

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский Томский  
политехнический университет»

**На правах рукописи**

Ван Яомин

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
АТОМАРНЫХ ГАЗОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Специальность 01.04.07 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физ.-мат. наук, профессор,  
Тюрин Юрий Иванович

Томск – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                                                                                                     | 6  |
| ГЛАВА 1. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В АТОМНО –<br>МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.                                                                  |    |
| ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ .....                                                                                                                                            | 16 |
| 1.1 Взаимодействие атомарных газов с поверхностью твердого тела .....                                                                                              | 17 |
| 1.1.1. Взаимодействие атомарного водорода с поверхностью твердого тела ..                                                                                          | 18 |
| 1.2 Механизмы возбуждения ГХЛ .....                                                                                                                                | 20 |
| 1.2.1 Ионизационный механизм .....                                                                                                                                 | 21 |
| 1.2.2 Механизмы прямого возбуждения .....                                                                                                                          | 27 |
| 1.2.3 Механизмы прямого возбуждения ГХЛ-адиабатический переход .....                                                                                               | 28 |
| 1.2.4. Многоквантовый колебательно-электронный переход.....                                                                                                        | 30 |
| 1.3 Тушение, стимуляция и возбуждение люминесценции твердых тел<br>атомарным водородом. ....                                                                       | 35 |
| 1.4. Постановка задачи .....                                                                                                                                       | 36 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ<br>ВОЗБУЖДЕНИЯ, СТИМУЛЯЦИИ И ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ<br>ФОСФОРОВ АТОМНО - МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПУЧКАМИ ВОДОРОДА ..... |    |
| 2.1. Экспериментальная установка.....                                                                                                                              | 40 |
| 2.1.1. Система вакуумирования .....                                                                                                                                | 42 |

|                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1.2. Система подачи молекулярного водорода в область безэлектродного высокочастотного разряда .....                    | 42 |
| 2.1.3. Источник атомарного водорода .....                                                                                | 43 |
| 2.1.4. Системы нагрева и контроля температуры образцов.....                                                              | 43 |
| 2.1.5. Комплекс регистрации спектрально-кинетических характеристик ГХЛ и ФЛ.....                                         | 44 |
| 2.1.6. Система калориметрической и люминесцентной регистрации атомов водорода .....                                      | 46 |
| 2.2 Выводы по главе 2.....                                                                                               | 49 |
| ГЛАВА 3. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ В АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКАХ ВОДОРОДА .....                |    |
| 3.1. Спектр люминесценции $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ .....                                                                     | 51 |
| 3.2 Определение параметров процессов возбуждения ГХЛ $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ атомарным водородом .....                      | 57 |
| 3.3 Модель возбуждения ГХЛ с участием нейтральных форм адсорбции .....                                                   | 59 |
| 3.4 Модель механизма рекомбинации атомов водорода при участии колебательно-возбужденных молекул .....                    | 62 |
| 3.5 Нестационарные люминесцентные методы определения элементарных стадий и констант гетерогенных химических реакций..... | 69 |
| 3.5.1 Темновые паузы .....                                                                                               | 69 |
| 3.5.2 Концентрационно-временные циклы.....                                                                               | 73 |

|                                                                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.6 Выводы по главе 3 .....                                                                                                                                        | 80  |
| ГЛАВА 4. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ В                                                                                                    |     |
| АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКАХ ВОДОРОДА .....                                                                                                                          | 82  |
| 4.1 Спектры люминесценции $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ .....                                                                                                               | 84  |
| 4.2 Изучения взаимодействия атомов и молекул с поверхностью твердых тел<br>люминесцентными методами .....                                                          | 87  |
| 4.3 Концентрационно-временные циклы.....                                                                                                                           | 92  |
| 4.4 Выводы по главе 4.....                                                                                                                                         | 96  |
| ГЛАВА 5. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $\text{ZnS-Eu}$ В АТОМАРНОМ ВОДОРОДЕ .....                                                                                                  |     |
| 5.1 Введение.....                                                                                                                                                  | 98  |
| 5.2. Спектры ГХЛ <sub>н</sub> и ФЛ $\text{ZnS-Eu}$ .....                                                                                                           | 101 |
| 5.3 Люминесцентные методы изучения взаимодействия атомов и молекул с<br>поверхностью $\text{ZnS-Eu}$ .....                                                         | 104 |
| 5.4. Нестационарные люминесцентные методы и концентрационно-временные<br>циклы при изучении взаимодействий атомов водорода на поверхности $\text{ZnS-Eu}$<br>..... | 106 |
| 5.5 Выводы по главе 5.....                                                                                                                                         | 109 |
| ГЛАВА 6. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ $\text{AlN-Eu}^{3+}$ В                                                                                                    |     |
| АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКАХ ВОДОРОДА .....                                                                                                                          | 110 |
| 6.1 Спектры люминесценции $\text{AlN-Eu}^{3+}$ .....                                                                                                               | 112 |
| 6.2 Взаимодействие атомов и молекул водорода с поверхностью $\text{AlN-Eu}^{3+}$ .....                                                                             | 114 |

