

О ПРИРОДЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

И. Ю. Денисюк и Ю. Д. Пименов

При адсорбции молекул воды на поверхность порошкообразного гидрида алюминия в спектре термостимулированной деполяризации (ТСД) обнаружено появление максимумов тока при $t_1=20^\circ\text{C}$ и $t_2=25^\circ\text{C}$. Проведение синхронных фотохимических процессов в осушенном и содержащем адсорбированную воду гидриде алюминия изменяло полярность максимумов тока в спектре ТСД, указывая на поляризацию решетки продуктами реакции. Наличие адсорбированной воды существенно сокращало длительность наведенной светом поляризации. Сделан вывод, что адсорбированная вода изменяет степень разупорядоченности водорода в приповерхностной области решетки.

Впервые о существовании фотохимической чувствительности поликристаллического гидрида алюминия сообщалось в [1]. Обнаружение продуктов реакции — коллоидных частиц Al указывало на топохимический характер процесса и позволило предложить AlH_3 в качестве нового регистрирующего материала.

В последующих работах природа чувствительности и механизм формирования изображения при термо-, фото- и электрохимических способах записи информации связывались с непосредственными свойствами химической связи Al—H и кристаллической структуры AlH_3 в целом [2]. Недавно было показано специфическое влияние адсорбированной воды на химические процессы, происходящие в решетке гидрида алюминия [3]. Интенсивное возрастание фотохимической чувствительности и качественное изменение кинетики развития фотопроцессов при адсорбции на поверхность молекул H_2O позволило сделать вывод, что начало и развитие химических превращений обусловлено не свойствами AlH_3 , а свойствами бинарной системы $\text{AlH}_3(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс.}}$.

Найденные способы управления фотопроцессом непротиворечиво могли быть объяснены возникновением пространственного заряда — электрических полей в приповерхностной области, создаваемых либо адсорбцией молекул донорно-акцепторного типа, либо действием внешнего электрического поля. И лишь роль адсорбированных молекул воды выяснена не была. Там же было показано, что если обычный фотохимический процесс в AlH_3 носит топохимический характер, то синхронизация отдельных стадий фотопроцесса за счет выбора условий возбуждения позволяет реализовать как фотохимический, так и фототопохимический процесс.

Данная работа посвящена дальнейшему исследованию влияния воды на появление и развитие фотохимических процессов, а также отысканию новых закономерностей у фотохимических процессов, проводимых в синхронном режиме. Последний создается возбуждением решетки импульсами света, длительность которых много меньше наиболее быстрой стадии многостадийного фотохимического процесса. При этих условиях начало, развитие и окончание каждой стадии строго зафиксировано во времени, обеспечивается последовательность стадий и исключается неконтролируемое их наложение [3].

Если при возбуждении осуществляется пространственное и временное совпадение продуктов элементарной электрон-ионной стадии с новым возбуждением, то развивается фототопохимический процесс, отражающий факт многоступенчатого возбуждения и углубления превращений продуктов реакции. Если же нет условий для такого последовательного возбуждения, то осуществляется простое накопление первичных продуктов и развивается собственно фотохимический процесс.

Для AlN_3 длительность наиболее быстрой, электронной стадии составляет $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ с [3], так что при возбуждении импульсами излучения наносекундной длительности соблюдается условие синхронизации, т. е. $\tau_{\text{возб.}} \ll \tau_{\text{мин.}} = \tau_{\text{эл.}}$, и обеспечивается элементарный характер электронного возбуждения, за которым реализуется ионная стадия, осуществляемая в отличие от обычных условий возбуждения «в темноте», т. е. после полного прекращения электронного возбуждения.

Преимущества проведения уже известных фотохимических процессов в синхронном режиме очевидны: наличие элементарных возбуждений обеспечивает генерацию первичных продуктов реакции, а контролируемое во времени повторение этих возбуждений позволяет контролировать глубину их превращения, сохраняя высокую однородность продуктов реакции, которая будет определяться, как отмечалось раньше, неоднородностью структуры решетки и условиями ее возбуждения.

