

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schwartz K., Volkov A.E., Sorokin M.V., Trautman C., Voss K.-J., Neumann R., Lang M. Effect of electronic energy loss and irradiation temperature on color center creation in LiF and NaCl crystals irradiated with heavy ions // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – P. 024120.
2. Лисицын В.М. Радиационная физика твердого тела. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 170 с.
3. Лисицын В.М., Яковлев В.Ю., Корепанов В.И. Кинетика разрушения М-центров после импульсного облучения электронами в кристалле  $MgF_2$  // *Физика твердого тела.* – 1978. – Т. 20. – № 3. – С. 731–733.
4. Лисицына Л.А. Закономерности создания электронных центров окраски в кристаллах LiF при импульсном радиационном воздействии // *Известия вузов. Физика.* – 1996. – № 11. – С. 57–75.

Поступила 26.01.2009 г.

УДК 539.21

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ, ИНИЦИИРУЕМАЯ ПРЕАДСОРБИРОВАННЫМИ АТОМАМИ КИСЛОРОДА

Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалугов\*, В.Н. Емельянов\*, А.Н. Катаев\*, Ю.В. Маловичко\*, Е.Ю. Плотникова

Томский политехнический университет

E-mail: tyurin@tpu.ru

\*Норильский индустриальный институт

E-mail: fizika@norvuz.ru

Приводятся результаты изучения люминесценции, возбуждаемой при напуске молекулярных газов  $O_2$ ,  $N_2O$  и  $CO$  на поверхность кристаллофосфора  $Zn_2SiO_4:Mn$ , предварительно заполненную атомами кислорода. Дана интерпретация этого явления в модели ускорения поверхностной гетерогенной рекомбинации атомов кислорода в образующемся адсорбционном слое кислородсодержащих молекул  $O_2$ ,  $N_2O$ ,  $CO$  по обменно-ассоциативному механизму.

### Ключевые слова:

Поверхность, люминесценция, твердые тела, адсорбция атомов, рекомбинация атомов.

### Введение

При каталитическом взаимодействии газовых частиц, в том числе атомарных и молекулярных, на поверхности твердого тела – кристаллофосфора  $Zn_2SiO_4:Mn$  возникает неравновесное оптическое излучение с характерным для данного образца спектральным составом [1, 2]. По наблюдениям [1–5] это явление носит общий характер, может быть реализовано в экспериментах различными способами и содержит в себе уникальную информацию о физико-химических процессах взаимодействия и энергообмена на границе газ-твердое тело.

Рассматриваются особенности неравновесного свечения виллемита, возникающего при взаимодействии налетающих из газовой фазы нейтральных невозбужденных молекул  $O_2$ ,  $CO$ ,  $N_2O$  с преадресорбированными на поверхности кристаллофосфора атомами кислорода.

### Экспериментальные и теоретические результаты

Исследования проводили на высоковакуумной автоматизированной установке, подробно описанной в [6]. Использовали газы:  $O_2$  (99,999 %),  $CO$  (99,998 %),  $N_2O$  (99,995 %), газ-носитель – аргон (99,999 %).

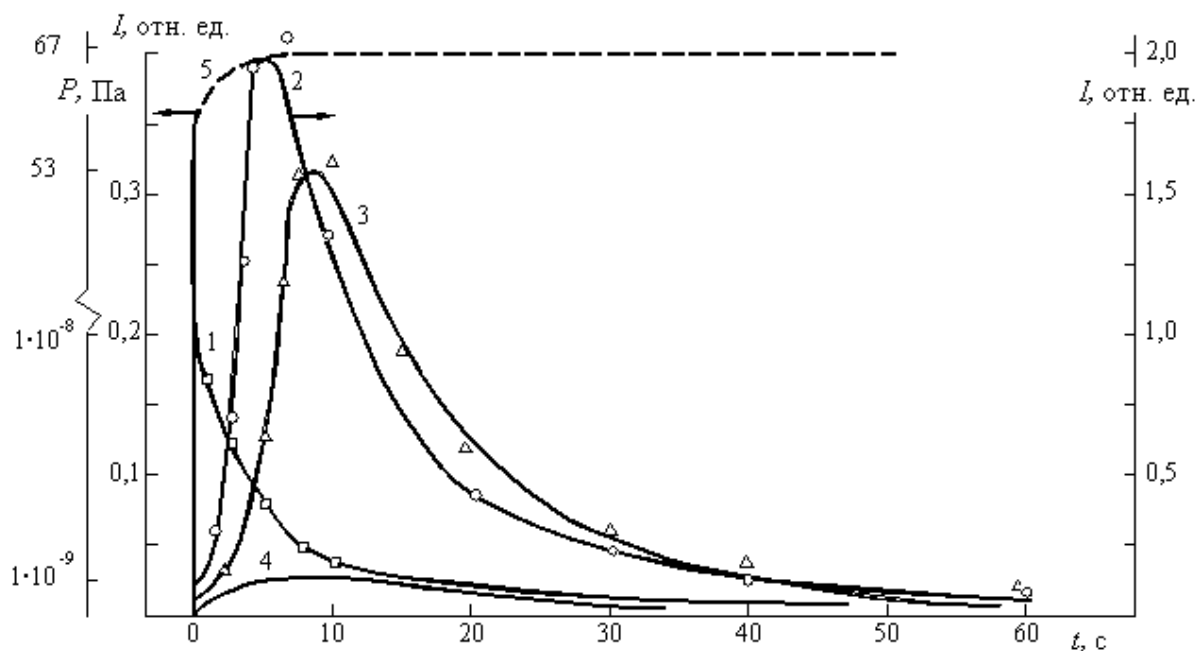
Свободные атомы кислорода  $O$  получали тремя независимыми методами: электрическим – из кислородной плазмы ВЧ-разряда; фотолитическим –

при облучении кислорода коротковолновым ( $\lambda < 300$  нм) УФ-излучением; пиролитическим – на нагретой в кислороде металлической поверхности.

