

УДК 541.124; 541.17; 544.22.022; 644.3.03

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ $\beta$ -PBN6

*Ф. И. Иванов, Е. В. Исакова, Т. Ф. Карючина*

## ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF $\beta$ -PBN6 WHISKERS

*F. I. Ivanov, E. V. Isakova, T. F. Karyuchina*

В статье разработанными (применительно к нитевидным кристаллам  $\beta$ -азида свинца (НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>) инициирующего взрывчатого соединения) методами темновой проводимости, фотопроводимости, термостимулированных токов и термостимулированного разряда конденсатора исследованы их электрофизические свойства, включающие: – изменение темновой проводимости деформированных НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>; – энергетику электронных и дырочных центров распределённых в запрещённой зоне; – оценку энергий активации в области температур 298  $\div$  353 К, которая составила  $0,52 \pm 0,04$  эВ, в области температур 366  $\div$  433 К, соответственно  $1,04 \pm 0,04$  эВ и  $1,56 \pm 0,04$  эВ при более высоких температурах. Обсуждён возможный тип разупорядочности, ответственный за наблюдаемыми изменениями в энергиях в энергиях активации.

The paper describes the methods of dark conductivity, photoconductivity, thermally stimulated currents and thermally stimulated capacitor discharge that were developed to study electrophysical properties of whisker crystals of lead  $\beta$ -azide (WC  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>) – initiating explosive compound, – such as: changing dark conductivity of deformed WC  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>; energy of electron and hole centers distributed in the forbidden band; estimation of activation energy in the temperature range 298  $\div$  353 K, which amounted to  $0.52 \pm 0.04$  EV, in the temperature range 366  $\div$  433 K, with  $1.04 \pm 0.04$  EV and  $1.56 \pm 0.04$  EV respectively at higher temperatures. A possible type of disorder responsible for the observed changes in activation energies is discussed.

**Ключевые слова:** нитевидные кристаллы, электропроводность,  $\beta$ -азида свинца (НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>), термостимулированные токи, термостимулированный разряд конденсатора.

**Keywords:** whiskers crystals, conductivity,  $\beta$ -azida lead (WC ( $\beta$ -PbN<sub>6</sub>), Thermally Stimulated Currents, термостимулированный разряд конденсатора.

### *Введение. Методики исследования*

Несмотря на кажущуюся доступность электрофизических методов исследования для изучения свойств и процессов, происходящих в азидах тяжелых металлов (АТМ) при твердофазном разложении [13; 15 – 16], многие вопросы, связанные с воспроизведимостью и интерпретацией результатов измерений, в силу специфики объектов – прессованных образцов или пленок лабильных соединений обсуждены только феноменологически. Электрофизические измерения на монокристаллах немногочисленны, это, прежде всего, работа А. С. Макларена [15], выполненная в 50-х гг., а также исследования В. И. Крашенинника [10], Ю. А. Захарова и др. [17]. Электрофизические измерения на совершенных нитевидных кристаллах (НК) АТМ стали возможными после разработки способов их выращивания [7].

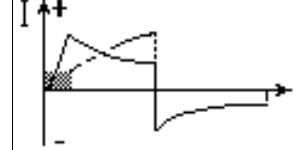
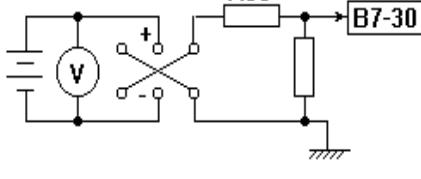
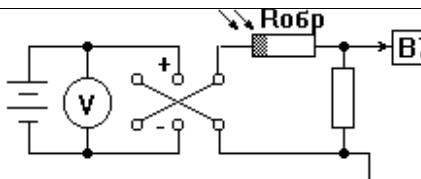
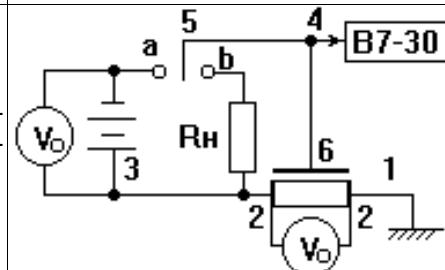
Малые поперечные размеры НК и совершенство структуры определяют специфичность их свойств и накладывают ограничения на использование известных электрофизических методов измерения. Потребовалось разработать специальные приемы и приспособления, позволяющие компенсировать программируемые внешние воздействия, связанные, например, с разницей коэффициентов теплового расширения электрометрической ячейки, размещенной в криостате, и самого НК.