|                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.3. Нестационарные люминесцентные методы изучения взаимодействия атомов водорода на поверхности AlN-Eu <sup>3+</sup> ..... | 116 |
| 6.3.1. Темновые паузы .....                                                                                                 | 116 |
| 6.3.2 Концентрационно-временные циклы .....                                                                                 | 119 |
| 6.4 Выводы по главе 6 .....                                                                                                 | 121 |
| ГЛАВА 7. ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ДОПОРОГОВОЙ ОБЛАСТИ .....                  | 122 |
| 7.1 Выход водорода из металлов под действием ускоренных электронов .....                                                    | 124 |
| 7.2 Аналитические аппроксимации .....                                                                                       | 129 |
| 7.3 Выводы к Главе 7. ....                                                                                                  | 136 |
| ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....                                                                                          | 137 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....                                                                              | 139 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....                                                                                      | 140 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Спектральные и кинетические характеристики гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ - неравновесное свечение кристаллофосфоров, возбуждаемое за счет энергии, выделяющейся в актах рекомбинации свободных атомов и радикалов на поверхности твердых тел) проявляют высокую избирательность и чувствительностью к типу поверхности и сорту возбуждающего газа. [1, 2]. Использование оптических методов для изучения неравновесных систем “газ – твердое тело” открывает новые возможности в физике поверхности твердых тел, плазмохимии, технологии полупроводников и люминофоров, химической физике поверхности и в решении экологических проблем [3]. Основу явления ГХЛ составляет процесс «высокоэнергетической» (4,5-9 эВ) аккомодации электронной подсистемой твердого тела энергии экзотермических реакций рекомбинации свободных атомов и радикалов, протекающих на поверхности.

Передача энергии центру свечения твердого тела или локализация энергии экзотермического процесса непосредственно в адсорбционном комплексе с последующей излучательной релаксацией открывает новые возможности осуществления экспресс-методов люминесцентного анализа взаимодействия газов с твердыми телами [4, 5] и изучения неравновесных и нестационарных процессов взаимодействий атомно-молекулярных пучков с поверхностью оптическими методами.

Увеличение сроков службы нефтедобывающего оборудования во многом

определяется комплексом мер для борьбы с коррозией металла при его физико-химическом взаимодействии с окружающей средой [6]. Повышение ресурса оборудования и сооружений может быть достигнуто использованием технологий газоплазменного напыления инертных покрытий на поверхность защищаемых или восстанавливаемых деталей [7]. Эффективным методом контроля состава плазмы и качества напыляемой поверхности может служить явление ГХЛ [8].

**Степень разработанности темы.** Методы исследований, основанные на явлении ГХЛ, привлекают к себе внимание новыми механизмами аккомодации неметаллами энергии гетерогенных физико-химических реакций и процессов неупругого рассеяния атомных частиц поверхностью, простотой реализации, селективностью и отсутствием возмущений вносимых в исследуемую систему процессом измерения [9-11]. ГХЛ является чувствительным инструментом для изучения поверхностных электронных, ионных, атомных и молекулярных процессов и используется в таких приложениях, как физика поверхности, физика низкотемпературной плазмы, микроэлектроника, каталитическая химия [12-15].

Важным результатом проводимых в настоящее время исследований, является наблюдение адсорбции и десорбции колебательно-возбужденных молекул на поверхности металла [16]. Наличие долгоживущих колебательно-возбужденных молекул, ( $\approx 10^{-10}$ с) поставило вопрос о возможных моделях переноса энергии с молекул, адсорбированных и на металлических поверхностях, высокоэнергетическими, в масштабе энергии фононов, колебательными квантам адсорбата [17]. Долгоживущие колебательно-возбужденные водородосодержащие связи на поверхности и в объеме конденсированных сред открывают чрезвычайно

интересные перспективы не только для физической химии поверхности, но и для динамики поведения подсистемы абсорбированных изотопов водорода.

