

γ-ПРОВОДИМОСТЬ В АЗИДЕ СВИНЦА И НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ЕГО ОСНОВЕ

Д. А. ЗАХАРОВ, С. М. РЯБЫХ, Н. М. ХАРЧЕНКО

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Темновая электропроводность и фотопроводность азидов тяжелых металлов изучена в ряде работ [1, 2, 3]. Измерения этих характеристик в чистых азиды и твердых растворах на их основе привлечены для обсуждения вопросов о характере дефектности решетки азидов, типа твердых растворов в системах AgN_3 — PbN_6 — CuN_6 и о причинах наблюдаемого влияния примесей на скорость разложения азидов под действием тепла и света.

В плане общих работ по термической, фото- и радиационной стабильности твердых растворов, в работах [3, 4, 5] было показано, что введение в решетку PbN_6 примесных ионов Ag^+ и Cu^{++} приводит к заметным изменениям скорости радиолиза азиды свинца в полях рентгеновского, γ - и протонного облучения. Наблюдаемые эффекты предположительно были связаны с донорно-акцепторными свойствами вводимых примесей. Прямое измерение γ -токов, обусловленных «медленными электронами» в азидных составах, необходимо при этом в качестве корректного подтверждения справедливости этого предположения.

Материалы и аппаратура

В работе использовался PbN_6 , приготовленный реакцией осаждения из 0,2 Н растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ квалификации х.ч. и дважды перекристаллизованного NaN_3 .

При введении примесей Ag^+ и Cu^{++} соответствующее количество нитрата серебра или меди добавляли в исходный раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Полярографический анализ показал, что в кристаллическую решетку PbN_6 при таком способе приготовления твердого раствора Ag^+ входит в количествах, близких к расчетным, а количество вошедшего Cu^{++} на порядок меньше такового. По данным полярографического анализа концентрация вводимых в PbN_6 примесей составляла: для Ag^+ — 0,5%; 1%; 2,2%; 4,7%, а для Cu^{++} — 0,5%; 0,1%; 0,7%.

При изучении γ -проводимости мы использовали таблетки, спрессованные под давлением 4 т/см². Вес таблеток — 300 мг, диаметр — 10 мм, толщина таблеток была равной $0,92 \pm 0,02$ мм.

Измерения проводили в вакууме 10^{-4} мм рт. ст., используя схему, описанную в [6]. Источником излучения служила рентгеновская трубка ЗБДМ-200, мощность дозы излучения определялась дозиметром Фрикке.

Результаты

Как показано на рис. 1, темновая проводимость PbN_6 как чистого, так и с добавками, увеличивается с ростом температуры. Добавка Ag^+

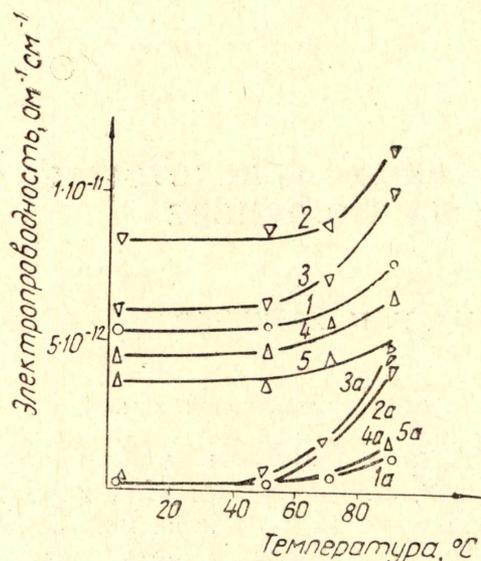


Рис. 1. Зависимость темновой и γ -проводимости от температуры. 1 — PbN_6 чистый; 2 — $PbN_6 + 1\% Ag^+$; 3 — $PbN_6 + 2,2\% Ag^+$; 4 — $PbN_6 + 0,05\% Cu^{+2}$; 5 — $PbN_6 + 0,5\% Cu^{+2}$. Кривые с индексом «а» — темновые проводимости соответствующих составов

увеличивает темновую проводимость. С увеличением концентрации добавки темновая проводимость в исследованных пределах возрастает, но не строго пропорционально концентрации. Добавка Cu^{+2} несколько уменьшает темновую проводимость.

