

УДК 535.37

*В.В.СТЫРОВ, Ю.И.ТЮРИН, В.Д.ХОРУЖИЙ, А.Ф.ГОРБАЧЕВ, Ю.А.СИВОВ***ВОЗБУЖДЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ АТОМАМИ ВОДОРОДА**

Приведены результаты исследования эффектов, связанных с возбуждением электронной и ионной подсистем поверхности твердых тел атомами водорода, кислорода, азота. Обнаружено, что свободные атомы, адсорбируясь и рекомбинируя в молекулы на поверхности, способны возбуждать люминесценцию (гетерогенная хемилюминесценция), генерировать электронно-дырочные пары (химический аналог оптического эффекта Кикоина – Носкова), стимулировать неравновесную эмиссию заряженных частиц (гетерогенная хемоземиссия). Описан микроскопический механизм передачи энергии нескольких колебательно-электронный механизм возбуждения. Неравновесные гетерогенные хемозффекты служат тонким и чувствительным инструментом изучения особенностей электронной и динамической структуры поверхности твердых тел, газовой атмосферы и могут быть использованы для прямого преобразования энергии гетерогенных химических реакций в световую и электрическую.

**Введение**

В Томском политехническом университете начиная с 50-х годов сложилась известная школа изучения неравновесных электронных эффектов на поверхности твердых тел при их взаимодействии с пламенами, атомарными газами и пучками атомов и молекул. Начало этим оригинальным исследованиям положено трудами проф. В.А.Соколова по кандоллюминесценции [1] – люминесценции кристаллофосфоров, наблюдаемой в пламенах. В.А.Соколовым были установлены основные источники энергии возбуждения кандоллюминесценции – свободные атомы водорода и химические реакции рекомбинации атомов, приводящие к люминесцентному свечению твердых тел в пламенах. Дальнейшие исследования в этом направлении были продолжены учениками В.А.Соколова (проф. А.Н.Горбань, проф. В.В.Стыров, проф. А.И.Бажин). А.Н.Горбань исследовал люминесценцию широкого класса фосфоров, возбуждаемых атомарным водородом, и впервые рассмотрел микроскопический так называемый ионизационный механизм возбуждения радикало-рекомбинационной люминесценции (РРЛ) [2].

В последующих работах под руководством проф. В.В.Стырова [3] и его учеников (проф. Ю.И.Тюрин, проф. В.П.Гранкин, проф. В.Ф.Харламов, доц. Ю.А.Сивов, доц. В.Д.Хоружий, доц. А.Ф.Горбачев, доц. В.М.Толмачев, доц. Л.И.Ягнова, доц. А.Е.Кабанский и др.) были детально на качественно новом экспериментальном уровне исследованы не только процессы люминесценции твердых тел в атомарном водороде, кислороде, азоте, но и обнаружены и изучены новые эффекты: генерация электронно-дырочных пар [4], неравновесная проводимость [5], эмиссия заряженных частиц при взаимодействии пучков атомов и молекул тепловой энергии с поверхностью неметаллов [6]. Хемиэлектронные эффекты стали основой тонких методов изучения электронных и каталитических свойств поверхности твердых тел, динамики кристаллической решетки в приповерхностной области, изучения активной газовой атмосферы, содержащей свободные атомы и радикалы.

Принципиально новую информацию об особенностях электронной структуры центров свечения на поверхности твердых тел содержат спектры РРЛ, исследования которых были проведены в ТПУ доц. Хоружим В.Д. [7]. Впервые было показано, что спектры люминесценции поверхности кристаллофосфоров качественно отличаются от спектров люминесценции, возбуждаемой в объеме. А.Ф.Горбачев, В.В.Стыров, Ю.И.Тюрин [8] впервые обнаружили адсорболоминесценцию сульфидов, в том числе в краевой полосе поглощения при сколе кристаллов в атомарном водороде.

На многие принципиальные вопросы, связанные с наблюдаемыми особенностями возбуждения электронной подсистемы твердых тел свободными атомами, удалось ответить, благодаря предложенному проф. Тюриным Ю.И. многоквантовому колебательно-электронному механизму [9].