**Экспериментальная часть:** электрофизические свойства НК АТМ исследовались методами электропроводности, фотопроводимости, термостимулированных токов (ТСТ), термостимулированного разряда

конденсатора (ТРК). Электрофизические измерения, как и спектрофотометрические, проводились в вакуумном криостате [6] в области температур 110  $\div$  420 К. Схемы измерений приведены в таблице 1.

Измерительная схема включает источник питания П-4105, обеспечивающий точность стабилизации 0,01 %, цифровой вольтметр-электрометр В7-30, совмещенный с двух координатным регистрирующим потенциометром Endim 620.02. В качестве электродов, если это не оговорено специально, использовался жидкий галлий ( $T_{ni} = 302$  К) и индий галлиевая паста, обеспечивающие хороший омический контакт. Вольт-амперные зависимости (ВАХ) темновой проводимости в зависимости от напряжения, снятые в режиме установившегося тока, для деформированных и недеформированных НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> приведены на рис. 1.

Схемы измерений темновой проводимости, фотопроводимости и термостимулированных токов

Метод измерения	Фиксируемые параметры	Способ возбуждения, условия измерения	Схема регистрации сигнала
Темновая проводимость	$I = f(U, t)$ ВАХ	Повышение напряжения, времени. ВАХ 	
Фотопроводимость	$I = f(\lambda, T, \sigma, J)$	Облучение светом разной интенсивности и длиной волны, при фиксируемых температуре и напряжении деформации	
Термостимулированные токи	$I = f(T)$	Облучение или электрополе	-----,-----
Термостимулированный разряд конденсатора	$I = f(T)$	Электрополе разной полярности. Облучение светом.	

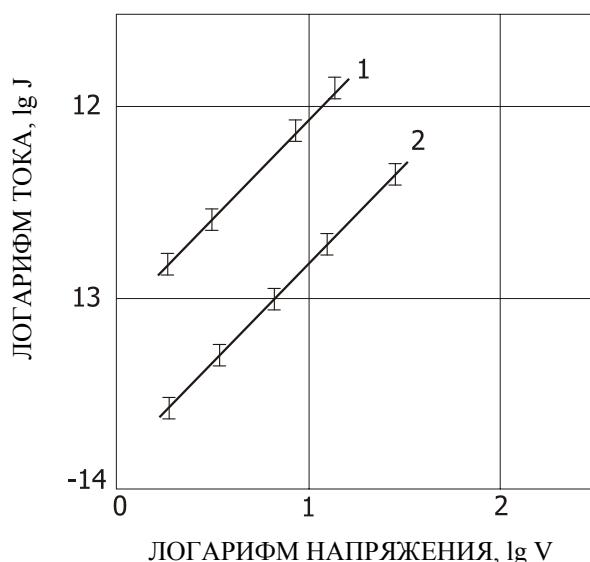


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики НК  $\beta$ -азида свинца: 1 – недеформированные НК; 2 – деформированные НК

**Фотопроводимость (ФП)** исследовалась зондовым методом, т. е. освещалась узкая поперечная полоса НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> размером 100 мкм, расположенная, как правило, в центре, что позволило уменьшить влияние приконтактных явлений, связанных с фотостимулированной инжекцией с металлических электродов. Измерения проводились при слабых электрических полях, соответствующих омическому участку на ВАХ, не вызывающих заметного изменения оптических свойств НК АТМ в процессе измерения. В качестве источника света использовалась лампа накаливания мощностью 100 Вт и монохроматор VSU-2Р, позволяющий исследовать спектральное распределение фотопроводимости в диапазоне 200  $\div$  1200 нм, а также зависимость ФП от интенсивности света.

Возможности метода **термостимулированных токов (ТСТ)** [7] были впервые использованы Ю. Ю. Сидориным и др. [17] для выявления локальных центров в запрещенной зоне азода серебра. Нами данный метод был применён для исследования локальных центров захвата в НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>.

Достоверность экспериментальных результатов и их правильная интерпретация во многом зависят от

методических особенностей регистрации термостимулированных эффектов, условий предварительного возбуждения и конструкции крепления исследуемых образцов. Установка для измерения термостимулированной проводимости состоит из вакуумного криостата, охлаждаемого жидким азотом, схемы регулирования температуры и аппаратуры предварительного возбуждения образца светом или электрическим полем. Криостат для проведения измерений снабжен электрометрическим вводом на сапфировом изоляторе и обычными электрическими вакуумными выводами, выполненными через уплотнительное резиновое вакуумное кольцо. Регулятор температуры обеспечивает линейный нагрев и охлаждение НК в ячейке измерения со скоростью  $0,01 \div 0,8$  К/с и максимальной нелинейностью 2 К/100 К. Кроме того, регулятор температуры позволяет останавливать нагрев или охлаждение в любой момент времени и проводить изотермическую выдержку с точностью стабилизации температуры  $\pm 1$  К.

