

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ В ГИДРИДЕ АЛЮМИНИЯ

Ю. Д. Пименов

Измерены низкотемпературные спектры фотопроводимости и кинетика фотоэффекта в линейно поляризованном свете. Обнаружены два типа центров окраски, возникающих в  $AlH_3$  под действием ультрафиолетового света и обладающих различной температурой стабилизации. Сравнение с результатами, полученными в естественном свете, позволило сделать вывод о топочимическом (точечном) характере фотохимического процесса в  $AlH_3$ .

В работах, посвященных природе фотохимической чувствительности гидрида алюминия, были обнаружены фотоиндуцированные сигналы ЭПР и наведенное светом добавочное поглощение [1, 2]. При изучении поведения  $AlH_3$  в электрических полях была обнаружена его электрочувствительность [3]. На основании этих исследований был сделан вывод, что первичным актом фотохимической реакции является диссоциация связи между Al и H.

Однако отсутствие ожидаемой сверхтонкой структуры сигнала ЭПР и обнаружение широких и малоинформативных полос поглощения, возникающих под действием света, заставляют признать неудачной попытку однозначного доказательства упомянутого фотохимического процесса. Изучение фотохимических реакций при глубоком охлаждении не привело к решению поставленной задачи.

Эти обстоятельства позволяют объяснить неудачу принципиальными особенностями фотохимического процесса. Так, широкие полосы в электронном спектре поглощения могут представлять результат наложения системы полос поглощения, отвечающих нескольким продуктам фотохимической реакции. Сложное поведение сигнала ЭПР также может быть понято с этих позиций.

Одной из причин существования нескольких продуктов фотохимической реакции может быть многоступенчатый характер поглощения, когда падающее активное излучение поглощается не только решеткой твердого тела, но и первичными продуктами фотохимической реакции, с которыми затем происходят более глубокие фотопревращения.

В этой связи представляет интерес изучение возможности генерации однородных продуктов фотохимической реакции в гидриде алюминия. Рассмотрим этот вопрос на примере полимерной модификации  $AlH_3$  [4, 5]. Как известно, структура гидрида алюминия состоит из фрагментов, которые изображены на рис. 1. Al и  $AlH_3$  имеет шестерную координацию и участвует в 3 ковалентных и 3 водородных связях. Если поглощение фотоактивного света приводит к переносу электрона (частичному или полному) между Al и H и диссоциации этой связи, то естественно, что наиболее благоприятно этот процесс будет осуществлять электромагнитная волна, электрический вектор которой поляризован в направлении связи между Al и H. Связи, ориентированные под углом, могут быть не затронуты в первичном фотохимическом акте.

Следовательно, облучение гидрида алюминия линейно поляризованным светом должно привести к тому, что «внутри» фрагмента возможно только однократное поглощение света и разрыв только одной связи. Последующее падающее излучение этой же поляризации не должно приводить к фотохимическим превращениям «внутри» этого фрагмента. Это обстоятельство должно привести к генерации центров окрасок, являющихся результатом первичного акта фотохимического процесса, однородных по своей структуре и свойствам.

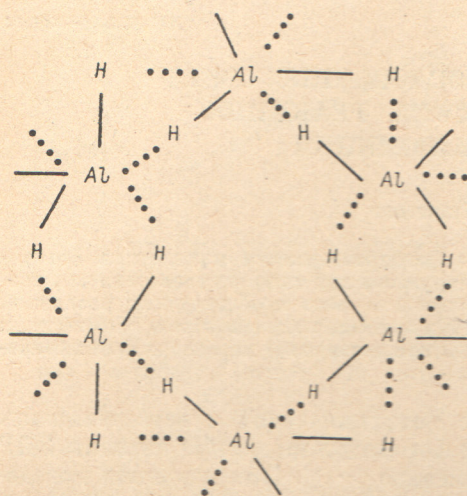


Рис. 1. Структурная формула  $\text{AlH}_3$  по полимерной модификации.



Рис. 2. Динамика изменения спектров фотопроводимости ( $-100^\circ\text{C}$ ), измеренных при одном положении поляроида.

Поставленная задача решалась изучением спектральной зависимости фотопроводимости порошкообразного  $\text{AlH}_3$ , измеренной в линейно поляризованном свете.