В пиролитическом методе получения атомов  $O$  использовали эффект катализа диссоциации кислорода поверхностью металлов платиновой группы [7], в частности, поверхностью родия (Rh) – ввиду его высокой каталитической активности и термостойкости. Применялась родиевая лента ( $10 \times 2 \times 0,05$  мм), нагреваемая током до 1800 К.

Исследуемый образец  $\alpha$ -виллемит «о.с.ч.» ( $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ ) слоем толщиной до 0,1 мм наносили из суспензии в изопропиловом спирте на специальную микрочашку-подложку, позволявшую поддерживать с высокой точностью (до 1 К) и быстродействием ( $\sim 0,5$  с) постоянство температуры образца при помощи специального автоматического терморегулятора [3]. Это позволило избежать побочных тепловых эффектов (термостимулированной люминесценции за счёт выделения тепла в процессах адсорбции и рекомбинации, гашения люминесценции за счёт охлаждения образца при напуске газа и т. п.).

Преадресорбция атомов кислорода  $O$  на поверхности образца продолжалась 15 мин. из смеси  $O_2+O$  при  $P_{O+O_2}=2,6$  Па: 13 мин. при постоянной для всех опытов температуре образца 400 К и 2 мин. при установлении рабочей температуры (379, 400,



**Рис. 1.** Вспышки люминесценции виллемита ( $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ ,  $\lambda_{max}=523$  нм) при напуске потока молекул  $O_2$  на его поверхность: 1) образец «чистый» (тренировка 10 ч при 400 К,  $10^{-6}$  Па); 2–4) поверхность виллемита предварительно заполнена атомами кислорода, полученными от нагретой в атмосфере  $O_2$  Rh-ленты; 5) изменение давления  $O_2$ . Температура образца: 2) 550, 3) 400, 4) 370

550 К). Затем 10 мин. реакционный объём с образцом откачивался до давления  $4 \cdot 10^{-2}$  Па и, далее, за время  $< 1$  с напускался исследуемый газ до давления 65 Па. Поток молекулярного кислородсодержащего газа ( $O_2$ , CO,  $N_2O$ ) подавался на образец с помощью вакуумного шибера за время  $< 1$  с до уровня 90 % от рабочего давления 66,7 Па и далее сохранялся неизменным при непрерывной прокатке (верхняя кривая 5 на рис. 1).

При напуске потока молекул кислорода  $O_2$  на «чистую» поверхность (предварительно очищенную прогревом образца в вакууме  $1,3 \cdot 10^{-6}$  Па при 400 К в течение 12 ч) виллемита  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  наблюдается слабая адсорболоминесцентная (АЛ) вспышка свечения (полоса 523 нм) с монотонным спадом интенсивности люминесценции  $I(t)$ , рис. 1, кривая 1. Спад неэкспоненциален, но начальный его участок может быть описан зависимостью  $I(t) = 0,22 \exp(-0,2t)$  ( $I$  – отн. ед.,  $t$  – в с).

Иного рода зависимости  $I(t)$  наблюдаются при напуске потока молекул  $O_2$  на предварительно экспонированную атомами O поверхность  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ , рис. 1, кривые 2–4. Интенсивность  $I(t)$  изменяется пропорционально  $t^2$  на участках роста и  $t^{-2}$  на участках спада кинетических кривых. Эти кривые не связаны с высвечиванием светосуммы, запасённой на электронных ловушках при возбуждении образца атомами O, так как величина её, оценённая по кривым термостимулированной люми-

несценции, оказалась на один – два порядка меньше светосумм, излучаемых в описываемых процессах. Разгорание люминесценции  $I(t) \sim t^2$  характерно для рекомбинационного, Лэнгмюр-Хиншеллуда (Л-Х), механизма возбуждения. Спад интенсивности  $I(t) \sim t^{-2}$  также характерен для механизма Л-Х в случае, если происходит невозобновляемое истощение первоначального запаса рекомбинирующих центров  $N_1: N_1(t) \sim t^2$ ,  $N(t) \sim N^2(t)$ ,  $I(t) \sim N(t) \sim t^2$ . Гипотеза о возбуждении люминесценции в актах прямой рекомбинации молекул  $O_2$  с атомами O на поверхности несостоятельна, так как энергия связи  $O_2-O:(O_3)$  равна 1,04 эВ [8], а этого недостаточно для возникновения видимой люминесценции ( $\lambda_{max}=523$  нм, 2,36 эВ). Рекомбинирующими на поверхности частицами в данном случае могут быть атомы O-L (энергия связи O-O составляет 5,12 эВ). Накопление атомов O на поверхности, участвующих в возбуждении люминесценции по механизму Л-Х, может происходить за счёт диссоциативной адсорбции молекул  $O_2$  на дефектах типа  $F_5$ -центров. Однако, в таком случае люминесценция должна возникать и без предварительной адсорбции атомарного кислорода, только в молекулярном  $O_2$ , что не наблюдается в эксперименте. Таким образом, определяющую роль в возбуждении люминесценции по механизму поверхностной рекомбинации Л-Х должны играть ранее адсорбированные атомы O-L при стимулировании рекомбинации потоком молекул  $O_2$ .

