

ОДЕССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. И. И. МЕЧНИКОВА

На правах рукописи

ДЕНИСОВА ГАЛИНА МИХАЙЛОВНА

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РЯДА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ,  
ВОЗНИКАЮЩАЯ В КОНТАКТЕ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков

Автореферат диссертации на соискание  
ученой степени кандидата физико-математических наук

ОДЕССА 1992

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики  
Одесского государственного университета им. И.И.Мечникова

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,  
доцент Михо В.В.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Михайленко В.И.

доктор физико-математических наук,  
профессор Пташанко А.А.

Ведущая организация: Одесский государственный технический  
университет

Защита диссертации состоится "12" сентября 1993г.  
в 14<sup>00</sup> часов на заседании Специализированного совета  
шифр К.068.24.03 по физико-математическим наукам /физика/  
в Одесском государственном университете им.И.И.Мечникова  
/270000, г.Одесса, ул.Петра Великого,2/

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
Одесского государственного университета

Автореферат разослан "11" декабря 1992г.

Ученый секретарь Специализированного совета  
кандидат физико-математических наук,  
доцент

*Александр*  
Федчук А.П.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00814459 (V)



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Несмотря на то, что в настоящее время в области физики поверхности достигнуты значительные успехи, однако многие вопросы не нашли своего отражения. Направление развития физики поверхности полупроводников объединяет в себе работы по изучению вопросов адсорбции веществ, в частности, из жидкой фазы в различных формах, характеризующихся широким диапазоном энергий связи, катализ, образование на поверхности второй твердой фазы-оксида или другого химического соединения. Исследование поверхностных явлений на границе полупроводник-электролит является актуальным направлением в развитии физики поверхности и имеет не только научное, но и широкое прикладное значение. Так, в связи с необходимостью расширения функциональных возможностей микроэлектронных устройств наблюдается повышенный интерес к изучению свойств всевозможных границ раздела между полупроводником и электролитом. С другой стороны с развитием экологических потребностей ставится задача создания новых датчиков и улучшения параметров имеющихся. Такая задача может быть решена путем изучения характеристик люминесценции, возникающей в контакте с электролитом, поскольку известно, что на люминесценцию полупроводниковых материалов существенное влияние оказывает состояние окружающей среды.

Цель и задачи. Адсорбция некоторых веществ из газообразной фазы на поверхность, в ряде случаев, сопровождается так называемой адсорбционной люминесценцией. Было показано, что рекомбинация ион-радикалов и радикалов электролита на поверхности лимнофора может сопровождаться свечением. Однако, это явление практически не изучено. Представляется необходимым и своевременным систематизировать результаты предыдущих исследований, обобщить накопленный опыт, обсудить специфические проблемы люминесценции ряда полупроводниковых материалов в контакте с электролитом, что, в свою очередь, требует дальнейшего развития исследований в этой области. При этом одной из наиболее важных задач является установление более полных представлений о механизме свечения, в основе которого лежат представления о радикало-рекомбинационной люминесценции, что открывает перспективы для дальнейшего понимания процессов, протекающих на поверхности лимнофора в контакте с электролитом.

Целью настоящей работы было выяснение природы и основных закономерностей люминесценции ряда полупроводниковых материалов, возникающей при взаимодействии с электролитом, в основе которой лежат представления о радикало-рекомбинационной люминесценции. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- установить условия возникновения свечения для ряда люминофоров в контакте с электролитом, выяснить причины влияющие на его возникновение и построить физическую модель, описывающую наблюдаемое свечение;
- определить влияние типа люминофора, погружаемого в электролит на интенсивность свечения, возникающего на его поверхности;
- выяснить влияние химического состава электролита на интенсивность рассматриваемого свечения;
- изучить особенности температурного поведения интенсивности свечения ряда люминофоров в контакте с электролитом;
- изучить кинетику свечения;
- определить особенности спектрального распределения свечения.

Научная новизна. В ходе решения поставленной задачи впервые проведено систематизированное исследование люминесценции ряда полупроводниковых материалов, возникающей в контакте с электролитом. Установлено, что свечение наблюдается без воздействия светом или полем, в том числе и предварительного, и обуславливается адсорбционными и десорбционными процессами, протекающими на поверхности исследуемого образца в электролите.