Нами было показано, что первичные продукты обладают высокой подвижностью и диффундируют из приповерхностной области в объем за время между двумя элементарными возбуждениями [3]. Поэтому синхронный фототопохимический процесс необходимо проводить во внешнем электрическом поле, препятствующем естественной диффузии продуктов, вызванной градиентом их концентрации с минимальным временным интервалом между импульсами возбуждения. Наоборот, синхронный фотохимический процесс должен проводиться во внешнем электрическом поле, вытягивающем первичные продукты из реакционной зоны при возбуждении импульсами с возможно меньшей частотой следования.

Различный характер фотопроцессов должен прежде всего проявляться в энергетическом спектре состояний, которые создаются продуктами реакций. В настоящей работе заключения о характере химических превращений, происходящих в решетке AlN_3 , делались из спектров термостимулированной деполяризации (ТСД).

Импульсным источником являлся ЛГИ-21 ($\lambda = 337$ нм, $\Delta t = 8 \cdot 10^{-9}$ с). Изменение частоты следования импульсов света осуществлялось внешним запуском от генератора Г5-27А. Непрерывным источником служила лампа ДФСШ-250, излучение которой монохроматизировалось посредством МДР-3 ($\lambda = 337$ нм).

Измерения проводились, как и в предыдущей работе, в сэндвич-ячейке так, что ориентация управляющего внешнего электрического поля совпадала с направлением падения излучения, возбуждающего образец через полупрозрачный платиновый электрод [3].

Образец, как правило, заполяризовывался при $t = -85^\circ \text{C}$ в поле $E = 500$ В/см в течение 1.5—2.0 ч. Затем образец закорачивался на динамический электрометр ВК-2-16 и производился нагрев с непрерывной регистрацией возникающих токов на самописце ЭПП-09 в диапазоне $-85 \div +120^\circ \text{C}$. После повторного охлаждения и новой поляризации образца в зависимости от полярности полупрозрачного электрода проводился либо фотохимический, либо фототопохимический процесс. Для выяснения вопроса, носят ли продукты фотореакции, созданные при низкой температуре, стабильный характер, проводилось последующее, третье измерение спектра ТСД.

При проведении фотопроцессов при комнатной температуре напряженность электрического поля составляла 5 В/см. Условия последующей поляризации при низких температурах прежние.

В обычных, аэробных условиях поверхность решетки содержит ад-

сорбированные воду, кислород и другие компоненты атмосферы. Ранее было показано [4], что из всех компонентов атмосферы наиболее сильные влияния на фотопроцессы оказывает вода. Дополнительные опыты, проведенные нами по изучению спектров ТСД в гидриде алюминия, прогретого в парах воды при $t=55^\circ\text{C}$, подтвердили сделанный ранее вывод и показали общую интенсификацию процессов, характерных для $\text{AlH}_3(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс.}}$.

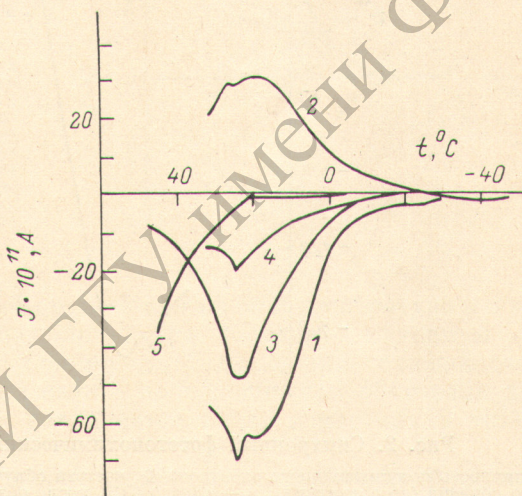
Для изучения собственно AlH_3 — гидрида алюминия, не содержащего адсорбированную воду, производилась осушка образца помещением цеолита в герметичный объем, содержащий измерительную ячейку с образцом. Длительность осушки в среднем составляла 12 ч.

