

02;11;12

Элементарные процессы при взаимодействии „пакета“ активных частиц газа с твердым телом

© В.Ф. Харламов, И.А. Макушев, А.В. Бармин, Т.С. Рогожина,
К.М. Ануфриев, М.И. Быковский

Орловский государственный технический университет
E-mail: khar@ostu.ru

В окончательной редакции 13 ноября 2002 г.

Предложен метод исследования процессов, протекающих на границе твердых тел и газов, заключающийся в изучении взаимодействия с поверхностью „пакета“ активных молекул, движущегося с газом-носителем. На интервале 0.1 s с временным разрешением 10 ms исследована кинетика радикалорекомбинационной люминесценции (РРЛ) кристаллофосфоров CaO–Mn, ZnS–Tm и ZnS–Cu, возбуждаемой „пакетом“ атомов водорода. Получена информация о стадиях гетерогенной реакции $H + H \rightarrow H_2$. Обнаружено уменьшение интенсивности РРЛ кристаллофосфора ZnS–Cu при увеличении уровня электронного возбуждения его поверхности. Обнаружен эффект запасаения светосуммы люминофором SnS–Cu, обусловленный ионизацией поверхностных электронных состояний.

С целью изучения механизмов гетерогенных химических процессов в откачанный реактор с катализатором напускают смесь газов и исследуют кинетику реакции. Временное разрешение этого метода релаксационных измерений определяется длительностью нарастания концентрации активных частиц в газовой среде над поверхностью твердого тела и составляет величину $\Delta t = 2.5 \text{ s}$ [1]. Более чем на два порядка лучшее временное разрешение имеет следующий метод исследований.

Введем в непрерывно прокачиваемую через реактор газовую смесь с давлением P_1 дополнительную порцию („пакет“) молекул реагирующих веществ из „вспомогательного“ объема с давлением газа P_2 , где $P_2 > P_1$. За время τ движения „пакета“ молекул от вспомогательного объема до образца диффузионное расплывание „пакета“ молекул в струе

движущегося газа можно оценить по формуле

$$n(\tau)n_0^{-1} = \Phi[L(D\tau)^{-1/2}],$$

где n_0 — начальная концентрация молекул в „пакете“; $n(\tau)$ — концентрация молекул в „пакете“ к моменту времени τ , Φ — интеграл вероятностей; D — коэффициент диффузии молекул в газе; L — начальный „размер“ „пакета“: $L = vt_g$; v — скорость газовой струи; t_g — время, за которое в газ вводится дополнительная порция молекул. При скорости движения газа $v \geq 10 \text{ ms}^{-1}$ имеем: $\tau \leq (10^{-2} - 10^{-1}) \text{ s}$. Полагая $L \geq 1 \text{ m}$, находим: $n(\tau)n_0^{-1} \approx 1$, т.е. за время τ диффузионное расплывание „пакета“ молекул пренебрежимо мало. Поэтому при взаимодействии „пакета“ с твердым телом временное разрешение этого метода релаксационных измерений Δt (длительность нарастания концентрации молекул над поверхностью катализатора) определяется условиями формирования „пакета“ молекул.

