

ОБЩИЙ МЕХАНИЗМ ФОТО- И РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЗИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Кригер В.Г., Каленский А.В., Захаров Ю. А.

Кемеровский государственный университет

Исследование закономерностей и выяснение механизмов процессов твердофазного разложения неорганических солей со сложным анионом, является необходимым этапом решения проблемы направленного регулирования стабильности твердых неорганических солей к внешним воздействиям. Использование азидов тяжелых металлов (АТМ) в качестве объектов исследования позволяет проводить сравнительное изучение различных твердофазных процессов на одинаковых системах, выявлять их общность и различия.

При исследовании кинетики фото и радиационных процессов в АТМ обнаружен целый ряд общих закономерностей [1]:

1. При малых интенсивностях облучения, кинетические зависимости фото- и γ -проводимостей (S), скоростей газовыделения (V_2) представляют собой плавные кривые с насыщением.

2. При больших интенсивностях освещения кинетические зависимости S и V_2 имеют вид кривых с максимумом, время достижения которого уменьшается с увеличением интенсивности облучения.

3. При повторном облучении с первоначальной интенсивностью максимумы на кинетических зависимостях S и V_2 отсутствуют. Повторное облучение с большей интенсивностью вновь приводит к появлению максимума на кинетических зависимостях.

4. При интенсивностях освещения меньше пороговых, стационарное значение фотопроводимости прямо пропорционально интенсивности облучения, а при интенсивностях освещения больше пороговых - от неё не зависит (эффект фотоусталости).

Описанные закономерности также наблюдаются при освещении галогенидов серебра и полупроводников A_2B_6 ультрафиолетовым, инфракрасным и видимым светом, облучении рентгеновским излучением и быстрыми электронами.

Рассмотренный в работе механизм твердофазного разложения АТМ базируется на трех экспериментально доказанных положениях:

молекулярный азот образуется при распаде локализованного на катионной вакансии комплекса N_6 .

образующиеся и растущие по ионным и электрон-дырочным стадиям малые кластеры серебра играют роль центров рекомбинации электрон-дырочных пар.

реакции в анионной и катионной подрешетках связаны общими стадиями ионного разупорядочения и электрон-дырочных переходов.

Показано, что при малых интенсивностях облучения эффективная константа роста центров рекомбинации мала. При больших интенсивностях облучения эффективная константа скорости роста центров рекомбинации возрастает, на кинетической кривой фотопроводимости появляется максимум, величина которого растет, а его положение смещается в область коротких времен, кинетические кривые фотопроводимости сходятся к единому, не зависящему от интенсивности, стационарному значению (явление фотоусталости).

Все рассчитанные закономерности:

слабо выраженный максимум фотопроводимости при малых интенсивностях освещения,

максимум фототока при первичной и его отсутствие при повторной засветке при больших интенсивностях,

кинетика релаксации фототока после достижения максимума,

зависимость величины и времени появления первичного максимума фототока от интенсивности облучения - находятся в хорошем количественном соответствии с экспериментом.

Сравнение с экспериментом позволило определить: концентрации биографических, образующихся и растущих центров рекомбинации и эффективные константы их роста и гибели в зависимости от интенсивности облучения, а также энергетическое положение локальных уровней катионных вакансий в запрещенной зоне азида серебра.

Показано, что величины скоростей генерации электрон-дырочных пар внешним облучением, приводящие к смене формы кинетических зависимостей фотопроводимости и скоростей внешнего газовыделения при фотолизе и радиолизе азида серебра достаточно близки.

Предложенный механизм позволяет с единой точки зрения не только качественно, но и количественно объяснить закономерности широкого круга процессов при фото- и радиационно-химическом разложении АТМ.

Образование и рост дополнительных центров рекомбинации электрон-дырочных пар при ТФР в катионной подрешетке является реакцией системы на внешнее воздействие

вследствие принципа Ле Шателье-Брауна. Механизм является достаточно общим, так как в модели роль излучения сводится только к генерации электрон-дырочных пар, а продукты образуются в результате чередования электронных и ионных стадий, как это наблюдается при разложении многих веществ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и программы «Университеты России».

[1] Кигер В.Г. и др *Известия Вузов. Физика*. 11, 43 (2000), С. 124.