

Изменение радиационно-химической стабильности PbN_6 гетерофазными добавками

Ю.А. Вехаров, С.М.Рябых, В.Д.Минаков

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Некоторые наблюдения последних лет [1-3] позволяют предположить, что перспективная возможность направленного изменения радиационно-химической стабильности твердых солей заключается во введении в них гетерофазных добавок полупроводников. В настоящей работе рассмотрено влияние таких добавок (полупроводниковых окислов) на радиолиз PbN_6 . Выбор PbN_6 для исследования обусловлен его практической важностью как ИВР, и тем, что PbN_6 — удобный модельный объект для изучения твердофазного разложения. Для получения информации о направлении электронных переходов при радиолизе исследовались электропроводность и T -проводимость слоев PbN_6 — окисел.

МАТЕРИАЛЫ И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА.

Поликристаллический PbN_6 получали обменной реакцией между водными растворами NaN_3 и $Pb(NO_3)_2$. Определяемое химическим анализом содержание N_3^- в PbN_6 составляло $98 \pm 2\%$. Гетерофазными добавками служили окислы ZnO , CaO , Co_2O_3 и NiO . Для получения нужного состава PbN_6 и окисел тщательно перемешивались механически. В экспериментах использовался порошок фракции 30-60 меш. Использованный технический NaN_3 был дважды перекристаллизован, прочие реактивы имели квалификацию "хч".

Источником излучения служила рентгеновая трубка ВБТМ-200, работавшая в режиме 200 кв, 20 ма, мощность дозы определялась ферросульфатным дозиметром. Радиоллиз проводили в вакууме при остаточном давлении $10^{-2} - 10^{-4}$ мм.рт.ст. в области температур $0-100^{\circ}\text{C}$, регистрируя количество выделяющегося при облучении газа. Чувствительность объемной установки составляла $0,7 \cdot 10^{-8}$ моль.

При изучении электрофизических свойств слоев PbN_6 -окисел прессованные таблетки PbN_6 в соответствующего окисла приводили в плотный механический контакт. Измерения проводили в поле излучения, в условиях, аналогичных условиям радиолиза, измеряли γ -проводимость и γ -в.д.с. Чувствительность измерительной схемы по току составляла 10^{-14} а.

РЕЗУЛЬТАТЫ

I. При введении в PbN_6 окислов ZnO , CdO , Co_2O_3 и NiO радиационно-химическая стабильность PbN_6 изменяется. Добавки ZnO и CdO значительно ускоряют выделение азота из PbN_6 при облучении, добавки NiO и Co_2O_3 - замедляют его (см. рис. I). Как каталитический, так и ингибирующий эффекты быстро насыщаются с увеличением количества вводимой добавки. Скорость газовыделения для всех изученных нами составов в диапазоне доз $1 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{19}$ эв/г остается постоянной, как это имеет место в случае радиолиза чистого PbN_6 [35]. Изучение температурной зависимости скорости газовыделения показало, что на энергию активации радиолиза PbN_6 введение упомянутых гетерофазных добавок влияния не оказывает: во всех случаях энергия активации процесса газовыделения при радиоллизе составляла 5 ± 1 ккал/моль, как и для чистого PbN_6 . После прекращения облучения га-

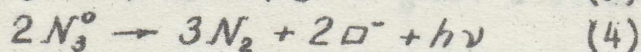
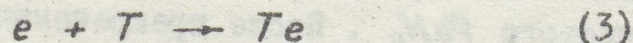
зависимости из составов PbN_6 -окисел продолжалось, закономерности его аналогичны найденным для чистого PbN_6 [3 4] .

2. При отсутствии облучения слой PbN_6 -окисел не является источником сколько-нибудь заметных э.д.с.. Однако при облучении слоев с контактирующих таблеток снимаются заметные T -э.д.с. При этом PbN_6 , облучаемый в контакте с ZnO и CdO , заряжается до положительного потенциала, а в контакте с NiO - до отрицательного. Вольтамперные характеристики для T -токов в исследованных слоях приведены на рис. 2. Для слоев $PbN_6 - ZnO$ и $PbN_6 - CdO$ величина T -тока мало зависит от направления тока, тогда как в слоях $PbN_6 - Co_2O_3$ и $PbN_6 - NiO$ наблюдается довольно значительный эффект выпрямления, причем, запорным является направление тока от окисла к PbN_6 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования катализа и ингибирования радиолиза нитратов и NH_4CRO_4 гетерофазными добавками [1-3], а также наши результаты в этом направлении [3] позволяют предположить, что изменение добавками полупроводников скорости радиолиза твердых радиационно-нестабильных солей является результатом донорно-акцепторных взаимодействий между контактирующими партнерами. Смысл влияния контактов состоит в сдвиге равновесия электронных стадий радиолиза. С этим согласуется то обстоятельство, что окислы не изменяют энергию активации распада солей.