Выявлены характерные зависимости яркости свечения от величины водородного показателя среды, т.е. соотношения концентраций ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в электролите, и установлено существование 5 видов зависимостей. Предложены механизмы, описывающие получаемые характеристики интенсивности свечения от величины pH. Сделан вывод о том, что существенную роль в возбуждения люминесценции ряда полупроводниковых материалов, погруженных в электролит, играют ионы электролита, как  $H^+$  и  $OH^-$ , так и другие.

Показано, что данное свечение не является люминесценцией, т.е. люминесценцией наблюдаемой при растворении. Определены характерные особенности температурного поведения свечения.

Установлены особенности зависимости яркости рассматриваемого свечения от формы и величины подаваемых импульсов напряжения. Исследования кинетики свечения проводились с электрохимически полученными пленками окиси алюминия и напыленными в квазизамкнутом объеме пленками сульфида кадмия. Напряжение подавалось в форме двухполярной меандры. Предложены математические модели, описывающие кривые кинетики свечения при возбуждении различными импульсами напряжения, дающие хорошее совпадение с экспериментально полученными кривыми.

Получено спектральное распределение свечения ряда полупроводниковых материалов в контакте с электролитом. Спектральные характеристики свечения представляют собой кривую с рядом максимумов. Показано, что спектры фотолюминесценции, электролюминесценции и люминесценции, возбуждаемой ионами электролита имеют общие полосы. Кроме основной полосы, наблюдаются еще и несколько дополнительных. За появление дополнительных полос могут быть ответственны центры "биографического" происхождения или центры адсорбционной природы.

Практическая значимость. На основании проведенных исследований предложен эффективный способ определения микроконцентраций растворенных веществ в электролите. На разработанный конкретный способ определения перекиси водорода в водном растворе электролита получено авторское свидетельство на изобретение.

Показана перспективность применения спектров люминесценции ряда полупроводниковых материалов, погруженных в электролит, в качестве способа контроля физико-химических свойств приповерхностного слоя лужинофора и электролита.

Основные положения, выносимые на защиту. Результаты исследований, полученных в настоящей работе, позволяют сформулировать следующие основные положения, выносимые на защиту:

1. Люминесценция, наблюдаемая при погружении ряда нерастворимых полупроводниковых материалов в воду или водные растворы электролитов, обусловлена рекомбинацией на поверхности твердого тела радикалов или ион-радикалов, поступающих из электролита.

2. Выявленные закономерности зависимости интенсивности наблюдаемого свечения от величины pH электролита и предложенные механизмы, описывающие эти зависимости с учетом протекающих на границе раздела полупроводник-электролит редокс-реакций.

3. Экспериментальные результаты исследования кинетики свечения возбуждаемого импульсами напряжения различной формы и величины в электролите ряда фосфоров и математические модели, описывающие полученные зависимости.

4. Возможность на основе явления люминесценции ряда полупроводниковых материалов в контакте с электролитом осуществлять контроль микроконцентраций растворенных веществ в электролите.

Апробация работы. Основные положения работы и отдельные ее результаты докладывались на 3 Всесоюзном совещании по химилюминесценции /г. Ормала, 1990 г./. По материалам работы получено авторское свидетельство.

Публикации. Основные результаты работы изложены в девяти печатных работах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка литературы. Общий объем работы составляет 147 страниц, включая 110 страниц машинописного текста, 40 рисунков, 3 таблицы и списка цитированной литературы, насчитывающего 15 наименований.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель диссертационной работы и задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели, научная новизна и основные положения, выносимые на защиту, показана практическая значимость работы.