### 1. Колебательно-электронный переход

При адсорбции и рекомбинации легких атомов, адсорбции молекул на поверхности (H, D, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, HD, CO) возможно образование долгоживущих колебательно-возбужденных состояний. Скорость перехода внутримолекулярного колебания в колебания молекулы как целого ( $\Gamma_{vv} = 10^7 - 10^9 \text{ с}^{-1}$ ) или диссипация энергии в адсорбционный слой ( $\Gamma_{vv} = 10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ) значительно меньше частот колебания легких атомов и внутримолекулярных колебаний  $\omega_0 = 10^{13} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$ , и последние способны совершить до релаксации несколько сот колебаний на неметаллических поверхностях. Во вновь образованной возбужденной связи значительно возрастает ангармонизм колебаний и дипольный момент (ионность) связи. Находящиеся в статической области колебательно-возбужденного диполя электроны и ионы способны перейти в возбужденное и несвязанное (слабосвязанное) состояние с поверхностью за счет преобразования энергии нескольких колебательных квантов в энергию электронных (ионных) возбуждений. Такой переход возможен в первом порядке разложения зависимости дипольного или квадрупольного момента возбужденной связи от межъядерных координат при учете ангармонизма колебаний. Ангармонизм колебаний заметно возрастает на высоковозбужденных колебательных уровнях, которые оказываются естественно заселенными в случае образования новых связей на поверхности в экзотермических актах физико-химических превращений. Механизм многоквантового колебательно-электронного и колебательно-колебательного переходов свободен от ограничений, налагаемых ионизационными, адиабатическими и неадиабатическими механизмами возбуждения на взаимное расположение и взаимодействие коррелирующих термов основного и возбужденного состояний. В рамках механизма многоквантового колебательно-электронного перехода находят объяснение результаты опытов по изучению свечения фосфоров, активированных ионами Eu<sup>3+</sup> и Tb<sup>3+</sup>, в пламенах, в кислороде, водороде. В спектрах люминесценции данных фосфоров наблюдались лишь те линии, для возбуждения которых было достаточно энергии связи  $q (R - R)$  в свободной молекуле R<sub>2</sub>, несмотря на совершенно различную электронную структуру реагентов. Наиболее эффективным в возбуждении по многоквантовому колебательному механизму являются атомы и поляризованные молекулы водорода, обладающие малыми массами и большими энергиями колебательных квантов, а также образующиеся на поверхности соединения с заметным ангармонизмом колебаний и поляризацией (O - H, C - O, C - H, Ge - H).

Образующийся на поверхности полупроводника при захвате атомных частиц колебательно-возбужденный адсорбционный комплекс взаимодействует не только с локальными электронами примесных центров, но и с блоховскими электронами валентной зоны. Энергия колебательно-возбужденной связи, поглощаясь в собственной полосе полупроводника, приводит к генерации электронно-дырочных пар. Матричный элемент оператора взаимодействия диполь - заряд имеет вид

$$M = -\frac{ie(\epsilon + 2) \exp(-i\omega t - \frac{\Gamma}{2}t)}{3m_e \omega R^3 \epsilon} |\dot{\mu}(r_0)| \langle v_2 | r - r_0 | v_1 \rangle \cdot \langle f_C | e^{i k r_C} \hat{p} | i_V \rangle \left| \prod_{\chi} \langle n_{\chi} | n'_{\chi} \rangle \langle m_{\chi} | m'_{\chi} \rangle \right|. \quad (1)$$

В случае взаимодействия квадруполь - заряд изменится зависимость от R и ориентационный множитель:

$$M = -\frac{ie\chi \exp(-i\omega t - \frac{\Gamma}{2}t)}{m_e \omega \epsilon R^4} |D(r_0)| \langle v_2 | r - r_0 | v_1 \rangle \cdot \langle f_C | e^{i k r_C} \hat{p} | i_V \rangle \left| \prod_{\chi} \langle n_{\chi} | n'_{\chi} \rangle \langle m_{\chi} | m'_{\chi} \rangle \right|.$$

Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости возможен, если матричный элемент оператора импульса электрона отличен от нуля:

$$P_{VC} = \int (U_C \hat{P} U_V) e^{\frac{i}{\hbar}(P_V - P_C + k \hbar r_C)} d r_C.$$