В этой связи представляется актуальным проведение исследований стимуляции выхода изотопов водорода из металлов насыщенных водородом под воздействием ускоренных электронов. Можно ожидать высокой чувствительности поведения водородной атмосферы в металлах к электронному строению матрицы, наличию стимулирующих электромагнитных полей и воздействию ускоренных электронов [18-22]. По существу это задачи взаимнообратные: явление ГХЛ<sub>н</sub> – наблюдение электронных возбуждений в конденсированных средах под действием атомов водорода для неметаллов и наблюдение стимулированного выхода водорода из твердых тел насыщенных водородом под действием пучка ускоренных электронов.

Эти две задачи имеют во многом общие подходы к рассмотрению кинетических и элементарных механизмов процессов. Их совместное рассмотрение открывает новые перспективы для экспериментального и теоретического изучения процессов в неравновесных системах газ-твердое тело.

**Цель диссертационной работы** состоит в разработке кинетической модели, модели динамики процессов в неравновесных гетерогенных системах атомарный газ-твердое тело, установлении механизмов и численных характеристик данных процессов (эффективность энергообмена, сечения, энергии активации, энергии связи, эффективность энергообмена) на основе измерений in-situ интенсивности гетерогенной хемилюминесценции. А также в развитии методов определения параметров взаимодействия газ-твердое тело с использованием нестационарных условий возбуждения ГХЛ.



Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- проанализировать современные литературные данные в области исследований ГХЛ;
- модернизировать и подготовить экспериментальную установку к измерениям спектрально-кинетических характеристик ГХЛ и обратных процессов: стимулированного выхода водорода из твердых тел под действием пучка ускоренных электронов;
- осуществить измерение интенсивности свечения люминесценции, возбуждаемой в ходе взаимодействия атомов и молекул водорода тепловой энергии с поверхностью твердых тел и определить на основе спектрально – кинетических измерений параметры данных процессов взаимодействия;
- разработать кинетическую модель и микроскопический механизм возбуждения люминесцентного свечения твердых тел свободными атомами - ГХЛ;
- реализовать оптические методы определения параметров взаимодействия газ-твердое тело в нестационарных внешних условиях возбуждения ГХЛ;
- выполнить численное моделирование процессов возбуждения ГХЛ и найти аналитические аппроксимации экспериментальных данных;
- решить обратную задачу определения интенсивности выхода водорода из металлов под действием пучка ускоренных электронов и использовать для регистрации неравновесного выхода абсорбированных атомов явление ГХЛ.

### **Научная новизна исследования**

1. Нестационарные эксперименты по возбуждению и стимуляции люминесценции кристаллофосфоров атомарным водородом в высоковакуумной

установке с безмаслянной откачкой особо чистым водородом (99,999%).

2. Данные о переходных нестационарных и неравновесных процессах в системах газ-твердое тело полученные методами, основанными на явлении ГХЛ.

3. Модели автоколебательных механизмов рекомбинации атомов водорода при участии колебательно-возбужденных адсорбированных молекул водорода.

4. Разработка вычислительной программы для определения параметров взаимодействия газ-поверхность с использованием численных методов решения систем кинетических дифференциальных уравнений для определения интенсивности гетерогенной хемилюминесценции и плотности потока водорода из металлов и их сопоставления с экспериментальными данными.

5. Установление особенностей спектральных и кинетических характеристик люминесценции кристаллофосфоров  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ ,  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnS-Eu}^{3+}$  и  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  ГХЛ<sub>Н</sub>, раскрытых с использованием нестационарных люминесцентных методов «темновых» пауз и «скачков» концентрации атомов, сравнительных исследований фотолюминесценции и гетерогенной хемилюминесценции.

6. Оптимизация методов, основанных на явлении ГХЛ<sub>Н</sub>, для определения констант скоростей адсорбции, ударной и диффузионной рекомбинации атомов Н, скорости десорбции молекул Н<sub>2</sub>, теплоты десорбции атомов водорода с поверхности сульфида цинка с различными активаторами, нитрида алюминия и выхода водорода с поверхности металлов под действием пучка ускоренных электронов.

7. Разработка феноменологической модели обратной задачи: неравновесной диффузии и выделения водорода из металлов под действием ускоренных

электронов в допороговой области и её экспериментальная проверка.