В первой главе проводится анализ литературных данных по исследованию люминесцентных явлений на поверхности полупроводников в контакте с электролитом. Рассмотрен механизм возбуждения и высвечивания радикало-рекомбинационной люминесценции, возникающей в результате соединения на поверхности кристаллофосфоров свободных атомов и радикалов, независимо от способа их получения. Отмечена тесная связь между способностью вещества к радикало-рекомбинационной люминесценции и адсорбционной люминесценции. Проанализирована возможность непрерывного свечения в присутствии паров воды и водородосодержащих веществ. Приводятся данные о химилюминесценции в рас. ворах. Причем, люминесценция, возникающая во время растворения полупроводников и диэлектриков /дислюминесцен-

ция/, обладает многими характерными чертами как хемилуминесценции, так и термостимулированной люминесценции, и она осложнена процессами, протекающими на границе раздела фаз. Большинство исследователей отмечает, что специфика растворения существенно влияет на люминесценцию и поэтому для изучения люминесценции необходимо рассматривать физико-химические процессы взаимодействия твердого тела и растворителя. Имеющиеся в литературе сведения не дают четкого представления о закономерностях люминесценции, возникающей при пропускании тока через систему электролит-электрод. Мало изучено свечение ряда полупроводниковых материалов, погруженных в электролит, наблюдаемое без растворения или возбуждения электрическим полем. Вследствие недостаточного количества экспериментальных данных нет окончательных представлений о механизме этого свечения.

На основе проведенного анализа сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе рассмотрены основные характеристики люминесценции полупроводниковых материалов в контакте с электролитом. В качестве исследуемых материалов использовались порошки на основе  $Y_2O_3$ ,  $YBO_3$  и  $ZnS$ ; пленки, полученные электрохимическим окислением  $Al$  и  $Ta$ ; пленки, напыленные в квазизамкнутом объеме  $CdS$ , и полученные термическим окислением  $Si$ ; монокристаллы  $CdS$  и  $CdS-Sr$ . При выборе исследуемых материалов исходили из необходимости, чтобы они являлись люминофорами, практически не растворялись в используемых водных растворах электролитов и обладали большой удельной поверхностью. В качестве электролитов использовались водные растворы с величиной  $pH$  от 3 до 11, полученные добавлением в дистиллированную воду кислот ( $pH < 7$ ), щелочей ( $pH > 7$ ), а также водные растворы солей ( $pH = 7$ ). Величина  $pH$  растворов контролировалась с помощью универсального иономера ЭВ-74 с точностью до 3 знака. В связи с тем, что интенсивность рассматриваемого свечения очень мала для ее увеличения на образец подавалось переменное напряжение, обеспечивающее поступление к исследуемой поверхности полупроводника ионов электролита, но недостаточных для возбуждения электролюминесценции. Приведена схема рабочей установки для изучения закономерностей яркости свечения от типа материала, природы электролита.

Показано, что наблюдаемая люминесценция в отсутствии напряжения и при прикладывании переменного напряжения малых величин

не является люминесценцией. На примере порошков  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnS}$  показано, что рассматриваемое свечение не является также и люминесценцией обуславливаемой необратимыми химическими реакциями на поверхности образца. Экспериментально установлена зависимость интенсивности свечения пленок  $\text{SiO}_2$ , погруженных в электролит, от ориентации подложек  $\text{Si}$ , на которых окислялись пленки. Интенсивность свечения окисных пленок кремния на пластинах  $\text{Si}$  с ориентацией (100) значительно выше, чем на  $\text{Si}$  (111), что объясняется более высокой удельной поверхностью пленок на кремнии (100). Толщина же пленок практически не оказывает влияние на интенсивность свечения.

Проведено изучение зависимости интенсивности свечения от типа, концентрации и величины водородного показателя среды. Характерные зависимости яркости свечения для пленок  $\text{CdS}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от величины pH представляют собой кривую с максимумом, который расположен в районе 6-8 pH, что в свою очередь указывает на необходимость участия в возбуждении люминесценции ионов электролита обоих знаков, как  $\text{H}^+$ , так и  $\text{OH}^-$ -ионов. Такая зависимость  $I = f(\text{pH})$  объясняется нами следующим образом. Поступающие из электролита ионы  $\text{H}^+$  адсорбируются на имеющих отрицательный заряд атомах серы поверхности пленки  $\text{CdS}$  или на атомах кислорода поверхности в случае пленки  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В результате взаимодействия между люминофором и адсорбированными ионами  $\text{H}^+$  происходит заброс электронов из валентной зоны на уровни адсорбционной природы и образование дырок в валентной зоне /делокализация дырок/. Свободная дырка захватывается на центры свечения, приводя к изменению зарядового состояния последнего и далее происходит десорбция нейтральных радикалов  $\text{H}$ . Поступающие из электролита ионы  $\text{OH}^-$  адсорбируются на выступающих на поверхности фосфора и имеющих избыточный положительный заряд атомах  $\text{Cd}$  в случае пленок  $\text{CdS}$ , и для пленок  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , соответственно на атомах  $\text{Si}$  и  $\text{Al}$ . В результате взаимодействия между адсорбированными  $\text{OH}^-$ -группами и твердым телом может происходить заброс электронов с центра адсорбционной природы в зону проводимости, а образовавшийся свободный электрон захватывается на центр свечения с измененным зарядовым состоянием, где рекомбинирует с излучением света. Таким образом, в связи с тем, что за свечение ответственны в равной мере как ионы  $\text{H}^+$ , так и  $\text{OH}^-$ , то при малых значениях pH /при pH < 7/, интенсивность свечения определяется концентрацией