\*Эффект триболоминесценции, как показали контрольные опыты с инертными газами, пренебрежимо мал.

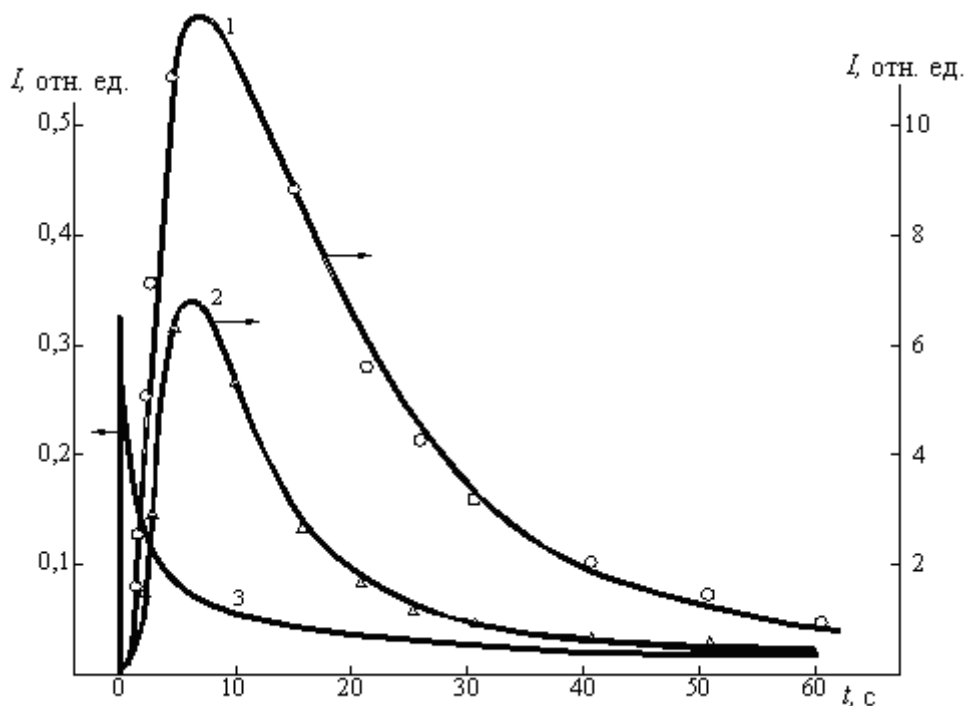
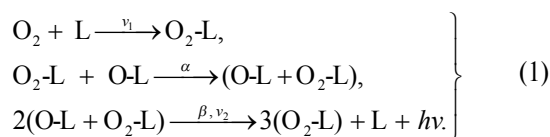


Рис. 2. Вспышки люминесценции виллемита ( $\lambda_{\text{max}}=523$  нм) при напуске молекул  $O_2$  на  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ : 1) поверхность заполнена атомами кислорода; 2) и 3) образец облучен УФ; 2) в атмосфере  $O_2$  при  $P_{O_2}=1,3 \cdot 10^{-1}$  Па; 3)  $10^{-6}$  Па

Подобный же вид кинетических кривых  $I(t)$  в потоке  $O_2$  сохранялся и в случаях предварительного заполнения поверхности  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  атомами O из ВЧ-разряда в кислородно-аргоновой смеси (рис. 2, кривая 1), либо за счёт фотолиза  $O_2-L$  [9] на этом образце при УФ-облучении  $200 < \lambda < 400$  нм в атмосфере  $O_2+Ar$  (рис. 2, кривая 2). Заметим, что данные кривые не связаны ни с высвечиванием запасённой светосуммы (её величина в условиях опытов пренебрежимо мала), ни с адсорбolumи- несценцией – об этом свидетельствует форма кривой люминесценции при напуске  $O_2$  на УФ-воз- буждённый в вакууме с незаполненной поверхно- стью образец, рис. 2, кривая 3. В последнем случае кривая  $I(t)$  в потоке  $O_2$  имеет вид типичной кинети- ки  $AlO_3$ , причём она гораздо меньше по светосум- ме, чем кривые  $I(t)$  на заполненном O-L образце (ср. с кривыми 1 и 2 на рис. 2).

Рассмотрим следующий механизм возбуждения поверхности при напуске потока  $O_2$  на O-L. Стиму- ляция процесса рекомбинации атомов O-L налет- ающими молекулами  $O_2$  возможна за счёт уско- рения поверхностной диффузии атомов O-L в возни- кающем адсорбционном слое  $O_2-L$  по обменному механизму, либо по механизму понижения актива- ционного барьера диффузии. Возможно также чисто энергетическое стимулирование рекомбинации за счёт теплоты адсорбции  $O_2$ . В последнем случае дли- тельность возбуждаемой люминесценции должна лимитироваться процессом адсорбции молекул  $O_2$ .