Спектры термостимулированной деполяризации $\text{AlH}_3(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс.}}$

На рис. 1 и 2 представлены спектры ТСД гидрида алюминия, измеренного в обычных, атмосферных условиях. Спектр ТСД в области -60°C — -20°C содержит широкие полосы, полярность которых зависит от полярности поляризующего поля, а их интенсивность и положение максимумов определяются длительностью поляризации и температурой, при которой она происходила. При увеличении времени поляризации интенсивность максимумов увеличивалась, а возрастание температуры поляризации приводило к смещению максимумов в область более высоких температур.

Рис. 1. Синхронный фотохимический процесс в $\text{AlH}_3(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс.}}$.

Полярность полупрозрачного электрода Ф, частота облучения $\omega=1$ Гц. 1 — спектр ТСД исходного образца (до облучения); 2 — спектр ТСД после облучения исходного образца при $t=-85^\circ\text{C}$ в течение 30 мин; 3 — повторное измерение через 1 ч; 4 — спектр ТСД после облучения исходного образца при $t=20^\circ\text{C}$ в течение 2 мин; 5 — спектр ТСД после облучения исходного образца при $t=-85^\circ\text{C}$ в течение 2 мин непрерывным источником.



Изложение выше закономерности позволяют сделать вывод, что широкие максимумы токов обязаны термическому разрушению электретных состояний, образование которых в $\text{AlH}_3(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс.}}$ было показано различными методами [5, 6].

В области более высоких температур в спектрах ТСД содержатся весьма интенсивные максимумы тока при $t_1=+20^\circ\text{C}$ и $t_2=+25^\circ\text{C}$.

Ранее было показано, что интенсивные пики при $t' \approx -20^\circ\text{C}$ и $t'' \approx +20^\circ\text{C}$ возникают, если $\text{AlH}_3(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс.}}$ был охлажден во внешнем электрическом поле или в его отсутствие. Они связаны с разрушением при температурах t' и t'' спонтанной поляризации, возникшей при охлаждении. Полученные результаты позволили сделать вывод о существовании двух модификаций AlH_3 , которые имеют фазовый переход при t' и t'' [8, 9]. Дальнейшие исследования показали, что из-за термодинамической нестабильности происходит, по-видимому, необратимый переход одной модификации в другую, так как с течением времени интенсивность максимумов, являющихся мерой фазового перехода, изменялась: низкотемпературный пик со временем уменьшался и исчезал, а высокотемпературный возрастал по интенсивности в несколько раз. Процесс перехода

одной модификации в другую может быть ускорен многократным повторением цикла нагрев—охлаждение во внешнем электрическом поле [10].

Из рис. 1 и 2 видно, что в настоящей работе изучался гидрид алюминия наиболее стабильной модификации с фазовым переходом при $t'' \approx +20^\circ \text{C}$. Спектры ТСД после облучения импульсным и непрерывным источником значительно различаются. Общим является лишь исчезновение низкотемпературных максимумов, указывающее на разрушение электретных состояний. Если облучение происходило при комнатной температуре, то процесс последующего их создания был затруднен.

