

## ЭМИССИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ С ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ПРОТЕКАНИИ НА НЕИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В. В. Стыров

Известно, что при рекомбинации на поверхности твердого тела свободных атомов или радикалов из газовой фазы энергия рекомбинации приводит к различным электронным возбуждениям в твердом теле и сопровождается люминесценцией (радикалорекомбинационная люминесценция – РРЛ [ 1 ]). К эффектам этого рода относится и возбуждение люминесценции твердого тела за счет энергии, освобождающейся в результате хемосорбции на поверхности молекул или атомов (адсорболоминесценции [ 2 ]).

Эффективность люминесценции такого рода (назовем ее гетерогенной хемилюминесценцией) невелика и составляет  $10^{-3} \div 10^{-8}$  фотонов на один элементарный химический акт [ 1, 2 ]. Ясно, что существуют другие каналы, помимо люминесценции, по которым выделяется освобождающаяся энергия. Один из них – возбуждение фононов, что соответствует разогреву поверхности кристалла. Другой возможный путь – это передача химической энергии, в частности энергии рекомбинации атомов, примесям адсорбционного или биографического происхождения на поверхности или в приповерхностной области. Это может привести к десорбции упомянутых примесей, диссоциации адсорбированных молекул и даже отрыву от поверхности компонентов кристаллической решетки. Если примесь находится на поверхности в заряженном состоянии, то можно ожидать десорбцию ионов. Другими словами, в этом случае в процессе химической реакции возможно появление ионной эмиссии. Эмитируемые заряженные частицы могут рождаться и в самих элементарных актах химической реакции.

Наконец, как ясно из существования гетерогенной хемилюминесценции, химическая энергия может передаваться электронам твердого тела и, если эта переданная энергия превышает работу выхода электрона можно ожидать появления электронной эмиссии.

Настоящая работа поставлена с целью экспериментального обнаружения эмиссии заряженных частиц с поверхности в процессе гетерогенной химической реакции рекомбинации атомов.

Порошкообразный образец (люминофоры  $ZnS - Mn$ ,  $CaSO_4 - Eu$  и др.) наносился в виде пленки на металлическую подложку путем осаждения из спиртовой суспензии и помещался в вакуумированном объеме, где мог тренироваться с целью очистки поверхности путем прогрева в водороде с последующим обезгаживанием в высоком вакууме. Свободные атомы водорода или кислорода тепловых энергий диффундировали из области ВЧ разряда в молекулярном газе к образцу и рекомбинировали на нем (давление  $\sim 0,1$  тор диффузионный путь  $\sim 0,5$  м). Между образцом и коллектором прикладывалось напряжение  $0 \div 25$  в той или иной полярности. Ток эмиссии регистрировали

усилителем постоянного тока У1-2 (чувствительность  $10^{-14}$  а). Проникновение заряженных частиц из области разряда к образцу исключалось электрическим фильтром. Одновременно с эмиссией фотоумножителем регистрировалась радикалорекombинационная люминесценция.

Прогрев свеженанесенной навески образца при включенном разряде в водороде обычно приводил к появлению сильного тока отрицательных частиц (до  $10^{-10}$  а) и положительных частиц (до  $10^{-12}$  а). При этом прогрев при включенном разряде не сопровождался эмиссией. После упомянутой выше тренировки эмиссия уменьшалась на несколько порядков, при этом интенсивность люминесценции росла. Эта начальная эмиссия несомненно связана с химической очисткой поверхности атомарным водородом от адсорбированных примесей, в частности кислорода и спирта. Эмитируемыми отрицательными частицами в этом случае могут быть ионы  $H_2O^-$ . За эмиссию положительных частиц могут отвечать ионы  $C_6H_5OH^+$ .

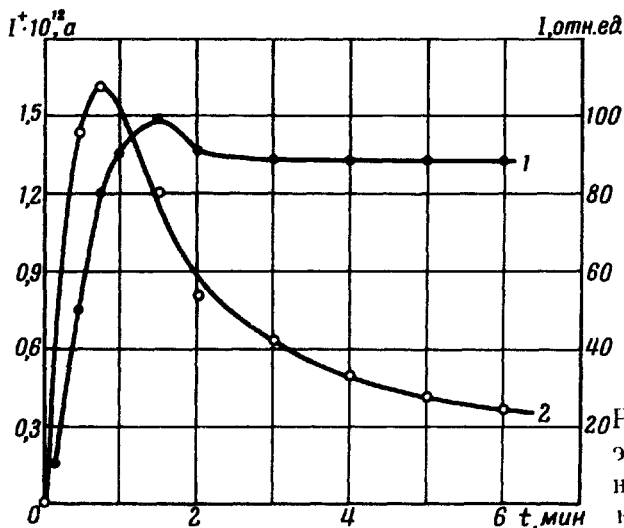


Рис. 1. Кинетика нарастания эмиссии (кривая 1) и интенсивности люминесценции (кривая 2) ZnS — Mn

После тренировки в атомарном водороде и вакууме наблюдается эмиссия как отрицательных, так и положительных частиц, но природа этой эмиссии иная.

При постоянных условиях эксперимента (температура, давление) эмиссия существует стационарно длительное время. Стационарное значение эмиссии устанавливается через несколько минут после "включения" атомов. Кинетика эмиссии (РРЭ) и люминесценции (РРЛ) для образца ZnS — Mn показана на рис. 1. Кинетическое поведение РРЭ и РРЛ очевидно связано с медленными процессами на поверхности, обусловленными адсорбцией (постоянная времени регистрирующей системы 0,1 сек). Интенсивность РРЭ обнаруживает сильную зависимость от температуры образца. На рис. 2 в качестве примера, приве-

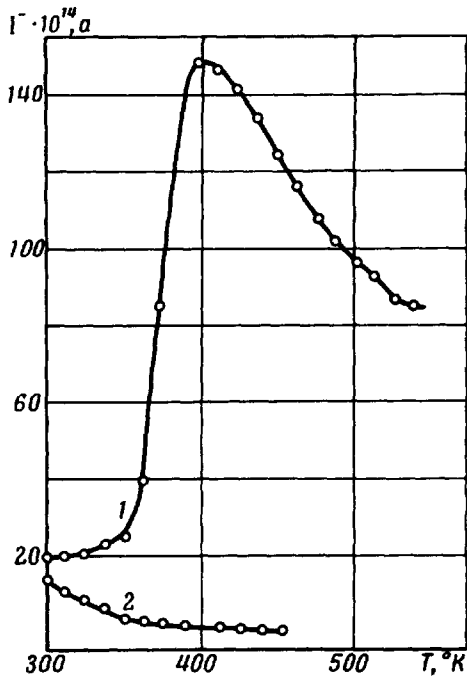


Рис. 2. Температурная зависимость эмиссии  $\text{CaSO}_4 - \text{Eu}$ : 1 – разряд включен, 2 – разряд выключен

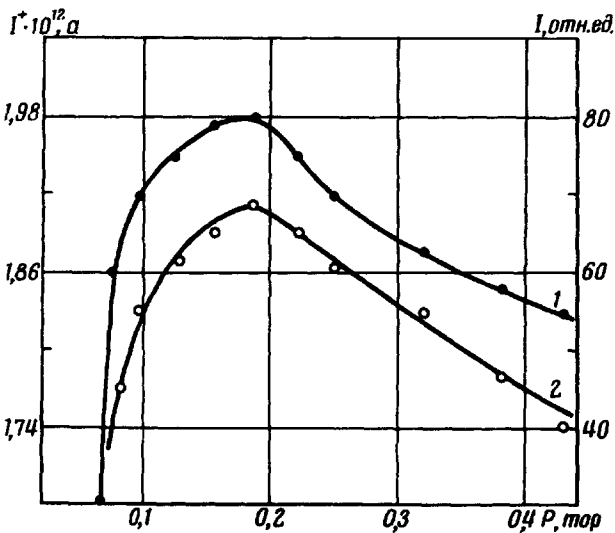


Рис. 3. Зависимость эмиссии (кривая 1) и интенсивности люминесценции (кривая 2) от давления водорода для  $\text{ZnS} - \text{Mn}$

дена эта зависимость для  $\text{CaSO}_4 - \text{Eu}$ . За температурное поведение РРЭ, по нашему мнению, ответственно изменение с температурой состояния адсорбированных частиц, а также, возможно, десорбционные процессы. Так как эти же процессы определяют температурное поведение РРЛ [1], то между РРЭ и РРЛ существует тесная связь, на анализе которой мы здесь не останавливаемся. Интенсивность РРЭ зависит от парциального давления атомов (ПДА) в газовой фазе, ко-

торое можно регулировать изменением общего давления. При этом ПДА проходит с давлением через максимум. На рис. 3 представлена зависимость от давления РРЭ и РРЛ ZnS – Mn. Видно, что обе характеристики изменяются симбатно. Так как интенсивность РРЛ при не слишком малых ПДА пропорциональна ПДА [ 1 ], то можно сделать вывод, что и интенсивность РРЭ также пропорциональна ПДА. Этот факт непосредственно свидетельствует о том, что причиной РРЭ является рекомбинация атомов на поверхности.

РРЭ в атомарном кислороде подобна в общих чертах таковой в атомарном водороде, хотя и имеет свои особенности.

Подводя итог, можно сделать вывод, что совокупность полученных экспериментальных данных – отсутствие эмиссии в отсутствие атомов над образцом, пропорциональность интенсивности эмиссии ПДА, существенная зависимость РРЭ от температуры образца, различие характеристик РРЭ для разных твердых тел и даже разных примесей в одном и том же твердом теле, влияние на РРЭ предварительной обработки образца – свидетельствует о существовании эмиссии за счет химической энергии реакции, протекающей на поверхности твердого тела. Можно думать, что аналогичный эффект имеет место и при адсорбции.

Целью настоящей статьи является не подробное обсуждение, а лишь сообщение о новом физическом явлении. Отметим, что за положительную РРЭ могут быть ответственными примеси твердого тела с невысоким потенциалом ионизации. Наиболее вероятными носителями отрицательной эмиссии являются электроны.

РРЭ несет информацию о механизме обмена энергией между газовыми атомами и поверхностью. Явление РРЭ дает принцип преобразования химической энергии в электрическую, оно интересно также, как метод изучения поверхности и поверхностных явлений.

В заключение выражаю благодарность В.Ф.Харламову и Л.И.Ягновой за участие и помощь в эксперименте.

Томский  
политехнический институт

Поступила в редакцию  
15 января 1972 г.

## Литература

- [ 1 ] В.А.Соколов, А.Н.Горбань. Люминесценция и адсорбция, М., Изд. Наука, 1969.
- [ 2 ] С.З.Рогинский. Сб. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках", М., Изд. Мир, 1969, стр. 317.