

УДК 544.52

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

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
В ГЕТЕРОСИСТЕМАХ «АЗИД СВИНЦА – КАДМИЙ»**

Решение задач направленного регулирования фотохимической и фотоэлектрической чувствительности неорганических солей представляет для физики и химии твердого тела многосторонний интерес [1–6]. Постановка подобных исследований, наравне с их технической актуальностью [3; 4; 6], может быть полезным инструментом для выяснения механизма процесса разложения твердых тел [1; 2; 4; 5]. Среди разнообразных светочувствительных соединений особое место занимают азиды тяжелых металлов (АТМ) [7]. Относительно несложный состав и структура, высокая фоточувствительность, значительный внутренний фотоэффект, простой состав конечных продуктов фоторазложения делают АТМ удобными модельными объектами исследований [8; 9]. Было установлено [10–12], что создание контактов АТМ с полупроводниками, наряду с изменением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения азидов, приводит к расширению области спектральной чувствительности.

В настоящем сообщении приведены результаты цикла работ, направленного на исследование кинетических и спектральных закономерностей фотолиза гетеросистем  $PbN_6(Am)-Cd$  до, в процессе и после предварительного разложения, и выяснение причин, вызывающих наблюдаемые изменения кадмием 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 «струя в струю» водных 0,2 н растворов дважды перекристаллизованного технического азид натрия и нитрата свинца (квалификации х. ч.) при рН 3 и  $T = 293$  К. Гетеросистемы  $PbN_6(Am)-Cd$  готовили перемешиванием дозированных количеств азид свинца и кадмия в сухом состоянии и в этиловом спирте с последующей сушкой и прессованием таблеток при давлении  $1 \cdot 10^3$  кг см<sup>-2</sup>, а также нанесением тонкого слоя кадмия на таблетки азид свинца методом термического испарения при давлении  $\sim 10^{-4}$  Па, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М. Толщина слоя металла варьировалась в пределах 500...1500 Å. При сопоставлении результатов и построении кривых спектрального распределения скорости фотолиза ( $V_\phi$ ), фототока ( $i_\phi$ ) и фотоЭДС ( $U_\phi$ ) учитывались потери на прохождение света через металлические пленки.

Измерения кинетических кривых  $V_\phi$ ,  $i_\phi$  и  $U_\phi$  образцов осуществляли при давлении  $\sim 10^{-5}$  Па. В

качестве датчика при измерении  $V_\phi$  использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации молекулярного азота. Измерения  $i_\phi$  и  $U_\phi$  проводили на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30 [12]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после облучения образцов измеряли при давлении  $\sim 10^{-4}$  Па, используя устройство [13], на спектрофотометре СФ-4А с приставкой ПДО-1 и при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре Spereord-M40 с приставкой на отражение 8°/d [11]. В качестве источников излучения применяли ртутную (ДРТ-250) и ксеноновую (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра использовали монохроматоры МДР-2 и SPM-2, светофильтры. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. Контактную разность потенциалов (КРП) между азидом свинца, кадмием и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [14].

**Результаты и обсуждение**

В результате анализа кинетических закономерностей фотолиза гетеросистем  $PbN_6(A)-Cd$  в зависимости от интенсивности ( $I = 1 \cdot 10^{13} \dots 1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) и спектрального состава падающего света ( $\lambda = 300 \dots 1500$  нм) были установлены следующие экспериментальные факты.

Создание контактов  $PbN_6(Am)$  с Cd наряду с уменьшением  $V_\phi$  в области собственного поглощения азид свинца не приводит к изменению формы кинетических кривых  $V_\phi$   $PbN_6(Am)$  (рис. 1). Форма кинетических кривых и значения  $V_\phi$  гетеросистем  $PbN_6(Am)-Cd$  зависят от интенсивности падающего света, а также предварительных тепловой и световой обработок образцов. При освещении гетеросистем светом из области собственного поглощения азид свинца в интервале интенсивностей  $2,6 \cdot 10^{14} \dots 1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> реализуются кинетические кривые, для которых характерно наличие четко выраженных четырех участков. В начальный момент освещения  $V_\phi$ , быстро достигнув максимальных значений (начальный участок – I), уменьшается и принимает постоянные значения (стационарный участок – II). Далее  $V_\phi$  возрастает до определенной величины (участок возрастания – III) и остается неизменной (участок насыщения – IV).

