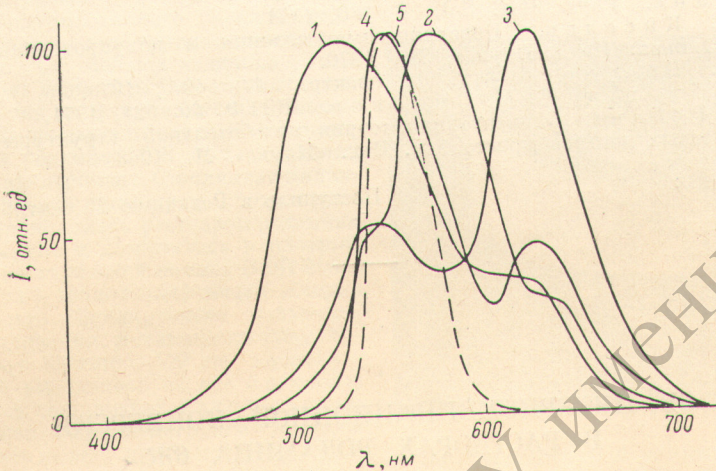


АДСОРБЦИОННАЯ ПРИРОДА АССОЦИАТИВНЫХ ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ ОКСИ АЛЮМИНИЯ

А. П. Федчук и В. В. Михо

Известно [1], что пленки окиси алюминия проявляют аномальное термовысвечивание. Оказалось, что адсорбция ряда водородсодержащих молекул приводит к появлению вторичного аномального термовысвечивания (ВАТ) предварительно отожженного образца. Запасание светосуммы ВАТ в процессе адсорбции указывает на образование ловушечных центров адсорбционной природы.

Представляло определенный интерес выяснить возможность влияния адсорбированных молекул на центры свечения окиси алюминия. Для этого изучалась темпе-



Температурный сдвиг активаторной полосы спектра ВАТ окиси алюминия, адсорбированной диэтиловым эфиром.

Температура высвечивания: 1 — 670, 2 — 680, 3 — 700, 4 — 720, 5 — 750° К.

ратурная зависимость спектров ВАТ пленок окиси алюминия, адсорбированных молекулы водородсодержащих веществ (вода, диэтиловый эфир, ацетон и др.). Обработка тех же пленок в безводородном веществе (четырёххлористый углерод) не привела к возникновению вторичного аномального термовысвечивания. Спектры снимались с помощью фотоэлектрической сканирующей установки на основе монохроматора УМ-2. На рисунке приведены нормированные на максимум спектры ВАТ, снятые при различных температурах образцов, адсорбированных диэтиловым эфиром. Характерной особенностью этих спектров является сдвиг активаторной полосы в длинноволновую область при повышении температуры образца. Аналогичное поведение спектров ВАТ наблюдалось также для образцов, обработанных во всех исследованных водородсодержащих веществах. Исходя из того, что меняющая свою длину волны активаторная полоса связана с присутствием адсорбированных молекул в Al_2O_3 , можно предположить, что в результате адсорбции водородсодержащих молекул из окружающей среды в окиси алюминия образуются ассоциативные центры свечения [2], способные менять свою структуру под действием температуры и представляющие собой основной канал излучательной рекомбинации при относительно низких температурах.

Можно предположить, что в состав ассоциативного центра входят, с одной стороны, избыточный кислород или катионная вакансия, часто присутствующие в приповерхностном слое Al_2O_3 [3], а с другой — протон, отщепившийся от протонодонорного центра [4], образованного в процессе адсорбции водородсодержащих молекул. Такая структура ассоциативного центра свечения обеспечивает, согласно [5], значительное уменьшение тушащего действия активаторной примеси и, кроме того, постоянную готовность центра к акту рекомбинации вследствие перезарядки его компонентов [6]. Рассматривая ассоциативный центр в рамках модели потенциальных кривых [7], можно описать длинноволновое смещение активаторной полосы как результат увеличения равновесного расстояния между компонентами центра свечения. Для этого введем следующие характерные параметры: равновесное расстояние между компонентами центра при относительно низких температурах $R_0 \approx 1 \text{ \AA}$ и предельное расстояние между ними, при котором ассоциативный центр еще можно рассматривать как целое $R_{\max} \approx 3 \text{ \AA}$ (величина порядка постоянной решетки Al_2O_3). Тогда из простых соображений подо-

бия следует, что изменению длины волны излучения центра в диапазоне 510–620 нм соответствует изменение расстояния между компонентами центра от 1.5 до 2.5 Å. Обратимое угасание активаторной полосы при температурах порядка 750° К можно объяснить десорбцией частиц, входящих в состав ассоциативного центра свечения, что в целом подтверждает правильность приведенной схемы образования сложных центров свечения при адсорбции водородсодержащих молекул пленками окиси алюминия.

Полученные результаты указывают на возможность управления спектром излучения примесных центров Al_2O_3 путем изменения температуры образца.

Литература

- [1] В. В. Михо, А. П. Федчук, О. Ф. Шайкина. Письма в ЖЭТФ, 17, 241, 1973.
- [2] А. М. Гурвич, В. Б. Гутан, М. А. Ильина. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 419, 1973.
- [3] L. Frank. Phys. Stat. Sol., 5, 269, 1971.
- [4] В. Ф. Киселев, Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. Изд. «Наука», М., 1970.
- [5] Е. Н. Бодунов. Опт. и спектр., 34, 490, 1973.
- [6] А. А. Радциг, Б. М. Смирнов. ЖЭТФ, 60, 521, 1971.
- [7] К. К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. Изд. «Наука», М., 1968.

Поступило в Редакцию 25 сентября 1973 г.

УДК 535.373

ОБ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ В РАСТВОРАХ РОДАМИНА 6Ж

Е. П. Шебамин, В. С. Дудкин и Б. Я. Коган

В работах [1, 2] рассматривается возможность определения квантового выхода конверсии в триплетное состояние путем измерения времен нарастания и спада флуоресценции в растворах красителей при интенсивном возбуждении. Для слабо фосфоресцирующих растворов, какими являются, например, растворы родамина 6Ж, применение этого метода затруднительно. В данной работе показана возможность измерения квантового выхода интерконверсии по кинетике флуоресценции раствора после включения постоянного интенсивного источника возбуждения.

Рассмотрим в этом случае, следуя [1, 2], кинетику заселения триплетного состояния по трехуровневой схеме в образце с малой оптической плотностью. Для нормированной на единицу интенсивности флуоресценции, величина которой пропорциональна населенности основного состояния, можно получить следующее выражение:

$$f_t = a + (1 - a) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1)$$

где

$$a = (1 + \gamma\sigma\tau_{21}I)^{-1} \quad (2)$$

— доля молекул, остающихся в основном состоянии при $t \rightarrow \infty$,

$$\tau = a\tau_{21} \quad (3)$$

— постоянная времени накопления частиц на триплетном уровне, γ — квантовый выход интерконверсии, σ — сечение поглощения света молекулой, находящейся в основном состоянии, τ_{21} — время жизни триплетного уровня, I — плотность мощности падающего излучения (I = фотон/см²·сек.). Измерив на опыте зависимость интенсивности флуоресценции от времени t , можно с помощью (1) определить величины a и τ , что при известных значениях σ и I дает возможность найти величину γ . Из (2) и (3) следует

$$\gamma = \frac{1 - a}{\sigma\tau I}. \quad (4)$$

В качестве объектов исследования были выбраны застеклованные при низкой температуре растворы хлорида, ацетата и борофторида родамина 6Ж, а также флуоресце-