}}$ и $i_{\text{ф}}$ со спектрами поглощения и кривыми спектрального распределения $i_{\text{ф}}$ $\text{PbN}_6(\text{Am})$ и CdTe. Формирование фотоЭДС в различных спектральных областях, отвечающих областям поглощения $\text{PbN}_6(\text{Am})$ и CdTe, прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на контактах.

Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля электрон-дырочных пар, генерированных светом в области пространственного заряда (ОПЗ) контактирующих партнёров. Согласно соотношениям термоэлектронных работ выхода контактирующих партнёров (табл. 3) [9] при сближении изолированных $\text{PbN}_6(\text{Am})$ и CdTe следовало ожидать эффектов

"выпрямления" на ВАХ, а также одинакового по всему спектру, но положительного со стороны $\text{PbN}_6(\text{Am})$ знака $U_{\text{ф}}$.

Таблица 3. Контактная разность потенциалов между $\text{PbN}_6(\text{Am})$, CdTe и относительным электродом из платины

Материал	КРП ($T=293 \text{ К}$)	
	$P=1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$	$P=1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$
$\text{PbN}_6(\text{Am})$	+0,28	+0,46
CdTe	+0,64	+0,64

Однако, как показали измерения эффекты "выпрямления" на ВАХ систем $\text{PbN}_6(\text{Am})\text{--CdTe}$ отсутствуют, а знак $U_{\text{ф}}$ не соответствует ожидаемому из соотношений работ выхода контактирующих партнёров. Эти факты, а также результаты работ [9–11, 14] свидетельствуют о значительной концентрации и решающей роли собственных поверхностных электронных состояний (СПЭС) у азидов свинца и поверхностных электронных состояний на контактах азидов свинца с теллуридом кадмия (ПЭСК) в процессах перераспределения носителей заряда в темноте и при их облучении. При создании контактов азидов свинца и CdTe происходит обмен равновесными носителями заряда до тех пор, пока в системах не установится термодинамическое равновесие. Характер приповерхностных изгибов зон у азидов свинца и теллурида кадмия, определяющий вид донорно-акцепторного воздействия CdTe на фотолиз $\text{PbN}_6(\text{Am})$, приведен на рис. 4.

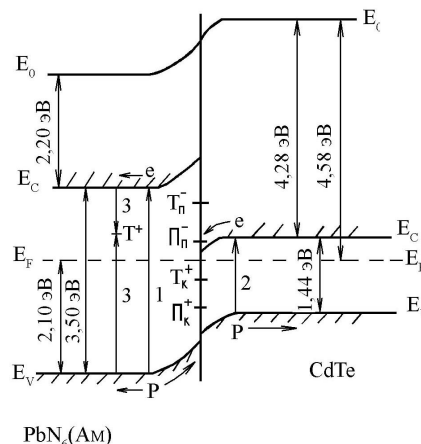
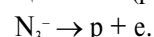
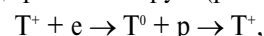


Рис. 4. Диаграмма энергетических зон систем $\text{PbN}_6(\text{Am})\text{--CdTe}$. $E_{\text{в}}$ – уровень потолка валентной зоны, $E_{\text{с}}$ – уровень дна зоны проводимости, $E_{\text{и}}$ – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, R^+ – центр рекомбинации

При воздействии на системы $\text{PbN}_6(\text{Am})\text{--CdTe}$ света из области собственного поглощения азидов свинца имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в азиде свинца и CdTe (рис. 4, переходы 1, 2).

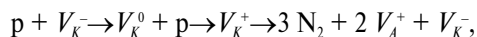


Так как квантовый выход фотолиза систем $\text{PbN}_6(\text{Am})\text{--CdTe}$ при экспозиции $\tau \leq 1$ мин составляет $0,002...0,010$, то часть фотоиндуцированных носителей заряда рекомбинирует (рис. 4, переходы 3)



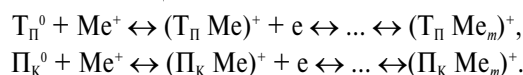
где T^+ – центр рекомбинации. Генерированные в ОПЗ $PbN_6(Am)$ и $CdTe$ пары носителей заряда перераспределяются в контактном поле, которое обусловлено несоответствием работ выхода контактирующих партнеров (табл. 3), наличием СПЭС и ПЭС. Неравновесные дырки из валентной зоны $PbN_6(Am)$ и неравновесные электроны из зоны проводимости $CdTe$ переходят на уровни СПЭС (T_n, T_p) и ПЭС (P_k, P_k^+). Осевшие на уровнях ПЭС электроны и дырки могут рекомбинировать или обмениваться с близлежащими зонами $CdTe$ и $PbN_6(Am)$.

