

02;11;12

## Начальный пик на зависимости от времени скорости гетерогенной рекомбинации атомов водорода на поверхности кристаллофосфоров

© В.Ф. Харламов, Н.Ф. Васильев, О.А. Иващук,  
Е.П. Крутовский, Ю.В. Мосин, Е.А. Злоткин

Орловский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 26 мая 1997 г.

Исследовалась радикалорекомбинационная люминесценция кристаллофосфоров в больших потоках атомов. Обнаружен начальный пик интенсивности излучения, его амплитуда зависит от величины потока атомов, температуры кристаллофосфора и длительности паузы "выключение — включение источника атомов".

Протекание реакции гетерогенной рекомбинации атомов водорода на поверхности твердых тел наряду с генерацией фононов сопровождается также электронным возбуждением кристаллов, в результате чего наблюдается эмиссия фотонов и электронов, а также образование электронно-дырочных пар. Электронная аккомодация энергии химической реакции гетерогенной рекомбинации атомов H может быть доминирующим каналом отвода энергии, управляющим скоростью реакции и интенсивностью поверхностной хемилюминесценции [1]. В случае малых потоков атомов водорода ( $j = 10^{12} - 10^{17} \text{ cm} \cdot \text{s}$ ) интенсивность  $I$  радикалорекомбинационной люминесценции кристаллофосфоров зависит линейно от концентрации хемосорбированных атомов  $N$  и потока атомов  $j$ :

$$I(t) = ajN(t), \quad (1)$$

где  $t$  — время;  $a$  — коэффициент, зависящий от температуры и природы люминофора;  $j = 0.25 \bar{v}n$ ,  $n$  — концентрация атомов в газовой фазе;  $\bar{v}$  — их тепловая скорость [1,2].

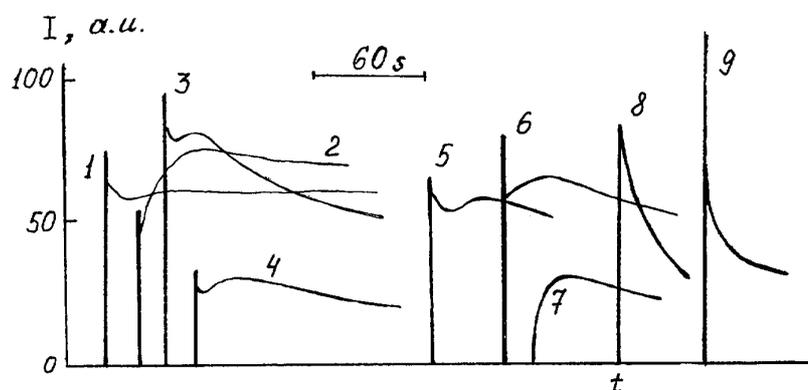
Нами обнаружено нарушение условия (1). Оказалось, что в случае больших потоков атомов  $j \approx 10^{18} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  кривые  $I(t)$  приобретают резко немонотонный вид.

Спектрально-чистый водород получали путем диффузии через нагретый электрическим током никель и непрерывно прокачивали через вакуумную камеру с образцом. Атомы Н генерировали с помощью высокочастотного электрического разряда в молекулярном газе. В опытах использовали мелкодисперсные люминофоры CaO–Bi и ZnS–Tm с удельной поверхностью  $\sim 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Интенсивность радикало-рекомбинационной люминесценции регистрировали с помощью фотомножителя и самопишущего милливольтметра. Люминофоры наносили на нагреваемую электрическим током молибденовую подложку или наносили на обе поверхности датчика пьезорезонансных кварцевых весов с чувствительностью  $10^{-3}$  монослоя.

Образцы предварительно обезгаживали в среде атомарного водорода, при этом температуру стенок стеклянной вакуумной камеры с образцом выдерживали в течение двух часов при температуре  $T = 450 \text{ K}$ , удаление адсорбционных загрязнений контролировали по показаниям пьезовесов. Кинетику радикало-рекомбинационной люминесценции и кинетику адсорбции атомов Н регистрировали после паузы в возбуждении образца атомарным водородом, в течение которой с поверхности происходит рекомбинационная десорбция хемосорбированных атомов.

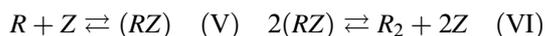
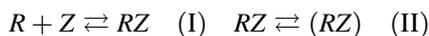
Кривые  $I(t)$  содержат начальный пик длительностью 1 s (рис. 1), его амплитуда зависит от величины потока атомов  $j$ , температуры кристаллофосфора и длительности паузы ”выключение — включение источника атомов”. При уменьшении концентрации атомов в газовой фазе путем уменьшения мощности ВЧ разряда начальный пик на кривой  $I(t)$  исчезает. Согласно показаниям пьезовесов, после включения источника атомов заполнение поверхности кристаллофосфоров хемосорбированными атомами Н происходит медленно и продолжается более 20 s, кривые  $I(t)$  и  $N(t)$  не совпадают. Рекомбинационная десорбция атомов после выключения ВЧ разряда наблюдается более 100 s.

Зависимость (1), полученная в случае малых потоков атомов водорода для CaO–Bi, ZnS–Tm и других люминофоров, свидетельствует об отсутствии возбуждения свечения в актах адсорбции атомов Н (отсутствует адсорболоминесценция) [1,2]. Поэтому обнаруженный нами начальный пик на кривых  $I(t)$  следует связать с резко немонотонной зависимостью от времени скорости реакции гетерогенной рекомбинации атомов, ответственной за возбуждение радикало-рекомбинационной люминесценции.



**Рис. 1.** Зависимость от времени интенсивности радикалорекомбинационной люминесценции люминофоров ZnS-Tm (1-4) и CaO-Bi (5-9) с момента включения источника атомов водорода ( $n = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ) при температуре (К): 1, 5, 6 — 295; 2 — 333; 3( $\times 10$ ) — 370; 4( $\times 10^2$ ) — 395; 7 — 413; 8 — 470; 9 — 570. Длительность пауз "выключение-включение источника атомов H" (с): 1-4 — 120; 5 — 60; 6-9 — 600.

С целью интерпретации полученных экспериментальных результатов в модели реакции гетерогенной рекомбинации атомов водорода на поверхности твердых тел [3-5]:



дополнительно учтем физическую адсорбцию атомов во второй адслои и переходы атомов из второго слоя в свободные адсорбционные состояния первого адслоя:



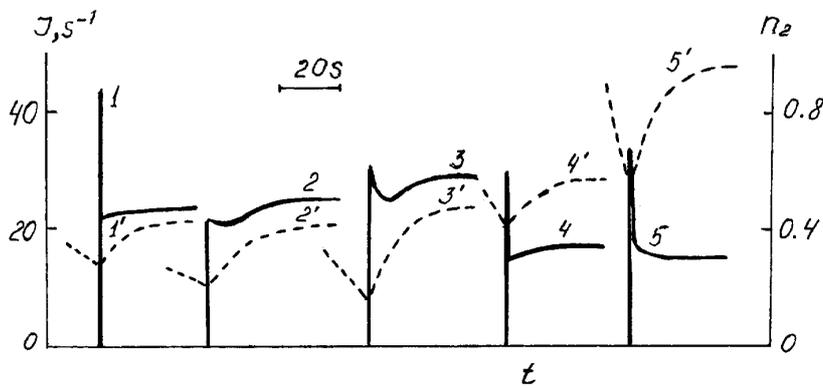
где  $R$  — атом;  $R_2$  — молекула;  $Z$  — центр адсорбции;  $RZ$  — пред-адсорбированный атом;  $(RZ)$  — хемосорбированный атом;  $V$  — комплекс из  $m$  хемосорбированных атомов,  $m = 3, 4$ ;  $RV$  — физически

адсорбированный атом в области минимума потенциального рельефа, образованного группой из  $m$  хемосорбированных частиц. Реакциям (I)–(VIII) соответствуют кинетические уравнения:

$$\begin{aligned} \dot{n}_1 &= (k_1 + k_8 n_3) n_4 - (k'_1 + k_2 + k'_8 n_2^m) n_1 - 2k_3 n_1^2 - k_4 n_1 n_2 + k'_2 n_2, \\ \dot{n}_2 &= k_2 n_1 + k_5 n_4 - k_4 n_1 n_2 - 2k_6 n_2^2 + 2k'_6 n_4^2, \\ \dot{n}_3 &= (k_7 + k'_8 n_1) n_2^m - k'_7 n_3 - k_8 n_3 n_4, \\ n_1 + n_2 + n_4 &= 1, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $n_1 = [RZ]$ ,  $n_2 = [(RZ)]$ ,  $n_3 = [RV]$ ,  $n_4 = [Z]$  — поверхностные концентрации веществ;  $k_1 - k'_8$  — константы скорости реакций;  $k_i = j\sigma_i$ ,  $i = 1, 5, 7$ ;  $\sigma_i$  — сечение адсорбции атомов в состоянии  $RZ$ ,  $(RZ)$  и  $RV$ . При этом  $I = \eta_3 k_3 n_1^2 + \eta_4 k_4 n_1 n_2$ ,  $J \simeq k_3 n_1^2 + k_4 n_1 n_2$ , где  $\eta_3$  и  $\eta_4$  — коэффициенты;  $J$  — скорость гетерогенной рекомбинации атомов. Примем ( $s^{-1}$ ):  $k_1 = 1.62 \cdot 10^2$ ,  $k'_1 = 10^7$ ,  $k_2 = k'_2 = k'_6 = 0$ ,  $k_3 = 2.86 \cdot 10^{11}$ ,  $k_4 = 10^3$ ,  $k_5 = 1.45 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_6 = 10^{-2}$ ,  $k_7 = 1.42 \cdot 10^{-3}$ ,  $k'_7 = 10^{11}$ ,  $k_8 = 2 \cdot 10^{11}$ ,  $k'_8 = 2 \cdot 10^7$ ;  $m = 3$ ;  $\eta_3 = 2 \cdot 10^{-4}$ ,  $\eta_4 = 0.5$  (условие  $\eta_3 \ll \eta_4$  можно объяснить низкой эффективностью диполь-дипольного взаимодействия, ответственного за электронное возбуждение поверхностных центров свечения в реакции (III) по сравнению с неадиабатическими переходами при переключении химических связей, ответственных за электронное возбуждение поверхности в реакции (IV) [3]). В этом случае теоретическая кривая  $J(t)$  содержит начальный пик длительностью  $\sim 1$  с и по форме не отличается от экспериментальной кривой  $I(t)$  (рис. 2), при этом  $J(t) \approx k_3 n_1^2(t)$ ,  $I(t) \approx \eta_3 k_3 n_1^2(t)$ . Теоретические адсорбционные и десорбционные кривые  $n_2(t)$  совпали по форме с аналогичными экспериментальными кривыми  $N(t)$ . Соответствует опыту теоретическое значение коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов  $\gamma = J^* n_2^* N_0 j^{-1} = 10^{-3}$ , где звездочка обозначает стационарные значения;  $N_0 = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  — концентрация центров адсорбции для атомов H на поверхности ZnS и CaO [3].

Используя разные значения величины  $n$  ( $1 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ), были вычислены значения скорости реакции в стационарных условиях  $J^*$  и в максимуме начального пика  $J_m$ , а также положение начального пика, при этом были смоделированы полуминутные паузы ”выключение-включение источника атомов”. Согласно вычислениям, на интервале  $[0, \tau]$ , где  $\tau = 0.5 - 2$  с при увеличении концентрации атомов в



**Рис. 2.** Влияние на форму теоретических кривых  $n_2(t)$  (пунктир) и  $J(t)$  длительности паузы "выключение-включение источника атомов" (s): 1, 4 ( $\times 10^{-1}$ ), 5 ( $\times 10^{-3}$ ) — 30; 2 — 90; 3 — 270 и концентрации атомов в газовой фазе ( $\times 10^{-13} \text{ cm}^{-3}$ ): 1-3 — 1; 4 — 3; 5 —  $3 \cdot 10^2$ .

газовой фазе положение максимума начального пика смещается от 0.1 до 1 s. С ростом  $n$  величина  $J_m$  возрастает быстрее величины  $J^*$ , причем при  $n = 10^{12} J_m = 0$ . Это объясняет отсутствие начальных пиков на экспериментальных кривых  $I(t)$  в случае малых потоков атомов, а также наблюдавшиеся ранее гигантские всплески радикалорекомбинационной люминесценции при возбуждении люминофоров большими потоками атомов H ( $n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) [6]. Используя уравнения (2), в случае малых потоков атомов ( $j = 10^{12} - 10^{17} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) для интенсивности радикалорекомбинационной люминесценции получена теоретическая зависимость, совпадающая с выражением (1) (в случае малых возмущений нелинейная система (I)-(VIII) ведет себя как линейная).

Таким образом, на примере гетерогенной рекомбинации атомов водорода обнаружено неизвестное ранее явление — пичкование скорости гетерогенной химической реакции; предложена соответствующая экспериментальным результатам математическая модель явления.

## Список литературы

- [1] Гранкин В.П. // Поверхность. 1997. № 1. С. 20–27.
- [2] Гранкин В.П., Гранкина Н.Д., Стыров В.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 8. С. 1669–1673.
- [3] Харламов В.Ф. Рекомбинация атомов на поверхности твердых тел и сопутствующие эффекты. Томск: Изд-во ТГУ, 1994. 207 с.
- [4] Kharlatov V.F., Izmailov Sh.L., Vasil'ev N.Ph. // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. V. 60. N 1. P. 107–112.
- [5] Харламов В.Ф. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 678–681.
- [6] Измайлов Ш.Л., Харламов В.Ф. // Изв. вузов. Физика. 1984. № 12. С. 89–90.