В работах [4] была обоснована схема радиолиза PbN_6 , включающая следующие основные элементарные стадии:



Была показана также стационарность при облучении промежуточными продуктами — радикалам $N_3^\bullet$ и электронам проводимости. При этом основании можно получить следующие выражения для скоростей изменения концентрации $N_3^\bullet$ и электронов:

$$\frac{d[N_3^\bullet]}{dt} = \kappa_1 J[N_3] - \kappa_2 [N_3^\bullet][e] - \kappa_3 [N_3^\bullet]^2 = 0, \quad (I)$$

$$\frac{d[e]}{dt} = \kappa_1 J[N_3] - \kappa_2 [N_3^\bullet][e] - \kappa_3 [T][e] = 0, \quad (II)$$

Учитывая, что скорость радиоллиза равна $v = \kappa_3 [N_3^\bullet]^2$, из уравнения (II) легко найти стационарную концентрацию электронов:

$$[e] = \frac{\kappa_1 \sqrt{\kappa_2} J[N_3]}{\kappa_2 \sqrt{\kappa_2} [T] + \kappa_3 \sqrt{v}}, \quad (III)$$

где J — интенсивность облучения,

$[T]$ — концентрация ловушек электронов.

Если PbN_3 при радиоллизе находится в контакте с полупроводником — донором или акцептором электронов, то стационарная концентрация электронов изменится на постоянную величину A (она может быть положительной или отрицательной):

$$[e] = \frac{\kappa_1 \sqrt{\kappa_2} J[N_3]}{\kappa_2 \sqrt{\kappa_2} [T] + \kappa_3 \sqrt{v}} + A. \quad (IV)$$

Подставив это значение $[e]$ в уравнение (I), можно выразить зависимость скорости радиоллиза от величины A в виде:

$$A = \frac{\kappa_1 \kappa_2 \kappa_3 J[N_3][T]}{\kappa_2 \sqrt{v} (\kappa_2 \kappa_3 [T] + \kappa_3 \sqrt{v})} - \frac{\sqrt{\kappa_2}}{\kappa_2} \sqrt{v}. \quad (V)$$

Графически функция $v = f(A)$ имеет вид, показанный на рис. 3. Из этого графика следует, что при введении в PbN_3 добавки, являющейся донором электронов, скорость радиоллиза PbN_3 должна уменьшаться, а при введении акцептора — возрастать.

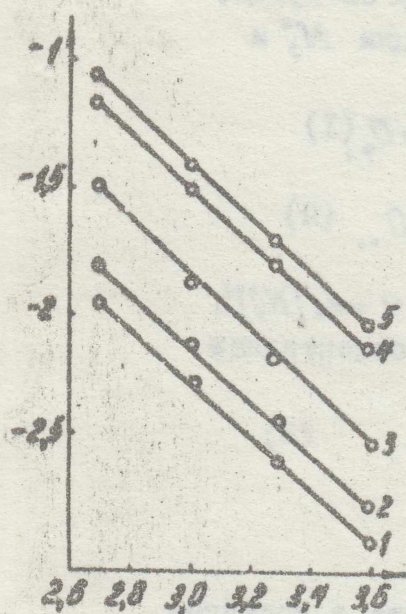


Рис. 1. Температурная зависимость скорости радиоллиза составов

PbN_6 - окисел

- 1 = $PbN_6 + 10\% NiO$;
- 2 = $PbN_6 + 10\% Co_2O_3$;
- 3 = PbN_6 ;
- 4 = $PbN_6 + 10\% ZnO$;
- 5 = $PbN_6 + 10\% CdO$.

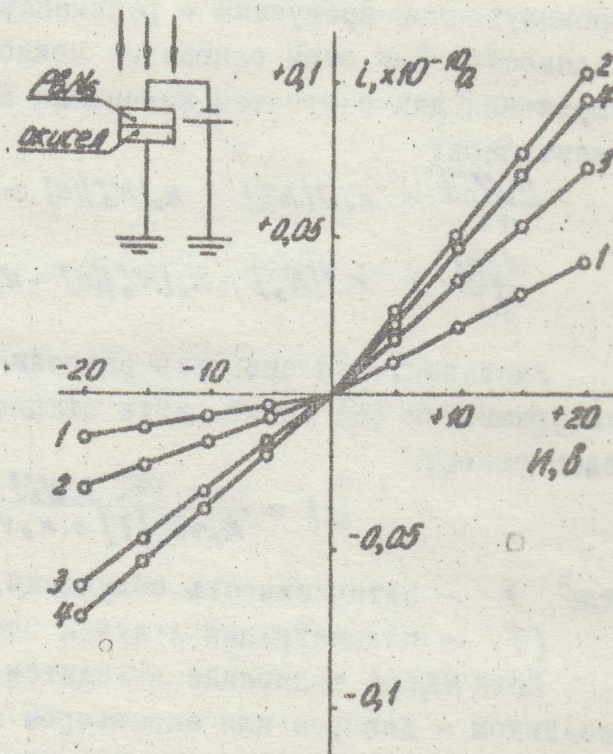


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики слоёв PbN_6 - окисел в поле излучения ($t = 50^\circ C$)

- 1 = $PbN_6 - Co_2O_3$;
- 2 = $PbN_6 - NiO$;
- 3 = $PbN_6 - CdO$;
- 4 = $PbN_6 - ZnO$.

