

16. Мейкляр Г.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука. 1972. – 399с.
17. Диамант Г.М. Неравновесная проводимость в процессе фотохимической реакции в азиде серебра. Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. – Кемерово: КемГУ, 1986. 22с.
18. Захаров Ю.А., Гасьмаев Л.В., Колесников В.К. // Журнал физической химии. 1976. Т.50. №7. С. 1669-1673.
19. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и механизм. – М.: Наука. 1980. – 264с.
20. Савельев Г.Г., Захаров Ю.А., Гаврищенко Ю.В. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1969. Т.14. №6. С. 466-468.
21. Сирик С.М. Фотолиз азиды серебра и гетеросистем «азид серебра – металл», «азид серебра – полупроводник». Автореф. дисс... канд. хим. наук. Кемерово: КемГУ, 1999. 20 с.
22. Рябых, С.М. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. Т.28. №1. С. 42-46.

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА АЗИДА СВИНЦА

Л.Н. Бугерко, Г.О. Еремеева, А.И. Мохов

Установлено, что предварительное облучение азиды свинца светом ($\lambda=365$ нм, $I=2 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹) в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока приводит к появлению новой длинноволновой (до $\lambda=600$ нм) области спектральной чувствительности. Определены константы скорости фотолиза азиды свинца. В результате измерений контактной разности потенциалов, вольт-амперных характеристик, фото-ЭДС, фототока установлено, что при фотолизе азиды свинца формируются микрогетерогенные системы $PbN_6(Am) - Pb$ (продукт фотолиза). Показано, что лимитирующей стадией образования фотолитического свинца является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру Pb_n^0 .

Ключевые слова: азид свинца, фотолиз, микрогетерогенные системы.

Было установлено [1-17], что выделяющиеся при разложении твердофазные продукты оказывают существенное влияние на фотохимические и фотоэлектрические свойства азидов тяжелых металлов. В настоящем сообщении представлены результаты исследований кинетических и спектральных закономерностей образования продуктов в процессе фотолиза азиды свинца.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Азид свинца марки Ам ($PbN_6(Am)$) синтезировали методом двухструйной кристаллизации, медленным (в течение 60 минут) сливанием «струя в струю» водных 0,2 н растворов дважды перекристаллизованного технического азиды натрия и нитрата свинца (квалификации х.ч.) при pH 3 и $T = 293K$ [18]. Образцы для исследований готовили прессованием таблеток $PbN_6(Am)$ массой 150 мг при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ кг·см⁻², либо путем нанесения 150 мг навесок $PbN_6(Am)$ на кварцевую пластинку в виде спиртовой суспензии, с последующей отгонкой спирта в вакууме. Измерения скорости фотолиза (V_ϕ), фототока (i_ϕ) и фото-ЭДС (U_ϕ) образцов проводили в вакуу-

ме (1×10^{-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 термоэлемента РТ-0589. В качестве датчика при измерении V_ϕ использовали лампу РМО – 4С омегатронного масс – спектрометра ИПДО – 1, настроенного на частоту регистрации азота. Измерения i_ϕ и U_ϕ проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30, либо электрометр TR – 1501 [15]. Спектры диффузного отражения (ДО) измеряли при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре SPECORD – M40 с приставкой на отражение 8^0d и в вакууме ($1 \cdot 10^{-4}$ Па) [16]. Контактную разность потенциалов (КРП) между азидом свинца, свинцом и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [19]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза азиды свинца изучали методом угольных реплик на электронном микроскопе УЭМВ - 1000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате анализа кинетических закономерностей фотолиза $PbN_6(Am)$ было установлено, что при облучении образцов светом $\lambda = 365$ нм в области интенсивного освещения ($I > 1 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻²·с⁻¹) на кинетических кривых V_ϕ можно выделить несколько участков: начальный (I), стационарный (II), возрастания (III), насыщения – (IV) и спада (V) (рисунок 1, кривая 1). Снижение интенсивности падающего света приводит к уменьшению V_ϕ , а также к увеличению продолжительности участков кинетических кривых. На рисунок 2 (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 $PbN_6(Am)$ находится при $\lambda < 420$ нм. Различные виды предварительных обработок, которые приводят к частичному разложению азида свинца (прогрев в вакууме 1×10^{-5} Па в интервале температур 340-420К, облучение светом, старение образцов, обработка в восстановительной среде), уменьшают или полностью устраняют начальный максимум (участок I) на кинетических кривых V_ϕ . Повторное (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 (рисунок 1, кривые 2,3) и кривых спектрального распределения V_ϕ и i_ϕ . Предварительное экспонирование образцов в течение 10 мин приводит к монотонному увеличению V_ϕ до постоянных значений (рисунок 1, кривая 4). При этом наряду с увеличением V_ϕ и i_ϕ в собственной области поглощения $PbN_6(Am)$ на кривых спектрального распределения V_ϕ и i_ϕ , появляется новая область фоточувствительности, длинноволновый порог которой простирается до 600 нм (рисунок 2, кривые 3,4).

