

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ТЕРЕНИН и Д. Г. ДЕНЕЖКИН

**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ZnO НА ЭЛЕКТРОДАХ В РАСТВОРАХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Приложение внешнего потенциала порядка 1 в к электродам, несущим тонкий слой ZnO и погруженным в растворы электролитов (0,1 N), вызывает обратимое изменение интенсивности видимой фотолюминесценции слоя, а именно — тушение на аноде и возгорание на катоде*.

Применялись прямоугольные электроды из никеля или платины (10 × 15 мм). Порошкообразная ZnO, дающая желтоватое свечение при

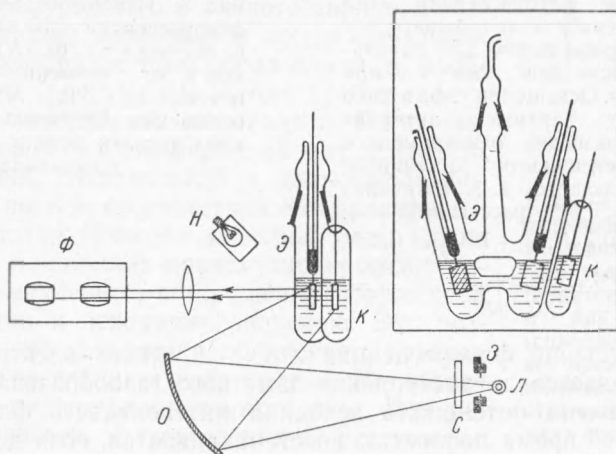


Рис. 1. Установка. Э — электролитическая ячейка (электрод, покрытый ZnO, не заштрихован); К — слой ZnO сравнения для фотометрических измерений Л — ртутная лампа, изображение которой проектируется при помощи сферического зеркала О на оба слоя ZnO; С — черное увиолевое стекло; Ф — визуальный фотометр Пульфриха; Н — лампочка накаливания со светофильтром для контроля постоянства прозрачности в видимом свете; для контроля в у.-ф. свете на тубусы фотометра укреплялись флуоресцирующие экраны; З — фотографический затвор

облучении светом кварцевой лампы (АРК-2, ПРК-4 или СВД-Ш), фильтрованным через черное увиолевое стекло (λ 366 м μ), наносилась на электрод электрофорезом в бензоле или ксилоле под напряжением 400—1000 в, причем покрываемый электрод служил катодом.

* Явление было обнаружено одним из авторов (А. Н. Терениным) совместно с К. А. Шишовым еще в 1941 г. Описываемые ниже результаты, полученные в послевоенные годы, были доложены на научной сессии ЛГУ в заседании от 14 XI 1947 г. (см. Сборник тезисов сессии, изд. ЛГУ, 1947).

При погружении слоя ZnO в дистиллированную воду, а также растворы электролитов происходит заметное тушение его фотолюминесценции с некоторым изменением цвета люминесценции (1, 2), что свидетельствует о поверхностной локализации люминесцирующих центров, доступных воздействию внешней среды. Несмотря на это исходное уменьшение интенсивности, фотолюминесценция погруженного в воду слоя достаточно ярка для фотометрических измерений, которые производились первоначально при помощи визуального фотометра Пульфриха. Эталонем сравнения служил такой же слой ZnO в воде в отпаянной ампуле (см. рис. 1) *.

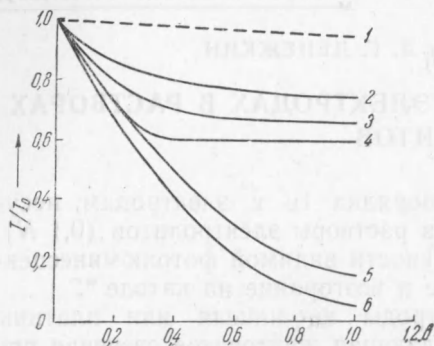


Рис. 2. Тушение флуоресценции ZnO на аноде в зависимости от внешнего потенциала и природы ионов. I_0 — начальная интенсивность без поля, I — при наложении поля. Освещение у.-ф. только во время отсчета. Верхняя пунктирная прямая воспроизводит одновременное измерение интенсивности рассеянного слоем возбуждающего у.-ф. излучения (366 м μ). 1 — J^- , 0,5 N, рассеянный у.-ф. свет; 2 — JO_3^- , 0,2 N; 3 — BrO_3^- , 0,2 N; 4 — ClO_3^- , 0,2 N; 5 — J^- , 0,05 N; 6 — J^- , 0,5 N