В основе классического метода термостимулированных токов лежат следующие допущения [2]:

- концентрация неравновесных носителей заряда значительно больше концентрации равновесных носителей;
- поведение неравновесных носителей заряда в зоне описывается статистикой Максвелла-Больцмана;
- поляризационные эффекты при возбуждении и нагреве отсутствуют.

Последнее достигалось равномерным освещением образца светом из собственной полосы поглощения, омичностью контактов, малой напряженностью электрических полей в образце и однородностью температуры при нагреве. Вклад эффектов поляризации при измерении термостимулированных токов нами сводился к минимуму. Возбуждение образца (заполнение ловушек) проводилось либо при температуре жидкого азота облучением светом длиной волны  $365 \div 366,3$  нм, либо при комнатной температуре с последующим охлаждением до температуры жидкого азота. Затем образец включался в схему регистрации тока (таблица 1) и его температура поднималась по заданному закону. В процессе нагревания происходило освобождение неравновесных носителей заряда, локализованных на центрах захвата во время возбуждения, что сопровождалось изменением проводимости образца и, следовательно, тока, протекающего во внешней цепи. На рис. 2 приведены кривые ТСТ, полученные на свежих и фотолизированных НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>, при различных скоростях нагрева. В силу неустойчивости данного соединения к воздействию света оказалось невозможным получение на одном образце повторяемости пиков в спектрах ТСТ НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> при повторных измерениях. Тем не менее как в фотолизированных, так и в свежих образцах удается выделить область, перекрываемую пиками ТСТ при температурах  $120 \div 210$  К, которая соответствует энергии ловушек в запрещенной зоне  $W_T = 0,23 \div 0,37$  эВ, оцененной по приближенной формуле Ф. Урбаха [1]:

$$W_T = T_M / 500, \quad (1)$$

здесь  $T_M$  – температура соответствующего максимума ТСТ.

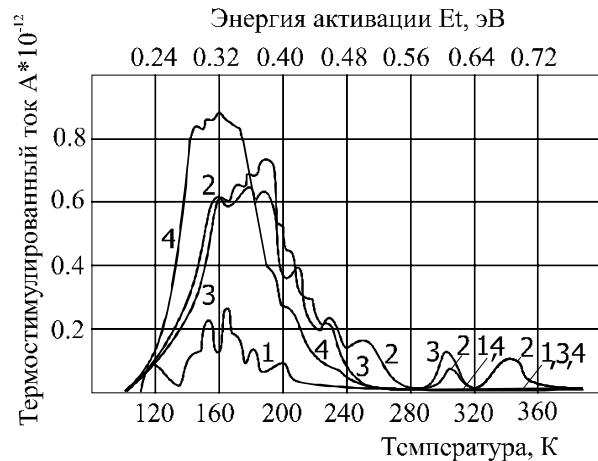


Рис. 2. Кривые термостимулированной проводимости НК  $\beta$ -азида свинца: 1 – необлученные НК, скорость нагрева  $0,1$  К/с; 2 – после семи циклов нагрева и охлаждения,  $0,78$  К/с;

3 – НК, облученные 40 мин при температуре  $293$  К светом длиной волны  $365 \div 366$  нм, интенсивностью  $2 \cdot 10^{18}$  квант/( $m^2 \cdot c$ ),  $0,5$  К/с; 4 – НК, облученные аналогично 3 в течение  $130$  мин,  $0,16$  К/с.

Измерения проведены на восьми НК

При многократном измерении ТСТ на одних и тех же образцах появляются новые максимумы при более высоких температурах, например, при  $229$ ,  $253$ ,  $306$  и  $344$  К, и исчезает максимум при  $120$  К, т. е. по мере ФХР НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> появляются новые центры захвата неравновесных носителей заряда. Природу (электронно-дырочную) центров, ответственных за ТСТ, удается выявить, сравнивая кривые ТСТ с кривыми, полученными методом термостимулированного разряда конденсатора (TPK). Теоретические основы метода проанализированы А. Г. Жданом с соавторами [2].

**Метод ТРК** по определению параметров ловушек, присутствующих в НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>, основан на анализе термостимулированного разряда конденсатора, одной из обкладок которого является группа исследуемых НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>. Посредством эффекта поля в НК (таблица 1) вводится заряд, который захватывается при достаточно низких температурах на ловушках. Затем конденсатор закорачивается и нагревается с постоянной скоростью. В этих условиях ток во внешней цепи не зависит от подвижности носителей, а определяется только их термической генерацией из ловушек и скоростью электрического разряда НК, имитирующего рекомбинационный канал. В результате без предварительного оптического возбуждения НК наблюдаются максимумы тока, позволяющие рассчитывать энергетическую глубину и сечение захвата ловушек, а также в некоторых случаях оценить их концентрацию.