В опытах газ (водород с содержанием примесей $5 \cdot 10^{-3}\%$) при давлении 70 Pa непрерывно прокачивали через разрядную трубку 1, капилляр 2, разрядную трубку 3 и реактор 4 с образцом 5, нанесенным на металлическую подложку, нагреваемую током (рис. 1). Температуру подложки T измеряли термопарой. Электронное устройство управления 6 формировало импульс тока, открывающий на время 0.8 s электромагнитный клапан 7, вследствие чего в систему вводилась дополнительная порция газа из вспомогательного объема 8, заполненного водородом с давлением 10^4 Pa . Одновременно управляющее устройство 6 формировало прямоугольный импульс напряжения с регулируемой длительностью ($20 - 200$) ms на сетке электронной лампы высокочастотного генератора 9, который формировал импульс синусоидального напряжения частотой 40 MHz . При этом в трубке 1 возникал импульсный емкостный газовый разряд с регулируемой мощностью ($0.05 - 1$) kW , с помощью которого осуществлялась диссоциация молекул H_2 и формировался „пакет“ атомов водорода. Капилляр 2 и магнит 10 служили для ограничения разряда. Возбужденные частицы в процессе диффузии из зоны разряда 1 в реактор 4 на пути $l = 1 \text{ m}$ испытывали $\sim 10^4$ столкновений в газовой среде и вследствие этого теряли избыток энергии и переходили в основные электронные и колебательные состояния. С целью определения концентрации атомов водорода в плазме разряда 1 (в относительных единицах по методу [2]) регистрировали интенсивность I_g линии $\lambda = 487 \text{ nm}$ в спектре свечения

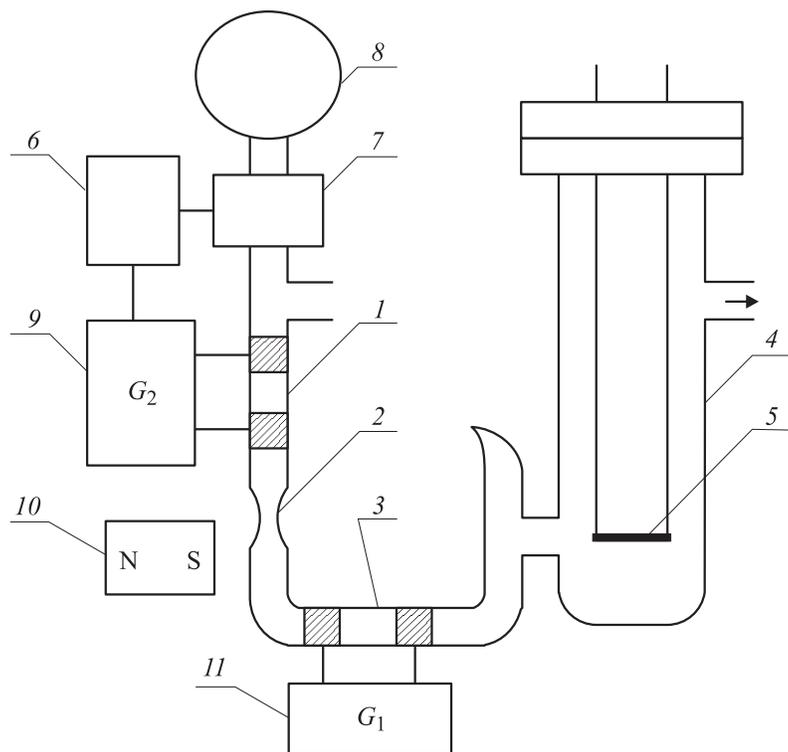


Рис. 1. Схема опытов.

атомов Н; эту линию в спектре свечения водорода выделяли с помощью монохроматора УМ-2. На подложку 5 наносили мелкодисперсный кристаллофосфор CaO–Mn ($10^{-2}\%$), ZnS–Tm ($10^{-2}\%$) или ZnS–Cu (люминофор марки „ФКП-03“) с удельной поверхностью $S \sim 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Регистрировали интенсивность радикалорекомбинационной люминесценции (РРЛ) кристаллофосфора, возникающей в ходе гетерогенной реакции $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ при взаимодействии „пакета“ атомов водорода с поверхностью образца. Интенсивность РРЛ I и интенсивность свечения атомов водорода в плазме I_g измеряли с помощью двух фотоумножителей ФЭУ-85А. Сила тока каждого ФЭУ, пропорциональная величине I_g или I , с помощью двух аналого-цифровых преобразователей измерялась