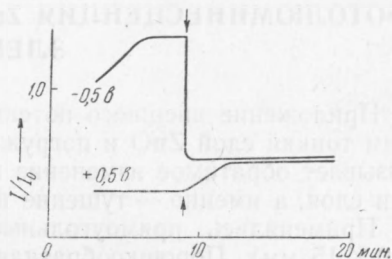


Рис. 3. Изменения интенсивности флуоресценции ZnO на электродах в растворе KJ (0,5 N), в зависимости от времени приложения потенциала 0,5 в, в темноте и при освещении. Вертикальными стрелками показан момент выключения потенциала

Эффект тушения флуоресценции ZnO на аноде электролитической ячейки наблюдается до наступления заметного газообразования и обратно: после снятия потенциала исходная интенсивность флуоресценции через некоторое время полностью восстанавливается, если действие было непродолжительным и приложенный потенциал не превосходил нескольких десятых вольта. Контрольными одновременными измерениями интенсивности рассеянного слоя света в ультрафиолетовой (366 м μ) и видимой областях было показано, что тушение флуоресценции не обязано ослаблению возбуждающего или возбужденного света какими-либо продуктами, образующимися на электродах. Против такого объяснения говорит также тот факт, что падение интенсивности флуоресценции происходит практически немедленно после наложения потенциала.

Явление не обязано непосредственному воздействию электрического поля на электроны полупроводника. Действительно, никакого явления тушения фотолюминесценции не наблюдается для типичного люминофора ZnS + Cu, нанесенного на электрод, для тождественных условий опыта.

Тушение специфически зависит от природы аниона, приходящего в соприкосновение с люминесцирующим положительным электродом (ано-

* Первые качественные наблюдения эффекта были проведены на двух покрытых ZnO электродах, находившихся в непосредственной близости один за другим, причем край одного заходил на другой, образуя границу для достаточно чувствительного визуального обнаружения различия в интенсивностях при наложении поля.

дом). Тушат ионы J^- , NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^- , SO_4^{2-} , $C_6H_5COO^-$, *n*-аминофенолят, O_2 ; слабее тушат BrO_3^- , JO_3^- , ClO_4^- . Не тушат Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , $(COO)_2^{2-}$, а также $H_2O_2^*$.

На рис. 2 приведены фотометрические кривые для некоторых ионов и указана их концентрация.

Удаление растворенного кислорода откачкой существенно, так как в его присутствии происходит своеобразная задержка начала тушения до потенциала 0,3—0,4 в, а также окрашивание раствора в случае КJ. Согласно А. А. Красновскому (2), ионы J^- , Br^- , CNS^- тушат, а ионы Cl^- не тушат флуоресценции порошка ZnO при смачивании 0,1—1 *N* растворами электролитов. Очевидно, наблюдаемое нами тушение может быть объяснено повышением концентрации анионов у электрода при наложении потенциала.

На отрицательном электроде при наложении потенциала происходит столь же мгновенное повышение интенсивности (возгорание) флуоресценции ZnO , имеющее также обратимый характер и особо значительное в присутствии ионов водорода и NH_4^+ .

Кроме практически мгновенных эффектов, возникающих при наложении поля, в растворе, содержащем ионы иода, наблюдаются и иные, развивающиеся во времени, в соответствии с количеством пропущенного в темноте заряда, и объясняемые, очевидно, накоплением при поляризации электродов поверхностных образований в двойном слое (см. рис. 3). На аноде пребывание в темноте под потенциалом вызывает за 3 мин. падение кратковременно измеряемой интенсивности флуоресценции, сохраняющей в дальнейшем постоянство в полном соответствии с параллельным спаданием поляризующего электрод тока. После выключения потенциала происходит за время порядка часа медленное возвращение потушенной флуоресценции к исходному значению. Это возрастание сильно ускоряется облучением возбуждающим флуоресценцию у.-ф. светом. На катоде приложенное потенциала в темноте дает повышение интенсивности флуоресценции, растущее с увеличением потенциала, начиная от $-0,5$ в.