ионов, которых меньше, т.е.  $\text{OH}^-$ . При  $\text{pH} > 7$  интенсивность свечения определяется концентрацией ионов  $\text{H}^+$ , и яркость свечения с увеличением  $\text{pH}$  уменьшается, и следовательно зависимость  $B = B(\text{pH})$  проходит через максимум.

Экспериментально установлено существование еще четырех видов зависимостей интенсивности свечения от величины  $\text{pH}$ : с ростом  $\text{pH}$  интенсивность свечения уменьшается, увеличивается, проходит через минимум либо не зависит от величины  $\text{pH}$ . Объяснение этих зависимостей интенсивности свечения от величины  $\text{pH}$  также основывается на представлениях о рекомбинации на поверхности исследуемого материала ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Установлено также, что интенсивность свечения ряда полупроводниковых материалов, погруженных в электролит с постоянным значением  $\text{pH}$ , существенно зависит от концентрации вещества, растворенного в воде. Показано, что в электролитах одинаковой концентрации с одним и тем же значением  $\text{pH}$ , но полученных добавлением различных кислот, щелочей или оснований яркость свечения тем выше, чем выше реальная активность заряженного комплекса.

В ходе изучения вольт-яркостных характеристик рассматриваемых материалов в электролитах с  $\text{pH}$  около 7, показано, что на кривых характеристик можно выделить 4 участка. За свечение на первых двух участках ответственны ионы электролита, а далее существенную роль начинает вносить электрическое поле.

Изучено температурное поведение свечения. В одном и том же интервале температур интенсивность свечения с ростом температуры увеличивается, либо может проходить через максимум. Выявлено влияние запасаания светосуммы, при погружении исследуемых материалов в электролит. Установлено, что температурные зависимости яркости свечения для специально полученных пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , интенсивность свечения которых с ростом  $\text{pH}$  уменьшается, представляют собой кривые с рядом максимумов, причем эти максимумы наблюдаются как при нагреве, так и охлаждении электролита.

Разработана установка для определения микроконцентраций /до  $10^{-11}$  М/ растворенной перекиси водорода в водных растворах. Показана возможность определения микроконцентраций и других растворенных веществ, таких например, как сероводород, аммиак и др.

В третьей главе представлены результаты исследования кинетики люминесценции ряде полупроводниковых материалов, в контакте с электролитом. Представлены осциллограммы яркости свечения

$Al_2O_3$  в водных растворах электролитов при возбуждении однополярными положительными импульсами напряжения различной амплитуды и частоты. Отмечено, что кроме пика свечения, наблюдаемого в полупериод, когда подавалось напряжение, появляется и дополнительный пик, возникающий в полупериод, когда поле отсутствовало. Рассмотрим механизм возникновения свечения в полупериод, когда напряжение отсутствовало. Необходимо подчеркнуть, что свечение при возбуждении электрическим полем прекращается до установления нулевого напряжения на образце. За оставшуюся часть полупериода напряжения к его поверхности продолжают поступать отрицательные ионы электролита, которые образуют отрицательные уровни донорной природы. Однако в это время положительные ионы электролита,  $H^+$ , еще не могут поступать к поверхности пленки  $Al_2O_3$ , так как действующее электрическое поле все еще препятствует этому. В момент времени, когда напряжение становится равным нулю, достигается некоторая концентрация заполненных электронами донорных центров адсорбционной природы. При установлении нулевого напряжения к образцу начинают поступать положительные ионы электролита, образующие на поверхности окисной пленки акцепторные уровни с локализованными на них дырками, в результате чего становится возможным ионизация центров свечения. Рекомбинация электронов, поступающих с донорных центров, с ионизованными центрами свечения приводит к излучению света. На основании выше изложенного предложена математическая модель поведения кривых яркости свечения, и рассмотрено влияние частоты подаваемых импульсов и типа электролита на поведение кинетики свечения.