Схема измерений методом ТРК приведена в таблице 1, где 1 – нитевидный кристалл; 2 – омические контакты; 3 – источник питания; 4 – электрометрический вход; 5 – переключатель; 6 – металлическая обкладка конденсатора.

Исследования проводились на НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> с омическими контактами из втвртой индий-галлиевой пас-

ты. Металлической обкладкой служил слой серебра, напыленный на слюду. Ток регистрировался электрометром В 7-30. Скорость нагрева была 0,28 К/с. На НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> подавался положительный потенциал для заполнения дырочных центров за счет эффекта поля [1]. На рис. 3 представлена типичная кривая ТРК. В спектре ТРК можно выделить пики при 237, 325 К, отвечающие краям экспериментальной кривой, и пик при 293 К, закономерное появление которого следует не только из общего описания кривой ТРК, но и из кривых ТСТ на рис. 2. Низкотемпературные пики, выявляемые в области 120 – 200 К методом ТСТ, на кривой ТРК при отрицательной полярности металлической обкладки не обнаружены. Данный факт свидетельствует о том, что природа низкотемпературных центров захвата преимущественно электронная. При 365 К наблюдается смена знака освобождаемых носителей заряда при ТРК с небольшой ступенькой при 380 К. Предварительные заключения о природе наблюданной инверсии знака заряда при ТРК были сделаны при рассмотрении особенностей температурного изменения темнового тока в НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>, предварительно выдержаных в электрическом поле напряженностью не выше 1000 В/м и освещаемых белым цветом (рис. 4). На графике наблюдается трехчетырехкратная инверсия знака темновой проводимости НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> в процессе термодеполяризации. Характер кривой в основном сохраняется и при повторном нагреве. Последнее обстоятельство указывает на то, что заполнение центров захвата возможно и термически. Основным условием для наблюдения инверсии знака проводимости является требование инжектирующего поля для двойной инжекции, напряженность которого составляет для АТМ, по результатам работы В. И. Крашенинника и др. [10]  $10^3$  В/м. Инжектируемые с контактов электроны и дырки захватываются в приэлектродных областях на пространственно и энергетически разделенных заряженных ловушках, поставляемых в эти области за счет дрейфовых процессов в электрическом поле. Наблюдаемая трехчетырехкратная инверсия знака проводимости свидетельствует о наличии равного количества типов заряженных центров, заполнение и освобождение которых определяется положениями квазиуровней Ферми ( $F_p F_n$ ).

Образования гетерозаряда на ловушках, энергетически распределенных по глубине запрещенной зоны, таким образом, не вызывает сомнения. Пространственное распределение областей гетерозаряда в электрическом поле также имеет экспериментальное подтверждение. Данные области-домены были выявлены нами методами декорирования и с использованием эффекта Келдыша-Франца в работе [7]. Параметры ловушек в НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>, рассчитанные в соответствии с теорией [2], приведены в таблице 2.

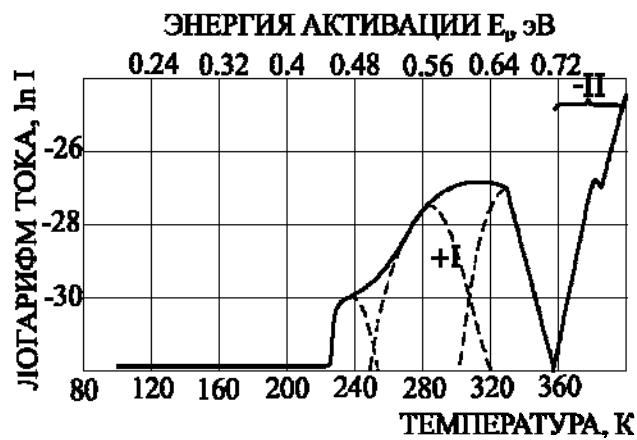


Рис. 3. Температурная зависимость тока ТРК в НК  $\beta$ -азида свинца при положительном потенциале на НК. Скорость нагрева 0,28 К/с