При экспонировании систем $PbN_6(Am)-CdTe$ светом из области поглощения $CdTe$ имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в $CdTe$ (рис. 4, переход 2). Генерированные в ОПЗ $CdTe$ неравновесные носители заряда перераспределяются в контактном поле с переходом электронов из зоны проводимости $CdTe$ на уровни СПЭС и ПЭС. Реализуемый знак U_ϕ (рис. 2) со стороны азид свинца свидетельствует о возможности осуществления указанных 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 будет изменяться по сравнению с концентрацией их в индивидуальном азиде. Результирующее изменение концентрации дырок в ОПЗ азид свинца приведет к соответствующему понижению i_ϕ и V_ϕ в собственной области поглощения азид (рис. 1, 2) и появлению i_ϕ и фотолиза в длинноволновой области спектра (рис. 3), отвечающей области поглощения и фотоэлектрической чувствительности $CdTe$, по принимаемым для фотолиза АТМ реакциям образования азота:

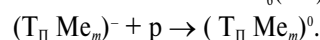


где V_K^- и V_A^+ – катионная и анионная вакансии.

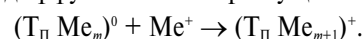
Мы полагаем, что СПЭС азид свинца [9, 14] и ПЭС являются центрами формирования фотоли- тического свинца:



Наблюдаемое уменьшение V_ϕ на участке I в процессе и после предварительного экспонирования образцов (рис. 1) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотоли- тического свинца формируются микрогетерогенные системы азид – металл (продукт фотолиза) [11]. Генерированные в ОПЗ азид свинца пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азид свинца и фотоли- тического свинца, с переходом неравновесных дырок из валентной зоны $PbN_6(Am)$ в свинец



Одновременно имеет место фотоэмиссия электронов из свинца в зону проводимости азид свинца. Эти процессы согласно [11] могут стимулировать диффузию ионов к растущим частицам



Мы полагаем, что при фотолизе систем $PbN_6(Am)-CdTe$ (также как и для $PbN_6(Am)$ [11]) имеет место увеличение не только размеров, но и числа частиц фотоли- тического свинца. В итоге будут расти концентрация дырок в ОПЗ азид свинца и V_ϕ (рис. 1, участок III). В процессе фотолиза граница контактов азид свинца – $CdTe$ покрывается слоем фотоли- тического свинца и при больших степенях превращения фотохимические процессы в системах $PbN_6(Am)-CdTe$ будут в значительной степени определяться фотоэлектрическими процессами на границе $PbN_6(Am)-Pb$ (продукт фотолиза) – $CdTe$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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.
- Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсибилизированный фотоэффект. – М.: Наука, 1980. – 384 с.
- Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярун О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. – Киев: Наукова думка, 1992. – 240 с.
- Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Сирик С.М. Закономерности образования твердофазного продукта фотолиза азид серебра // Химическая физика. – 2000. – Т. 19. – № 10. – С. 68–71.
- Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем $AgN_3(A)$ -металл // Химическая физика. – 2000. – Т. 19. – № 8. – С. 22–25.
- Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Кинетика фотолиза гетеросистем азид серебра с теллуридом кадмия и оксидом меди (I) // Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74. – № 5. – С. 927–933.
- Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем азид таллия – металл // Химическая физика. – 2001. – Т. 20. – № 12. – С. 15–22.
- Власов А.П., Суровой Э.П. Фотоэлектрическая чувствительность гетеросистем азид таллия – алюминий в поле излучения // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65. – № 6. – С. 1465–1469.
- Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. Определение работы выхода электрона из азидов серебра, свинца и таллия // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32. – № 2. – С. 162–164.
- 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.
- Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н., Сирик С.М., Шурыгина Л.И., Расматова С.В. Формирование под действием света гетеросистем "азид свинца – свинец" // Журн. науч. и прикл. фотографии. – 2001. – Т. 46. – № 3. – С. 1–9.
- 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; Опубл. 24.07.1987, Бюл. № 27. – 5 с.: ил.
- Суровой 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.
- Гаврищенко Ю.В. Фотолиз азидов тяжелых металлов и оптическая сенсибилизация этого процесса органическими красителями. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1969. – 20 с.