Проведено также изучение кинетики свечения пленок  $CdS$  в контакте с электролитом при возбуждении однополярными отрицательными импульсами напряжения. Как и в случае возбуждения положительными однополярными импульсами напряжения, наблюдается пик свечения в оба полупериода напряжения. Свечение, возникающее в катодный полупериод напряжения прекращается до установления нулевого напряжения на образце. В это время отрицательные ионы электролита  $OH^-$  еще не могут поступать к поверхности пленки  $CdS$ , так как действующее электрическое поле препятствует этому. В момент времени  $t_0$ , когда напряжение становится равным нулю, в результате адсорбции ионов  $H^+$  достигается некоторая концентрация заполненных электронами акцепторных центров адсорбционной природы. В результате этого после установления нулевого

напряжения на образце, по крайней мере при малых значениях времени, к образцу поступают в основном только отрицательно заряженные ионы электролита  $\text{OH}^-$ , образующие на поверхности люминофора примесные центры адсорбционной природы, способные выполнять функции доноров электронов. Рекомбинация электронов, поступающих с примесных центров адсорбционной природы, с центрами свечения приводит к излучению света. На основании выше изложенного предложена математическая модель поведения кривых яркости свечения, дающая хорошее согласование экспериментальных и теоретических данных.

Кроме данных о кинетике свечения при возбуждении однополярными синусоидальными импульсами напряжения, представлены данные о кинетике свечения при подаче на исследуемый полупроводник в контакте с электролитом двухполярных импульсов напряжения. При подаче напряжения в форме двухполярной меандры форма волн яркости свечения существенно зависит от величины подаваемого напряжения. Показано влияние на интенсивность свечения, при прочих равных условиях, технологии получения исследуемых пленок  $\text{CdS}$ . Отмечено, что при возбуждении ряда люминофоров в контакте с электролитом напряжением в форме двухполярной меандры за свечение, возникающее в каждый полупериод ответственны ион-радикалы обоих знаков электролита, т.е. свечение в этот полупериод напряжения носит радикало-рекомбинационную природу, а в анодный — обусловлена действием электрического поля. Предложена математическая модель поведения кривых яркости свечения.

В четвертой главе представлены спектральные характеристики свечения ряда полупроводниковых материалов в контакте с электролитом. Необходимость изучения спектральных характеристик обуславливается рядом причин. Во-первых, необходимостью подтверждения того факта, что наблюдаемое свечение возникает в приповерхностной области исследуемого люминофора. Во-вторых, попытаться выяснить особенности спектров свечения, возникающего в контакте с электролитом.

Приведена схема рабочей установки. Исследования проходились с окисными пленками  $\text{Al}$  и  $\text{Ta}$ , порошками на основе  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YBO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ .

Установлено, что спектральное распределение свечения пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в контакте с электролитом имеет наряду с общими полосами и для фотолюминесценции, и для электролюминесценции, еще и дополнительные. Причем дополнительные полосы  $410 \text{ нм}$  и  $580 \text{ нм}$ /

обуславливаются центрами двух типов. Появление полосы около 410 нм существенно зависит от свойств электролита, в контакте с которым находится пленка  $Al_2O_3$ . С точки зрения электронной теории хемосорбции и катализа появление подобной полосы можно объяснить возникновением на поверхности пленки особых, хемосорбционных, центров свечения, обусловленных адсорбцией ионов электролита, в контакте с которым наблюдается люминесценция возбуждаемая ионами электролита. Полоса при 580 нм обусловлена центрами "биографического" происхождения, содержащимися в том или ином количестве в люминофоре, но не проявляющимися в данном образце при других видах люминесценции, кроме люминесценции, возбуждаемой ионами электролита. Кроме этих полос наблюдается еще полоса около 460 нм. Эта полоса хемилюминесцентной природы и объясняется реакцией, протекающей при рекомбинации радикалов Н и ОН на поверхности пленки. Говоря о хемилюминесцентной природе этой полосы, мы имеем в виду каталитическое инициирование поверхностью пленки хемилюминесцентных реакций, которые могут иметь место около поверхности в электролите.