### **Научная значимость работы**

Методы исследования взаимодействия поверхности твердых тел со свободными атомами водорода на основе явления ГХЛ внедрены в ряде научных лабораторий России, Украины, Латвии. Достижение поставленной в данной работе цели в полной мере выражает научную новизну полученных результатов:

1. Выполнено сравнительное исследование спектров люминесценции кристаллофосфоров  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ ,  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnS-Eu}^{3+}$  и  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  при возбуждении атомарным водородом ( $\text{ГХЛ}_\text{H}$ ) и ртутной лампой (ДРТ 125-1) с фильтром (УФС-06) (ФЛ).

2. Раскрыты особенности кинетических характеристик люминесценции кристаллофосфоров  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ ,  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnS-Eu}^{3+}$  и  $\text{AlN-Eu}^{3+}$   $\text{ГХЛ}_\text{H}$  с использованием нестационарных люминесцентных методов «темновых» пауз и «скачков» концентрации атомов, сравнительных исследований фотолюминесценции и ГХЛ. Определены параметры взаимодействия газ-поверхность с помощью разработанной вычислительной программы. Выполнено моделирование процессов ускорения рекомбинации атомов водорода при наличии колебательно-возбужденных молекул в адсорбционном слое на поверхности кристаллофосфоров  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ ,  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnS-Eu}^{3+}$  и  $\text{AlN-Eu}^{3+}$ .

3. Рассмотрена модель диффузии и выхода водорода из металлов под действием пучка ускоренных электронов (10-120 кэВ) и проведена её экспериментальная проверка.

**Практическая значимость работы** состоит в применении

высокочувствительных люминесцентных методов для изучения процессов взаимодействия атомарного водорода с поверхностью твердых тел, определения эффективности электронного возбуждения центров свечения ( $I=(10^9-10^{14})$  квант/см<sup>2</sup>с<sup>1</sup> при плотностях потока атомов водорода  $j=10^{11-16}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>) и спектрально кинетических характеристик люминесценции центров свечения в приповерхностной области.

Проведение измерений интенсивности ГХЛ в нестационарных и неравновесных условиях ступенчатого изменения концентрации атомов позволило построить градуировочные зависимости интенсивность ГХЛ – плотность потока атомов водорода ( $I(j)=1,2 \cdot 10^{-24} j^2$ , ZnS–Eu, 295 K) и использовать чувствительные люминесцентные методы для регистрации и измерения концентраций атомов водорода и их быстрых изменений ( $10^{-3}-10^{-8}$  сек) в газовой фазе. Например, при стимулированном ионизирующим излучением выходе водорода из конденсированных сред, в условиях взрывных и иных быстропротекающих процессах в гетерогенных системах газ-твердое тело.

Использование нестационарных характеристик гетерогенной хемилюминесценции люминесценции фосфоров, обладающей высокой чувствительностью и избирательностью (по интенсивности и спектральному составу ГХЛ) к составу поверхности и сорту возбуждающего газа в качестве эффективного инструмента исследований в области физики поверхности твердого тела, гетерогенного катализа, низкотемпературной плазмы, технологий водородной энергетики. Перспективным является использование интегральной интенсивности и спектрально кинетических характеристик ГХЛ в качестве чувствительных и не

вносящих возмущений в изучаемый процесс оптически регистрируемых параметров в устройствах для наблюдения ранних стадий деградации терморегулирующих и защитных покрытий спускаемых и летательных аппаратов, люминофоров газоплазменных индикаторов и люминесцентных ламп, тефлоновых покрытий рабочих колб водородного лазера и др.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Взаимодействие особо чистого атомарного водорода (99,999%) с кристаллофосфорами  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnS-Eu}^{3+}$ ,  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  и  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ , сопровождается люминесцентным свечением кристаллофосфоров со спектрально-кинетическими характеристиками отличными от наблюдаемых при объемных видах возбуждения. Наиболее яркая люминесценция наблюдается у фосфора  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  в атомарном водороде ( $10^{11}$  квантов/см<sup>2</sup>с). Характер кинетических кривых и спектры люминесцентного свечения кристаллофосфоров определяется стехиометрией состава поверхности образцов, предварительной обработкой поверхности люминофора прогревом в вакууме, молекулярном, атомарном водороде, условиями обработки поверхности образцов в вакууме и атомно-молекулярными пучками водорода и формированием адсорбционного слоя атомов на поверхности конденсированных сред и способом возбуждения свечения (ФЛ и ГХЛ).