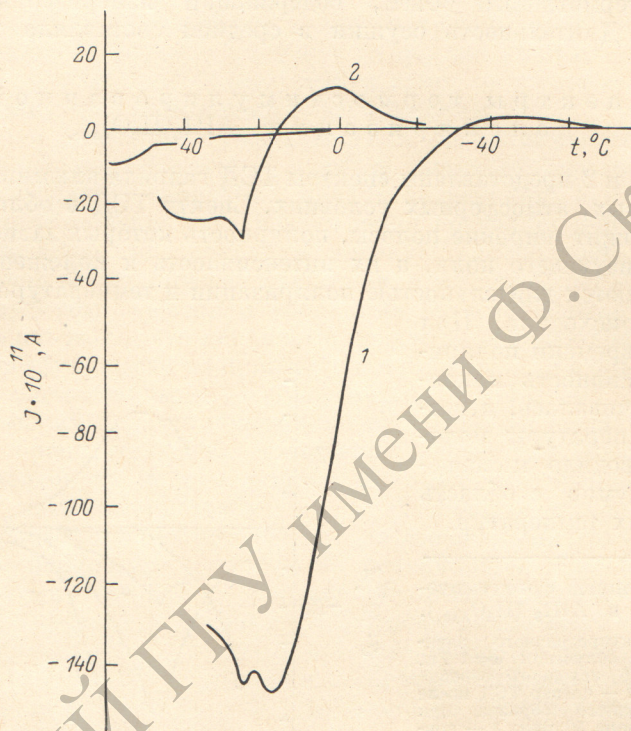


Рис. 2. Синхронный фотопохимический процесс в AlN_3 ($\text{H}_2\text{O}_{\text{адс.}}$).

Полярность полупрозрачного электрода \ominus , частота облучения $\omega = 100$ Гц. 1 — спектр ТСД исходного образца (до облучения); 2 — спектр ТСД после облучения исходного образца при $t = -85^\circ \text{C}$ в течение 30 с; 3 — спектр ТСД после облучения исходного образца при $t = -85^\circ \text{C}$ в течение 2 мин непрерывным источником.

Синхронный фотохимический процесс изменял полярность максимумов при t_1 и t_2 на противоположную. Однако после окончания измерения и нового охлаждения с последующей поляризацией от источника напряжения вновь измеренный спектр ТСД характеризовался прежней полярностью. Это обстоятельство указывает на нестабильность созданной светом поляризации из-за разрушающего действия повышенной температуры в процессе предыдущего измерения.

Если указанный фотопроецесс проводить при комнатной температуре, то переполаризация, создаваемая светом, не наблюдается. Обнаружено исчезновение максимума у t_1 и уменьшение по интенсивности у t_2 .

Синхронный фотопохимический процесс при низкой температуре осуществлял частичную переполаризацию решетки, изменяя полярность только у одного из максимумов и уменьшая интенсивность у второго. Кроме того, он приводил к появлению нового максимума, расположенного в еще более высокотемпературной области, при $t > 40^\circ \text{C}$.

Так как результатом фотопохимического процесса являются совокупности первичных продуктов — коллоидные частицы Al , то естественно возникший максимум приписать появлению этих частиц в спектре ТСД.

Область температур, при которых он появляется в спектре ТСД, совпадает с областью температур, при которых диэлектрические свойства AlH_3 определяются наличием в решетке гидрида алюминия таких частиц [10].

Спектры термостимулированной деполяризации AlH_3

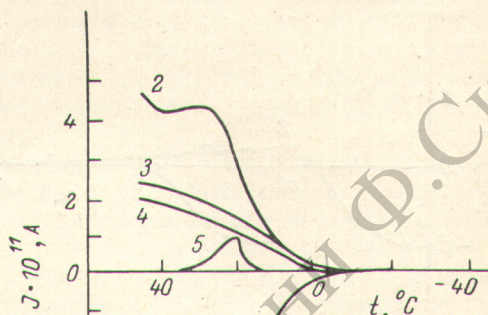
Процесс осушки гидрида алюминия приводит к сильным изменениям спектров ТСД, указывающим на значительные структурные изменения решетки.

Во-первых, в осушенных образцах гидрида алюминия вообще не образуются электретные состояния.

Во-вторых обнаружено, уширение и уменьшение по интенсивности более чем в 10^3 раз максимума тока, отражающего процесс фазового перехода. Полярность максимума по-прежнему не зависит от направления поляризующего поля.

Рис. 3. Синхронный фотохимический процесс в AlH_3 .

Полярность полупрозрачного электрода Φ , частота облучения $\omega=1$ Гц. 1 — спектр ТСД исходного образца (до облучения); 2 — спектр ТСД после облучения исходного образца при $t=-85^\circ\text{C}$ в течение 30 мин; 3 — повторное измерение через 1 час; 4 — спектр ТСД после облучения исходного образца при $t=20^\circ\text{C}$ в течение 30 мин; 5 — спектр ТСД после облучения исходного образца при $t=-85^\circ\text{C}$ в течение 2 мин непрерывным источником.