После прекращения экспонирования на разных участках кинетических кривых скорости фотолиза наблюдается участок темнового постгазовыделения (рисунок 1). Видно, что кривые темнового постгазовыделения состоят из двух участков «быстрого» и «медленного». С увеличением времени экспонирования и интенсивности падающего света продолжительность темнового постгазовыделения возрастает.

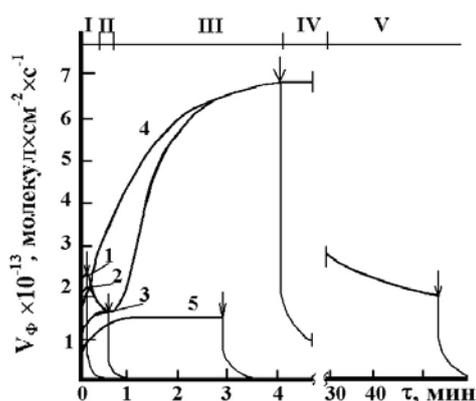


Рисунок 1. Кинетические кривые скорости фотолиза (V_ϕ) $PbN_6(Am)$ при $\lambda = 365$ нм и интенсивности падающего света $2 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ до (1) и после прерывания освещения на I (2), II (3), IV (4) и V (5) участках кинетических кривых V_ϕ . Стрелками обозначены моменты выключения света.

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 $\ln C_{N_2} = f(\tau)$. По тангенсу угла наклона зависимости $\ln C_{N_2} = f(\tau)$ оценили значения констант скорости (k) после прерывания освещения на разных участках кинетических кривых V_ϕ (таблица 1).

Таблица 1

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

	Участки кинетической кривой V_ϕ		
	I	II	IV
$PbN_6(Am)$	$(4.32 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	$(3.10 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	$(2.40 \pm 0.12) \times 10^{-3}$

При исследовании топографии твердофазного продукта фотолиза азид свинца, установлено, что при интенсивностях $I = 4 \cdot 10^{14} - 8 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹ и временах облучения образцов, соответствующих достижению участков I и II кинетической кривой V_ϕ формируются частицы преимущественно размером 40-60 Å сферической формы.

Количество и размер частиц увеличиваются по мере роста интенсивности падающего света и времени экспонирования. Длинноволновый край ДО азид свинца находится при $\lambda = 410$ нм (рисунок 3).

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА АЗИДА СВИНЦА

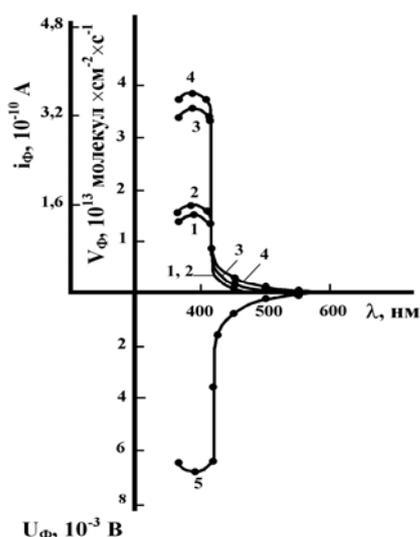


Рисунок 2. Спектральное распределение скорости фотолиза (1,3), фототока (2,4) и фото-ЭДС (U_{ϕ}) (5) до (1,2) и после облучения $PbN_6(Am)$ (3,4,5) при $I = 2 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹.