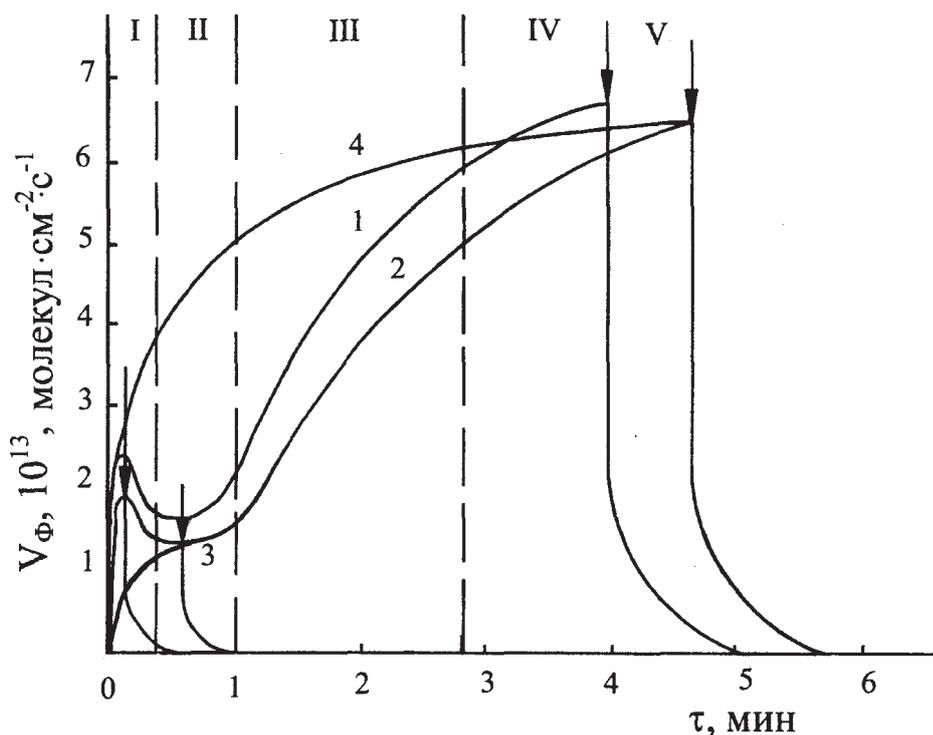


Рис. 1. Кинетические кривые скорости фотолиза ( $V_{\phi}$ )  $PbN_6(Am)$  (1) и  $PbN_6(Am)-Cd$  (2–4) при  $\lambda=365$  нм и интенсивности падающего света  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до (1, 2) и после прерывания освещения на II (3) и IV (4) участках кинетических кривых  $V_{\phi}$ . Стрелками обозначены моменты выключения света

По мере понижения интенсивности падающего света  $V_{\phi}$  уменьшается, продолжительность стационарного участка увеличивается, наклон участка III уменьшается. Продолжительная обработка образцов  $PbN_6(Am)-Cd$  светом, теплом в восстановительной среде уменьшает (вплоть до полного исчезновения) начальный максимум на кинетической кривой  $V_{\phi}$ . Повторное (после предварительного прерывания света на I и II участках) облучение образцов не приводит к заметному изменению  $V_{\phi}$  на II, III, IV участках кинетической кривой  $V_{\phi}$  (рис. 1 кривая 3). Предварительное экспонирование образцов в течение времени достижения участка IV приводит к монотонному увеличению значений  $V_{\phi}$  до постоянных значений (рис. 1, кривая 4). Последующая обработка гетеросистем  $PbN_6(Am)-Cd$  красным светом в окислительной среде, хранение при  $P=101,3$  кПа и  $T=293$  К и при давлении  $1 \cdot 10^{-3}$  Па (в течение  $\approx 1$  мес.) приводит к частичному восстановлению формы кинетической кривой  $V_{\phi}$ . После прекращения освещения на разных участках кинетических кривых  $V_{\phi}$  наблюдается темновое постгазовыделение (рис. 1). Кривые темнового постгазовыделения спрямляются в координатах  $\ln C_{N_2} = f(\tau)$ . По тангенсу угла наклона зависимости  $\ln C_{N_2} = f(\tau)$  оценены значения констант скорости ( $k$ ) процессов, ответственных за темновое постгазовыделение после прерывания освещения на разных участках кинетических кривых  $V_{\phi}$  (табл. 1).