2. Рекомбинация атомарного водорода на поверхности  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ ,  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  при температуре 318 К, давлении в разрядной трубке  $3 \cdot 10^{-2}$  торр, приводит к колебательному режиму реакции с периодом около 3000с и декрементом затухания  $5.4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Колебательный режим процессов удовлетворительно моделируется процессами колебательно-колебательного энергетического обмена в

адсорбционном слое.

3. В момент «выключения» атомов водорода над поверхностью  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnS-Eu}^{3+}$ ,  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  и  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  наблюдается скачкообразное уменьшение интенсивности люминесценции в 10-20 раз, связанное с прекращением процесса ударной РИ рекомбинации атомов водорода, но не происходит полного тушения люминесценции. Остаточное свечение связано с диффузионным (ЛХ) механизмом рекомбинации атомов. Константа скорости реакции  $k=6 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$   $\text{ZnS}(T=306\text{K}, N_1(0)=10^{15} \text{ см}^{-2})$ ,  $k=6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$   $\text{AlN}(T=306\text{K}, N_1(0)=10^{15} \text{ см}^{-2})$ .

4. Сформулирована и рассмотрена обратная возбуждению ГХЛ задача по выходу водорода из металлов под действием пучка ускоренных электронов. Экспериментально обнаружена сверхлинейная зависимость выхода водорода из палладия, нержавеющей стали и ниобия от плотности тока пучка ускоренных электронов.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивалась: современными экспериментальными методами исследования с использованием паспортизованных опытных образцов и газов квалификации «особо чистые» и высокоточных измерительных приборов. Согласованностью последствий работы с известными и надежными данными из других источников.

**Личный вклад автора.** Постановка цели и задач исследования были выполнены совместно с научным руководителем, профессором Ю.И. Тюриным. Расчёты, измерения, экспериментальные работы были выполнены лично или при непосредственном участии автора на базе лабораторий отделения экспериментальной физики ИЯТШ НИ ТПУ.

Обработка, анализ результатов экспериментальных исследований люминесцентных, спектрально-кинетических, энергетических характеристик люминесценции исследуемых люминофоров были выполнены лично автором.

### **Апробация результатов исследования и публикации.**

Основные результаты и положения диссертации докладывались на следующих конференциях: Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 2017 г.); 2018 3rd International Conference on Materials Science and Nanotechnology (ICMSNT) (Chengdu 2018 ); Spring International Conference on Material Sciences and Technology (MST-S) (Chengdu 2017); XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2017 г.); IX Всероссийская научно-практическая конференция "Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов" (Томск, 2019 г.) X Всероссийская научно-практическая конференция "Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов" (Томск, 2020 г.).

Результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в журналах из списка SCI, 6 статьях из списка SCOPUS, 3 статьях из перечня ВАК, а также в соответствующих сборниках трудов и материалов международных конференций.

### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, семь глав, заключения и списка литературы из 165 наименований. Работа содержит 162 страницы машинописного текста, 37 рисунков и 8 таблиц.

# **ГЛАВА 1. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В АТОМНО – МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ**

## **Введение**

Работа посвящена изучению эффектов, связанных с возбуждением электронной подсистемы твердых тел атомными частицами низких энергий. Основой данных эффектов служит процесс высокоэнергетической аккомодации в неравновесных гетерогенных системах атомарный газ–твердое тело при участии энергоемких электронных и ионных состояний кристалла.

Поглощение энергии взаимодействия свободных атомов с электронной подсистемой кристалла сопровождается возбуждением люминесцентного свечения поверхности фосфоров [4], неравновесной эмиссией заряженных частиц [23], генерацией неравновесных носителей зарядов в полупроводниках [24].

Неравновесные гетерогенные эффекты (НГЭ) подобны процессам фотоэмиссии, фотолюминесценции, фотовольтаическим эффектам, но обусловлены иными способами подвода энергии к образцу – свободными атомами и радикалами непосредственно к поверхности твердых тел и условиями генерации и релаксации возбужденных состояний: гетерогенная граница между неравновесной атомно-молекулярной атмосферой и поверхностью.



## 1.1 Взаимодействие атомарных газов с поверхностью твердого тела

Активные частицы атомарного водорода, способны вызывать многочисленные физические процессы, превращения и эффекты при взаимодействии с поверхностью твердого тела. Остановимся на одном из них в контексте оригинальной части работы - явлении гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ).