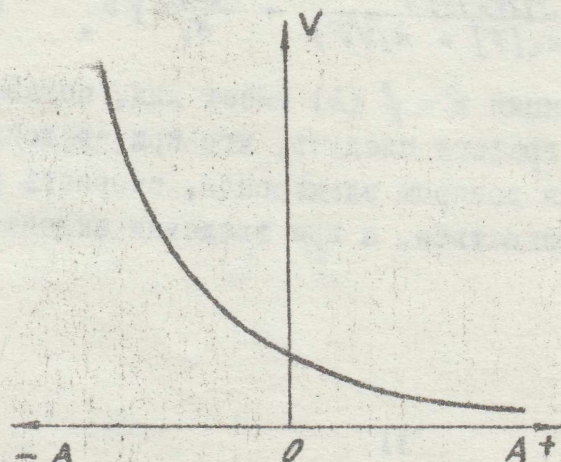


Рис. 3. Зависимость скорости радиоллиза PbN_6 от величины A (по уравнению V).

Подобных выводов и следовало ожидать, так как изменение стационарной концентрации электронов должно привести к смещению равновесия в реакции рекомбинации (2) вправо — при введении акцепторов и влево — при введении донора электронов, а это, в свою очередь, изменит стационарную концентрацию N_3^0 и в конечном счете — скорость радиолитизации, как это описано выше.

Характер (направление и количество) обмена зарядов на необлученном контакте определяется качеством контакта и соотношением работ выхода электрона из контактирующих партнеров. Однако при облучении контакта жестким излучением свойства кристаллов, определяющие их донорно-акцепторные воздействия, могут меняться. Прямой эксперимент по наблюдению за направлением электронных переходов в контактирующих слоях заключается в измерении группы электрофизических свойств слоев PbN_6 — окисел, и прежде всего — измерения I -э.д.с. и эффектов выпрямления на слоях непосредственно в поле излучения.

Описанные электрофизические измерения представляют, по сути, исследование по разделению зарядов в фотоэлементе с р-п переходом (или контактной неоднородностью другого вида), работающем в двух режимах: вентильном (измерения I -э.д.с.) и близком к фотодиодному (измерения вольт-амперных характеристик).

В слоях $PbN_6 - NiO$ и $PbN_6 - Co_2O_3$ при облучении запорным является направление тока от азиды к окислу. Так как PbN_6 — фотопроводник р-типа [5], то подобная картина может наблюдаться лишь в случае перехода электронов из окисла в PbN_6 (переходу дырок мешает контактный барьер). В слоях $PbN_6 - ZnO$ и $PbN_6 - CdO$, где контактная область антизапорная, должен иметь место обратный переход электронов — из PbN_6 в окисел.

Облучение слоев в отсутствие внешнего поля должно приводить к разделению пар электрон-дырка на контактах и вследствие этого — к возникновению I -э.д.с. Несновные носители (электроны в PbN_6), образующиеся на расстоянии от кон-

такта, не превышающей длину свободного пробега, подхватывается контактным полем и переносится из одного вещества в другое до установленного равновесия, при котором ток через контакт прекратится. Экспериментальные данные показали, что PbN_6 в контакте с ZnO и CdO приобретает положительный потенциал, а в контакте с NiO — отрицательный. Эти данные коррелируют с картиной токовых измерений и также подтверждают высказываемое мнение о том, что в поле излучения в слоях $PbN_6 - ZnO$ и $PbN_6 - CdO$ окисел выступает акцептором электронов, а в слоях $PbN_6 - NiO$ и $PbN_6 - Co_2O_3$ — донором.

В соответствии с ранее высказанными предположениями, ZnO и CdO должны ускорять, а NiO и Co_2O_3 — замедлять радиоллиз PbN_6 . Изложенные в данной работе экспериментальные факты вполне согласуются с этим.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.А.Захаров, В.А.Невоструев. Сб. "Радиационная физика неметаллических кристаллов", Киев, 1965, Изд. "Наука", 1967, стр. 397.
2. Ю.А.Захаров, В.А.Невоструев, ЖФХ, 41, № 4, 1968; Кинетика и катализ, 8, 210, 1967.
3. Ю.А.Захаров, В.А.Невоструев, С.М.Рябых, Сб. "Труды молодых ученых — химиков, Томск, 1967" (в печати)
4. С.М.Рябых, Ю.А.Захаров, лхз (в печати)
5. Г.Г.Савельев, Ю.В.Гаврищенко, Ю.А.Захаров. Изв. ВУЗов, "Физика", № 7, (1968)