через каждые $12 \mu\text{s}$; полученные численные данные поступали в компьютер, что позволяло одновременно измерять кинетические кривые $I(t)$, $I_g(t)$, где t — время. В опытах использовали также стационарный поток атомов водорода, который получали с помощью высокочастотного разряда в трубке 3, при этом применяли генератор 11 мощностью 30 W и частотой 40 MHz. Измеренная методом термозонда концентрация атомов H над поверхностью образца в этом случае составляла величину $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Взаимодействие атомарного водорода с кристаллофосфорами сопровождается энергичными выбросами с поверхности адсорбированных молекул и атомов: H_2O , O_2 , CO , O , Na , Ca , Zn [3–5], а также распылением кристаллообразующих частиц [6]. Поэтому перед проведением опытов образцы выдерживали при температуре $T = 350 \text{ K}$ в среде атомарного водорода в течение 2 h, что обеспечивало глубокую очистку поверхности, как в методе ионной бомбардировки, и стабильное ее состояние в среде атомарного водорода. При этом на основании данных [7,8] состояние поверхности образцов контролировали по характеристикам РРЛ: интенсивности, спектрам и длительности послесвечения. В контрольных опытах установлено, что взаимодействие „пакетов“ атомов H большой плотности $n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ с люминофорами не приводит к изменению состояния их поверхности, о чем свидетельствует стабильность характеристик РРЛ, возбуждаемой с помощью стационарного потока атомов водорода (при $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$).

В случае взаимодействия „пакета“ атомов водорода с кристаллофосфором CaO-Mn зависимость $I(t)$ имеет форму, близкую к прямоугольной (рис. 2, кривая 2). Кривая $I(t)$ сдвинута относительно кривой $I_g(t)$ (кривая 1) на время движения „пакета“ атомов H от разрядной трубки до реактора (17 ms). Вследствие условия $I = \eta J(n)$, где η — коэффициент; J — скорость гетерогенной реакции; n — концентрация атомов H в газовой среде, зависимость $I(t)$ определяет „форму“ „пакета“ атомов $n(t)$ в процессе его прохождения через реактор, при этом, как это следует из формы начального участка кривой 2, временное разрешение метода $\Delta t \approx 10 \text{ ns}$. В тех же условиях при постоянном давлении водорода для потока атомов H, создаваемого с момента включения стационарного разряда в трубке 3, получено: $\Delta t = 0.2 \text{ s}$. Эффект двадцатикратного сжатия фронта „пакета“ атомов H достигается благодаря введению в разрядную трубку 1 дополнительной порции газа, вследствие чего резко возрастает скорость движения атомно-молекулярной смеси водорода.

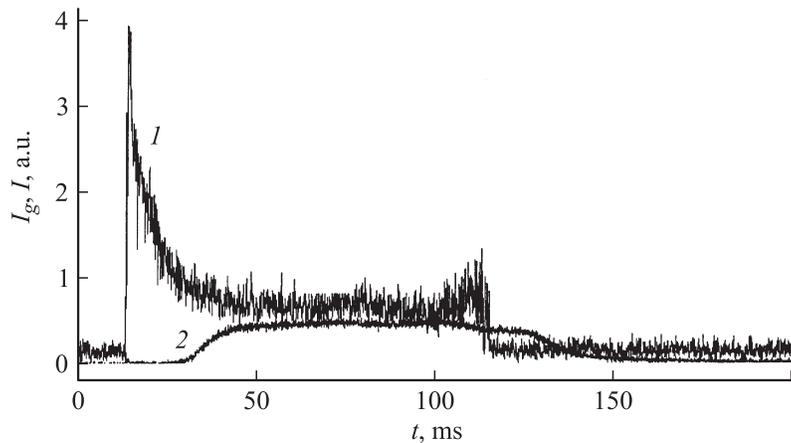


Рис. 2. Зависимость от времени интенсивности свечения атомов водорода в разрядной трубке (1) и интенсивности свечения люминофора CaO–Mn при $T = 509$ К под действием „пакета“ атомов водорода (2). $n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