Таблица 1

Константы скорости темнового постгазовыделения

Образец	$k, \text{с}^{-1}$		
	Участки кинетической кривой $V_{\phi}$		
	I	II	III
$PbN_6(Am)$	$(3,10 \pm 0,11) \cdot 10^{-2}$	$(3,20 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	$(2,10 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$
$-Cd$			

Исследование закономерностей формирования твердофазного продукта фотолиза гетеросистем  $PbN_6(Am)-Cd$  проводили путем измерения спектров ДО образцов до и после обработки их светом  $\lambda=365$  нм в интервале интенсивностей падающего света  $2 \cdot 10^{15} \dots 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Было установлено, что наряду с отсутствием заметного влияния кадмия на длинноволновый порог ДО азид свинца, создание контактов азид свинца с кадмием приводит к уменьшению ДО азид в длинноволновой области спектра (400...900 нм). При воздействии на гетеросистему  $PbN_6(Am)-Cd$  света из области собственного поглощения азид свинца на спектральных кривых ДО наблюдаются изменения. При временах облучения, соответствующих временам реализации I и II участков на кинетических кривых  $V_{\phi}$  наряду с уменьшением ДО в диапазоне 400...800 нм на спектральных кривых ДО появляется максимум при  $\lambda \approx 400 \dots 450$  нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки (до участка возрастания

$V_\phi$  на участке III) 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.

Были сопоставлены кинетические кривые зависимости изменения концентрации фотолитического металла ( $C_{me}$ ), рассчитанные по результатам измерений кинетических кривых  $V_\phi$  при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей ( $S$ ), соответствующих изменению ДО гетеросистем  $PbN_6(Am)-Cd$  в процессе облучения (рис. 2). Совпадение зависимостей свидетельствует о том, что наблюдаемые в результате облучения об-

разцов изменения на спектральных кривых ДО гетеросистем  $PbN_6(Am)-Cd$  обусловлены образованием свинца – продукта фотолитиза азидов свинца. Причем, твердофазный (свинец) и газообразный (азот) продукты фотолитиза гетеросистем  $PbN_6(Am)-Cd$  образуются в стехиометрическом соотношении, в основном на поверхности образцов. В табл. 2 приведены значения констант скорости фотолитиза  $PbN_6(Am)$  и гетеросистем  $PbN_6(Am)-Cd$ , оцененные по тангенсу угла наклона зависимостей  $\ln S=f(\tau)$ ,  $\ln C_{me}=f(\tau)$ . Из табл. 2 следует, что значения констант фотолитиза азидов свинца и гетеросистем  $PbN_6(Am)-Cd$  практически совпадают.