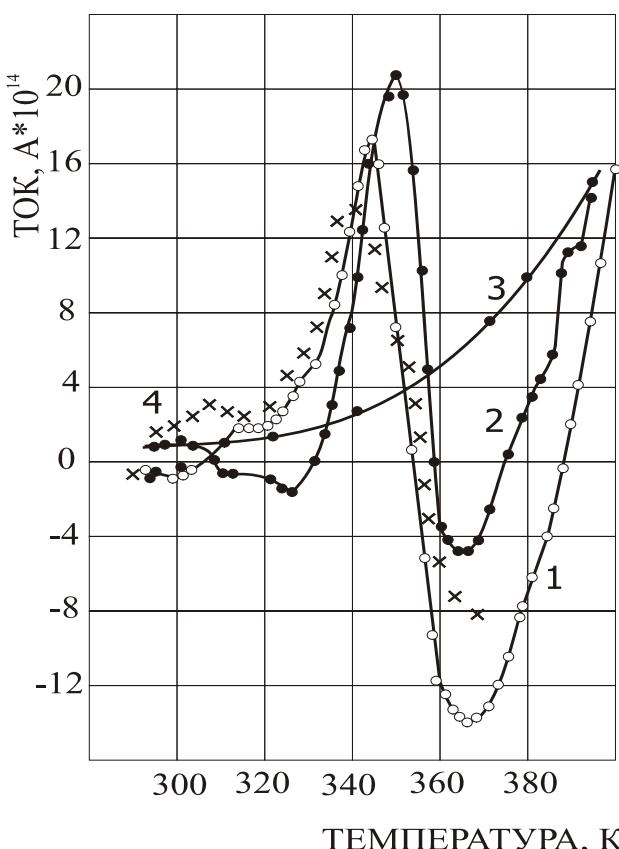


Рис. 4. Температурная зависимость темновой проводимости НК  $\beta$ -азида свинца, заполяризованных при 293 К электрическим полем 103 В/м: 1 – первый нагрев; 2 – второй нагрев; 3 – проводимость при охлаждении; 4 – расчетная кривая

Значения параметров ловушек в НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>, определенных методами ТСТ и ТРК

T <sub>m</sub> , K	ΔT <sub>1/2</sub> , K	τ <sub>18</sub> , с	W <sub>T,эВ</sub>	S <sub>tt</sub> , м <sup>3</sup>	n, м <sup>-3</sup>	Расчетные формулы
237	16	$3,2 \cdot 10^{-8}$	0,47*; 0,43	$7 \cdot 10^{-16}$	$3,3 \cdot 10^{18}$	$W^* = T_m / 500$
293	48	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,58*; 0,21	$5 \cdot 10^{-25}$	$7,4 \cdot 10^{19}$	(4.4), (4.6), (4.7)
325	30	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,65*; 0,42	$4 \cdot 10^{-21}$	$1,3 \cdot 10^{20}$	---"---
160			0,32*	$10^{-21} - 10^{-22}$	$10^{22}$	$s_{Tt} = \left( \frac{bW_t}{kT_m^2 N_t \mathcal{V}_\lambda} \right) \exp[W_t / (kT_m)]$

Примечание: \* – энергия центров захвата, рассчитанная по эмпирическому правилу Ф. Урбаха [13].

Низкотемпературная область инверсии (300  $\div$  360 K) знака темнового тока термостимулированной деполяризации довольно хорошо воспроизводится расчетным путем [8]. При решении уравнения Пуассона для соответствующих областей локализации гетеро- и гомозарядов предполагалось, что поле вне областей зарядов однородно и что термостимулированная темновая проводимость определяется этим замороженным полем  $E(T)$  и собственной темновой проводимостью  $\sigma(T)$ .

Задача по существу была сведена к приближенному решению уравнения Остроградского-Гаусса для случая приэлектродной поляризации с локализацией гетеро и гомозарядов на ловушках с усредненной объемной плотностью ( $\bar{\rho}_{A;K}$ ) в тонких приэлектродных слоях, толщина которых значительно меньше линейных размеров образца и по результатам работы [6] составляет  $l_D \approx 10^{-6}$  м. Принимая для  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon \approx 4 \div 10$  и  $N_K \approx 10^{22}$  м<sup>-3</sup>, полагая, что

$$\bar{\rho}_{A;K} = \sum_i \rho_i^+ + \sum_j \rho_j^-, \quad (2)$$

решая уравнения:

$$\int_s \epsilon \epsilon_0 E_{AK} dS = \rho_{A;K}, \quad (3)$$

$$|E| = E_A - E_K = \frac{l_D}{2\epsilon\epsilon_0} (\bar{\rho}_A - \bar{\rho}_K), \quad (4)$$

можно рассчитать разность потенциалов

$$\Delta\varphi = Ed = \frac{l_D de}{2\epsilon\epsilon_0} \left( \sum_{i=1}^{ki} P_{ti} - 2 \sum_{j=1}^{kj} N_{tj} \right); \quad (5)$$