Синхронный фотохимический процесс при низкой температуре и в этом случае также приводит к переполаризации образца — максимум тока в спектре ТСД изменяет свою полярность. Однако для осушенного образца явление переполаризации светом происходит при облучении даже при комнатной температуре и сохраняется после измерения в течение нескольких часов (рис. 3).

Синхронный фотополаризационный процесс также изменяет полярность и уменьшает интенсивность максимумов. Изменение полярности указывает на поляризацию решетки падающим излучением, а уменьшение интенсивности — на дальнейшее подавление фазового перехода возникшими деформациями в решетке, связанными с появлением в ней продуктов реакции — коллоидного Al , который довольно хорошо проявляется в спектре ТСД при $t > 40^\circ\text{C}$ (рис. 4).

Обсуждение результатов

Полученные результаты в совокупности с ранее опубликованными позволяют развить более полные представления о природе чувствительности и механизме формирования изображения. Прежде всего становится более ясным специфическое влияние воды на химические процессы в гидриде алюминия.

В предыдущей работе [3] нами указывались две причины специфического влияния воды:

- 1) установление специфической водородной связи молекул воды с водородсодержащим AlH_3 ;
- 2) создание значительных локальных полей в решетке действием адсорбированных молекул, обладающих, как известно, большим дипольным моментом.

Нетрудно видеть, что рассмотренные причины не являются альтернативными, а отражают один и тот же процесс, рассматриваемый с различных позиций, если считать, что механизм поляризации решетки и заключается в образовании молекулами H_2O водородных связей с поверхностью AlH_3 .

Установление специфической, сильной водородной связи между партнерами взаимодействия часто сопровождается изменением характера химической связи у них, проявляющееся в изменении межатомного расстояния и величин зарядов, локализованных на отдельных атомах. Установившаяся водородная связь может оказаться более прочной, чем первоначальная, подобно тому, как это происходит с AlH_3 в случае участия в донорно-акцепторном взаимодействии [13, 14].

Заметим, что гидриды некоторых металлов обычно рассматривают в большей или меньшей степени как растворы внедрения, в которых

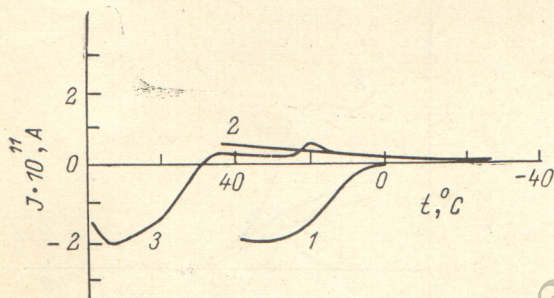


Рис. 4. Синхронный фотопроцесс в AlH_3 .

Полярность полупрозрачного электрода Φ , частота облучения $\omega = 100$ Гц. 1 — спектр ТСД исходного образца (до облучения); 2 — спектр ТСД после облучения исходного образца при $t = -85^\circ C$ в течение 30 с; 3 — спектр ТСД после облучения исходного образца при $t = -85^\circ C$ в течение 2 мин непрерывным источником.

по крайней мере часть атомов водорода при высоких температурах может хаотически распределяться по междоузлиям решетки металла, а при низких — упорядочиваться в результате фазового перехода [15].

Если далее иметь в виду, что специфичность молекулярного поверхностного легирования заключается в неравномерности создаваемого возмущения — максимального у поверхности и затухающего в глубь решетки [16], то можно сделать предварительный вывод, что механизм поляризации порошкообразного гидрида алюминия адсорбированной водой заключается в установлении водородной связи, изменяющей степень разупорядоченности водорода в приповерхностной области с возможным изменением характера преимущественной связи между Al и H .