Во время облучения проводимость возрастает (рис. 1). Добавка Ag^+ увеличивает γ -проводимость, однако степень увеличения γ -проводимости не пропорциональна концентрации добавки. Добавка Cu^{+2} уменьшает γ -проводимость, также не вполне пропорционально концентрации. Изотермы γ -проводимости представлены на рис. 2. Энергия активации γ -проводимости составляла во всех случаях около 0,01 эв/моль (рис. 4).

γ -проводимость во всех препаратах пропорциональна мощности дозы, что показано на рис. 3.

Обсуждение результатов

По данным работы [7] темновая проводимость в PbN_6 является преимущественно ионной. Ввиду значительных размеров ионов в PbN_6 разупорядоченность по Френкелю кристаллов азидов маловероятна, поэтому вряд ли темновая проводимость обусловлена междуузельными ионами. Более вероятно, что ответственными за проводимость в PbN_6 являются анионные вакансии.

Ввиду того, что ионный радиус Ag^+ (1,26Å) достаточно велик и близок к величине ионного радиуса Pb^{+2} (1,32Å), можно предположить, что AgN_3 при соосаждении с PbN_6 образует твердый раствор замещения. Замещение двухзарядного катиона на однозарядный должно привести к увеличению числа анионных вакансий и в конечном счете — к увеличению темновой проводимости PbN_6 . Дополнительные доводы в пользу этого предположения содержатся в [10].

Уменьшение темновой проводимости добавкой Cu^{+2} трудно объяс-

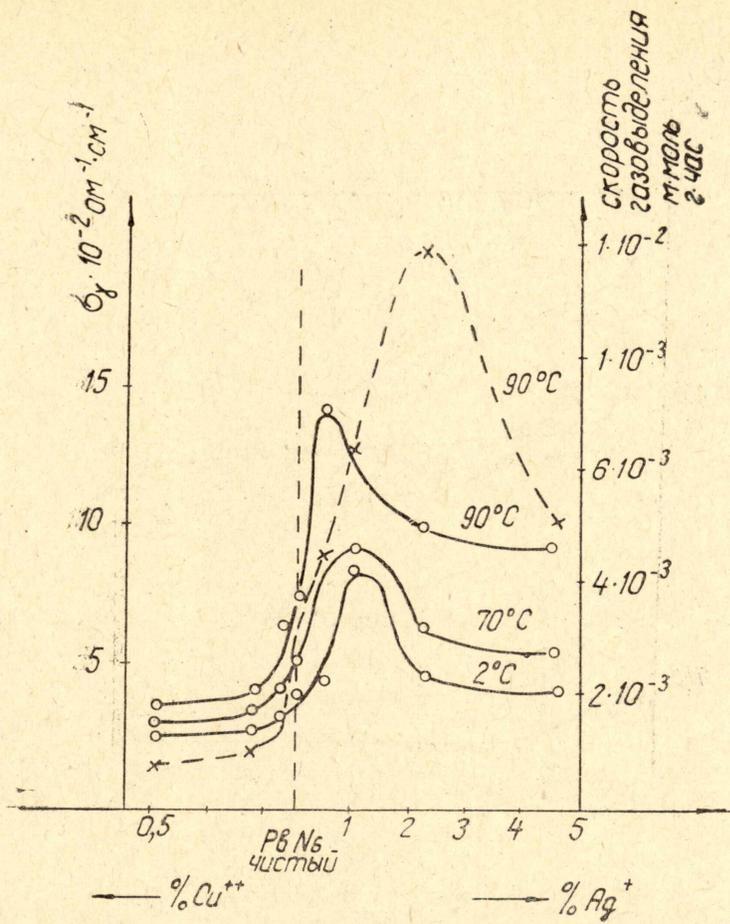


Рис. 2. Зависимость γ -проводимости азид свинца от концентрации добавок. Штрихом нанесена кривая зависимости скорости газовой выделенія азота от концентрации добавок

