

ЗАПАСАНИЕ СВЕТОСУММЫ В ОКИСЛАХ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ ПРИ АДсорБЦИИ ВОДЫ

В. В. Михо и З. Ф. Дмитренко

Ранее [1] было обнаружено высвечивание электрохимически полученных пленок окиси алюминия при нагревании их от комнатной температуры до 350° С без предварительного возбуждения ультрафиолетовым светом или другим ионизирующим излучением (аномальное термовысвечивание). В [2] была установлена корреляция между десорбцией воды и ряда газов и эмиссией электронов при нагревании окиси алюминия в том же интервале температур.

Представлялось интересным выяснить, не может ли адсорбция воды приводить к запасанию светосуммы у предварительно высвеченных при нагревании окислов металлов.

Измерения проводились с электрохимически полученными пленками окиси алюминия и порошками амфорной, α - и γ - Al_2O_3 марок СЧ и ОСЧ. Порошки предварительно прессовались в таблетки диаметром 1,5 см и толщиной 1 мм. Очистка поверхности образцов производилась путем отжига их в вакууме при температурах от 700 до 1000° С. После отжига образцы смачивались дистиллированной водой.

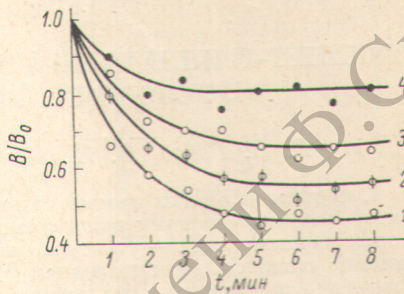
Такие образцы обнаружили достаточно яркую фотолюминесценцию при возбуждении их светом с длиной волны $\lambda=366$ нм. При равномерном нагревании их от комнатной температуры до 350° С со скоростью 0,5 К/с без предварительного облучения ультрафиолетовым светом или другим ионизирующим излучением наблюдалась система пиков термовысвечивания. При повторном и последующих нагреваниях интенсивность пиков термовысвечивания резко уменьшалась, а интенсивность фотолюминесценции после этого возрастала. Однако последующее длительное (15—20 час.) смачивание образцов дистиллированной водой приводило к восстановлению прежнего уровня термовысвечивания и уменьшению интенсивности фотолюминесценции измеряемой, как и прежде, при комнатной температуре.

Процесс запасания светосуммы значительно ускоряется (завершаясь за 3—5 мин.) при облучении образцов ультрафиолетовым светом с длиной волны короче 300 нм, причем интенсивность фотолюминесценции, возбуждаемой светом с длиной волны $\lambda=366$ нм, при этом уменьшается (см. рисунок). Повышение температуры обработки образцов в воде также ускоряет процесс запасания светосуммы. Так, например, для его завершения при 90° С требуется только 10—15 мин.

Возбуждение ультрафиолетовым светом ранее высвеченных образцов, находящихся в вакууме или атмосфере сухого воздуха, не приводит ни к запасанию светосуммы, ни к изменению интенсивности фотолюминесценции. Возбуждение светом с длиной волны $\lambda=366$ нм не ведет к заметному изменению интенсивности фотолюминесценции при нахождении образцов как в вакууме, так и в атмосфере, содержащей пары воды.

Наблюдаемые явления запасания светосуммы и изменения интенсивности фотолюминесценции могут быть объяснены следующим образом. Протоны, возникшие в процессе диссоциации воды, смачивающей образец, диффундируют к центрам свечения и, обладая высокими акцепторными свойствами [3, 4], ионизируют их. В результате этого число центров свечения, способных принимать участие в процессе фотолюминесценции, уменьшается, что и приводит к наблюдаемому на опыте уменьшению ее интенсивности. Образующиеся в результате диссоциации молекул воды отрицательно заряженные группы ОН, хемосорбированные на поверхности окисла, образуют заполненные электронами ловушки [5]. Последующее нагревание образцов приводит к освобождению электронов при уходе с поверхности окислов адсорбированных частиц [2], рекомбинации их с ранее ионизированными центрами свечения, приводящей к высвечиванию светосуммы, с ранее ионизированными центрами свечения, приводящей к высвечиванию светосуммы, и повышению интенсивности фотолюминесценции в результате увеличения числа центров свечения. Повышение температуры обработки образцов в воде приводит к увеличению степени диссоциации воды, влечет за собой ускорение процесса запасания светосуммы.