Хемилюминесценция продолжает оставаться областью активных исследований [25], что связано с разнообразием её практических применений. Процесс появления хемилюминесцентного свечения обусловлен трансформацией энергии возбужденных состояний, генерируемых атомами и радикалами, в электромагнитное излучение [26–31]. Релаксация возбужденных частиц происходит и при передаче энергии люминофорам с высоким квантовым выходом [31]. В этом случае ХЛ становится основой современной экономически эффективной скоростной регистрирующей аппаратуры с повышенной надежностью и простым управлением [32]. Чувствительность оптических методов регистрации ХЛ с высоким пределом обнаружения, вплоть до режима счета фотонов [31, 33], позволяет использовать явление ХЛ как основу новых аналитических методов [33–42].

Среди многочисленных направлений исследования ХЛ систем быстро развивающейся областью стала гетерогенная хемилюминесценция (ГХЛ) [8, 33].

### 1.1.1. Взаимодействие атомарного водорода с поверхностью твердого тела

Атомарный водород используется для очистки поверхности полупроводников, гидрирования поверхности полупроводниковой структуры с целью улучшения ее электрофизических свойств. Взаимодействие атомов водорода с поверхностной фазой металл-кремний сопровождается самоорганизацией металлических нанокластеров [1]. Водородная атмосфера, используемая при выращивании полупроводниковых монокристаллов, способствует пассивации дефектов роста. Поэтому круг основных явлений, сопровождающих взаимодействия атомов водорода с твёрдым телом представляет интерес с практической и научной точки зрения.

Приближении Борна–Оппенгеймера было успешно использовано в описании многих газофазных реакций [43], но его применимость к реакциям с участием атомов и молекул на поверхности, в том числе и металлов было поставлена под сомнение, в связи с возможностью генерации возбуждений в виде электрон–дырочных пар.

Эти реакции имеют отношение к физической химии и гетерогенному катализу [44, 45] и эти особенности составляют факт огромной значимости, поскольку около 90% процессов химического производства во всем мире связаны с использованием катализаторов [46]. В работе [47] показано, что для молекул  $H_2$ , дислоцирующихся на Pd (100), подвижные атомы H распространяясь по поверхности испытывают электронное трение и быстро теряют энергию на субструктурные электрон–дырочные возбуждения. Была обнаружена [48], химическая генерация

электрического тока в реакциях  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  и  $\text{H} + \text{O} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{liquid}) = \text{H}_2\text{O} (\text{liquid}) + 1/2\text{O}_2 (\text{gas}) + 1.1 \text{ eV}$  на поверхности палладия, в том числе в режиме автоколебаний.

Требуется 150 фс для рассеяния кинетической энергии начальных горячих атомов  $\text{H}$  - продуктов диссоциативной адсорбции  $\text{H}_2$  на поверхности  $\text{Pd} (100)$ . Указанная скорость потери энергии в пять раз выше, чем в канале релаксации с участием поверхностных фононов [49]. Это даёт новую перспективу для изучения электронных каналов релаксации горячих атомов на металлических поверхностях, не ограниченных передачей энергии исключительно колебаниям решетки [49–51]. Свободный пробег атомов после диссоциативной адсорбции может определять вероятность рекомбинации горячих атомов с адсорбционными комплексами. Поскольку эти расстояния связаны со скоростью диссипации избыточной энергии атома, конкуренция между каналами диссипации энергии является ключевым фактором, влияющим на реакционную способность поверхности.

В работе [52] установлено, что предварительное облучение виллемита  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{--Mn}$  ультрафиолетом приводит к кратковременному увеличению интенсивности люминесценции на два порядка. Предварительное УФ облучение  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{--Mn}$  обеспечивает заполнение мелких электронных ловушек. Осаждение металлических наночастиц на поверхности тушит люминесценцию, поскольку электроны наночастиц палладия служат центрами безызлучательной релаксации химической энергии. Оба способа повышения скорости передачи энергии являются альтернативой фононного механизма. Можно ожидать, что УФ-облучение приведет к увеличению коэффициента прилипания  $\text{H}$ -атомов за счет сброса энергии

адсорбции через её передачу электронам на ловушках [52] .

В гетерогенных химических реакциях на поверхности энергосвободное достигает нескольких электрон–вольт на элементарный акт. Избыточная энергия может передаваться кристаллу в виде фононов и электронных возбуждений поверхности [53] – гетерогенная хемилюминесценция [54, 55], эмиссия электронов в вакуум [56] и химически индуцированный электрический ток в кристалле. Химически индуцированная генерация электрического тока впервые обнаружена при рекомбинации атомов водорода на нанопленочных гетероструктурах металл–полупроводник [57] и на р–п–переходе селена в атмосфере атомарного водорода.