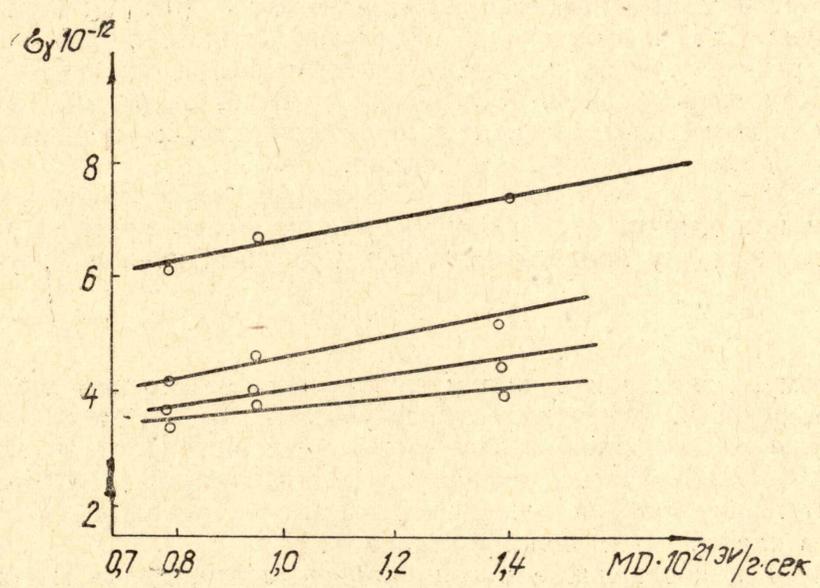


Рис. 3. Зависимость γ -проводимости азид свинца от мощности дозы

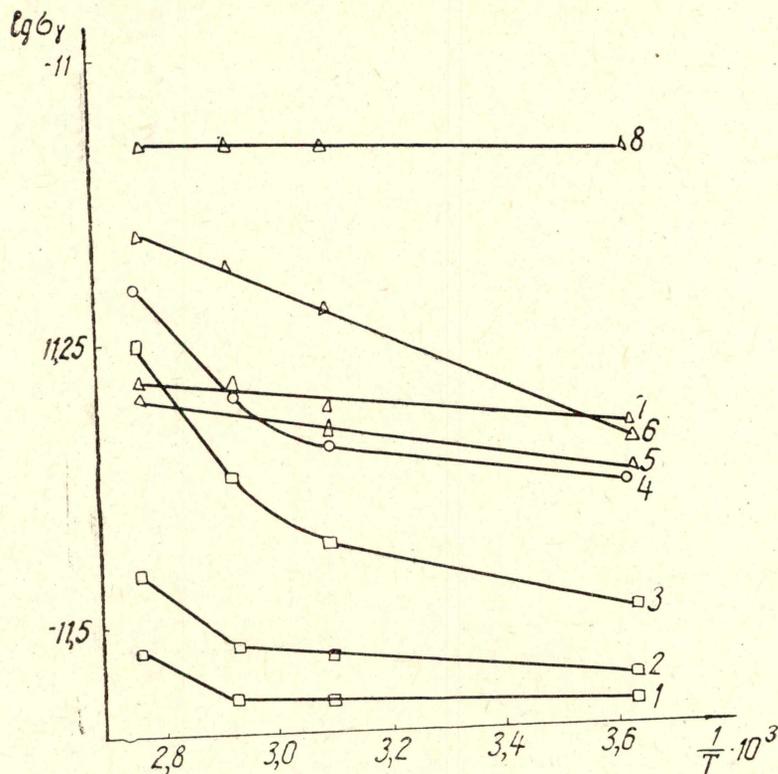


Рис. 4. Зависимость $\lg \delta$ от $1/T$.
 1 — $\text{PbN}_6 + 5\% \text{ Cu}^{+2}$; 2 — $\text{PbN}_6 + 1,5\% \text{ Cu}^{+2}$; 3 — $\text{PbN}_6 + 0,5\% \text{ Cu}^{+2}$; 4 — Pb_6N чистый; 5 — $\text{Pb}_6\text{N} + 10\% \text{ Ag}^+$; 6 — $\text{Pb}_6\text{N} + 0,5\% \text{ Ag}^+$; 7 — $\text{Pb}_6\text{N} + 5\% \text{ Ag}^+$; 8 — $\text{Pb}_6\text{N} + 1,5\% \text{ Ag}^+$

нить, если предположить, что Cu^{+2} в PbN_6 образует твердый раствор замещения. Более вероятно, что Cu^{+2} внедряется в междоузлия, чему способствует и малый ионный радиус иона Cu^{+2} ($0,96\text{\AA}$). При внедрении же иона Cu^{+2} в междоузлие число анионных вакансий в кристаллической решетке уменьшится, поскольку решетка должна остаться электрически нейтральной. Уменьшение числа анионных вакансий, являющихся носителями тока, и приводит, видимо, к уменьшению температурной проводимости, наблюдаемой нами.

Ответственными за γ -проводимость в азидных составах являются электроны или дырки, образующиеся при переходе электронов из валентной зоны в зону проводимости под действием кванта излучения.



По-видимому, электрон в нашем случае непосредственно переходит в зону проводимости, минуя экситонные уровни. Это предположение подтверждается как линейной зависимостью γ -проводимости от мощности дозы, так и малой энергией активации γ -проводимости ($\approx 0,01 \text{ эв/моль}$), приблизительно равной энергии активации подвижности носителей тока в классических полупроводниках.