При увеличении мощности импульсного разряда и постоянной его длительности зависимость амплитуды вспышки РРЛ I_m люминофора CaO–Mn от плотности „пакета“ атомов H возрастает приблизительно по квадратичному закону (рис. 3). Достоверность аппроксимации $I_m \sim n^2$ по методу наименьших квадратов составила: при $T = 345$ К (кривая 1) — $R^2 = 0.71$; при $T = 518$ К (кривая 2) — $R^2 = 0.83$. В зависимости от мощности импульсного разряда отношение величины I_m к интенсивности РРЛ I^* , возбуждаемой стационарным потоком атомов H, равно 2–50. Эти данные означают, что максимальная плотность „пакета“ атомов водорода в условиях опыта составляет величину $n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

„Пакет“ атомов водорода состоит из $N_g = \pi r^2 v t_g n \sim 10^{20}$ частиц, где $r = 5$ см — радиус реактора цилиндрической формы; $v = 10^2 \text{ ms}^{-1}$ — скорость газовой струи; $t_g = 0.1$ с — время прохождения „пакета“ через реактор (рис. 2); $n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. За время t_g на поверхности люминофора рекомбинирует $N_r = 0.25 n v_a \gamma t_g m S \sim 10^{18}$ атомов, где $v_a = 2.5 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$ — средняя скорость теплового движения атомов H в газовой среде; $\gamma = 10^{-3}$ — коэффициент их гетерогенной рекомбинации на поверхности кристаллофосфоров на основе ZnS и CaO [9];

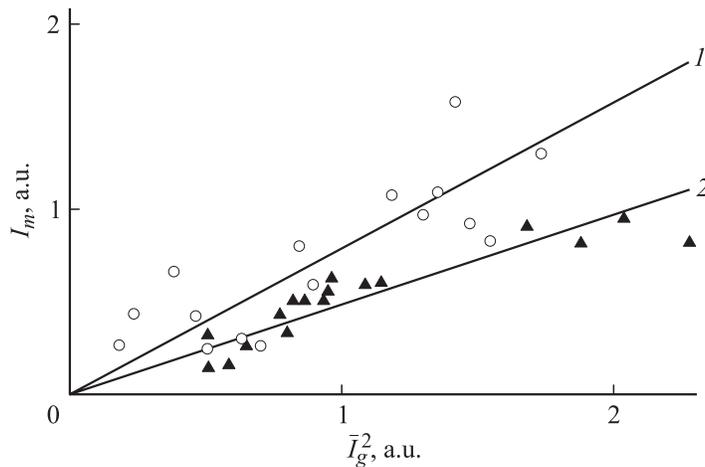


Рис. 3. Зависимость амплитуды вспышки РРЛ кристаллофосфора CaO–Mn при $T = 345\text{ K}$ (1) и $T = 518\text{ K}$ (2) от квадрата среднего за время импульсного разряда значения величины $I_g(t)$.

$m = 10^{-2}\text{ g}$ — масса люминофора, нанесенного на подложку. Число хемосорбированных на поверхности люминофора за время t_g атомов водорода составляет величину $N_a \approx 0.25n_v t_g m S \alpha$ атомов, где α — коэффициент прилипания атомов H в хемосорбционное состояние. В случае люминофоров CaO–Mn и ZnS–Cu, Co, Cl с аналогичной предысторией (при тех же режимах предварительной выдержки в среде атомарного водорода) при $T = 295\text{ K}$ и $n = 5 \cdot 10^{13}\text{ cm}^{-3}$ получено: в случае CaO $\alpha = 3 \cdot 10^{-5}$; для ZnS $\alpha = 10^{-6}$ [6]. Используя эти значения для оценки, находим: $N_a \sim (10^{15} - 10^{16})$ атомов. Выполняется неравенство $N_a + N_r \ll N_g$. Следовательно, процессы адсорбции и рекомбинации атомов H на поверхности образца не влияют существенным образом на их концентрацию в газовой среде.