Измерение спектров и кинетики фотоэффекта осуществлялось на порошкообразном гидриде алюминия в ячейке для электрофизических исследований, описанной ранее [6]. Спектральные зависимости фотопроводимости пересчитаны на одинаковое количество падающей энергии. Основные результаты представлены на рис. 2–5.

На рис. 2 показана динамика изменения спектра фотопроводимости  $\text{AlH}_3$  при температуре  $-100^\circ\text{C}$ . Изменения в спектре происходят в результате преднамеренного предварительного облучения или облучения образца измеряемым светом. При измерении исходный образец показывает fotocувствительность, возрастающую в ультрафиолетовую область. Повторное измерение спектра приводит к появлению максимума у 300 нм. Следующее измерение показывает расщепление этой полосы с образованием двух узких полос  $\lambda=295$  и 325 нм, интенсивность которых растет в процессе облучения. Эти две полосы отвечают, по-видимому, двум центрам окраски, образовавшимся в результате первичного акта фотолиза связи между Al и H. Однако эти центры характеризуются различной температурой стабилизации, так как длинноволновое поглощение уменьшается по интенсивности во времени и через несколько минут исчезает совсем.

Таковы основные закономерности изменения спектров фотопроводимости  $\text{AlH}_3$  при температуре  $-100^\circ\text{C}$  в процессе облучения светом одной поляризации. Необходимо отметить, что центры окраски, которым отвечает коротковолновое поглощение, обладают анизотропными свойствами. Предварительное экспонирование  $\text{AlH}_3$  монохроматическим ( $\lambda=300$  нм)

поляризованным светом приводит к различным спектрам фотопроводимости в зависимости от ориентации поляроида при измерении. При положении поляроида, перпендикулярном тому, при котором осуществлялось предварительное облучение, в спектре фотопроводимости образуется более интенсивный максимум у 300 нм.

На рис. 3 показаны спектры фотопроводимости в условиях, при которых стабилизируется только один тип центров окраски, которым соответствует коротковолновый максимум фотопроводимости. В процессе измерения наблюдается появление максимума фотопроводимости у 300 нм, который растет по интенсивности в процессе облучения  $\text{AlH}_3$  измеряемым светом.



Рис. 3. Динамика изменения спектров фотопроводимости ( $-35^\circ \text{C}$ ), измеренных при одном положении поляроида (1, 2, 3) и при перпендикулярном первоначальному (4).

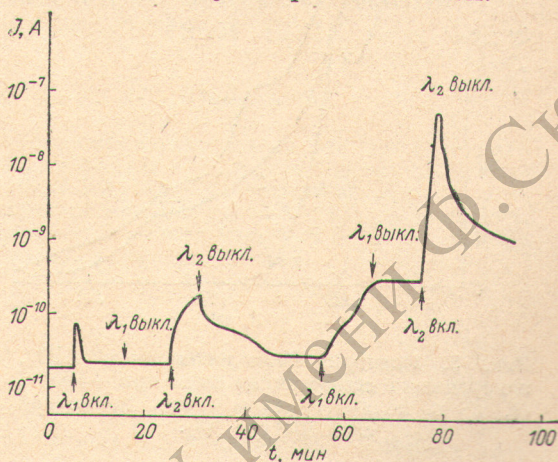


Рис. 4. Кинетические измерения фотопроводимости при  $-100^\circ \text{C}$  ( $\lambda_1=300$  нм, поляризованный,  $\lambda_2=546$  нм, естественный).

Проведенные кинетические измерения фотопроводимости  $\text{AlH}_3$  показали следующие результаты (рис. 4). Как известно, фоточувствительность исходного  $\text{AlH}_3$  расположена в спектральной области короче 340 нм [1]. Облучение исходного гидрида алюминия  $\lambda=300$  нм показало появление фотопроводимости, которая быстро убывает во времени даже при продолжении освещения  $\text{AlH}_3$ . По-видимому, этот максимум обязан фотодеполяризующему действию света. Прекращение освещения показало повышение уровня проводимости по сравнению с исходным. При повторном облучении  $\text{AlH}_3$   $\lambda=300$  нм обнаружено появление незначительной по величине обратной фотопроводимости.

Как показали последующие кинетические измерения, облучение  $\text{AlH}_3$  приводит к появлению фоточувствительности в видимой области спектра. Так, облучение  $\lambda=546$  нм приводило к появлению частично обратной фотопроводимости. Если затем снова облучать  $\text{AlH}_3$   $\lambda=300$  нм, то кинетика фотопроводимости говорит о возрастании фоточувствительности в ультрафиолетовой области. Фототок весьма медленно убывает во времени. Вторичное облучение  $\lambda=546$  нм показало возрастание фоточувствительности и в видимой области спектра.