При $-1,0$ в установившаяся после пребывания в темноте интенсивность на катоде почти в 3 раза больше наблюдаемой без потенциала. Под влиянием освещения возбуждающим светом наблюдается быстрое дальнейшее возрастание флуоресценции до некоторого значения насыщения, которое при $-1,0$ в в 2 раза превосходит исходное. Весьма показательно, что выключение внешнего потенциала с замыканием электродов на гальванометр приводит к практически мгновенному, глубокому тушению флуоресценции катода (см. рис. 3). Очевидно, при происходящем здесь изменении знаков поляризованных электродов на противоположные тушащие анионы J^- устремляются теперь к катоду, вызывая мгновенный эффект тушения.

Аналогичные эффекты наблюдаются при более высоком потенциале 2 в в дистиллированной воде без посторонних электролитов (см. рис. 4). Поляризация положительного электрода в темноте вызывает во времени постепенное спадание интенсивности кратковременно измеряемой флуо-

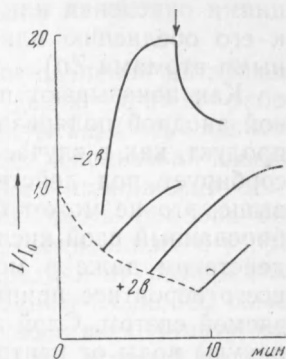


Рис. 4. Изменения интенсивности флуоресценции ZnO на электродах в темноте (пунктирная кривая) и при освещении (сплошные кривые) во времени. Приложенный потенциал 2 в; стрелкой отмечен момент его выключения

* Расположение ионов в порядке тушащего действия отлично от наблюдаемого при тушении теми же анионами флуоресценции органических и неорганических соединений в растворах, см., например, (3).

ресценции, обозначенное на рис. 4 пунктирной кривой. Продолжающееся освещение в каждом из показанных исходных моментов повышает интенсивность флуоресценции до начального значения.

На отрицательном электроде наблюдается аналогичное наблюдаемому в растворе KJ, но более резкое возгорание флуоресценции, сопровождающееся более плавным тушением при выключении потенциала*.

Таким образом, изменения флуоресценции ZnO отражают не только состояние поляризации платинового электрода, на котором он нанесен, в темноте, но обнаруживают своеобразные фото-электрохимические процессы, возникающие на нем при освещении. В этом отношении описываемые здесь результаты должны быть поставлены в связь с фото-гальваническим эффектом на ZnO, детально изученным в последнее время В. И. Веселовским (4). Отсутствие заметного запаздывания оптических эффектов при наложении и снятии потенциала, а также действие освещения на возгорание служат веским доводом против трактовки соответствующих явлений, как вызванных чисто химическими темновыми реакциями окисления или восстановления ZnO на электродах, приводящими к его обеднению или обогащению центрами люминесценции (избыточными атомами Zn).

Как показывают приведенные результаты, образующийся при темновой анодной поляризации на поверхности ZnO тушащий флуоресценцию продукт, как в случае ионов J⁻, так и в одной воде, распадается или десорбируется под действием света. В случае одной H₂O, по сказанному выше, это не может быть ни OH⁻, ни H₂O₂, но, всего вероятнее, адсорбированный слой кислорода, обладающего достаточно сильным тушащим действием даже в молекулярном состоянии (1). Возгорание на катоде всего вероятнее приписать разрядке ионов водорода, значительно ускоримой светом. Слой адсорбированного водорода оттесняет тушащие молекулы воды от центров люминесценции.

Научно-исследовательский физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
5 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Гачковский, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., 805 (1936); Acta physicochim. URSS, 7, 521 (1937). ² А. А. Красновский, Диссертация. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1940. ³ А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947, гл. IX, § 35. ⁴ В. И. Веселовский, ЖФХ, 22, 1427 (1948); В. И. Веселовский, Д. М. Шуб, там же, 26, 509 (1952).

* На положительном электроде при выключении потенциала происходит дальнейший рост флуоресценции выше значения насыщения в полном согласии с обращением знаков поляризованных электродов.