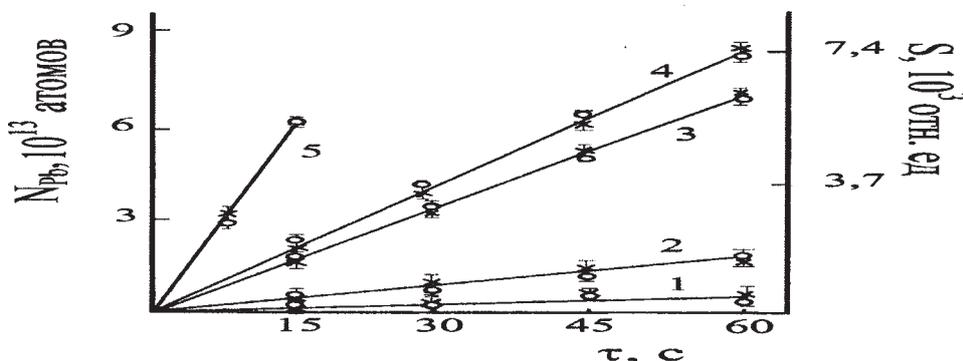


Рис. 2. Сопоставление количества фотолитического свинца ( $N_{Pb}$ ,  $x$ ) и площадей ( $S$ ,  $o$ ), соответствующих изменению диффузного отражения  $PbN_6(Am)-Cd$  в зависимости от интенсивности светового потока  $I$ ,  $см^{-2} \cdot c^{-1}$ : 1)  $6,1 \cdot 10^{13}$ , 2)  $1,8 \cdot 10^{14}$ , 3)  $5,0 \cdot 10^{14}$ , 4)  $1,4 \cdot 10^{15}$ , 5)  $2,0 \cdot 10^{15}$

На рис. 3 приведены кривые спектрального распределения  $V_\phi$  и  $i_\phi$ , построенные по стационарным значениям  $V_\phi$  и  $i_\phi$ . Видно, что в результате создания гетеросистем  $PbN_6(Am)-Cd$  наряду с умень-

шением  $V_\phi$  и  $i_\phi$  в собственной области поглощения азидов свинца на кривых спектрального распределения  $V_\phi$  и  $i_\phi$  появляется новая длинноволновая область спектральной чувствительности.

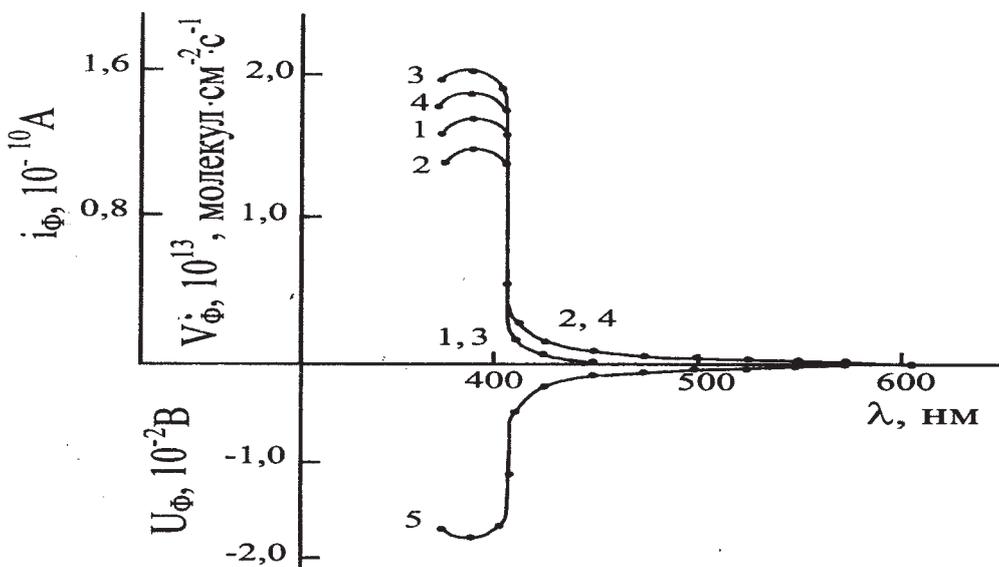


Рис. 3. Спектральное распределение скорости фотолитиза (1, 2), фототока (3, 4), фотоЭДС (5)  $PbN_6(Am)$  (1, 3) и  $PbN_6(Am)-Cd$  (2, 4, 5) при  $I = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

Таблица 2  
Константы скорости фотолиза, рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ( $k_{1\phi}$ ) и спектрам диффузного отражения ( $k_{1до}$ ),  $I=3,17 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

Образец	$k_{1\phi}, \text{с}^{-1}$	$k_{1до}, \text{с}^{-1}$
PbN <sub>6</sub> (Am)	$(5,90 \pm 0,47) \cdot 10^{-2}$	$(5,80 \pm 0,48) \cdot 10^{-2}$
PbN <sub>6</sub> (Am)-Cd	$(6,00 \pm 0,55) \cdot 10^{-2}$	$(5,80 \pm 0,50) \cdot 10^{-2}$

Для выяснения энергетического строения контактов азид свинца с кадмием и причин, вызывающих наблюдаемые изменения металлами  $V_{\phi}$  и  $i_{\phi}$