Здесь U<sub>C,V</sub> - блоховские функции электрона в C- и V-зонах. Матричный элемент P<sub>VC</sub> не равен нулю при условии P<sub>V</sub> + kħ = P<sub>C</sub>, где P<sub>V</sub>, P<sub>C</sub> - квазиимпульс электрона в C- и V-зонах, в том числе в двумерных поверхностных. Матричный элемент оператора импульса по блоховским волновым функциям выражается через силу осциллятора на частоте перехода

$$|P_{VC}|^2 = 1,5 f m_e \hbar \omega.$$

Для разрешенных переходов, например вертикального перехода в Ge, величина  $f$  близка к единице. Матричному элементу (1) соответствует следующая скорость перехода, связанного с многоквантовой релаксацией в колебательно-возбужденном мультиполе с одновременным возбуждением электронных состояний:

$$K_{dd} = \frac{4m_r \Theta^2 [\dot{\mu}(r_0) e(\varepsilon + 2/3\varepsilon)]^2}{3a^3 \hbar \omega_0 M m_e} \times \left[ \Psi\left(\frac{q}{E_{gV}}\right) \frac{f^V \sqrt{m_r \hbar \omega_0}}{E_{gV}} \exp\left(-\frac{E_{gV}}{\hbar \omega_0} P_V\right) + \Psi\left(\frac{q}{E_{gS}}\right) \frac{3\pi \hbar f^S}{8aE_{gS}} \exp\left(-\frac{E_{gS}}{\hbar \omega_0} P_S\right) \right], \quad (2)$$

где  $\Psi(x) = x^2 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{x}}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2x}}\right)$ .

В (2) учтено, что  $\varepsilon_v - E_{gV, gS} \leq \frac{\hbar \omega_0}{2}$ . В последнем случае скорость перехода не зависит от температуры, а обусловлена передачей энергии  $\frac{E_g}{\hbar \omega_0} P$  неравновесных, колебательных квантов с возбужденной связи поверхности электронам валентной зоны кристалла.

В случае взаимодействия квадруполь – диполь выражение для скорости перехода примет вид

$$K_{dq} = \frac{m_r [e\dot{D}(r_0)\bar{\chi}]^2}{5a^5 \hbar \omega_0 M m_e \varepsilon^2} \left\{ \Psi\left(\frac{q}{E_{gV}}\right) \frac{f^V \sqrt{m_r \sigma_1}}{E_{gV}} \exp\left[-\frac{E_{gV}}{\hbar \omega_0} P_V - \frac{3(\varepsilon_v - E_{gV})^2}{16\sigma_1^2}\right] D^{-\frac{3}{2}}\left(-\frac{\varepsilon_v - E_{gV}}{2\sigma_1}\right) + \Psi\left(\frac{q}{E_{gS}}\right) \frac{5\pi \hbar f^S}{6aE_{gS}} \exp\left(-\frac{E_{gS}}{\hbar \omega_0} P_S\right) \operatorname{erfc}\left(-\frac{\varepsilon_v - E_{gS}}{2\sigma_1}\right) \right\}. \quad (3)$$

При условии  $\varepsilon_v^{V,S} - E_{gV, gS} \gg 2\sigma_1$  выражение (3) упрощается:

$$K_{dq} = \frac{4m_r [e\dot{D}(r_0)\bar{\chi}]^2}{5a^5 \varepsilon^2 \hbar \omega_0 M m_e} \left\{ \Psi\left(\frac{q}{E_{gV}}\right) \frac{f^V \sqrt{m_r \hbar \omega_0}}{E_{gV}} \exp\left(-\frac{E_{gV}}{\hbar \omega_0} P_V\right) + \Psi\left(\frac{q}{E_{gS}}\right) \frac{5\pi \hbar f^S}{12aE_{gS}} \exp\left(-\frac{E_{gS}}{\hbar \omega_0} P_S\right) \right\}. \quad (4)$$

Для случая связи  $\text{H}^\delta - \text{Ge}^{+\delta}$  имеем:  $q = 3,2$  эВ,  $\hbar \omega_0 = 2111$  см<sup>-1</sup>,  $E_{gV} = 0,81$  эВ,  $a \leq 5,66$  эВ,  $m_r/m_e = 0,25$ , доля ионности связи Ge – H равна  $2 \cdot 10^{-2}$  [4]. Эффективными в генерации неравновесных носителей являются трехквантовые колебательные переходы в ангармоничном осцилляторе. При  $\dot{\mu}(r_0) = 1\text{D}/\text{Å}$  и указанных выше значениях параметров скорость перехода  $K_{dd} \approx 10^{10}$  с<sup>-1</sup>. Данная величина сравнима со скоростью колебательной релаксации  $\Gamma_{v, Ph} = 10^{10} - 10^{11}$  с<sup>-1</sup>, поэтому выход генерации неравновесных носителей

$$\eta = \frac{K_{dd}}{K_{dd} + \Gamma_v} \cdot \frac{g_n}{g} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad (5)$$