Для выяснения причин различия в спектрах ТСД гидрида алюминия необходимо учитывать специфику импульсного характера возбуждения в связи с особенностями развития топохимических процессов.

Определение различного рода топохимических процессов как процессов, развивающихся через образование и рост ядер [17], подразумевает, что для возникновения и развития таких процессов необходимо пространственное и временное совпадение каждого нового элементарного возбуждения с продуктом предыдущего химического процесса.

Результатом таких процессов являются коллоидные частицы металла — в принципе продукт многоквантового возбуждения.

Для AlH_3 первичный процесс — фотолиз связи и выделение водорода с образованием дефекта по Шоттки [18] — является необратимым. Поэтому требование временного совпадения не является определяющим, так как новое элементарное возбуждение можно подвести через сколь угодно длительное время с тем, чтобы стабильная моновакансия водорода могла укрупниться до дефекта, состоящего, например, из двух вакансий.

Однако ранее было показано, что моновакансии водорода обладают весьма высокой подвижностью и за время между двумя элементарными возбуждениями могут покинуть реакционную зону — приповерхностный слой, в котором происходит генерация первичных продуктов и поглощение нового излучения.

В этой ситуации, если не принять специальных мер по их удержанию,

условие пространственного совпадения нового элементарного возбуждения с первичным продуктом выполнено не будет и укрупнение дефекта не произойдет.

Естественно, что даже для AlH_3 , в котором первичные продукты обладают весьма высокой подвижностью, миграция продуктов реакции скачивается лишь на первых стадиях развития топохимического процесса, так как по мере укрупнения дефекта он теряет свою подвижность.

Изменением условий, определяющих пространственное совпадение, т. е. изменением скорости миграции вакансий и частоты следования импульсов возбуждения удалось эффективно управлять топохимическим характером фотохимического процесса в AlH_3 [8].

В качестве примера материала, в котором характер топохимического процесса будет определяться выполнением другого условия — временным совпадением, — по-видимому, можно назвать AgBr .

В отличие от AlH_3 в нем первичный фотохимический процесс обратим. Возникающие первичные продукты реакции связаны с изменением зарядового состояния дефектов по Френкелю, подвижность которых в AgBr существенно меньше подвижности дефектов по Шоттки в AlH_3 и за аналогичное время между двумя элементарными возбуждениями не могут покинуть приповерхностную область.

Тем не менее малое время жизни первичного продукта накладывает жесткие условия на время подведения нового элементарного возбуждения. Из сказанного следует, что изменение времени жизни первичного продукта и интервалом следования импульсов возбуждения можно управлять топохимическим характером фотохимического процесса и в AgBr . По-видимому, эта идея частично была реализована в [19] при облучении эмульсий AgBr импульсами света длительности, сравнимой с временем реализации электрон-ионной стадии.

Наличие заряженных продуктов может приводить к поляризации решетки. В зависимости от типа продуктов, т. е. характера проведенного фотопроцесса, характер поляризации решетки должен быть различен. В полной мере это проявляется в спектрах ТСД гидрида алюминия. Исходный спектр характеризуется максимумом у $t_2=25^\circ\text{C}$, который, как упоминалось выше, отвечает фазовому переходу в AlH_3 [8, 9], и максимумом у $t_1=20^\circ\text{C}$, который, по нашему мнению, соответствует движению уже имеющихся вакансий водорода, пространственно упорядоченных действием предварительной поляризации.

При возбуждении AlH_3 импульсами света с $\omega=1$ Гц с полярностью полупрозрачного электрода \oplus основным продуктом фотохимического процесса являются моновакансии водорода, заряженные положительно.

Пространственная неравномерность создания фотопродуктов, вызванная неравномерностью поглощения света в сочетании с действием электрического поля, позволяет осуществить наиболее сильную поляризацию решетки. В спектре ТСД за счет изменения полярности максимума у $t_1=20^\circ\text{C}$ происходит переполаризация даже в области фазового перехода, т. е. у $t_2=25^\circ\text{C}$.