Кинетическая модель люминесценции по меха- низму поверхностной рекомбинации Лэнгмюра- Хиншеллуда атомов O-L включает следующие стадии



Здесь  $\nu_1$  – отнесенная к единице времени вероят- ность реакций адсорбции молекул;  $\nu_2$  – скорость асо- циативной рекомбинации атомов кислорода;  $\alpha$  – скорость ассоциативного атомно-молекулярного обмена в адсорбционном слое;  $\beta$  – квантовый выход люминесценции образца за счет поверхностной ре- комбинации атомов кислорода. Введём обозна- чения для поверхностных концентраций в момент времени  $t$ : свободных центров адсорбции  $[L]=N(t)$ ; адсорбированных атомов  $[O-L]=N_1(t)$ ; адсорбиро- ванных молекул  $[O_2-L]=N_2(t)$ ; ассоциата в адсорбци- онном слое  $[O-L+O_2-L]=n(t)$ . Система кинетиче- ских уравнений согласно стадиям (1) имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \dot{N} &= -\nu_1 N \\ \dot{N}_2 &= \nu_1 N \\ \dot{n} &= \alpha N_1 N_2 - \nu_2 n^2 \\ \dot{N}_1 &= -\alpha N_1 N_2 \end{aligned} \right\} (2)$$

В двух первых уравнениях системы (2), ввиду малости, отброшены слагаемые, соответствующие реакциям второго порядка на поверхности.

В этом случае интенсивность люминесценции равна

$$I(t) = \beta \nu_2 n^2(t).$$

При «малых»  $t$  (когда  $N_1(t) \approx N_1(0)$  и определяю- щей в кинетике РРЛ является процесс адсорбции

атомов), имеем  $\dot{n} = \alpha N_1(0)N_2(t)$ , где  $N_2(t) = N_2(0) + N(0)(1 - e^{-v_1 t})$ , откуда

$$n(t) \approx n(0) + \alpha N_1(0)N_2(0)t + \frac{1}{2}\alpha N_1(0)N(0)v_1 t^2.$$

Интенсивность люминесценции на начальном участке изменяется по закону:

$$I(t) = \beta v_2 [n(0) + \alpha N_1(0)N_2(0)t + \frac{1}{2}\alpha N_1(0)N(0)v_1 t^2]^2 \approx \beta v_2 [\alpha N_1(0)]^2 t^2, \quad (t < 10 \text{ с}).$$

При «больших»  $t$  ( $v_2 n^2 \gg \alpha N_1 N_2$ ), имеем

$$\dot{n} = -v_2 n^2; \quad n^2(t) = \frac{n^2(0)}{(1 + n(0)v_2 t)^2};$$

$$I(t) = \frac{\beta v_2 n^2(0)}{[1 + n(0)v_2 t]^2}.$$

Полученная зависимость  $I(t)$  соответствует экспериментальным кинетическим кривым 2, 3, рис. 1, при следующих значениях параметров (табл. 1).

**Таблица 1.** Значения кинетических параметров люминесценции виллемита  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  в потоке молекул  $O_2$  ( $P_{O_2} = 2,6 \text{ Па}$ ,  $Rh$  - лента,  $T_{Rh} = 1773 \text{ К}$ )

Т образца, К	$\beta v_2 (\alpha N_1 N_2)^2, \text{ с}^{-2}$	$\beta v_2 n^2(0)$ , отн. ед.	$v_2 n(0), \text{ с}^{-1}$
400	$5 \cdot 10^{-3}$	3,0	0,20
550	$8 \cdot 10^{-2}$	41	0,44

Найденная из температурной (аррениусовской) зависимости  $v_2(T)$  энергия активации процесса рекомбинации атомов О-Л по механизму Л-Х составляет  $E_a = 0,1 \text{ эВ}$ .

Подобные кинетические кривые люминесценции наблюдаются и при напуске молекул  $N_2O$  на за-