Согласно данным адсорбционных измерений, выполненных с помощью пьезорезонансных кварцевых весов [10], в результате взаимодействия „пакета“ атомов H с поверхностью люминофора CaO–Mn наблюдается увеличение концентрации N хемосорбированных атомов (максимальное заполнение поверхности составляет величину $N_{\max} \approx 0.25n_v t_g \alpha \sim 10^{14}\text{ cm}^{-2}$). При этом в случае участия хемосорби-

рованных атомов водорода в ответственной за возбуждение РЛЛ реакции гетерогенной рекомбинации атомов Н (механизмы Или–Ридила и Ленгмюра–Хиншельвуда) следовало бы ожидать выполнения условия: $I \approx Bt + Ct^2$; где $I = \eta J = anN + bN^2$; $N \sim t$; B, C, a, b — коэффициенты. Это равенство не выполняется (рис. 2), причем прямоугольная форма кривых $I(t)$ сохраняется при разных плотностях „пакетов“ атомов Н [$n = (10^{14} - 10^{15}) \text{ см}^{-3}$]. Поскольку скорость ответственной за возбуждение РЛЛ реакции не зависит от концентрации хемосорбированных атомов, она протекает по механизму рекомбинации физически адсорбированных атомов водорода [10]. При этом выполнение условия $I_m \sim n^2$ (рис. 3) означает, что скорость десорбции физически адсорбированных атомов велика по сравнению со скоростью их рекомбинации друг с другом.

В случае РЛЛ кристаллофосфора ZnS–Cu при малых плотностях „пакета“ атомов Н наблюдаются закономерности, аналогичные установленным для CaO–Mn. Однако в случае больших n взаимодействие „пакета“ атомов Н с люминофором ZnS–Cu сопровождается двумя вспышками его свечения: первая (пик РЛЛ) возникает в момент поступления „пакета“ в реактор, а вторая (пик послесвечения) — после выхода „пакета“ из реактора. При уменьшении скорости потока газа ширина пиков на их полувысоте возрастает. При увеличении температуры люминофора ($295 \leq T \leq 473 \text{ K}$) первый пик смещается вправо (запаздывание относительно начала импульсного разряда возрастает), его ширина на полувысоте становится больше. Второй пик при этом смещается влево, а его ширина на полувысоте уменьшается (рис. 4). В случае люминофоров CaO–Mn и ZnS–Tm такие кривые $I(t)$ в тех же условиях не наблюдаются. При добавлении „пакета“ атомов Н к стационарному потоку атомов водорода интенсивность РЛЛ люминофора ZnS–Cu уменьшается, а люминофоров ZnS–Tm и CaO–Mn возрастает на время прохождения „пакета“ через реактор.

Возможна следующая интерпретация этих данных. Возбуждение РЛЛ цинк-сульфидных люминофоров атомами Н происходит по механизму инжекции электронно-дырочных пар с поверхности в объем твердого тела [8]. Протекание гетерогенной реакции $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ сопровождается также появлением поверхностного положительного заряда вследствие ионизации в ходе реакции поверхностных электронных состояний [11,12]. Это приводит к возникновению потенциального барьера для электронов, диффундирующих с поверхности в объем при

