

ЛИТЕРАТУРА

1. Gütlbauer G., Getoff N.—Z. für Phys. Chem. N. F., 1965, B. 47, S. 299.
2. Getoff N., Gütlbauer G.—Intern. J. appl. Radiat. and Isotopes, 1966, B. 17, S. 341.
3. Getoff N., Gütlbauer G.—Österr. Chem. Ztg., 1966, B. 67, S. 373.
4. Капустин И. А., Гергалов В. И., Жигунов И. С. и др.—Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 252.
5. Weiss J.—Radiation Research Suppl., 1964, v. 4, p. 141.
6. Яковлев Б. С. Сессия по вопросам радиационно-химических превращений органических соединений.—Тез. докл.—Минск, 1972.
7. Thynne J. C., Amenu-Krodo F. K., Garrison A. C.—Canad. J. Chem., 1966, v. 44, p. 1655.
8. McTigue P. T., Sime J. M.—Austr. J. Chem., 1963, v. 16, p. 592.
9. Ollah G. H., O'Brien D. H., Colin M.—J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 3582.
10. Baxendale J. H., Mellows F. W.—J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4720.
11. Meshitsuka G., Burton M.—Radiation Research, 1958, v. 8, p. 285.
12. Петряев Е. П., Капустин И. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1973, № 3, с. 3.
13. Карасев А. Л., Ларин В. А., Веселовская Н. В. и др.—Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 325.
14. Шубин В. И., Долин П. И.—Докл. АН СССР, 1965, т. 164, с. 382.
15. Шубин В. И., Долин П. И. Доклад на XX конгрессе Международного Совета по теоретической и прикладной химии.—М., 1965.

Поступила в редакцию
26.01.79.

Кафедра радиационной химии
и химической технологии

УДК 541.147

Е. Б. МАКАРЕВИЧ, А. А. КУЗЬМИЧЕВ, Т. П. КАТАЕВА,
В. В. СВИРИДОВ, Д. Г. КУЛАГИН, В. К. ЖУРАВЛЕВ

О ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМАХ ГАЛОГЕНИД КАДМИЯ — ГАЛОГЕНИД МЕДИ (I)

Некоторые гетерогенные пленочные системы (галогенид свинца — серебро [1], галогенид меди — галогенид серебра [2]) характеризуются гораздо большей светочувствительностью по сравнению с соответствующими индивидуальными галогенидами. Стимулирование протекающих в них фотохимических процессов связано с возможностью эффективного разделения электронов и дырок, появляющихся под действием поглощаемого системой света.

Проведенное нами исследование показало, что значительное повышение светочувствительности при использовании гетерогенных структур характерно для пленок, полученных совместным напылением хлорида, бромиды или йодида кадмия с хлоридом или бромидом меди (I) в различных соотношениях.

В данном сообщении рассматриваются некоторые результаты исследования фотохимических процессов, протекающих в пленочной системе $\text{CdCl}_2\text{—CuCl}$.

Пленки $\text{CdCl}_2\text{—CuCl}$ получали путем вакуумного термического испарения смеси исходных компонентов, взятых в определенном соотношении, с последующей конденсацией паров на стеклянные подложки. Рентгенографическое исследование полученных пленок не позволило обнаружить в них наличия каких-либо новых кристаллических фаз. Дифрактограммы напыленных на подложку и дополнительно прогретых при 200°C пленок не отличались от дифрактограмм механической смеси компонентов. Прогревание напыленных пленок при 200°C, не сопровождавшееся какими-либо фазовыми превращениями, приводило к заметному повышению их светочувствительности.

Исследование пленок различных составов показало, что значительной светочувствительностью обладают уже пленки, содержащие лишь 10 мол. % одного из компонентов, в то время как чистые компоненты

CdCl_2 и CuCl в тех же условиях практически нечувствительны. Максимальное изменение оптической плотности под действием УФ света наблюдается для образцов с молярным соотношением галогенидов кадмия и меди 1:1. Для пленок $\text{CdCl}_2\text{—CuCl}$ толщиной 2 мк это изменение составляет 0,8—1 при исходной оптической плотности 0,05. Изменение оптической плотности на 0,2 происходит под действием световой энергии $2 \cdot 10^{-1}$ Дж/см² ($\lambda = 365$ нм).