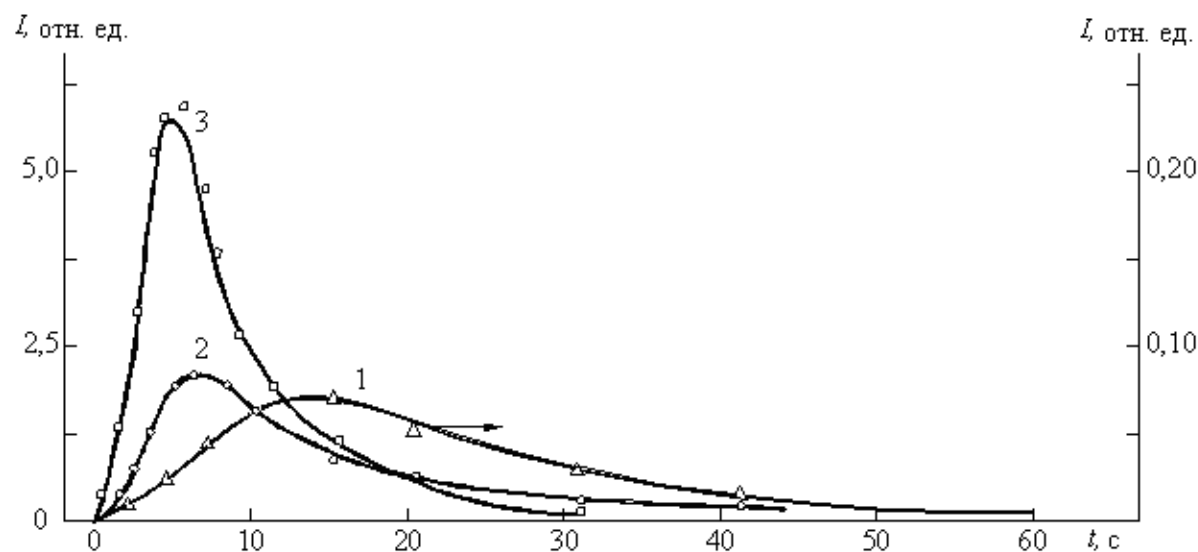
полненную атомами кислорода поверхность  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ , рис. 3. Предварительная адсорбция атомов О велась при сохранении прежних условий, от нагретой в кислороде  $O_2$   $Rh$ -ленты. Плотность потока молекул  $N_2O$  составляла  $j_{N_2O} = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  ( $P_{N_2O} = 65 \text{ Па}$ ). Кинетические параметры, при которых достигается наилучшее описание кривых интенсивности  $I(t)$  люминесценции в потоке  $N_2O$ , приведены в табл. 2. Энергия активации рекомбинации О-Л в этих условиях составляет 0,15 эВ (рекомбинация протекает в адсорбционном слое  $N_2O$ ).

**Таблица 2.** Значение кинетических параметров люминесценции виллемита  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  в потоке молекул  $N_2O$  ( $P_{N_2O} = 65 \text{ Па}$ ,  $P_{O_2} = 2,6 \text{ Па}$ ,  $Rh$ -лента,  $T_{Rh} = 1773 \text{ К}$ )

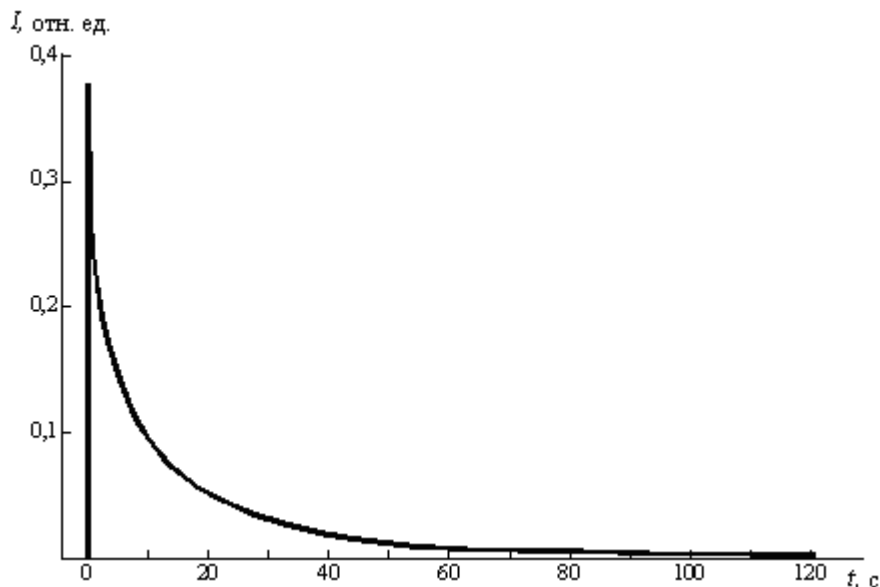
Т образца, К	$\beta v_2 (\alpha N_1 N_2)^2, \text{ с}^{-2}$	$\beta v_2 n^2(0)$ , отн. ед.	$v_2 n(0), \text{ с}^{-1}$
370	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,3	0,07
400	$8,6 \cdot 10^{-2}$	6,4	0,10
550	$3,5 \cdot 10^{-1}$	44,0	0,33

Можно допустить и гетерогенную диссоциацию молекул оксида азота  $N_2O$  на поверхности  $N_2O-L > O-L + N_2$ , с последующей излучательной рекомбинацией адсорбированных атомов кислорода. Однако, в такой модели возбуждения люминесценции не находит объяснения существенно различное поведение кинетических кривых люминесценции  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  при наличии предварительно адсорбированных на поверхности образца атомов кислорода (рис. 3) и при их отсутствии, рис. 4. В последнем случае свечение имеет вид адсорболоуминесцентной вспышки, с гораздо меньшей интенсивностью и светосуммой, чем у кинетической кривой люминесценции на рис. 3 (кривая 3) при той же температуре (550 К).