азид свинца в разных спектральных областях, были выполнены измерения вольтамперных характеристик (ВАХ),  $U_{\phi}$  гетеросистем PbN<sub>6</sub>(Am)–Cd, а также измерены значения КРП между PbN<sub>6</sub>(Am), Cd и электродом сравнения из платины. На рис. 3 показано спектральное распределение  $U_{\phi}$  гетеросистем PbN<sub>6</sub>(Am)–Cd. Видно, что кривые спектрального распределения  $V_{\phi}$ ,  $i_{\phi}$  и  $U_{\phi}$  коррелируют, а знак  $U_{\phi}$  отрицателен со стороны PbN<sub>6</sub>(Am). Из анализа ВАХ и результатов измерений  $U_{\phi}$  и КРП (табл. 3) было установлено, что в области контакта азид свинца с кадмием образуется антизапорный слой.

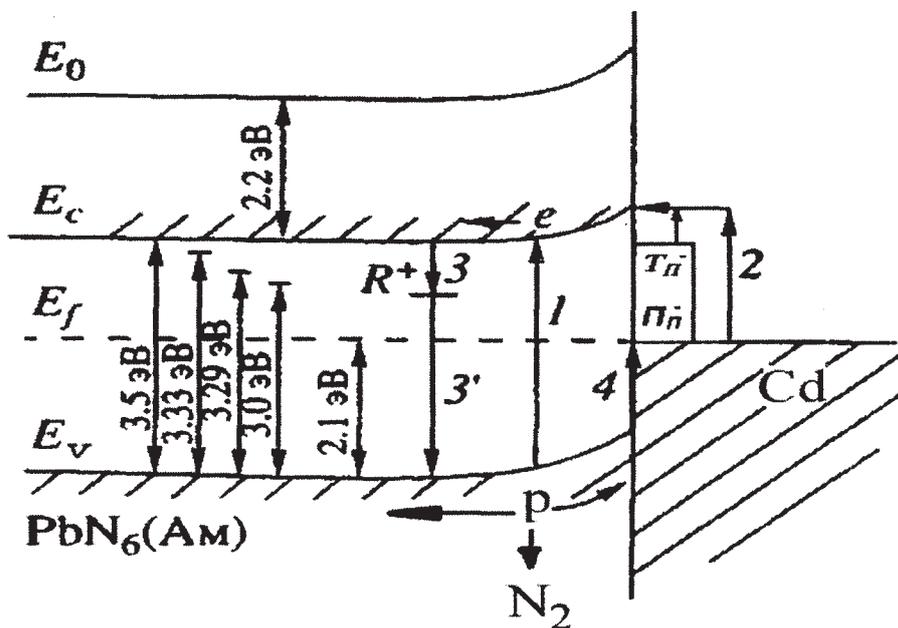


Рис. 4. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы PbN<sub>6</sub>(Am)–Cd.  $E_v$  – уровень потолка валентной зоны,  $E_c$  – уровень дна зоны проводимости,  $E_f$  – уровень Ферми,  $E_0$  – уровень вакуума,  $R^+$  – центр рекомбинации

Таблица 3  
КРП между образцами и электродом сравнения из платины при  $T=293 \text{ К}$

Образец	КРП, В	
	$P=101,3 \text{ кПа}$	$P=1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$
PbN <sub>6</sub> (Am)	+0,28	+0,46
Cd	+0,60	+0,61

Полученные в настоящей работе и ранее [8–12; 14; 15] результаты исследований свидетельствуют: во-первых, о контактной фотоэлектрической природе эффектов изменения кадмием  $V_{\phi}$  и  $i_{\phi}$  азид свинца в разных спектральных областях; во-вторых, о наличии на границе контактов азид свинца с кадмием достаточно высокой плотности поверхностных электронных состояний. Это следует из установленных экспериментальных фактов.