При возбуждении гидрида алюминия импульсами света с частотой следования $\omega=100$ Гц и с полярностью полупрозрачного электрода \ominus значительная часть создаваемых вакансий водорода ассоциирована, хотя и существует определенное количество моновакансий. Последние также создают переполаризацию максимума у $t_1=20^\circ\text{C}$, имеющего существенно меньшую интенсивность.

При облучении гидрида алюминия непрерывным источником или импульсным, но с длительностью импульса возбуждения, много большей длительности реализации одной электрон-ионной стадии, падающее излучение представляет собой совокупность элементарных возбуждений с весьма малым интервалом следования. Сразу за фотолизом связи в данной точке кристалла и образованием подвижной вакансии осуществляется разрыв новой связи и укрупнение предыдущего дефекта. Это обстоятель-

ство и объясняет, почему весь фотохимический процесс носит топохимический характер, т. е. практически все первичные продукты реакции ассоциированы в отдельных точках, расположенных в приповерхностной области.

Высокотемпературные максимумы тока в спектрах ТСД, соответствующие коллоидному Al, могут быть экспериментальным критерием топохимического характера фотохимического процесса. В случае синхронного фотохимического процесса они вообще не обнаружены и появляются при синхронном фототопохимическом процессе. Однако наиболее интенсивны они при облучении непрерывным источником и расположены при $t \approx 80^\circ \text{C}$.

Литература

- [1] Ю. И. Михайлов, Ю. Г. Галицын, В. В. Болдырев, Ю. Д. Пименов. *Опт. и спектр.*, 39, 1136, 1975.
- [2] Ю. Д. Пименов, М. А. Горяев. В сб.: *Спектроскопия фотопревращений в молекулах*, 284. «Наука», Л., 1977.
- [3] И. Ю. Денисюк, Ю. Д. Пименов. *Опт. и спектр.*, 48, 283, 1980.
- [4] Ю. И. Михайлов, Ю. Г. Галицын, В. В. Болдырев. *Неорган. матер.*, 13, 830, 1977.
- [5] М. А. Горяев, Ю. Д. Пименов. *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 22, 14, 1977.
- [6] Ю. Д. Пименов. *Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, 22, 81, 1977.
- [7] Ю. Д. Пименов. *Опт. и спектр.*, 45, 545, 1978.
- [8] Yu. D. Pimenov, M. A. Goryaev. *J. Signal AM*, 6, 111, 1978.
- [9] М. А. Горяев. Автореф. канд. дисс., ГОИ, Л., 1977.
- [10] М. А. Горяев. Тез. докл. II Всесоюзного совещания «Воздействие ионизирующего излучения на гетерогенные системы», 136. Кемерово, 1979.
- [11] Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. *Водородная связь*. «Мир», М., 1964.
- [12] Н. Д. Соколов. *Некоторые вопросы теории водородной связи*. В сб.: *Водородная связь*, 339. «Наука», М., 1964.
- [13] А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич. *Химия гидридов*. «Химия», Л., 1969.
- [14] F. Wiberg, E. Amberger. *Hydrides of the elements of main groups I—IV*. Amsterdam—London—New York, 1971.
- [15] И. Н. Быдлинская, И. А. Наскидашвили, В. А. Мелик-Шахназаров, В. И. Савин. *ФТТ*, 22, 886, 1980.
- [16] Ю. Д. Пименов. В сб.: *Молекулярная фотоника*, 351. «Наука», Л., 1970.
- [17] В. В. Болдырев. *Усп. химии*, 17, 1161, 1973.
- [18] Ю. И. Михайлов, Ю. Г. Галицын, Э. Ф. Хайретдинов, В. И. Пошевнев, В. В. Болдырев. *Неорган. матер.*, 15, 72, 1979.
- [19] S. Fujiwara, H. Nada, M. Tamura. *Papers 1978 from the International Congress of Photographic Science*, p. 80. Rochester Institute of Technology, Rochester, N. Y., USA, 1978.

Поступило в Редакцию 13 мая 1980 г.