здесь приняты следующие обозначения:  $\epsilon \approx n^2$  – диэлектрическая проницаемость;  $N_K$  – концентрация компенсирующих центров, ее значение взято в соответствии с таблицей 2;

$$\rho_i^+ = -eP_{ti} = -eP_{ti} \left( 0,5 \exp \frac{F_p - \Delta W_{ti}}{kT} + 1 \right); \quad (6)$$

$$\rho_j^- = -en_{tj} = -eN_{tj} \left( 0,5 \exp \frac{F_n - \Delta W_{tj}}{kT} + 1 \right); \quad (7)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $P_{ti}$  и  $N_{tj}$  – концентрации дырочных и электронных ловушек;  $\Delta W_{ti}$  и  $\Delta W_{tj}$  – энергия активации ловушек;  $E_{A;K}$  – «замороженная» напряженность поля, создаваемого приэлектродными слоями;  $k_{ij}$  – количество экспериментально наблюденных энергетических уровней ловушек ( $k_{ij} = k_j = 3$ ).

Расчетная кривая 4, показанная крестиками на рисунке 5, подобна наблюдаемой экспериментально, поэтому модель предлагаемого физического явления может иметь место.

НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> в области температур от 90 до 365 K представляют систему, в которой наблюдается несколько типов ловушек: электронные, максимум ТСТ которых проявляется при 160 K, и дырочные в области 237  $\div$  325 K. Общая концентрация ловушек не превышает  $10^{22}$  м<sup>-3</sup> и возрастает при повторных нагревах-охлаждениях и ФХР. Расчеты показывают, что в НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> центры захвата как дырочные, так и электронные обладают сравнительно малым сечением захвата, это характерно для электронейтральных или электротрицательных [1] (ТСТ при 160 K) центров захвата. В азиде свинца такими центрами могут быть нейтральные атомы свинца и их ассоциаты, а также атомы и молекулы азота, образовавшиеся при ФХР, и замороженные термодинамически равновесные дефекты решетки.

Обсуждена и альтернативная точка зрения, касающаяся инверсии знака ТРК при 365 K (рис. 4), а также процессов, протекающих при нагревании поляризованного при 290 K НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> в режиме темновой проводимости (рис. 5). В основу рассуждений положено наличие полидоменной сегнетоэлектрической структуры, обнаруженной в работах [7; 9] в НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>, т. е. уже в нормальных условиях кристаллы являются естественно поляризованными. Если к такому полидоменному кристаллу при температуре ниже температуры Кюри приложить поле напряженностью меньше коэрцитивного [8] и НК нагревать, то уменьшение с ростом температуры коэрцитивного поля приводит при температуре 360  $\div$  370 K к переориентации доменов по направлению поля. Переориентация доменов сопровождается изменением суммарной поляризации кристалла и величины деполяризующего поля. Возросшее деполяризующее поле ком-

пенсируется за счет притока носителей тока к контактам. Легко видеть, что уменьшающийся во времени ток свободных зарядов, обусловленных поляризацией, будет совпадать по направлению с током проводимости. При этом если ток проводимости одного порядка или меньше тока переполяризации, на кривой температурной зависимости наблюдается пик при 360 К, который соответствует нестационарному току, текущему в процессе переполяризации, и экранировке. При дальнейшем нагревании кристалла по мере разрушения поляризации свободные заряды, компенсирующие деполяризующее поле, создают в цепи обычный пироток, направленный против тока проводимости. Суперпозиция тока проводимости и пиротока сопровождается появлением тока, противоположного относительно приложенного электрического поля (пик при 370 К). Повторная поляризация при пониженной температуре приводит к повторению наблюдаемой зависимости.

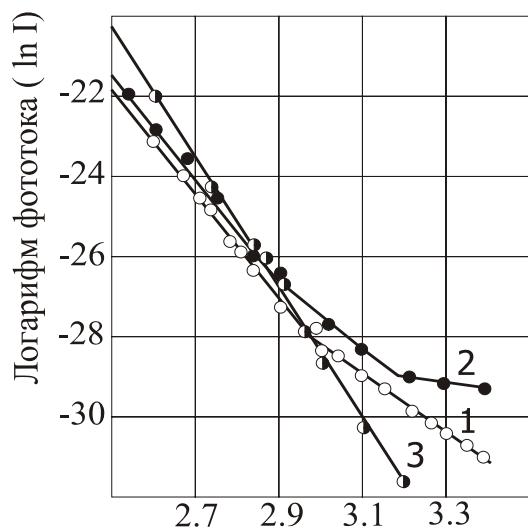
Учет вклада в общую проводимость носителей заряда, освобождаемых при нагревании с центров захвата, и поляризационных токов (пиротоков) позволяет в чистом виде определить поляризационные заряды.

В АТМ при нормальных условиях электроннодырочная составляющая не превышает 10 % [13]. Остальная проводимость связана с переносом ионов по вакансационному или междуузельному механизмам.