Установлено, что спектры люминесценции возбуждаемой ионами электролита чувствительны к природе образца и электролита, в контакте с которым он находится. Показано, что обработка электрохимически полученных пленок  $Al_2O_3$  и  $Ta_2O_5$  в водных растворах ряда солей и кислот приводит после погружения пленок в дистиллированную воду к изменению спектрального состава возникающего при этом свечения. Последнее позволяет по спектрам люминесценции, возникающей при контакте окисной пленки с электролитом судить о состоянии ее поверхности, т.е. по спектрам наблюдаемого нами свечения можно судить о физико-химических параметрах поверхности люминофоров.

Так как была установлена возможность существования нескольких механизмов свечения в зависимости от природы люминофора, погруженного в электролит, то исследования спектров проводилось для широкого круга материалов, в частности

Изучение зависимости спектрального состава свечения от величины водородного показателя среды проводилось с порошками  $ZnS$ . В спектре люминесценции порошка  $ZnS-Cu$  в контакте с электролитом наблюдаются две основные полосы обусловленные атомами меди, которые, как известно, могут быть двух модификаций и две дополнительные полосы. Положение этих дополнительных полос не зависит

от величины pH электролита. Видимо, за их появление ответственны центры "биографического" происхождения, имеющиеся в некотором количестве в кристаллофосфоре. Однако интенсивность свечения этих полос существенно зависит от pH, причем с ростом величины pH электролита интенсивность дополнительных полос растет. При достижении pH=9 интенсивности основных и дополнительных пиков свечения соизмеримы. В подтверждение того, что свечение наблюдается на поверхности люминофора рассматривался ряд фосфоров на основе ZnS. Введение в ZnS каких-либо примесей /Mn, CdS, Mg, Ag/ приводило к существенному изменению спектрального распределения свечения для одного и того же электролита. Таким образом, люминесценция наблюдается в приповерхностной области люминофора, а не в электролите.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы, обсуждается ее практическая значимость и перспективы дальнейших исследований по данной теме.

#### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ К РАБОТЕ

1. Свечение ряда полупроводниковых материалов в контакте с электролитом не является люминесценцией.
2. Люминесценция, возникающая при погружении ряда полупроводниковых материалов в водные растворы электролитов, обуславливается рекомбинацией на поверхности люминофора радикалов и ион-радикалов электролита, причем свечение наблюдается и без предварительного воздействия светом или полем.
3. Зависимость интенсивности свечения от величины pH электролита определяется природой материала, погружаемого в электролит и описывается с учетом протекающих на границе раздела полупроводник-электролит редокс-реакций.

Существует пять основных закономерностей поведения интенсивности свечения от pH: интенсивность свечения монотонно 1/ возрастает либо 2/ убывает с ростом pH, проходит через 3/ максимум либо 4/ минимум с изменением величины pH и причем экстремум находится в районе pH=7, и 5/ интенсивность свечения не зависит от pH.

4. При прикладывании к окисным пленкам алюминия в контакте с электролитом однополярных положительных импульсов напряжения / $U^+$  на образце/, за свечение, возникающее в полупериод, когда

напряжение равнялось нулю, ответственны ионы электролита обоих знаков и оно обуславливается излучательной рекомбинацией электронов, поставляемых отрицательно заряженными ионами /Ох-комплексами/ электролита, адсорбированными на поверхности окисной пленки  $Al_2O_3$ , и с ионизованные центры свечения. Причем, количество ионизованных центров свечения пропорционально количеству адсорбированных положительных ионов /Red-комплексов/ электролита на поверхность люминофора.