приближается к величине  $(g_n/g) \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$ . Например, для H – Ge имеем:  $E_n = 0$ ,

$$\eta = \frac{g_n}{g} = g^2(\Pi) [g^2(\Pi) + g^4(\Sigma)]^{-1} = \frac{2}{6} = 0,33. \text{ Полученное значение } \eta \text{ несколько меньше величины,}$$

найденной в эксперименте при возбуждении монокристаллического германия атомарным водородом:  $\eta = 0,6 \pm 0,2$  [4]. Многоквантовый переход возможен при адиабатическом заходе системы H – Ge на терм основного <sup>2</sup>Π-состояния. При адиабатическом заходе на терм возбужденного <sup>4</sup>Σ-состояния многоквантовый переход маловероятен, но возможен механизм туннельной делокализации с образованием электронно-дырочной пары в полупроводнике.

### 2. Люминесценция ZnSCdS – Cu в атомарном водороде

Одним из экспериментальных подтверждений реализации многоквантового колебательно-электронного механизма возбуждения зона – зона служит полученная В.Д.Хоружим и Ю.А.Сивовым зависимость интенсивности РРЛ<sub>Н</sub> фосфора ZnSCdS – Cu от процентного содержания CdS – ширины запрещенной зоны фосфора –  $E_g$  (рис.1). Процентное содержание CdS менялось в пределах  $C(\text{CdS}) = 0 - 0,4$ ,  $E_g(\text{ZnSCdS}) = 3,6 - 3,16$  эВ. Люминесценция возбуждалась атомами водорода.

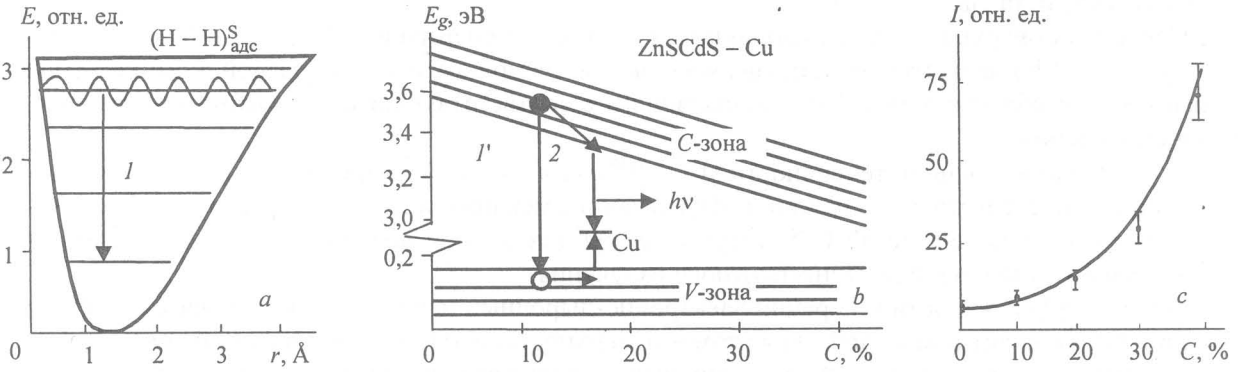


Рис.1. Модель многоквантового колебательно-электронного механизма возбуждения зона – зона фосфора ZnSCdS – Cu: a – релаксация колебательно-возбужденной молекулы  $\text{H}_2^{\text{S}}_{\text{адс}}$  ( $\text{H}-\text{H})^{\text{S}}_{\text{адс}}$  с одновременным электронным возбуждением зона – зона (рис. 1, b – 1'); b – излучательная релаксация (2); c – зависимость интенсивности радикалорекомбинационной люминесценции фосфора ZnSCdS – Cu от процентного содержания CdS. Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет

Интенсивность РРЛ<sub>Н</sub> определяется сечением возбуждения РРЛ и пропорциональна  $\eta$  – выходу генерации неравновесных носителей:

$$I = \frac{B\eta}{1 + \tau w} j\sigma_2 N_1.$$

Здесь  $\sigma_2$  – сечение рекомбинации атомов;  $N_1$  – концентрация адсорбированных атомов;  $B$  – квантовый выход центров свечения;  $j$  – плотность потока атомов. Эти величины слабо или вовсе не зависят от  $E_g$ .

