

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛЕНКАХ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ И ПОЛИСТИРОЛА

Изучалось термостимулированная люминесценция (ТСЛ) и термостимулированная экзосумма (ТСЭЭ) окисных пленок окиси алюминия и пленок полистирола. Показано, что положение максимумов ТСЛ и ТСЭЭ определяется природой катионов и анионов, адсорбированных на поверхности пленки, в процессе обработки.

Введение

Ранее неоднократно сообщалось о термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и термостимулированной экзосумме (ТСЭЭ), наблюдаемой как на кристаллической окиси алюминия, так и на окисных пленках на алюминии, обусловленной взаимодействием с водой [1]. При этом отмечалось, что люминесцентные и экзосуммные свойства обусловлены хемосорбцией на поверхности образцов ионов обоих знаков, которые попадают на образец из окружающей среды. Помимо окислов ряда металлов, для которых ТСЛ и ТСЭЭ уже достаточно хорошо изучены, в последние годы появился интерес к исследованию ТСЛ и ТСЭЭ у некоторых органических пленок, в частности пленок полистирола. Несмотря на все различие в свойствах указанных органических и неорганических материалов, они обладают некоторыми общими качествами, которые делают возможным наблюдение у них ТСЛ и ТСЭЭ. Так, и окисные пленки на алюминии, и пленки полистирола являются сложными аморфными образованиями, на поверхности которых присутствуют нескомпенсированные положительные и отрицательные заряды, благодаря чему происходит хемосорбция ион-радикалов разных знаков, что необходимо для возникновения ТСЛ и ТСЭЭ.

В соответствии с современными представлениями [2—3] спектры ТСЛ позволяют с высокой точностью определять энергетическое положение центров захвата, образованных хемосорбированными анионами, в то время как данные по ТСЭЭ дают возможность определить глубины залегания центров, образованных благодаря взаимодействию с катионами.

Неоднократно отмечалось, что как окись алюминия, так и полистирольные пленки наиболее активно проявляют присущие им высокие каталитические свойства по отношению к водородсодержащим молекулам или ионам, в частности к молекулам воды. В связи с этим возникает вопрос о том,

может ли привести обработка пленок Al_2O_3 и полистирола в слабых водных растворах различных солей разных металлов к появлению в спектрах ТСЛ и ТСЭЭ особенностей, присущих каждому конкретному электролиту. С этой целью были предприняты исследования ТСЛ и ТСЭЭ окисных пленок на алюминии и пленок полистирола.

Методика измерений

Окисные пленки на алюминии изготавливались электрохимическим методом в 2% водном растворе щавелевой кислоты на переменном токе при напряжении 70 В. Перед изготовлением пленок заготовки из алюминиевой фольги обезжиривались в 5% водном растворе КОН, затем промывались в дистиллированной воде. Будучи сформованными, пленки Al_2O_3 прогревались при температуре $T = 300^\circ C$ для того, чтобы исключить влияние на результаты последующих измерений световой экзосуммы, которая могла быть накоплена в процессе их изготовления.

Исследуемые образцы пленок полистирола были приготовлены следующим образом. На диэлектрической пластине закреплялась серебряная фольга, после чего на нее наносился тонкий слой органического полупроводника. Толщина пленки оценивалась по количеству наносимого на фольгу раствора полистирола в толуоле и варьировала в интервале от 1 до 10 мкм.

Схема установки для снятия спектров ТСЛ была стандартной и состояла из нагревателя, фильтра, отсекающего тепловое излучение, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-100, усилителя ИМТ-05, медь-константановой термопары, самопишущего прибора ПДП-001.

Для измерения спектров ТСЭЭ использовался открытый счетчик Гейгера-Мюллера, охлаждаемый проточной водой. Поскольку чувствительность такого счетчика существенно зависит от относительной влажности, то ее уровень в рабочей камере поддерживался постоянным.

Среди всех образцов были выделены те, которые обрабатывались только в воде или в водных парах. Это была эталонная группа. Остальные образцы обрабатывались в 0.1N водных растворах NaCl, Na₂SO₄, Na₂SO₃, Na₂CO₃, NaI, NaCH₃COO.

Результаты и их обсуждение

На спектрах ТСЭЭ наблюдается обычно целая система максимумов, часть из которых обусловлена взаимодействием образцов с водой или ее паром, а часть вызвана именно обработкой в водных растворах различных солей.

Следует отметить, что как для пленок полистирола, так и для окисла алюминия положения максимумов ТСЛ и ТСЭЭ, наблюдающиеся после обработки в одном и том же электролите приходится на различные значения температур. При этом, положение максимумов ТСЛ определяется природой анионов, а ТСЭЭ-катионов. Как правило, наиболее интенсивным и в спектрах ТСЛ, и в спектрах ТСЭЭ является наиболее высокотемпературный максимум. Именно такие максимумы и приведены на рис. 1 для спектра ТСЛ пленок полистирола и на рис. 2 для спектра ТСЭЭ окиси алюминия.