Ускорение процесса запасания светосуммы при возбуждении образцов ультрафиолетовым светом с длиной волны короче 300 нм указывает на участие в этом процессе также протонов и групп ОН, возникающих в результате фотодиссоциации молекул воды [2], на каталитически активных центрах поверхности [7].



Зависимость интегральной яркости фотолюминесценции при возбуждении $\lambda=366$ нм от длительности предварительного возбуждения светом $\lambda=255$ нм.

1 — α - Al_2O_3 , 2 — анодная пленка Al_2O_3 , 3 — γ - Al_2O_3 , 4 — ZrO_2 ; I_0 — интегральная яркость фотолюминесценции образцов, возбуждаемых светом с $\lambda=366$ нм, без предварительного возбуждения их светом $\lambda=255$ нм.

- [1] В. В. Михо, А. П. Федчук, О. Ф. Шайкина. Письма в ЖЭТФ, 17, 241, 1973.
 [2] W. Rzylova. Phys. Stat. Sol. (a), 7, 359, 1971.
 [3] Г. П. Пека. ФТТ, 5, 2017, 1963.
 [4] Т. Т. Карханин, Г. П. Пека, Т. М. Ярмола. ФТТ, 4, 2306, 1962.
 [5] Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. Физматгиз, М., 1960.
 [6] Ф. И. Вилесов, В. А. Котельников, А. А. Лисаченко. Сб. «Молекулярная фотоника». Изд. «Наука», 1970.
 [7] В. А. Котельников, А. Н. Теренин. ДАН СССР, 174, 1366, 1967.

Поступило в Редакцию 14 марта 1975 г.

УДК 535.373.2

ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ЭФФЕКТА ШПОЛЬСКОГО

Г. В. Гобов, В. И. Конашенко и Р. Н. Нурмухаметов

1. В стеклообразных растворах при 77 К спектры донора и акцептора имеют диффузный характер, поэтому при изучении явления сенсibilизированной люминесценции из трех характеристик — спектров, квантового выхода и времени жизни — основное внимание уделялось двум последним [1]. Попытки получить квазилинейчатый сенсibilизованный спектр в условиях эффекта Шпольского [2] не дали положительного результата [3-8] — тонкая структура спектра люминесценции акцептора, наблюдаемая при возбуждении в его собственной полосе поглощения, размывается при переходе к сенсibilизованному донором возбуждению. Это позволило предположить, что взаимодействие акцептора с донором при миграции энергии электронного возбуждения нарушает условия, необходимые для получения квазилинейчатого спектра [9]. Наблюдение квазилинейчатого спектра сенсibilизированной фосфоресценции в кристаллах бензофенола с примесью нафталина [10] обусловлено возникновением триплетных экситонов, эффективно передающих энергию триплетного уровня от основного вещества к примеси. Для систем Шпольского в замороженных *n*-парафиновых растворах возникновение экситонов невозможно.

Задачей данной работы являлось получение квазилинейчатого спектра сенсibilизированной фосфоресценции в условиях эффекта Шпольского с целью исследования явления *T-T*-передачи энергии электронного возбуждения. В качестве партнеров для *T-T*-передачи энергии нами были выбраны антрон (донор энергии) и дифениленоксид (акцептор энергии). Эта пара удовлетворяет тем ограничениям [1], которые накладываются на выбор партнеров для наблюдения сенсibilизированной фосфоресценции. Выбор дифениленоксида в качестве акцептора обусловлен еще и тем, что спектры люминесценции дифениленоксида становятся более резкими с увеличением концентрации [11]. В таблице приведены уровни чисто электронных состояний разных центров антрона и дифениленоксида, получающихся при их внедрении в гептановую матрицу. Центры дифениленоксида III д появляются при добавлении антрона в гептановый раствор дифениленоксида, при этом положение уровней Id и IIд сохраняется.

Уровни энергии электронных состояний разных центров антрона и дифениленоксида в гептановой матрице при 77 К

| Номер центра | Антрон (а) | | Дифениленоксид (д) | |
|--------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | $T_{n\pi^*}$, см ⁻¹ | $S_{\pi\pi^*}$, см ⁻¹ | T_1 , см ⁻¹ | S_1 , см ⁻¹ |
| I | 24890 | 32300 | 24560 | 33060 |
| II | 24780 | 32000 | 24370 | 33040 |
| III | 24610 | 32430 | 24730 | 32910 |

2. Все спектры регистрировались при 77 К на спектрометре ДФС-12. Возбуждающий свет от лампы ДКСШ-1000 выделялся с помощью двойного монохроматора ДМР-4. В качестве растворителей использовались этиловый спирт, *n*-гексан и *n*-гептан.