Таким образом, в возбуждении люминесценции образца в потоке  $N_2O$  важную роль играют предварительно адсорбированные поверхностью атомы



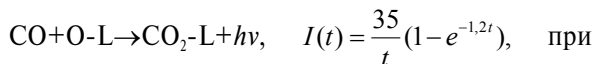
**Рис. 3.** Вспышки люминесценции виллемита ( $\lambda_{max} = 523 \text{ нм}$ ) при напуске потока молекул  $N_2O$  на  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ . Плотность потока  $N_2O$   $1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Поверхность образца предварительно заполнена атомами О-Л, полученными от нагретой в  $O_2$   $Rh$ -ленты. Температура образца: 1) 370; 2) 400; 3) 550 К



**Рис. 4.** Вспышка люминесценции виллемита ( $\lambda_{\text{max}}=523$  нм) при напуске молекул  $N_2O$  ( $j_{N_2O}=1,5 \cdot 10^{20}$  см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$ ) на «чистую» поверхность  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  (прогрев при давлении  $10^{-5}$  Па). Температура образца 550 К

кислорода О-Л. Атомы кислорода «залечивают» дефекты поверхности и исключают адсорбolumи- несцентную вспышку. Поверхностная рекомбина- ция адсорбированных атомов кислорода стимули- руется образованием адсорбционного слоя  $N_2O-L$ .

Иной тип кинетических процессов люминес- ценции виллемита наблюдается при напуске моле- кул  $CO$  ( $j_{CO}=1,9 \cdot 10^{20}$  см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$ ) на  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  со сло- ем предварительно адсорбированных атомов ки- слорода (от Rh-ленты при  $T_{Rh}=1773$  К, 15 мин. в ат- мосфере  $O_2$ ,  $P_{O_2}=2,6$  Па, с последующей откачкой). В начальный момент свечение имеет характер ад- сорбolumи- несцентной вспышки, рис. 5, кривые 1–5. При «низких» температурах образца ( $T=300$ , 370 К, кривые 1, 2), вслед за вспышкой, люминес- ценция монотонно спадает по закону, характерно- му для АЛ с учётом «биографической» неоднород- ности поверхности в отношении энергии актива- ции доминирующей стадии [10], в данном случае, вероятно, процесса ударной рекомбинации:



$$300 \text{ К (кривая 1), } I(t) = \frac{123}{t}(e^{-0,02t} - e^{-0,473t}), \quad \text{при}$$

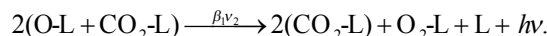
370 К (кривая 2). Здесь  $I$  – отн. ед.,  $t$  – с. При тем- пературах образца выше 400 К, на кинетической кривой люминесценции начинает проявляться второй максимум, который при 625 К выражен на- столько ярко, что заметно превышает по интен- сивности начальную вспышку свечения, рис. 5, кривая 5. Спад люминесценции после второго максимума происходит по закону

$$I(t) = \alpha / (1 + bt)^2, \quad I(t) = 3 \cdot 10^3 / (1 + 1,1t)^2$$

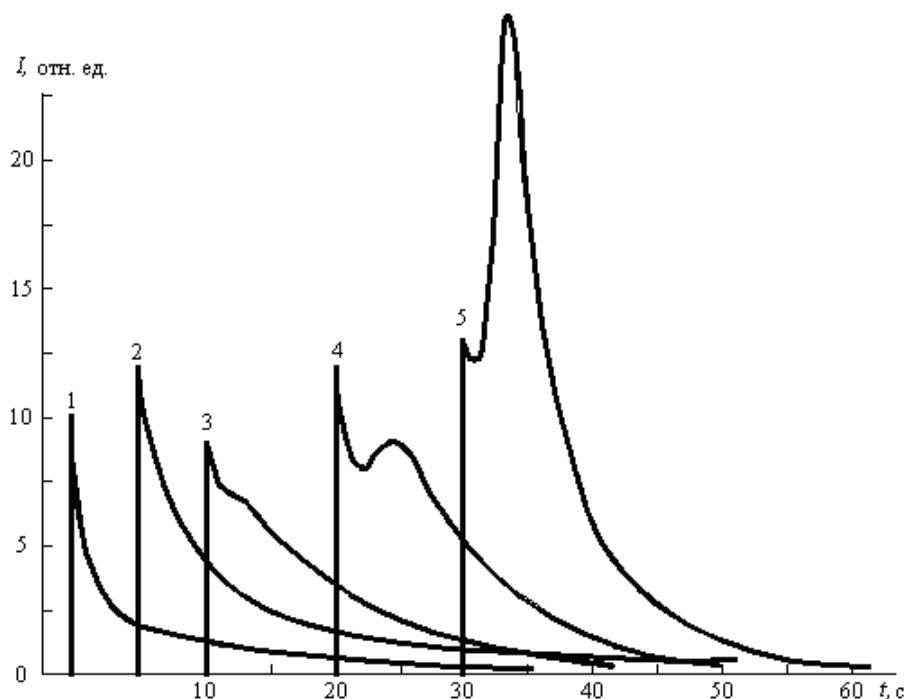
при 625 К (рис. 5, кривая 5), что характерно для процесса рекомбинации второго порядка по меха-

низму Л-Х. Протекание второй стадии возможно только в присутствии атомов О-Л на поверхности. При напуске  $CO$  на тот же образец  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ , поверхность которого заполнена только молеку- лярным кислородом  $O_2-L$ , подобных кривых лю- минесценции с двумя максимумами не наблюдает- ся, а интенсивность почти на два порядка ниже, чем в предыдущем случае, рис. 6.