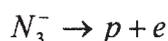
1. Отсутствие (ожидаемого из результатов измерений КРП – табл. 3) эффектов «выпрямления» на ВАХ гетеросистем PbN<sub>6</sub>(Am)–Cd.
2. Корреляция кривых спектрального распределения  $V_{\phi}$ ,  $i_{\phi}$  и  $U_{\phi}$ .
3. Формирование  $U_{\phi}$  для гетеросистем PbN<sub>6</sub>(Am)–Cd прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на границе раздела.
4. Наличие у азид свинца до контакта с кадмием антизапорного поверхностного слоя [14–16].

Мы полагаем, что при создании контакта азид свинца с кадмием в результате электронных переходов, заряжающих поверхность кадмия положительно, уменьшается высота потенциального барьера, обусловленного поверхностными электронными состояниями азид свинца. При этом уровень химического потенциала на поверхности азид свинца должен сместиться к дну зоны проводимости – это приведет к увеличению отрицательного заряда

на поверхностных электронных состояниях. Такое увеличение будет компенсировать изменение высоты потенциального барьера контактной разности потенциалов.

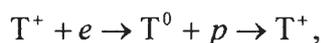
Диаграмма энергетических зон гетеросистем  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cd}$ , при построении которой использованы результаты исследований спектрального распределения  $V_\phi$ ,  $i_\phi$  и  $U_\phi$  (рис. 3), КРП (табл. 3) [14], внешней фотоэмиссии [15], спектров ДО приведена на рис. 4.

При воздействии на образцы  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cd}$  света из области собственного поглощения азид свинца имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в азиде свинца (переход 1, рис. 4)



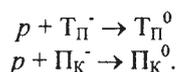
и фотоэмиссия электронов из металла в зону проводимости  $\text{PbN}_6(\text{Am})$  (переход 2, рис. 4).

Так как квантовый выход фотолиза, оцененный по начальному участку кинетической кривой  $V_\phi$ , составляет  $\approx 0,002 \dots 0,01$ , то часть фотоиндуцируемых носителей заряда рекомбинирует (переходы 3, рис. 4):

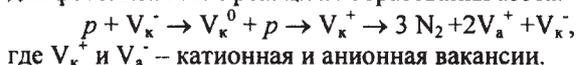


где  $T^+$  – центр рекомбинации.

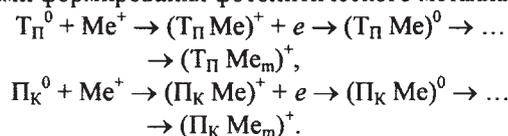
Генерируемые в области пространственного заряда азид свинца неравновесные носители заряда перераспределяются в контактном поле, которое обусловлено несоответствием работ выхода контактирующих партнеров, наличием собственных поверхностных электронных состояний (СПЭС) и поверхностных электронных состояний контакта (ПЭСК) с переходом дырок на уровни СПЭС ( $T_\Pi^-$ ) и ПЭСК ( $\text{П}_\text{К}^-$ )



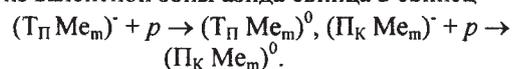
При этом формируется  $U_\phi$  отрицательного знака со стороны  $\text{PbN}_6(\text{Am})$  (рис. 3). При воздействии на гетеросистемы  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cd}$  света из области  $\lambda=510 \dots 400$  нм имеет место фотоэмиссия электронов с уровней ПЭСК (либо металла) в зону проводимости азид свинца. Формирование  $U_\phi$  отрицательного знака со стороны азид свинца свидетельствует о возможности осуществления таких переходов. Одновременно с отмеченными переходами, которые приводят к формированию  $U_\phi$  (и смещению энергетических уровней у азид свинца), имеют место потоки равновесных носителей заряда через границу раздела: В итоге, концентрация дырок в области пространственного заряда азид свинца будет изменяться по сравнению с концентрацией их в индивидуальном азиде. Результирующее изменение концентрации дырок в области пространственного заряда азид свинца приведет к соответствующему изменению  $i_\phi$  ( $p$ -типа) и  $V_\phi$  по принимаемым для фотолиза АТМ реакциям образования азота:



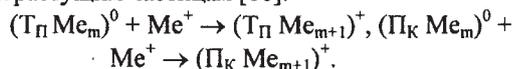
Мы полагаем, что СПЭС и ПЭСК являются центрами формирования фотолитического металла