Электроны, перешедшие в зону проводимости, далее могут либо рекомбинировать,



либо захватываются ловушками. В качестве ловушек могут выступать анионные вакансии, при захвате ими электронов образуются F-центры.



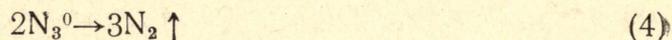
Работ, позволяющих четко определить знак носителей тока при γ -проводимости PbN_6 , проведено не было. Однако в работе [8] показано, что фотопроводимость PbN_6 является дырочной. Логично предположить, что при переходе к более жестким излучениям характер проводимости не меняется, тем более, что внешняя картина явлений при фото- и γ -проводимости качественно подобна. Аналогичная точка зрения высказана и в работе [9] при изучении фото- и γ -токов в полупроводниках.

Считая, что γ -проводимость PbN_6 является дырочной и что ловушками электронов служат анионные вакансии, легко модельно объяснить влияние добавок Ag^+ и Cu^{+2} на величину γ -проводимости. Добавка Ag^+ , как было сказано выше, увеличивает концентрацию анионных вакансий в PbN_6 , и, следовательно, увеличивает вероятность захвата электронов на ловушках по реакции [3]. Это ведет к уменьшению вероятности рекомбинации электронов и дырок и к увеличению концентрации дырок-носителей γ -тока.

В рамках изложенных представлений модельно объяснимо также и наблюдаемое нами уменьшение γ -проводимости PbN_6 при введении в азид примесных ионов Cu^{++} .

Спад γ -тока при добавлении Ag^+ в количествах, больших 1%, по-видимому, связан с выпадением AgN_3 в отдельную фазу.