Обработка образцов светом $\lambda = 365$ нм в интервале интенсивностей $I = 4 \cdot 10^{14} - 8 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹, наряду с отсутствием заметных эффектов в собственной области поглощения азиды свинца, приводит к существенному изменению вида спектральных кривых ДО в области $\lambda \geq 410$ нм.

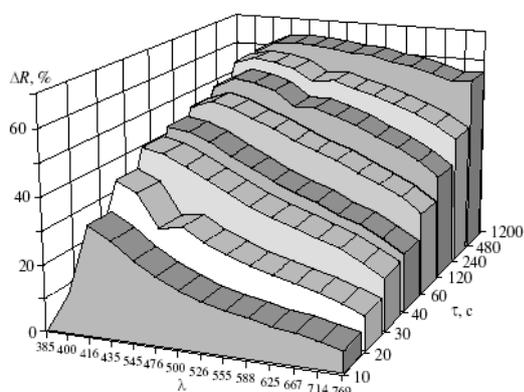


Рисунок 3. Изменение отражательной способности азиды свинца в зависимости от времени облучения светом $\lambda = 380$ нм при $I = 3 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹.

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, проявляется максимум при $\lambda \approx 440$ нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки до участка (III) приводит к уширению полосы и смещению максимума в длинноволновую область спектра. Установлено совпадение кинетических зависимостей

изменения количества фотолизического металла (C_{Me}), рассчитанных по результатам измерений кинетических кривых V_{ϕ} при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей (S), соответствующих изменению ДО $PbN_6(Am)$ в процессе облучения. В табл. 2 приведены константы скорости фотолиза $PbN_6(Am)$ оценённые по тангенсу угла наклона зависимостей $\ln S = f(\tau)$ и $\ln C_{Me} = f(\tau)$. Полученные в настоящей работе и ранее [15 - 18] данные свидетельствуют, прежде всего, о том, что основными продуктами фотолиза $PbN_6(Am)$ в условиях высокого вакуума являются металлический свинец и газообразный азот. Причем, продукты фотолиза $PbN_6(Am)$ образуются в стехиометрическом соотношении и, в основном, на поверхности образцов, а наблюдаемые в результате облучения изменения на спектральных кривых ДО $PbN_6(Am)$ (рис. 3) кинетических кривых и кривых спектрального распределения V_{ϕ} и i_{ϕ} обусловлены образованием частиц свинца (преимущественно со средним диаметром ≈ 40 А).

Таблица 2.

Константы скорости фотолиза $PbN_6(Am)$, рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ($k_{1\phi}$) и спектрам диффузного отражения ($k_{1ДО}$)

$I \times 10^{-15}$ квант см ⁻² ·с ⁻¹	$k_{1\phi} \times 10^2, c^{-1}$	$k_{1ДО} \times 10^2, c^{-1}$
600	1.56 ± 0.12	1.36 ± 0.10
18	2.00 ± 0.15	1.90 ± 0.15
50	2.30 ± 0.20	2.10 ± 0.20
1.4	5.50 ± 0.35	5.40 ± 0.40
2.0	5.70 ± 0.40	5.60 ± 0.45

Для выяснения механизма влияния свинца на фотолиз азиды свинца были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ), U_{ϕ} гетеросистем $PbN_6(Am) - Pb$ (продукт фотолиза) и КРП.

Из таблицы 3 видно, что фотолиз $PbN_6(Am)$ приводит к уменьшению значений КРП, причем значения КРП для образцов, подвергнутых фотолизу, удовлетворительно совпадают с измеренными для искусственно нанесенного свинца [19].