В этом случае, согласно [4], имеем

$$I(C) \sim \frac{1}{E_g} \Psi\left(\frac{q}{E_g}\right) \exp\left(-\frac{E_g}{\hbar\omega_0} P\right),$$

$$E_g = [3,6 - 1,1 C(\text{CdS})], \text{ эВ.}$$

Теоретическая кривая  $I(C)$  в пределах погрешности опыта точно проходит через экспериментальные точки, рис.1 ( $\hbar\omega_0 = 0,3$  эВ,  $q = 4$  эВ). Рост  $I(C)$  сверхэкспоненциален и существенно определяется множителем

$$\frac{1}{E_g} \Psi\left(\frac{q}{E_g}\right), \text{ где } \Psi(x) = x^2 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{x}}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2x}}\right).$$

При большом процентном содержании CdS ( $C > 0,6$ ) выход и интенсивность РРЛ<sub>Н</sub> будут уменьшаться. Это вызвано ростом концентрационного тушения люминесценции  $(1 + \tau w)$  и увеличением скорости низкоэнергетической релаксации  $\Gamma_v$  колебательно-возбужденной связи  $(\text{H} + \text{H})^{\text{v}}_{\text{адс}}$ . Увеличение  $(1 + \tau w)$  и  $\Gamma_v$  объясняется неустойчивостью CdS в атомарном водороде и металлизацией поверхности CdS под действием атомов H ( $2\text{H} + \text{CdS} \rightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{Cd}$ ).

### 3. Люминесценция сульфида кадмия при сколе в атомарном водороде

Однозначным доказательством генерации электронно-дырочных пар при адсорбции и рекомбинации атомов водорода на поверхности CdS являются спектры чистых кристаллов CdS. Известно, что при относительно небольших плотностях возбуждения в кристаллах CdS наблюдается краевая и экситонная люминесценция, связанная с излучательной рекомбинацией неравновесных электронно-дырочных пар с участием донорно-акцепторных уровней кристалла. Эффективности

зеленой люминесценции способствуют низкие температуры, высокие уровни возбуждения, совершенство структуры, в том числе поверхности кристалла.

Эти условия были реализованы в экспериментах по сколу чистых кристаллов CdS в атомарном водороде [8]. В момент скола наблюдаются интенсивные вспышки свечения, затухающие в течение сотен секунд.

Отсутствие стадии разгорания, экспоненциальный характер спада интенсивности при «азотных» температурах на начальных участках кинетических кривых говорит о заметном вкладе адсорбционного механизма возбуждения CdS атомами водорода, захватываемыми поверхностными атомами кристалла.

Свечение поверхности скола наблюдается в широкой спектральной области. При низких температурах (100 К) на чистых кристаллах ярко выражена полоса зеленой краевой люминесценции с максимумом в области 510–515 нм, совпадающая с соответствующими полосами при фото- и катодовозбуждении.

Достаточно высокие интенсивности ( $10^9$ – $10^{10}$  квант/см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>) во время вспышек зеленой люминесценции свидетельствуют о наличии эффективного механизма высокоэнергетической аккомодации электронной подсистемой CdS энергии адсорбции атомов водорода в энергию электронно-дырочного возбуждения и люминесцентного излучения.

Оценка эффективности генерации электронно-дырочных пар ( $10^{-4}$ ) и их излучательной рекомбинации ( $10^{-2}$ ) на акт взаимодействия атом – поверхность, проведенная с позиций многоквантового механизма для кристаллов CdS, дает хорошее соответствие эксперимента с теорией.

В сульфиде кадмия возбуждение идет через генерацию электронно-дырочных пар. Как уже указывалось, образующийся на поверхности кристалла колебательно-возбужденный диполь  $(H-S)^v$ , взаимодействует не только с локализованными электронами примесных центров, но и с электронами валентной зоны полупроводника, что приводит к генерации электронно-дырочных пар. Выражение для скорости генерации неравновесной пары носителей заряда имеет вид (4).