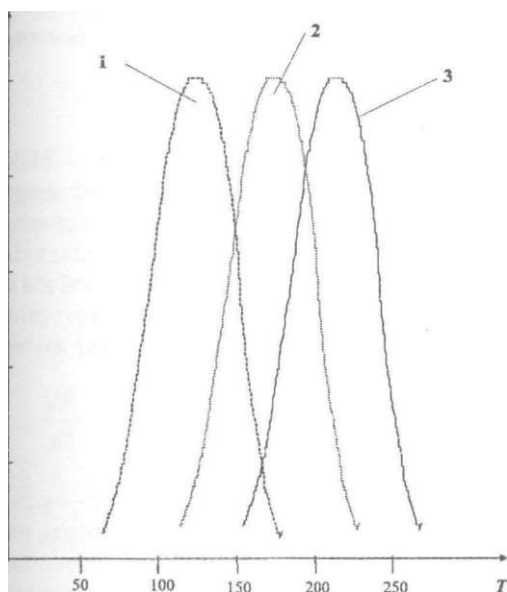


Рис. 1. Спектры ТСЛ пленок полистирола: 1 — Cl⁻; 2 — SO₄²⁻; 3 — SO₃²⁻

Полученные результаты могут быть объяснены если предположить, что как на поверхности окисной пленки алюминия, так и на поверхности полистирола происходит хемосорбция не только H⁺ и OH⁻-ионов, как часто считалось раньше, но и других ионов — в нашем случае ионов присутствующих в использовавшихся электролитах. Хе-

N, отн. ед.

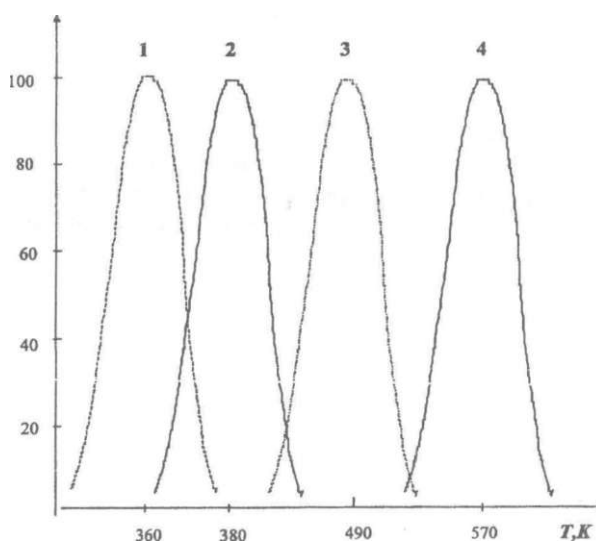


Рис. 2. Спектры ТСЭЭ пленок окиси алюминия: 1 — K⁺; 2 — Na⁺; 3 — Cd²⁺; 4 — H⁺

мосорбированным на поверхности ионам соответствуют уровни в запрещенных зонах. При этом анионам соответствуют центры захвата, заполненные электронами, а катионам — центры с локализованными на них дырками. Благодаря их высоким электроноакцепторным свойствам происходит ионизация центров свечения, в результате чего последующее нагревание приводит к наблюдению термофлуоресценции.

В соответствии с Оже-рекомбинационным механизмом возникновения ТСЭЭ, нагревание образца приводит к возбуждению электрона из валентной зоны, который попадает на уровень катиона и нейтрализует его. Возникшая в валентной зоне дырка рекомбинирует с одним из электронов возникшей при хемосорбции анионной пары. Энергия, освободившаяся в результате рекомбинации возбуждает электрон оставшейся компоненты анионной пары до уровня энергии вакуума.

Наличие в спектрах ТСЛ и ТСЭЭ нескольких максимумов обусловлено неоднородностью поверхности и, соответственно, многообразием форм связи адсорбата с поверхностью пленок.

Нами были проведены дополнительные исследования по выяснению того, как влияет на ТСЛ и ТСЭЭ адсорбция носителей обоих знаков. Для этого использовалась электролитическая ванна, заполненная одним из электролитов в которой образец был анодом либо катодом. Выяснилось, что независимо от полярности приложенного напряжения интенсивность как ТСЛ так и ТСЭЭ, наблюдавшихся непосредственно вслед за этой обработкой существенно меньше, чем для тех же образцов, но не обрабатывавшихся таким образом. Этот

факт подтверждает предположение о том, что для эффективного запасаения свето- и экзосуммы необходима адсорбция ионов обоих знаков.

Таким образом, в настоящей работе показано, что обработка полистирола и оксида алюминия даже в слабokonцентрированных водных растворах различных солей приводит к появлению в спектрах ТСЛТ и ТСЭЭ специфических особенностей.

Литература

1. *Робул Ю. В.* // Фотозлектроника. — 1999. — № 8. — С. 63—64.
2. *Мухо В. В., Робул Ю. В., Нафтулович М. К.* // Журнал прикладной спектроскопии. — 1998. — Т. 65, № 3. — С. 462—463.
3. *Sunta C. M., Ayata W. E., Watanabe S.* // Radiat. Phys. And Chim. — 1998. — V. 51, № 4—6. — С. 533—534.