## **1.2 Механизмы возбуждения ГХЛ**

Явления ГХЛ, хемиэмиссии, неравновесной хемопроводимости, вентильной хемо-ЭДС, хемомагнитоэлектрический эффект [4] служат наглядным проявлением процессов генерации свободными атомами и радикалами электронно-возбужденных и антисвязанных состояний на поверхности твердых тел. В статье [76] описана передача энергии в столкновениях между колебательно возбужденными молекулами газовой фазы и поверхностью электронным состоянием в диэлектрике, полупроводнике или металле, наряду с регистрацией химически индуцированного тока. Эти результаты показывают, что электронная подсистема кристалла в полной мере участвует в процессах аккомодации избыточной энергии в неравновесных системах газ – твердое тело.

Модели процессов возбуждения ГХЛ и других неравновесных электронных

хемозффектов изложены в работах Волькенштейна, Соколова, Горбаня, Стырова, Руфова, Тюрина [58–76].

### 1.2.1 Ионизационный механизм

Ионизационный механизм генерации электронно–дырочных пар в полупроводниках атомами тепловой энергии впервые был предложен Соколовым и Горбанем [74]. Количественное обоснование реализации ионизационного механизма с высокой эффективностью в ряде систем газ–твердое тело, получено Стыровым [75].

Рассмотрим генерацию электронно-дырочных пар в полупроводнике атомами-донорами электронов с позиций этого механизма (рисунок 1.1). Для определенности предположим, что при адсорбции атома R на поверхности в запрещенной зоне на расстоянии  $V^-$  от дна зоны проводимости (C-зона) появляется локальный энергетический уровень  $R^+L$ , рисунок1.1. И далее происходит следующая цепочка превращений и переходов.

1. Адсорбция свободного атома (радикал) R на регулярном узле L решетки



2. Термически активированный захват электрона e с уровня R–L в C–зону



Такая стадия приводит к появлению свободного электрона e в C–зоне.

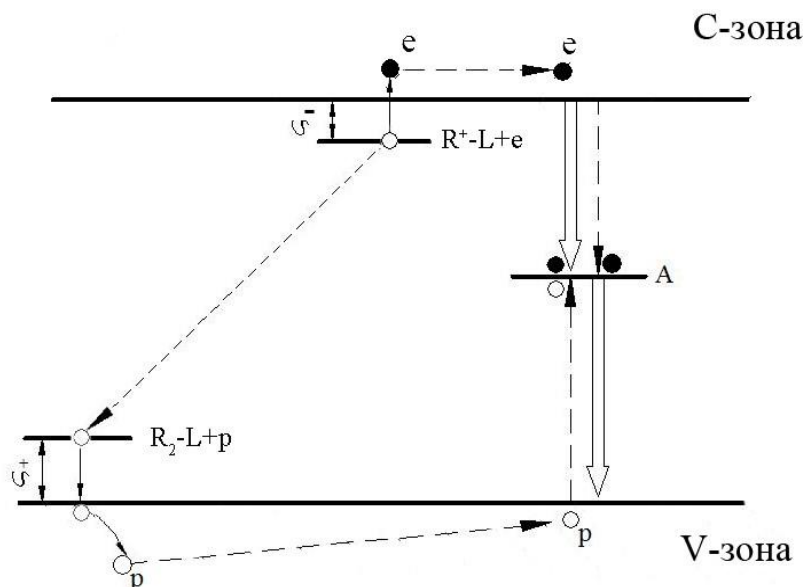


Рисунок 1.1 Модель ионизационного механизма возбуждения ГХЛ, при адсорбции и рекомбинации свободных атомов (радикалов) R на поверхности твердых тел [74].

### 3. Рекомбинация атомов по одному из каналов



Процесс рекомбинации, может происходить по ударному механизму Ридила-Или (РИ) (процессы (1.3) и (1.4)), и по механизму поверхностной рекомбинации Ленгмюра-Хиншелвуда (ЛХ) (процессы (1.3') и (1.4')). В рамках рассматриваемой модели процессы (1.4) и (1.3') не приводят к возбуждению люминесценции, так как не вызывают появления свободной электронно-дырочной пары. Процессы (1.3) и (1.4') создают условия для люминесценции, так как ведут к переносу электрона на уровень молекулы  $R_2^+L$  из валентной зоны V (V-зону).