Из анализа ВАХ и результатов измерений КРП было установлено, что в области контакта $PbN_6(Am) - Pb$ (из-за несоответствия между работами из контактирующих партнеров) возникает антизапорный электрический слой - контакт $PbN_6(Am) - Pb$ не проявляет выпрямляющих свойств. Из рисунка 2 видно, что полярность U_{ϕ} , оставаясь неизменной по всему спектру, соответствует отрицательно-

му знаку со стороны азидов свинца, а кривые спектрального распределения U_ϕ , V_ϕ , i_ϕ коррелируют друг с другом. Генерация U_ϕ прямо свидетельствует о формировании в процессе фотолиза $PbN_6(Ам)$ микрогетерогенных систем $PbN_6(Ам) - Pb$, темновые и фотопроцессы на границе раздела которых, по видимому, обеспечивают увеличение V_ϕ и i_ϕ в собственной области поглощения азидов свинца (рисунок 1, 2), а также появление новых длинноволновых областей fotocувствительности (рисунок 2).

Таблица 3.

Контактная разность потенциалов между азидом свинца, свинцом и относительным электродом из платины

Образец	КРП, В			
	Давление, Па			
	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5*}$	$1 \cdot 10^{-5**}$
$PbN_6(Ам)$ Pb	+0.28 +0.58	+0.46 +0.59	+1.21 +0.59	+0.56

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

** После предварительного фотолиза при $\lambda = 365$ нм, $I = 2 \cdot 10^{15}$ квант $см^{-2} с^{-1}$.

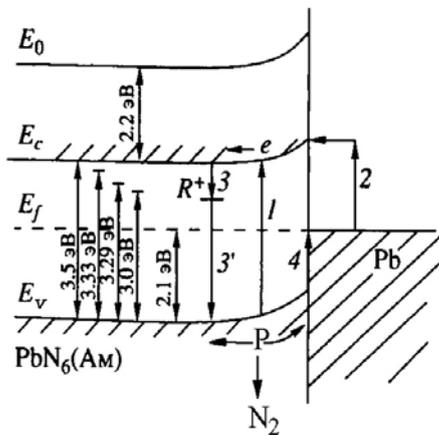
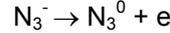


Рисунок 4. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы $PbN_6(Ам) - Pb$.

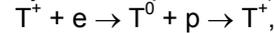
Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов в таких системах могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля генерированных светом носителей заряда [6-9, 15-18]. Эти процессы приведут к существенным изменениям условий протекания фотолиза у предварительно фоторазложенных препаратов азидов свинца по сравнению с фотораспадом свежеприготовленных. На рисунке 4 приведена диаграмма энергетических зон контакта $PbN_6(Ам) - Pb$, 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].

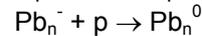
При воздействии света из области собственного поглощения $PbN_6(Ам)$ имеет место генерация электрон-дырочных пар в азиде свинца (рисунок 4, переход 1)



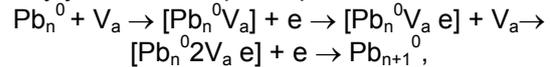
Так как квантовый выход фотолиза, оцененный по начальному участку кинетической кривой V_ϕ , составляет 0.002-0.01, то часть фотоиндуцируемых носителей заряда рекомбинирует (рисунок 5, переходы 3)



где T^+ - центр рекомбинации, а также перераспределяются в контактном поле с переходом неравновесных дырок из валентной зоны азидов свинца в свинец

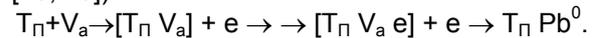


При этом формируется U_ϕ отрицательного знака со стороны азидов свинца (рисунок 2), которая может способствовать дальнейшему увеличению размеров частиц

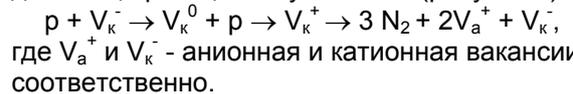


где V_a - анионная вакансия (азид свинца разупорядочен по Шоттки [21]).