В процессе попеременного облучения  $\text{AlH}_3$  светом двух длин волн ( $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ) обнаружено падение инерционности фотоэффекта.

Кинетические закономерности при освещении неполяризованным и поляризованным светом при комнатной температуре практически не различаются. Наблюдается возрастание фотоэлектрической чувствительности в процессе фотохимической реакции и уменьшение инерционности фотоэффекта при измерении кинетики фотоэффекта.

Полученные результаты позволяют следующим образом понять особенности фотохимического процесса в  $\text{AlN}_3$ . Первичным актом фотохимической реакции является поглощение света, приводящее к фотолизу связи между Al и N. Если облучение осуществлялось при низких температурах в линейно поляризованном свете, то фотохимический процесс на этом прекращается. Последующее облучение системы светом другой поляризации приводит к фотолизу другой связи фрагмента, затронутого

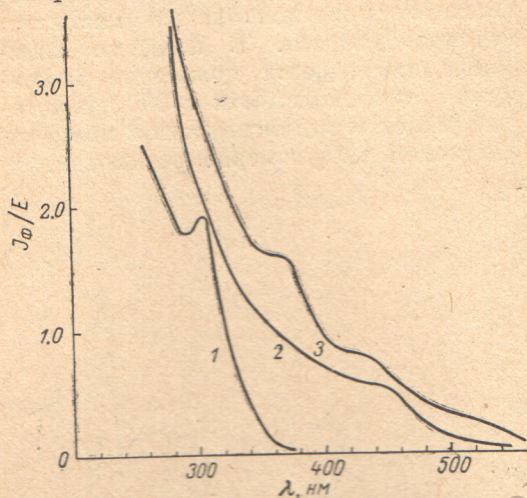


Рис. 5. Спектры фотопроводимости  $\text{AlN}_3$ , измеренные в естественном свете при  $-100^\circ\text{C}$  (1, 2) и поляризованном — при комнатной температуре (3).

$-100^\circ\text{C}$ , при малых дозах облучения измеряемым светом близок к спектру фотопроводимости  $\text{AlN}_3$ , измеренному в линейно поляризованном свете при той же температуре (рис. 5).

Однако если при облучении линейно поляризованным светом наблюдается возрастание концентрации однородных по структуре и свойствам центров (рис. 2), то при облучении естественным светом обнаружено возрастание геометрических размеров коллоидных частиц металла (рис. 5), проявляющееся в уширении и смещении полосы фотопроводимости в длинноволновую сторону [7]. Если фотохимическая реакция проводится при комнатной температуре, то фотолиз связи приводит к нарушению координационного числа Al и переориентации связей. Последнее обстоятельство приводит к тому, что падающее излучение прежней поляризации вызывает дальнейшие фотохимические превращения внутри фрагмента  $\text{AlN}_3$ .

Все эти обстоятельства говорят о топочимическом характере фотохимического процесса в  $\text{AlN}_3$ , т. е. процесса, возникшего в отдельных местах решетки гидрида алюминия и продолжающего развиваться в основном в этих же местах за счет последовательного поглощения падающего света, созданными локальными дефектами.

#### Литература

- [1] Ю. И. Михайлов, Ю. Г. Галицин, В. В. Болдырев, Ю. Д. Пименов. Опт. и спектр., 39, 1136, 1975.
- [2] А. П. Бобровский, Ю. Д. Пименов. Опт. и спектр., 39, 989, 1975.
- [3] М. А. Горяев, Ю. Д. Пименов. Оптико-механич. промышл., № 9, 50, 1975.
- [4] А. Ф. Жигач, Ю. С. Стасиневич. Химия гидридов. «Химия», Л., 1969.
- [5] E. Wiberg, E. Amberger. Hydrides of the elements of main Groups I—IV. Elsevier Publ. Comp. Am.—L.—N.—Y., 1971.
- [6] Т. И. Повхан, К. Б. Демидов, И. А. Акимов. ПТЭ, № 3, 217, 1974.
- [7] М. В. Савостьянова. Усп. физ. наук, 22, 168, 1939.

Поступило в Редакцию 23 августа 1976 г.