5. При возбуждении отрицательными однополярными импульсами напряжения пленок сульфида кадмия, за свечение, возникающее в полупериод, когда напряжение равнялось нулю, ответственны ионы электролита обоих знаков и свечение обуславливается излучательными переходами электронов, поставляемых отрицательными ион-радикалами электролита, адсорбированными на поверхности пленки, на центры свечения с измененным зарядовым состоянием, которые пропорциональны в свою очередь количеству адсорбированных положительных ионов электролита на поверхности исследуемого люминофора.

6. При возбуждении ряда люминофоров в контакте с электролитом напряжением в форме двухполярной меандры за свечение, возникающее в катодный полупериод ответственны ион-радикалы обоих знаков электролита, т.е. свечение в этот полупериод напряжения имеет радикало-рекомбинационную природу, а в анодный - обусловлено действием электрического поля.

7. В спектральном распределении люминесценции возбуждаемой ионами электролита, возникающей при погружении ряда люминофоров в водные растворы электролитов, наблюдаются основные и дополнительные полосы.

8. За появление в спектрах люминесценции ряда люминофоров в контакте с электролитом дополнительных полос ответственны "биографические" центры и центры адсорбционной природы. Спектральное распределение свечения существенно зависит от типа фосфоров и природы электролита.

9. По спектрам люминесценции ряда полупроводниковых материалов в контакте с электролитом возможно судить о физико-химических свойствах приповерхностного слоя.

10. Определения микроколичеств растворенной перекиси водорода в водном растворе электролита /до  $10^{-11}$  М/ возможно по из-

менение интенсивности свечения ряда люминофоров в контакте с электролитом.

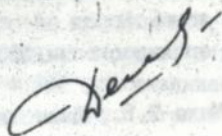
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

1. Михо В.В., Денисова Г.М., Дитчук В.З. Термостимулированная люминесценция, экзозлектронная эмиссия и ИК-спектры поглощения гидратированных порошков люминофоров на основе  $Y_2O_3$  // Журнал прикладной спектроскопии. 1986. Т. 54, №2. С. 306-309.
2. Михо В.В., Денисова Г.М. Люминесценция окисных пленок кремния в контакте с электролитом // Журнал физической химии. 1989. Т. 43, №7. С. 1950-1952.
3. Михо В.В., Денисова Г.М., Колешин В.Я. Люминесценция окисных пленок  $Al_2O_3$  и  $Ta_2O_5$  в контакте с электролитом / 3 Всесоюзное совещание по люминесценции. г. Юрмала, 11-13 мая 1990 года. Рига. 1990. - 48с.
4. Михо В.В., Денисова Г.М. Люминесценция окисной пленки алюминия в электролитической ячейке // Электрохимия. 1990. Т. 26, №6. С. 790-793.
5. Михо В.В., Денисова Г.М. Люминесценция пленок  $CdS$  в электролите // Деп. Укр. НИИТИ. 1990. №1123-Ук. 90.
6. Михо В.В., Колешин В.Я., Денисова Г.М., Затовская Н.П. Устройство для определения концентрации перекиси водорода в жидкостях. / Авторское свидетельство №1670544, 15.08.91. Бюл. №30.
7. Михо В.В., Колешин В.Я., Затовская Н.П., Денисова Г.М. Кинетика люминесценции пленки  $CdS$  в контакте с электролитом // Фотоэлектроника. 1992. №4. С. 90-94.

АНБ им. В. Стефаня  
АН УРСР

8. Мяхо В.В., Денисова Г.М. Особенности люминесценции пленок  $CdS$  в электролите//Фотоэлектроника. 1992. №5, С.84-88.

9. Мяхо В.В., Денисова Г.М., Тощкая А.В. Исследование люминесценции пленок  $Al_2O_3$  в электролите//Химическая физика. 1992. Т.11, №9. С.1232-1235.



И. В. ДЕНИСОВА  
1992

Подп. к печати 8.12.92г. Формат 60x84 1/16.  
Объем 0,7уч.изд.л. 1,0п.л. Заказ № 3114. Тираж 100эка.  
Гортипография Одесского управления по печати, цех №3.  
Ленинск 49.



469632

AB 26.457