Кроме того, электроны будут выталкиваться полем КРП за пределы области пространственного заряда азидов свинца, где могут принимать участие в образовании, росте и дальнейшем размножении частиц свинца. Формирование частиц свинца, по нашему мнению [15, 17, 18], происходит с участием собственных поверхностных состояний (T_Π [18, 19])



По мере увеличения размера и числа частиц свинца будет возрастать число дырок в области пространственного заряда азидов свинца. Результирующее увеличение концентрации дырок приведет к возрастанию i_ϕ , а также V_ϕ по принимаемым для фотолиза азидов свинца реакциям - участок III (рисунок 2)



При воздействии на гетеросистемы $PbN_6(Ам) - Pb$ света из длинноволновой области спектра имеет место фотоэмиссия электронов из свинца в зону проводимости азидов свинца (рисунок 4, переход 2), что приводит к появлению U_ϕ , V_ϕ и i_ϕ у предварительно фоторазложенных препаратов в длинноволновой области спектра. При этом формируется U_ϕ отрицательного знака со стороны $PbN_6(Ам)$ (рисунок 2), энергетиче-

ское положение длинноволнового порога U_{ϕ} , V_{ϕ} и i_{ϕ} для гетеросистем $PbN_6(Am) - Pb$ совпадает с величиной энергетического барьера для перехода электронов из металла в зону проводимости азид свинца (рисунок 4, переход 2), а энергия активации фотолиза гетеросистем $PbN_6(Am) - Pb$ ($E_a \approx 1.2$ эВ) отличается от энергии активации фотолиза $PbN_6(Am)$ ($E_a \approx 0.48$ эВ) на величину энергетического порога для перехода электрона из валентной зоны в металл ($E_a \approx 0.65$ эВ) (рисунок 4, переход 4).

Для определения лимитирующей стадии процесса роста частиц свинца оценили время, в течение которого подвижная анионная вакансия нейтрализует электрон или диффундирует к нейтральному центру.

Время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено [22]

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

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 $\tau_d = 80$ с. Константа скорости фотолиза (k^{II}) при этом составляет $k^{II} \approx 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. – М.: Мир, 1969. – 263 с.
2. Evans B.L., Yoffe A.D. // Proc. Roy. Soc. – 1959. – V. A 250. – P. 364–366.
3. Deb S.K. // Trans. Farad. Soc. – 1969. – V. 65. – P. 3187–3194.
4. Verneker V.R.P. // J. Phys. Chem. – 1968. – V. 72. – № 5. – P. 1733–1736.
5. Савельев Г.Г., Гаврищенко Ю.В., Захаров Ю.А. // Изв. вузов. Физика. – 1968. – Т. 71, – № 7. – С. 2–4.
6. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. – 1999. – Т. 18, – № 2. – С. 44–46.
7. Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н., Шурыгина Л.И. // Химия высоких энергий. – 1999. – Т. 33. – № 5. – С. 387–390.
8. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. – 2003. – Т. 22. – № 9. – С. 24–28.
9. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. – 2000. – Т. 19. – № 10. – С. 68–71.
10. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82. – № 2. – С. 362–367.
11. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74. – № 5, – С. 927–933.
12. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. – 2000. – Т. 19. – № 8. – С. 22–25.
13. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. – 2001. – Т. 20. – № 12. – С. 15–22.
14. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. – 2002. – Т. 21. – № 7. – С. 74–78.
15. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А., Расматова С.В. // Материаловедение. – 2002. – № 9. – С. 27–33.
16. Суровой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. // Журн. науч. и прикл. фотографии. – 2002. – Т. 47. – № 5. – С. 19–27.
17. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Материаловедение. – 2003. – № 7. – С. 18–24.
18. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Известия ТПУ. – 2004. – Т. 307. – № 4. – С. 85–88.
19. Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15 – 20.
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., Савельев Г.Г., Шечков Г.Т. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1967. – № 11. – С. 1191–1194.
22. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М.: Наука, 1972. – 399 с.