Наблюдаемое уменьшение  $V_\phi$  на начальном участке (I) кинетических кривых в процессе и после экспонирования образцов (рис. 1) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Pb}$  (продукт фотолиза) [16]. Генерированные в области пространственного заряда азид свинца пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода  $\text{PbN}_6(\text{Am})$  и фотолитического свинца, с переходом неравновесных дырок из валентной зоны азид свинца в свинец



Одновременно имеет место фотоэмиссия электронов из фотолитического свинца в азид свинца. Эти процессы, во-первых, приводят к изменению концентрации дырок и, как следствие, к изменению  $V_\phi$  (участок III); во-вторых, могут стимулировать диффузию ионов к растущим частицам [16]:



В процессе фотолиза граница раздела контактов  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Cd}$  покрывается слоем фотолитического свинца и при больших степенях превращения фотоэлектрические процессы в гетеросистемах азид свинца – кадмий будут в значительной степени определяться фотоэлектрическими процессами на границе раздела  $\text{PbN}_6(\text{Am})-\text{Pb}$  (продукт фотолиза).

#### Литература

1. 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.
2. Levy, B. Semiconductor sensitization of photosensitive materials. Part II / Spectral sensitization silver halides with PbO – photographic diode / B Levy, M. Lindsey // Phot. Sci. and Eng. – 1973. – V. 17, № 2. – P. 135–141.
3. Акимов, И. А. Сенсibilизированный фотоэффект / И. А. Акимов, Ю. А. Черкасов, М. И. Черкашин. – М.: Наука, 1980. – 384 с.
4. Горяев, М. А. Управление процессами формирования изображения в неорганических светочувствительных материалах / М. А. Горяев, Ю. Д. Пименов // Успехи научной фотографии. – 1980. – Т. 20. – С. 96–105.
5. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник / И. З. Индунный, М. Т. Костышин, О. П. Касярум и др. – Киев: Наукова думка, 1992. – 240 с.

6. Шапиро, Б. И. Теоретические начала фотографического процесса / Б. И. Шапиро. – М.: Эдиториал УРСС, 2000. – 288 с.
7. Боуден, Ф. Быстрые реакции в твердых веществах / Ф. Боуден, А. Иоффе – М.: Иностранная литература, 1962. – 243 с.
8. Суровой, Э. П. Катализ фоторазложения азидов серебра продуктами реакции / Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко, С. М. Сирик // Химическая физика. – 1999. – Т. 18. – № 2. – С. 44–46.
9. Образование серебра в процессе фотолиза азидов серебра / Э. П. Суровой, С. М. Сирик, Ю. А. Захаров, и др. // Журн. науч. и прикл. фотографии. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 14–20.
10. Суровой, Э. П. Кинетика фотолиза гетеросистем азидов серебра с теллуридом кадмия и оксидом меди (I) / Э. П. Суровой, С. М. Сирик, Л. Н. Бугерко // Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74, № 5. – С. 927–933.
11. Фотолиз гетеросистем азидов серебра – оксид меди (I) / Э. П. Суровой, С. М. Сирик, Ю. А. Захаров, Л. Н. Бугерко // Журн. науч. и прикл. фотографии. – 2002. – Т. 47, № 5. – С. 19–27.
12. Закономерности формирования твердофазного продукта фотолиза гетеросистем азидов свинца – металл / Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко, Ю. А. Захаров, С. В. Расматова // Материаловедение. – 2002. – № 9. – С. 27–33.
13. 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.
14. Суровой, Э. П. Определение работы выхода электрона из азидов серебра, свинца и таллия / Э. П. Суровой, Ю. А. Захаров, Л. Н. Бугерко // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32. – № 2. – С. 162–164.
15. Суровой, Э. П. Закономерности образования твердофазного продукта фотолиза азидов серебра / Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко, С. М. Сирик // Химическая физика. – 2000. – Т. 19, № 10. – С. 68–71.
16. Формирование под действием света гетеросистем «азид свинца – свинец» / Э. П. Суровой, Ю. А. Захаров, Л. Н. Бугерко и др. // Журн. науч. и прикл. фотографии. – 2001. – Т. 46, № 3. – С. 1–9.