Отсутствие сложившихся представлений о типе разупорядоченности азода свинца (часть исследователей полагает, что азид свинца разупорядочен по Шоттки [12], другие полагают существование в нем Френкелевских пар с типичными энергиями их образования и миграции [3 – 4]), позволяет считать обсуждение экспериментальных результатов, полученных на НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>, подтверждающих ту или иную точку зрения актуальной.

Исследования температурных зависимостей проводимости свежесинтезированных НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> расширили представления о токопереносе и типе разупорядоченности. На рис. 5 приведены зависимости темновой и фотопроводимости от обратной температуры. Экстраполяция приведенных зависимостей к энергиям активации подтверждает, что темновая проводимость НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> при температурах ниже 336 К имеет энергию активации  $0,5 \div 0,6$  эВ, а при более высоких температурах  $1,3 \div 1,4$  эВ. Поскольку азид свинца обладает преимущественно ионной проводимостью [3], то заманчиво объяснить наблюдаемое отличие в энергиях активации при высоких и низких температурах тем, что в области  $1,3 \div 1,4$  эВ лимитирующей стадией является образование Френкелевских пар, а в области  $0,5 \div 0,6$  эВ – стадия миграции термодинамически равновесных междуузельных ионов свинца Pb<sup>2+</sup> в электрическом поле, тем более, что соотношение этих энергий сопоставимо с обнаруженным ранее в азиде бария и галлогенидах свинца [18].

На температурных зависимостях фотопроводимости свежесинтезированных НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> наблюдается три области с различающимися энергиями активации:  $0,1 \div 0,15$  эВ,  $0,7$  эВ и  $1,4$  эВ; это соответствует температурам  $293 \div 317$  К,  $317 \div 342$  К и  $342 \div 410$  К.



Обратная температура,  $T^{-1} \cdot 10^3 \text{ К}^{-1}$   
 Рис. 5. Температурная зависимость темновой и фотопроводимости НК  $\beta$ -азида свинца в координатах логарифм тока – обратная температура: 1 – темновая проводимость для четырех НК; 2 – при освещении светом длиной волны  $365 \div 366,3$  нм; 3 – повторный нагрев при освещении. Напряженность электрического поля  $5 \div 103$  В/м, интенсивность света  $1,5 \div 1017$  квант/(м<sup>2</sup>·с)

При повторном нагреве зависимость сублинейная с энергией активации  $1,45 \div 1,5$  эВ. Существование трех областей темновой проводимости с различными энергиями активации в поликристаллических прессованных образцах азода свинца при температурах  $298 \div 550$  К наблюдалось ранее Г. Т. Шечковым и Ю. А. Захаровым [4; 12]. Энергия активации при этом составила  $0,52 \pm 0,04$  эВ, в области температур  $298 \div 353$  К,  $1,04 \pm 0,04$  эВ для области температур  $366 \div 433$  К и  $1,56 \pm 0,04$  эВ при более высоких температурах. В работе [12] на поликристаллах и нами в НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> отмечено исчезновение фотопроводимости при прогреве образцов в вакууме до 353 К и на воздухе до 373 К. Наблюдаемые закономерности, по-видимому, имеют одну природу и связаны с появлением центров захвата или рекомбинации при данных температурах. Причем концентрация образующихся центров захвата как электронных, так и дырочных должна быть одинакова. Наиболее непротиворечивой моделью центров захвата является образование Френкелевских пар с энергией образования  $1,4 \div 1,6$  эВ. Что касается фотопроводимости в области энергий  $0,1 \div 0,15$  эВ, наблюдавшейся при комнатных температурах в кристаллах, не подвергнутых термотренировке, то она совпадает с энергией термической диссоциации экситонов в модели Ванье-Мотта с  $n = 2$  [13]. Изменения в энергии активации фотопроводимости относительно темновой от  $0,7$  до  $0,5$  эВ логично объяснить захватом электронов на междуузельных ионах свинца Pb<sup>2+</sup> и образованием Pb<sup>+</sup>. Ионы Pb<sup>+</sup> имеют совершенно иную подвижность и энергию активации проводимости.

Иную точку зрения на исчезновения фотопроводимости при прогреве азода свинца до 360 К высказал Д. Виганд [14]. Он связывает наблюдаемый эффект с

распадом металлических коллоидных ядер при этой температуре и появлением центров рекомбинации.

### Выводы

На основании проведенных исследований проводимости от температуры, освещения, электрического поля и деформации сделаны заключение о преимуще-

ственном разупорядоченности НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> по механизму Френкеля с энергией активации 1,4–1,6 эВ. Оценена природа (электронная или дырочная), концентрации и положение в запрещенной зоне центров захвата и рекомбинации от температуры жидкого азота до 410 К.