Пленки $\text{CdCl}_2\text{—CuCl}$ поглощают излучение короче 400 нм, в области 360—390 нм в спектре поглощения (рис. 1) имеется узкая полоса. Аналогичный спектр поглощения приведен в работе [3] для порошков CuCl . По мнению авторов этой работы, полоса поглощения 360—390 нм в спектре CuCl имеет экситонную природу.

Исследование фотоэлектрических свойств гетерогенной пленочной системы $\text{CdCl}_2\text{—CuCl}$, предпринятое с целью получения дополнительной информации об особенностях и природе фотохимических процессов в рассматриваемых пленках, показало, что на спектральной кривой фотопроводимости необлученной пленки $\text{CdCl}_2\text{—CuCl}$ имеются два максимума — узкий в области 320—400 нм и широкая полоса в области 750—1200 нм (рис. 2). Облучение пленок монохроматическим светом в полосе поглощения ($\lambda = 360\text{—}370$ нм) приводит к постепенному увеличению фотопроводимости: величина фототока повышается почти на порядок, на спектральной кривой фотопроводимости при этом существенно возрастает интенсивность как УФ, так и ИК полос. Предварительное облучение УФ светом приводит также к появлению новой полосы на спектральной кривой фототока в области 420—600 нм (с максимумом при 475 нм), интенсивность которой существенно ниже УФ и ИК полос.

Следует отметить, что для пленок хлорида кадмия не удалось зарегистрировать ни фототока, ни роста проводимости в результате облучения. Пленки CuCl обладают значительной фотопроводимостью, причем ее спектр совпадает со спектром фотопроводимости пленок $\text{CdCl}_2\text{—CuCl}$. Такое совпадение спектральных кривых фотопроводимости пленок $\text{CdCl}_2\text{—CuCl}$ и CuCl , а также характер спектра поглощения рассматриваемой гетерофазной системы (см. рис. 1), позволяет предположить, что активной компонентой светочувствительной системы $\text{CdCl}_2\text{—CuCl}$, в которой наблюдается протекание фотоэлектрических процессов при поглощении света, являются кристаллы CuCl . Можно считать, что в процессе облучения пленок $\text{CdCl}_2\text{—CuCl}$ происходит перенос фотоэлектро-

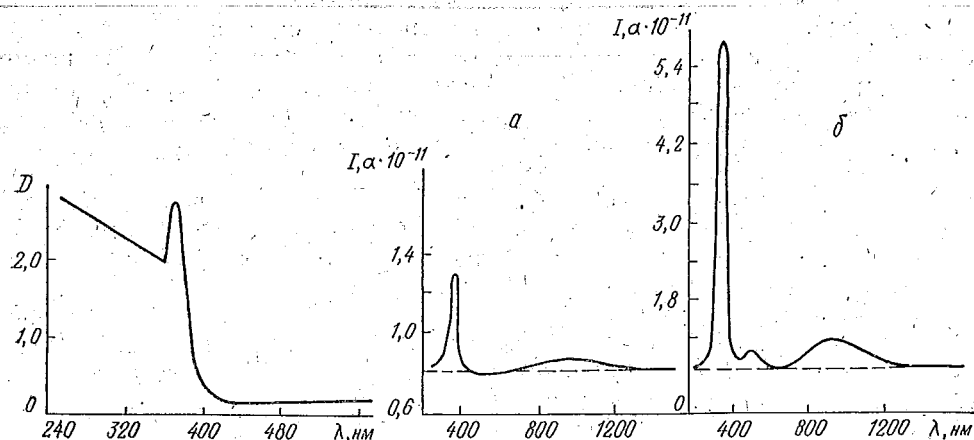


Рис. 1. Спектр поглощения пленки $\text{CdCl}_2\text{—CuCl}$

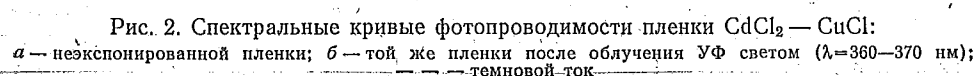


Рис. 2. Спектральные кривые фотопроводимости пленки $\text{CdCl}_2\text{—CuCl}$:

а — неэкспонированной пленки; б — той же пленки после облучения УФ светом ($\lambda = 360\text{—}370$ нм); — темновой ток

нов из кристаллов CuCl к кристаллам CdCl_2 , где они улавливаются, и этот процесс приводит к образованию центров окраски. Перенос фотоэлектронов должен сопровождаться диффузией ионов хлора из поверхностного слоя кристаллов галогенида кадмия в кристаллы хлорида меди. Очевидно, главную роль при этом играет граница раздела фаз со специфической структурой, формирующейся в процессе термической обработки напыленных пленок. В пользу этого мнения свидетельствует тот факт, что предварительный прогрев напыленных пленок CdCl_2 — CuCl приводит к существенному увеличению их светочувствительности и глубины предельно достигаемой окраски. В процессе хранения пленок CdCl_2 — CuCl их светочувствительность постепенно падает (за сутки хранения примерно в два раза), но они могут быть активированы вновь кратковременным прогреванием при 150—200° С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tubbs M. R.—Phys. stat. sol., 1975, v. 67, p. 11.
2. Кузьмичев А. А., Свиридов В. В.—Тез. VII Всесоюз. совещания по кинетике и механизму реакций в твердых телах.—Черноголовка, 1978, с. 286.
3. Carlsson B., Wettermark G.—J. Photochemistry, 1976, v. 5, p. 421.

Поступила в редакцию
11.06.79.

Кафедра неорганической химии

УДК 541.124.16+539.219.3

А. С. ЛЯШЕВИЧ, И. Ф. КОНОНЮК

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФЕРРИТА И ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА САМОДИФФУЗИЮ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ФЕРРИТЕ НИКЕЛЯ

Большинство выпускаемых промышленностью ферритов получают по керамической технологии, в основе которой лежат твердофазные реакции, протекающие обычно в диффузионном режиме. Скорость таких реакций контролируется скоростью переноса компонентов через слой твердых продуктов, образующихся на границе раздела исходных реагентов. Их диффузионная подвижность, а следовательно, и скорость реакции твердофазного синтеза ферритов зависит от ряда факторов. В данной работе изучено влияние минерализирующей добавки Bi_2O_3 , соотношения исходных компонентов, состава газовой среды на самодиффузию металлических компонентов в поликристаллическом феррите никеля. В качестве образцов использовались таблетки диаметром 1 см, толщиной 0,5 см, спрессованные под давлением 4 т/см² из феррита никеля различного состава, полученного по керамической технологии из NiO и Fe_2O_3 (оба марки ч. д. а.).

В одной серии опытов в эквимолекулярную смесь окислов вводили Bi_2O_3 (марки о. с. ч.) в количестве 1 или 4 мол%; после тщательного перемешивания и прессования таблетки спекали на воздухе вначале 3 ч при 1200° С, а затем еще 2 ч при 1400° С.

В другой серии при 1200° С в течение 4 ч был синтезирован феррит с содержанием Fe_2O_3 53 и 59 мол%, что соответствовало составам феррита никеля, равновесным во время реакции с исходными окислами [1]. Таблетированные образцы данного состава спекали при 1200° С в течение 50 ч на воздухе, в кислороде или в азоте. Самодиффузию железа и никеля исследовали методом интегрального остатка [2] с помощью радиоактивных изотопов железа-59 в виде Fe_2O_3 и металлического никеля-63. Методика эксперимента существенно не отличалась от той, которая использовалась нами в работе [3]. Коэффициенты диффузии рассчитывали по формуле: