

В. В. СТЫРОВ

МЕХАНИЗМ И ВЫХОД ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ В ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТАХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком В. Н. Кондрагеевым 18 VII 1975)

Адсорбололюминесценция (а.л.) (¹, ²) и адсорбционная эмиссия электронов (а.э.) (³, ⁴), а также родственные по природе явления люминесценции и эмиссии в других простейших химических актах на поверхности твердого тела (⁵, ⁶) представляют принципиальный интерес для теории гетерогенных взаимодействий (аккомодация, адсорбция, катализ и др.). Механизм этих явлений разработан недостаточно (², ⁸). В настоящей работе предлагается механизм электронных возбуждений в гетерогенных реакциях, основанный в отличие от (², ⁸, ¹⁵) на «локальных» взаимодействиях.

Возбуждение центра свечения (ц.с.) AL при адсорбции на нем частицы R можно представить в виде реакций:



Здесь $\widetilde{RAL}$ и AL^* — символы колебательного и электронного возбуждения; pL , eL и e^* — символы дырки, электрона в зоне проводимости и электрона вне кристалла, L — символ решетки.

Механизм электронного перехода в ц.с. в результате адсорбции показан на рис. 1. По мере приближения частицы R к ц.с. AL возникает либо связывающее, либо антисвязывающее состояние системы $R + AL$, что изображается кривыми потенциальной энергии 1 и 2. В первом случае образуется «квазимолекула» $\widetilde{RAL}$ в основном электронном состоянии, т. е. происходит адсорбция частицы R^* (после отвода теплоты десорбции q_1). Во втором случае связанное состояние не образуется, и система распадается на исходные компоненты. Однако, если энергия налетающего атома (или внутренняя энергия твердого тела) достаточно велика, то в точке K^* система, преодолев потенциальный барьер E^* , может перейти с кривой 2 на кривую 3, что будет означать адсорбцию частицы R на ц.с., находящемся в возбужденном состоянии $ApL + eL$, или возбужденном состоянии AL^* (например, в случае центров с незаполненными f - или d -оболочками). Из состояния 3 система может релаксировать в основное состояние 1 излучательным путем (адсорбололюминесценция). Наконец, возможен переход в точке K^{**} из состояния 2 в состояние 4, отвечающее образованию системы $R(ApL) + e^*$. При этом электрон ц.с. (адсорбции) покидает кристалл (адсорбоземиссия) ** . Из рис. 1 с очевидностью следуют необходимые энергетические условия возникновения а.л. и а.э. Мы имеем а.л., если $q_1 \geq \nu$, и а.э., если $q_1 \geq \nu + \chi^{***}$.

* На пути перехода в состояние 1 может лежать барьер той или иной природы (на рис. 1 не показан).

** Переходы между различными состояниями регулируются корреляционными правилами (7).

*** Здесь принято, что $E^*, E^{**} \ll q_1$ (см. рис. 1).

Анализируемые эффекты а.л. и а.э. можно рассматривать как химические аналоги соответствующих фотоэффектов.

К рассмотренной простейшей химической реакции (адсорбции) ближе всего стоит реакция рекомбинации двух частиц R (например, атомов кислорода) в молекулу на поверхности полупроводника.

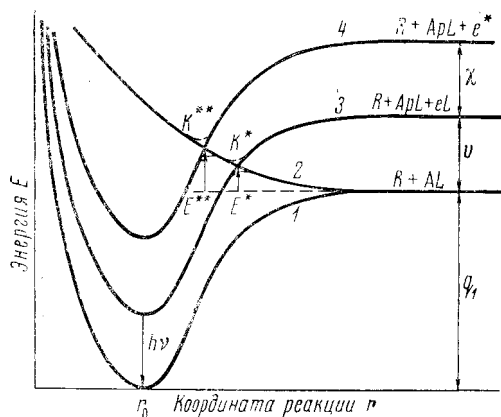
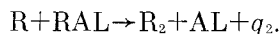


Рис. 1. К механизму адсорболоминесценции и адсорбоэмиссии



Акт рекомбинации (3) можно в известном смысле рассматривать как «адсорбцию» атома R на комплексе RAL, так что выделение энергии рекомбинации q_2 и энергии адсорбции q_1 по глубокому механизму происходит сходным образом. За счет энергии q_2 может возникать радикалорекомбинационная люминесценция — р.р.л. ⁽⁸⁾ и радикалорекомбинационная эмиссия — р.р.э. ^(5, 6).

Механизм возбуждения а.л. и а.э. качественно хорошо объясняет закономерности, наблюдающиеся экспериментально ^(2, 3, 9). Рост интенсивности а.э. и а.л. в определенных температурных интервалах объясняется наличием энергии активации для процесса возбуждения, а спад — уменьшением скорости адсорбции и температурным тушением (а.л.). Выход а.л. и а.э. мал. Это связано согласно рис. 1 с тем, что каналы реакции $1 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$ конкурируют, причем доминирует безызлучательный канал $1 \rightarrow 1$.

Отметим, что рассмотренные здесь гетерогенные явления а.л., а.э., р.р.л. и р.р.э. имеют свои гомогенные аналоги:



(R и M — две частицы в газовой фазе). Примерами реакций (6) и (7) являются хорошо известные процессы хемилюминесценции и хемионизации атомов щелочных металлов в пламенах ⁽¹⁰⁾. Если центр AL в реакциях (1) — (3) слабо взаимодействует с решеткой (ионы TR^{3+}), то аналогия гетерогенных и гомогенных процессов становится достаточно глубокой. Основываясь на этом, эффективное сечение возбуждения а.л. в элементарном акте можно оценить, воспользовавшись принципом детального равновесия для реакции



Обратная реакция (8) соответствует фотодиссоциации «квазимолекулы» RAL при поглощении кванта света $h\nu$ центром AL. Сечение этого процесса, очевидно, не может быть больше, чем сечение поглощения σ_v кванта света центром AL. Для центров, слабо взаимодействующих с решеткой (ионы TR^{3+}) сила осцилляторов поглощения f мала ($\sim 10^{-5}$), так что $\sigma_v \approx \approx 10^{-21} \text{ см}^2$. С точностью до статистических весов принцип детального равновесия дает следующее соотношение ⁽¹¹⁾ для сечения σ прямой реакции (8):

$$\sigma \leq 4\pi r_0^2 \sigma_v / \lambda^2,$$

где r_0 — равновесное межъядерное расстояние в «квазимолекуле» RAI , λ — длина волны света. Принимая $r_0 = 3 \cdot 10^{-8}$ см, $\lambda = 600$ нм и $\sigma_v = 10^{-21}$ см² по лучим в качестве оценки $\sigma \leq 10^{-26}$ см². Сечение адсорбции с учетом всех возможных каналов реакции составляет величину порядка 10^{-19} см² (при энергии активации 0,1 эв и $T = 300^\circ$ K). Следовательно, вероятность η испускания кванта света в реакции (8) должна быть по порядку величины $\leq 10^{-7}$. Для ц.с., испускание (поглощение) в котором соответствует разрешенным переходам ($f \sim 1$), получим аналогично $\eta \leq 10^{-2}$. Найденные величины можно сравнить с экспериментальными значениями выхода а.л. $10^{-5} - 10^{-7}$ ⁽⁹⁾ и $10^{-1} - 10^{-7}$ ⁽¹⁾. Выход а.э. должен быть меньше выхода а.л. Согласно ⁽³⁾ при адсорбции кислорода на CdS выход эмиссии $10^{-7} - 10^{-8}$ на акт адсорбции.

Альтернативный механизм электронного возбуждения ц.с. при адсорбции (рекомбинации) на нем (или в непосредственной близости от него) газовой частицы состоит в возникновении сильно возбужденного колебательного состояния ближайшего окружения ц.с. за счет выделяющейся энергии с последующим неадиабатическим переключением колебаний на электронное возбуждение ц.с. в результате фонон-электронного взаимодействия ^(1, 9). Этот механизм позволяет понять а.э. с металлов ⁽⁴⁾. Испускание электронов в этом случае напоминает термоэлектронную эмиссию, однако в отличие от нее, хемоэмиссия является сверхравновесной (сверхричардсоновской).

Эффекты а.л. и а. э., рассмотренные выше, следует отличать от эффектов термостимулированной люминесценции (т.с.л.) и термостимулированной экзоелектронной эмиссии (т.с.э.э.). Последние могут возникать одновременно с а.л. и а.э. за счет возбужденных электронов eL , захваченных на метастабильные состояния (ловушки). Электроны на ловушках ответственны за эффекты «памяти» (послесвечение и послеэмиссия) ^(12, 13). Электроны с ловушек способны освобождаться также химическим путем в актах адсорбции ⁽¹⁴⁾.

В заключение автор выражает признательность Ф. Ф. Волькенштейну за дискуссию, в ходе которых появился замысел этой статьи.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
1 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. З. Рогинский, Сб. Электронные явления в хемосорбции и катализе, М., «Мир», 1969, стр. 317.
- ² Ф. Ф. Волькенштейн, В. А. Соколов и др., Кинетика и катализ, т. 15, 1250 (1974).
- ³ Л. И. Иванкив, З. В. Соляник, А. М. Пенцак, Укр. физ. журн., т. 16, № 7, 1201, 1203 (1971).
- ⁴ T. A. Delchar, J. Appl. Phys., v. 38, 2403 (1967).
- ⁵ В. В. Стыров, Письма в ЖЭТФ, т. 15, в. 5, 242 (1972).
- ⁶ А. Н. Горбань, В. П. Пинчук, В. Г. Корнич, Изв. АН СССР, сер. физ., т. 38, № 6, 1341 (1974).
- ⁷ Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, М., «Химия», 1970.
- ⁸ Ф. Ф. Волькенштейн, А. П. Горбань, В. А. Соколов, Кинетика и катализ, т. 4, 24 (1963).
- ⁹ В. В. Стыров, Д. П. Попов, В. А. Соколов, ЖПС, т. 19, в. 4, 749 (1973).
- ¹⁰ Т. Каррингтон, Д. Гарвин, В кн.: Возбужденные частицы в химической кинетике, М., «Мир», 1973, стр. 196.
- ¹¹ А. Н. Теренин, Изб. тр., т. 1, Л., «Наука», 1972, стр. 92.
- ¹² Ю. Н. Руфов, Ш. Х. Векова, Химия высоких энергий, т. 6, № 4, 353 (1972).
- ¹³ Н. И. Конюшкина, И. В. Крылова, В. И. Свитов, Кинетика и Катализ, т. 14, в. 2, 535 (1973).
- ¹⁴ В. Г. Кронгауз, А. Т. Мерзляков, Матер. XIX совещ. по люминесценции, ч. II, Рига, 1970, стр. 120.