Сравнение изотерм газовыделения азота при радиолизе и γ -проводимости (рис. 2) показывает, что они качественно подобны. Это позволяет утверждать, что элементарные реакции радиолиза с участием носителей тока являются определяющими в радиолизе PbN_6 . Поскольку приведенные выше рассуждения позволяют утверждать, что носителями γ -тока являются дырки, то логично предположить, что реакция рекомбинации радикалов



является лимитирующей в процессе радиационного разложения PbN_6 .

ЛИТЕРАТУРА

1. F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc., **A246**, 216 (1958).
2. J. M. Grescook, Proc. Roy. Soc., **A246**, 225 (1958).
3. J. V. R. Kautman, Proc. Roy. Soc., **A246**, 219 (1958).
4. Ю. А. Захаров, С. М. Рябых, Г. Г. Савельев. Сб. «Химические реакции с участием твердых веществ» (в печати) 1969.
5. Ю. А. Захаров, С. М. Рябых, А. П. Лысых. Кинетика и катализ (в печати).
6. С. М. Рябых, Ю. А. Захаров. (Настоящий сборник).
7. Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров, Г. Т. Шечков, Р. А. Васюткова. Изв. ТПИ, **151**, 40, 1966.
8. Г. Г. Савельев, Ю. В. Гаврищенко, ФТТ (в печати).
9. Б. Т. Коломиец, В. Г. Романов, П. К. Ходосевич, ФТТ, **8**, 3693, 1966.
10. Г. Т. Шечков, Ю. А. Захаров, Ж.Н.Х., 1967, (1969), (в печати).

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	Табл. 4	Расщепление	Расщепление, гаусс
8	Рис. 2	1000 ,А	10000 ,А ⁰
19	1-ая снизу	В. М. Лихин ДАН СССР	В. М. Лыхин ДАН СССР
22	24 сверху	$O^{\ominus} = \square + 2e + 1/20_2$	$O^{\ominus} = \square^{\ominus} + e + 1/20_2$
23	13 сверху 16 сверху	За счет электронов Кристаллов постоянных	За счет захвата электронов кристаллов постоянным
28	7 снизу	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$
36	12 снизу	Zoumeine	Roumeine
40	3 сверху	выходе	входе
44	5 снизу	(II)	(I)
47	3 сверху	и окружающее	в окружающее
51	Табл. I	NH_3^+	NH_3^+
51	Табл. I	HCl_{37}^+	HCl^{37+}
54	Рис. 2	t (сек)	lgt (сек)
64	5 сверху	кристаллах позволяет получить с контроли- руемой величиной по- верхности	кристаллах с контролируемой величиной поверхности позволяет получить
69	8 сверху и 13 снизу	ПП-III	ПП-III
70	Табл. I	$0,99 + 1,06 \cdot 10^{13}$	$0,99 + 1,06 \cdot 10^{13}$
71	3 и 6 снизу авторы	А. Д. Уоббе Д. А. Захаров	А. Д. Уoffe Ю. А. Захаров
71	7 снизу	0,5 %	0,05 %
74	подпись под рис. 4	$lg \delta$	$lg \sigma_{\gamma}$
77	10 снизу подпись под рис. 1 и 2	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + 1$	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + e$
79	5 и 6 сверху	НО ClO	Н ₀ ClO ₃ ⁻
81	17 снизу	$Cl_4^{\ominus} \rightleftharpoons Cl_{4,1}, [ClO_4^{\ominus}]^*$	$ClO_4^{\ominus} \rightleftharpoons ClO_{4,e}, [ClO_4^{\ominus}]^*$
88	8 сверху	% 116δ	№ 1168
91	2 снизу	$I_{18} NH_3$	$I_{18}^{15} NH_3$
III.	11 снизу	$^{14}N^{15}N^+, ^{12}C^{16}O^+$	$^{12}C^{16}O^+, ^{14}N^{15}N^+$
126	1 сверху	Каделацы	Каденацы
128	7 сверху	Kj	KI
128	1 снизу	G=g+j	G=g+γ
132	11 сверху	V	V _к
146	5 снизу	спектрометрия	спектроскопия