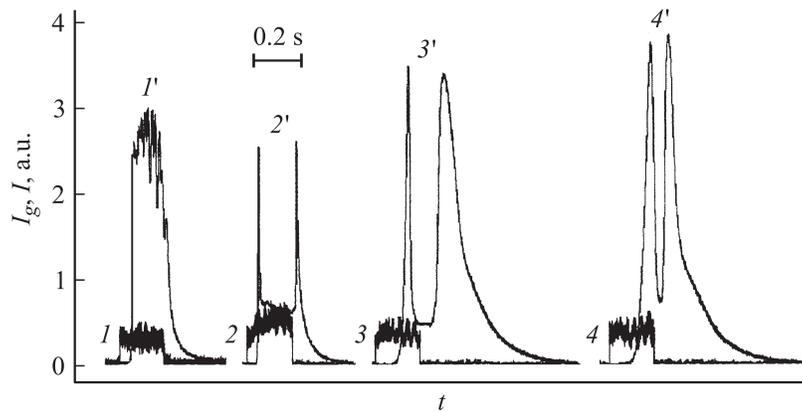


Рис. 4. Зависимость от времени интенсивности свечения атомов водорода в разрядной трубке (1–4) и интенсивности свечения люминофора ZnS–Cu под действием „пакета“ атомов водорода „малой“ (1′) и „большой“ (2′–4′) плотности: 1′, 2′, 3′ — $T = 295$ К; 4′ — $T = 473$ К; 1, 2 — $P_2 = 10^4$ Па; 3, 4 — $P_2 = 7 \cdot 10^3$ Па.

возбуждении РРЛ. Вследствие этого растет скорость безызлучательной электронно-дырочной рекомбинации на поверхностных дефектах кристаллической решетки. Вероятность преодоления потенциального барьера электроном проводимости при диффузии с поверхности в объем падает с ростом поверхностного заряда по экспоненциальному закону. Вследствие этого при увеличении уровня электронного возбуждения поверхности происходит сверхлинейный рост интенсивности безызлучательной рекомбинации электронов и дырок на поверхности, что приводит к тушению РРЛ после первой вспышки свечения люминофора. При этом появляются также запасаемая светосумма в виде объемных зарядов разделенных поверхностным потенциальным барьером электронов и дырок, что обуславливает вспышку послесвечения. Высвечиваемая светосумма нелинейным образом зависит от величины поверхностного заряда, от которого зависит вероятность излучательной рекомбинации электронов и дырок (рис. 4). Люминофор ФКП-03 проявляет длительное послесвечение при фотовозбуждении в связи с наличием в объеме электронных ловушек, расположенных на 0.18; 0.26 и 0.4 eV от дна зоны проводимости [7]. Захватывая электроны, ловушки препятствуют

нейтрализации поверхностного положительного заряда, что создает предпосылки для возникновения описанных явлений. Люминофоры ZnS–Tm и CaO–Mn не содержат электронных ловушек, поэтому в тех же условиях происходит нейтрализация их поверхностного заряда электронами проводимости и при возбуждении РРЛ нелинейные эффекты не возникают.

Таким образом, применение метода контроля, основанного на взаимодействии „пакета“ активных частиц газа с твердым телом, дает информацию как о механизме гетерогенной химической реакции, так и о сопутствующих электронных процессах на поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 99–03–32097).

Список литературы

- [1] Киперман С.Л., Гайдай Н.А. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 5. С. 705–720.
- [2] Зайцев В.В. // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. № 4. С. 859–870.
- [3] Фроленкова Л.Ю., Харламов В.Ф., Рогожина Т.С. и др. // Конденсиров. среды и межфазн. границы. 2001. Т. 3. № 1. С. 49–53.
- [4] Харламов В.Ф., Фроленкова Л.Ю., Рогожина Т.С. // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 10. С. 90–94.
- [5] Харламов В.Ф. // Изв. вузов. Физика. 1977. № 2. С. 125–126.
- [6] Измайлов Ш.Л., Харламов В.Ф. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 5. С. 1179–1182.
- [7] Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А. Радиалорекомбинационная люминесценция полупроводников. М.: Наука, 1976. С. 155.
- [8] Нуржанов М.Д., Харламов В.Ф. // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 38. № 4. С. 585–589.
- [9] Стыров В.В. // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. № 1. С. 124–129.
- [10] Харламов В.Ф., Рогожина Т.С., Бармин А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 13. С. 67–71.
- [11] Харламов В.Ф. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 4. С. 946–950.
- [12] Стыров В.В., Толмачев В.М. // ДАН СССР. 1974. Т. 218. № 5. С. 1150–1155.