### Литература

1. Вертопрахов В. Н., Сальман Е. Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах: монография. Новосибирск: Наука, 1979. 336 с.
2. Ждан А. Г., Сандомирский В. Б., Ожередов А. Д. Определение параметров ловушек методом термостимулированного разряда конденсатора // ЖФТП. 1968. Т. 2. № 1. С. 1118.
3. Захаров Ю. А., Баклыков С. П. Процессы возбуждения и переноса электронов в азиде свинца // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 12. С. 2146–2152.
4. Захаров Ю. А., Шечков Г. Т., Савельев Г. Г., Бочаров А. П. О влиянии распределения примеси Cu<sub>2</sub> на термическую устойчивость AgN<sub>3</sub> и PbN<sub>6</sub> // Изв. ТПИ. 1970. Т. 251. С. 203–212.
5. Иванов Ф. И. Кинетические особенности разложения нитевидных кристаллов азода свинца и серебра при фото- и электрополевом воздействии // Вестник КемГУ. 2013. № 3(55). Т. 2. С. 119–121.
6. Иванов Ф. И., Захаров Ю. А. Физико-химические свойства. Разложение  $\beta$ -азид свинца: монография. Новокузнецк: НФИ КемГУ, 2010. 232 с.
7. Иванов Ф. И., Зуев Л. Б., Лукин М. А., Урбан Н. А. К вопросу инициирования детонации азода свинца в предпробивном электрическом поле // Физика горения и взрыва. 1984. № 3. С. 86–89.
8. Иванов Ф. И., Лобова И. С., Назарова Г. В. Исследование сегнетоэлектрических свойств кристаллов нитрата калия и азода свинца методом индуцируемого изгиба // Изв. АН СССР. (Серия: Физика). 1990. Т. 54. № 6. С. 1180–1183.
9. Иванов Ф. И., Сарычев В. Д., Урбан Н. А. Об электрической природе инициирования детонации азода свинца при механическом воздействии // Физика горения и взрыва. 1988. № 3. С. 98–101.
10. Крашенинин В. И., Сухушин Ю. Н., Захаров Ю. А. Инжекционные токи в некоторых азодах тяжелых металлов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 1. С. 1567–1569.
11. Митчелл Дж. Теория фотографической чувствительности: монография. М.: ИЛ, 1954. 245 с.
12. Шечков Г. Т. Термостабильность и некоторые физико-химические свойства азидов свинца и серебра и смешанных кристаллов на их основе: дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 1975. 198 с.
13. Faer H. D., Fortyth A. C. Optical and Electrical Properties of Thin Films of  $\alpha$ -PbN<sub>6</sub> // J. Phys. Chem. Solids. 1969. Vol. 30. P. 2559–2570.
14. Garrett W. L., Wigand D. A. Photodecomposition Kinetics of PbN<sub>6</sub> Studied by Optical Extinction and N<sub>2</sub> Gas Evolution // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. P. 3884–3894.
15. McLaren A. S., Rogers G. T. The optical and electrical properties of silver azide and their relation to its decomposition // Proc. Roy. Soc. A. 1958. Vol. 246. P. 250–253.
16. Robillard J. J. Possible Use of Certain Metallic Azides for the Development of a Field Controlled Dry Photographic Process // J. Photog. Science. 1971. Vol. 19. P. 25–37.
17. Sidorin Yu. Yu., Zacharov Yu. A. The light stimulated charge carrier transfer in silver azide // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. Vol. 80. P. 157–160.
18. Verneker P. V. R., Kannen M. P. The Role of Defects in the Thermal Decomposition of BaN<sub>6</sub> // J. Phys. Chem. 1978. Vol. 82. № 6. P. 735–739.

### Информация об авторах:

**Иванов Федор Иванович** – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской Академии Естественных наук, заместитель директора по научной работе Новокузнецкого института (филиала) КемГУ, ifi@nkfi.ru.

**Fedor I. Ivanov** – Doctor of Chemistry, Professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Natural Science, Deputy Director for Science at Novokuznetsk Institute (branch) of Kemerovo State University.

**Исакова Елена Васильевна** – кандидат философских наук, доцент, магистрант Новокузнецкого института (филиала) КемГУ

**Elena V. Isakova** – Candidate of Philosophy, Associate Professor; Master's Degree student at the Department of Geocology, Novokuznetsk Institute (branch) of Kemerovo State University.

**Карючина Татьяна Федоровна** – преподаватель Новокузнецкого института (филиала) КемГУ.

**Tatyana F. Karyuchina** – Lecturer at Novokuznetsk Institute (branch) of Kemerovo State University.

Статья поступила в редакцию 17.03.2015 г.