Переход в адсорбционной связи через несколько колебательных уровней возможен благодаря сильному ангармонизму колебаний и зависимости дипольного (квадрупольного) момента от межъядерных координат. При образовании связи  $(H-S)^v$  на CdS имеем:  $q = 3,5$  эВ,  $E_{qv} = 2,58$  эВ,  $\hbar\omega_0 = 2690$  см<sup>-1</sup>,  $a \leq 1,34$  Å,  $\mu(r_0) = 1D/\text{Å}$ ,  $m_2 = 0,15 m_e$ ,  $\Psi(x) = 0,1$ . Скорость перехода  $K_{dd,dg} = 10^4$  с<sup>-1</sup>.

При рекомбинационном механизме возбуждения наиболее вероятен квадруполь-дипольный механизм передачи колебательной энергии электронной подсистеме  $\dot{\mu}(r_0) = 2,9D$ .

С колебательно-электронным переходом конкурируют процессы многофононной релаксации колебательно-возбужденной связи – размен энергии перехода  $E_{10} \rightarrow E_9 + 3\hbar\omega_e$  с десятого на девятый подуровень связи  $(H-S)^v$  на три оптических фонона. После этого перехода многоквантовый колебательно-электронный переход становится невозможным, поскольку  $E_g - E_0 < E_g$ . В сульфиде кадмия  $\hbar\omega_e = 0,038$  эВ,  $\Gamma_{vPh} = 10^8$ – $10^9$  с<sup>-1</sup>.

Вероятность  $\eta_e$  генерации неравновесной электронно-дырочной пары на акт взаимодействия атом – поверхность:

$$\eta_e = \frac{K_{dd,dg}}{K_{dd,dg} + \Gamma_{vPh}} \leq 10^{-3} - 10^{-4}.$$

Экспериментально наблюдаемая эффективность ГХЛ CdS в системе  $H + H_2B = \eta_e \eta_v = 10^{-5}$ – $10^{-6}$ . При  $\eta_e = 10^{-4}$  выход излучательной рекомбинации неравновесной электронно-дырочной пары в приповерхностной области CdS  $\eta_v \leq 1\%$ .

#### 4. Эмиссия электронов и ионов при протекании гетерогенных химических реакций

Если энергия  $\epsilon_{\min}$ , передаваемая от возбужденного диполя (мультиполя) электрону, локализованному на центре, превышает работу выхода ( $A$ ), то возможна эмиссия электронов. При сильном колебательном возбуждении иона поверхности за счет передаваемой ему энергии с адсорбционной связи возможна неравновесная эмиссия ионов [3,6].

Скорость неравновесной эмиссии электронов, стимулированной энергией, выделяющейся в акте взаимодействия свободного атома с поверхностью [9],

$$K_e = 2 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{A}{\hbar\omega}\right) \operatorname{erfc}\left(-\frac{\epsilon_{\min} - A}{2\sigma_1}\right) \cong 10^7 \text{ с}^{-1}.$$

Выход эмиссии электронов на элементарный акт адсорбции (рекомбинации)

$$\eta_e = \frac{K_e}{K + r} \cong 10^{-3} - 10^{-5}.$$

Указанные значения не противоречат имеющимся экспериментальным результатам. Так, при рекомбинации атомов H на CaO, BaO выход эмиссии электронов на акт рекомбинации равен  $5 \cdot 10^{-5}$ ; на ZnO, ZnS, KCl, CdS выход был на 2–3 порядка меньше.

В случае эмиссии ионов при равных значениях работы выхода отношение скоростей эмиссии ионов и электронов следующее [9]:

$$\frac{K_i}{K_e} = 4\sqrt{2} \pi^{3/2} \frac{m_e}{m_i} \left( \frac{A}{\hbar \omega_i} \right) \cong 10^{-3}.$$

Скорость эмиссии иона

$$K_i = 2 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{A}{\hbar \omega_0} P\right) \operatorname{erfc}\left(-\frac{\varepsilon_{\min} - A}{2\sigma_1}\right).$$

Выполненные к настоящему времени эксперименты показывают, что вероятность эмиссии ионов, как правило, меньше вероятности эмиссии электронов:

$$\eta_i = \frac{K_i}{K_i + r} \cong 10^{-5} - 10^{-7}.$$

Например, при рекомбинации атомов водорода на поверхности CaO – Bi в масс-спектрах эмиссии наблюдаются линии  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Ca}_2\text{O}^+$ ,  $\text{CaO}_2^+$  ( $T = 543 \text{ K}$ , плотность пучка атомов  $8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , ток эмиссии ионов  $10^{-14} - 10^{-15} \text{ A}$ ; ток эмиссии электронов  $10^{-12} - 10^{-13} \text{ A}$ ).