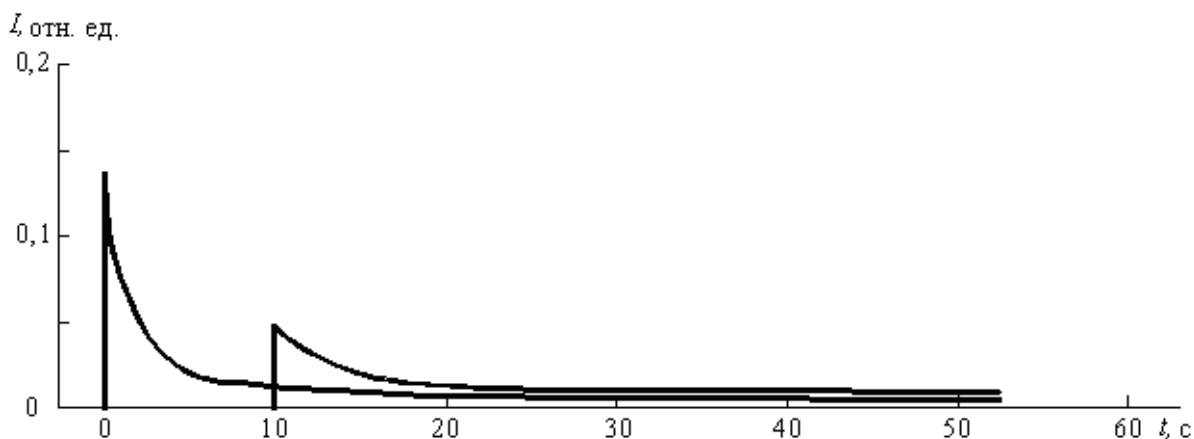
Сложный характер кинетических кривых лю- минесценции (рис. 5) обусловлен одновременным протеканием двух процессов рекомбинации. Удар- ная рекомбинация  $CO+O-L \rightarrow CO_2-L$  ответственна за начальную вспышку и происходит безактива- ционно – об этом говорит практическая независи- мость величины вспышки от температуры образца. Вторая – активационная стадия, описывает высо- котемпературный максимум на кинетической кри- вой  $I(t)$  как процесс поверхностной рекомбинации атомов кислорода, стимулированный образу- ющимся адсорбционным слоем. Этот слой преимущественно состоит из молекул  $CO_2-L$ , образу- ющихся при интенсивном окислении налетающих из газовой фазы молекул  $CO$ , адсорбированными атомами кислорода О-Л. По мере формирования на поверхности слоя  $CO_2-L$  при повышенной тем- пературе образца ( $>400$  К) развивается процесс ре- комбинации атомов О-Л в слое  $CO_2-L$ :



Повышение температуры здесь необходимо для ускорения поверхностной диффузии адатомов О-Л при участии  $CO_2-L$ . Данной модели соответствует квадратичность по  $t$  участков разгорания и спада люминесценции, что согласуется с опытом (вторые максимумы на кривых 4, 5, рис. 5). Предположение о доминировании в возбуждении люминесценции одного только типа рекомбинации  $CO-L+O-L \rightarrow CO_2-L+L+h\nu$  по механизму Л-Х [1, 11] приво-



**Рис. 5.** Вспышки люминесценции виллемита ( $\lambda_{\text{max}}=523$  нм) при напуске потока молекул CO ( $j_{\text{CO}}=1,9 \cdot 10^{20}$  см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) на поверхность  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  с предварительно адсорбированными атомами кислорода. Температура образца: 1) 300; 2) 370; 3) 400; 4) 550; 5) 625 К. Атомы O, полученные диссоциацией  $\text{O}_2$  на Rh-ленте, предварительно адсорбировались на поверхность виллемита в течении 15 мин. при  $P_{\text{O}+\text{O}_2}=2,3$  Па и  $T=295$  К



**Рис. 6.** Вспышки люминесценции виллемита ( $\lambda_{\text{max}}=523$  нм) при напуске потока молекул CO ( $j_{\text{CO}}=1,9 \cdot 10^{20}$  см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) на поверхность  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ , предварительно заполненную молекулами  $\text{O}_2$ -L (преадсорбция  $\text{O}_2$  15 мин. при  $P_{\text{O}_2}=2,6$  Па и  $T=295$  К). Температура образца: 1) 400, 2) 550 К

дит к противоречивому толкованию (протекание процесса без активации и с активацией) различных участков кинетических кривых рис. 5.

#### Выводы

1. Изучена люминесценция виллемита, возбуждаемая в актах взаимодействия налетающих из газовой фазы невозбужденных молекул ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , CO) с преадсорбированными на поверхности атомами кислорода O-L.
2. В случае предварительной адсорбции атомов кислорода на поверхности  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  люминесценция возбуждается за счёт поверхностной ре-

комбинации адсорбированных атомов кислорода O-L, ускоряемой адсорбционным слоем молекул кислорода  $\text{O}_2$ -L или оксида азота  $\text{N}_2\text{O}$ -L. Определены кинетические параметры люминесценции виллемита в потоке молекул  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ .

3. В потоке молекул CO кинетическая кривая разгорания люминесценции  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  имеет более сложный характер с двумя максимумами. Первый из них обусловлен реакцией ударной рекомбинации налетающих молекул CO с предварительно адсорбированными атомами кислорода O-L, а второй – реакцией поверхностной рекомбинации атомов O-L в образующемся адсорбционном слое молекул  $\text{CO}_2$ -L.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клодель Б., Брейсс М., Фор Л., Генин М. Явления люминесценции на поверхности и модель электронных энергетических уровней полупроводниковых катализаторов // Журнал физической химии. – 1978. – Т. 52. – № 12. – С. 3080–3086.
2. Шигалов С.Х., Тюрин Ю.И., Стыров В.В., Толмачева Н.Д. Гетерогенная хемилюминесценция катализаторов-кристаллофосфоров в смеси CO+O // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41. – № 4. – С. 586–592.
3. Шигалов С.Х. Люминесценция поверхности твердых тел, возбуждаемая в гетерогенных реакциях с участием кислородных и кислородсодержащих частиц: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Норильск, 1989. – 211 с.
4. Стыров В.В., Толмачева Н.Д., Тюрин Ю.И., Шигалов С.Х. Гетерогенная хемилюминесценция кристаллофосфоров в продуктах диссоциации диоксида серы // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2000. – № 4. – С. 68–74.
5. Чистякова Н.В., Плотникова Е.Ю. Статистическое моделирование процесса диффузии атомов кислорода в люминофоре  $Y_2O_3-Bi$  // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды V Междунар. конф. студентов и молодых учёных. – Томск, 2008. – С. 105–107.
6. Шигалов С.Х., Емельянов В.Н., Катаев А.Н., Тюрин Ю.И. Установка для изучения неравновесных атомно-молекулярных и электронных процессов на поверхности твердых тел // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Тр. IV Междунар. науч. конф. – Томск, 2004. – С. 316–320.
7. Бреннан Д. Атомизация двухатомных молекул на металлах // Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа // Под ред. С.З. Рогинского. – М.: Мир, 1967. – С. 288–317.
8. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат, 1960. – 240 с.
9. Басов Л.Л., Котельников В.А., Солоницын Ю.П. Фотодиссоциация простых молекул на окисных адсорбентах // Спектроскопия фотопревращений в молекулах / Под ред. Б.А. Свешникова. – Л.: Наука, 1977. – С. 228–238.
10. Гранкин В.П., Николаев И.А., Стыров В.В., Тюрин Ю.И. Адсорболоминесценция кристаллов в молекулярных пучках кислорода // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1981. – Т. 17. – № 6. – С. 757–773.
11. Breyss M., Claydel B., Faure L., Guenin M. Chemiluminescence induced by catalysis. Part III. Luminescent transitions of Europium ions in a Thoria matrix during the catalysis of carbon monoxide oxidation // Rare Earths Mod. Sci. and Technol. – N.Y.-L., 1978. – P. 99–105.

Поступила 25.11.2008 г.

УДК 539.21

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ, ИНИЦИИРУЕМАЯ ПРЯМО АДСОРБИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалов\*, В.Н. Емельянов\*, А.Н. Катаев\*, Ю.В. Маловичко\*, Е.Ю. Плотникова

Томский политехнический университет

E-mail: tyurin@tpu.ru

\*Норильский индустриальный институт

E-mail: fizika@norvuz.ru

Изучена гетерогенная люминесценция, возбуждаемая при напуске потока молекулярных кислородосодержащих частиц на люминофоры  $Zn_2SiO_4:Mn$  и  $Y_2O_3:Bi^{3+}$ , поверхности которых предварительно заполнены молекулами оксида углерода, кислорода или оксида азота. Определены скорости и сечения процессов рекомбинации  $N_2O+CO-L \rightarrow CO_2-L+N_2$  ( $\sigma=5 \cdot 10^{-22}$  см<sup>2</sup>, 400 K);  $O_2+CO-L \rightarrow CO_2-L$  ( $\sigma=2 \cdot 10^{-22}$  см<sup>2</sup>, 400 K);  $CO+O_2-L \rightarrow CO_2-L$  ( $\sigma=2 \cdot 10^{-22}$  см<sup>2</sup>, 550 K);  $CO+N_2O-L \rightarrow CO_2-L+N_2$  ( $\sigma=7 \cdot 10^{-22}$  см<sup>2</sup>, 550 K) на образцах  $Zn_2SiO_4:Mn$ ,  $Y_2O_3:Bi$ .

### Ключевые слова:

Поверхность, люминесценция, твердое тело, адсорбция атомов, рекомбинация атомов, кислородосодержащие частицы.

### Введение

Гетерогенная хемилюминесценция (ГХЛ) — люминесценция, возбуждаемая при протекании химических реакций на поверхности твердых тел [1, 2].

Возбуждение ГХЛ осуществляется в актах сильноэкзотермических превращений на поверхности и в процессах электронного обмена между твердым телом и адсорбатом.

Таковыми актами являются адсорбция атома или молекулы, чаще всего кислорода, на поверхностной анионной вакансии или атоме избыточного метал-

ла оксида и стадия рекомбинации ранее адсорбированных атомов между собой или ударной рекомбинации адсорбированного атома с газофазным.

Твердое тело стабилизирует продукты реакции, являясь акцептором энергии колебательного и электронного возбуждения и преобразует энергию химической реакции в энергию люминесцентного излучения. Кинетические, стационарные и спектральные характеристики ГХЛ определяются элементарными актами взаимодействия газ-поверхность и могут быть использованы в качестве метода наблюдения, контроля и изучения как активной