Рекомбинация атомов приводит к эмиссии поверхности примесных ионов, введенных при синтезе образца ( $\text{Bi}^+$ ), нестехиометрических компонент, образовавшихся при окислении  $\text{CaO}_2^+$  или восстановлении ( $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Ca}_2\text{O}^+$ ) поверхности. Рекомбинация атомов вызывает селективную эмиссию определенных ионов. При рекомбинации атомов водорода на недостаточно очищенной поверхности в масс-спектрах проявляются линии различного рода примесей:  $\text{CH}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ,  $\text{CO}^+$ . Интенсивность и массовый состав неравновесной эмиссии, возбуждаемой при рекомбинации атомов на поверхности, позволяет судить о состоянии самых первых атомных слоев твердого тела.

### Заключение

Захват атомных частиц тепловой энергии поверхностью твердых тел приводит в возникновению люминесцентного свечения фосфоров, неравновесной эмиссии электронов и ионов с поверхности, генерации электронно-дырочных пар в полупроводниках, т.е. к эффектам, наблюдаемым при традиционных способах возбуждения твердых тел, например светом или электронами. Отличие перечисленных эффектов от их оптических и прочих аналогов заключается в сугубо поверхностном характере взаимодействия атомных частиц тепловой энергии с твердым телом и связано с особыми энергетическими, электронными и динамическими свойствами поверхности. Источником энергии, стимулирующим появление данных эффектов, служит процесс образования новых связей при захвате атомных частиц поверхностью – адсорбция атомов и молекул, рекомбинация свободных атомов и радикалов, аннигиляция атомных частиц с дефектами. Энерговыведение на элементарный акт захвата составляет 0,5–10 эВ и достаточно для появления свечения в близкой ИК и видимой областях спектра, возникновения неравновесной эмиссии электронов и ионов, возбуждения зона – зона. Механизмы возбуждения твердых тел атомными частицами тепловой энергии имеют свою специфику по сравнению с процессами фото- и катодовозбуждения и могут быть связаны с образованием на поверхности при захвате атомных частиц сильно возбужденных колебательных состояний. Находящиеся в статической области колебательно-возбужденного диполя электроны и ионы способны перейти в возбужденные и несвязанные (слабосвязанные) состояния за счет преобразования энергии нескольких колебательных квантов в энергию электронных (ионных) возбуждений. Такой переход оказывается возможен в первом порядке разложения зависимости дипольного момента возбужденной связи от межъядерных координат при учете ангармонизма колебаний. Ангармонизм колебаний особенно заметно возрастает на высоковозбужденных колебательных

уровнях. Механизм многоквантового колебательно-электронного и колебательно-колебательного перехода свободен от ограничений, налагаемых в ионизационном, в адиабатическом и неадиабатическом механизмах на взаимное расположение и взаимодействие коррелирующих термов основного и возбужденного состояний. В рамках механизма многоквантового колебательного перехода находят объяснение с единых позиций результаты многочисленных опытов по исследованию люминесценции, неравновесной проводимости, хемовольтаических и хемоэмиссионных эффектов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов В. А. // УФН. – 1952. – Т.47. – С.537.
2. Соколов В.А., Горбань А.Н. Радикало-рекомбинационная люминесценция полупроводников. – М.: Наука, 1976. – 278 с.
3. Стыров В. В. Гетерогенная хемилюминесценция на границе газ – твердое тело и родственные явления: Дис. ... докт. физ.-мат.наук. – Томск: ТПИ, 1976.
4. Кабанский А.Е., Стыров В.В. // ЖЭТФ. – 1979. – Т.65. – С.1803.
5. Стыров В.В., Толмачев В.М. // ДАН СССР. – 1974. – Т.218. – С.1150.
6. Стыров В.В. // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – Т.15. – С.242.
7. Хоружий В. Д. Исследование люминесценции поверхностных центров свечения кристаллофосфоров: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск: ТПИ, 1981.
8. Горбачев А.Ф., Стыров В.В., Толмачев В.М., Тюрин Ю.И. // ЖЭТФ. – 1986. – Т.91. – С.172.
9. Тюрин Ю.И. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – №9. – С.115.