Реакция (1.4') завершает образование электронно-дырочной пары в полупроводнике при его взаимодействии со свободными атомами (радикалами).

Оценку минимальной энергии  $q$ , необходимой для реализации механизма генерации е-р пары можно найти воспользовавшись циклом Борна-Габера [76]:

$$q > E_g + (q_1 - q_2) - (V^+ + V^-) \quad (1.5)$$

Здесь  $E_g$  – ширина запрещенной зоны кристалла;  $q_1, q_2$  – теплота адсорбции атома R и молекулы  $R_2$  на центрах L поверхности;  $q$  – энергия связи атомов в свободной молекуле.  $V^-$  – «расстояние» от уровня адсорбированного атома R-L до потолка С-зоны,  $V^+$  – «расстояние» от уровня молекулярного иона  $R_2^+$ -L до дна V-зоны.

Критерий (1.5) выполняется в системах: ZnO–H: ( $E_g=3.3$  эВ,  $q_1=1$  эВ,  $q_2=0.3$  эВ,  $V^+ < V^- = 0.1$  эВ), ZnS–H: ( $E_g=3.7$  эВ,  $q_1=1$  эВ,  $q_2=0.3$  эВ,  $V^+ < V^- < 1$  эВ) и в ряде других;  $q(\text{H-H}) = 4.48$  эВ.

Для кристаллов с  $E_g > 3,5-4$  эВ и атомов H ионизационный механизм маловероятен из простых энергетических соображений. Достаточным условием реализации ионизационного механизма служит малая глубина расположения адсорбционных уровней  $V^\mp$  относительно С– и V–зон, на «узкозонном» кристалле, чтобы обеспечить достаточную скорость электронных переходов между RL и С–зоной,  $R_2pL$  и V – зоной.

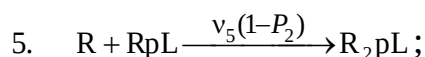
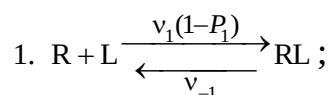
При адсорбции на ZnO, ZnS и CdS, атомарный водород образует мелкие донорные уровни ZnO (1120) – H ( $V^- = 0,13$  эВ). Электрофизические измерения подтверждают эти результаты. ZnS, CdS (1120) – H ( $V^- = 1-0,1$  эВ). в зависимости от выбора величин эффективной валентности атомов решетки и адсорбата  $z = 0,4 \div 0,5$ . Имеются указания на то, что при повышении температуры атомы H

адсорбируются на ZnS в виде  $H^+$ .

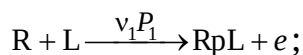
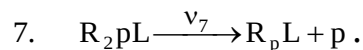
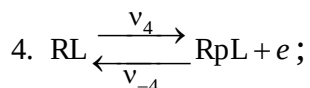
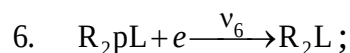
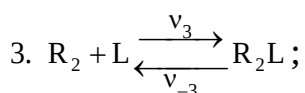
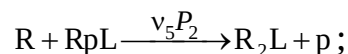
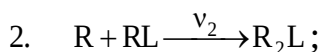
Рассмотренные примеры показывают, что на «узкозонных» полупроводниках CdS, ZnO, ZnS, для которых выполняется условие (1.5), атомарный водород образует относительно мелкие донорные уровни, тогда как на «широкозонных» диэлектриках KCl, CaO эти уровни глубокие. Данное обстоятельство важно для идентификации механизмов хемоэлектронного возбуждения. При рекомбинации газофазного атома H с адсорбированным ионом  $H^+-L$  образуется квазимолекулярный ион  $H_2^+-L$ . Потенциал ионизации  $H_2$  ( $I = 14,4$  эВ) больше, чем у атома H, энергия связи  $H_2-L$  для изученных образцов не превышает 0,3–0,5 эВ, а для атома она составляет  $1 \div 1,5$  эВ. Поэтому уровень  $V^-$  иона  $H^+-L$  при образовании  $H_2^+-L$  будет заметно смещаться к потолку валентной зоны или окажется непосредственно в валентной зоне. Этим обеспечивается быстрое протекание стадии делокализации дырки  $R_2pL \rightarrow R_2L + p$  на «узкозонных» CdS, ZnO, ZnS полупроводниках.

Термическая ионизация адсорбированных атомов и захват электронов на уровне молекулярных ионов из валентной зоны являются основными этапами механизма ионизационного возбуждения. Ионизационный механизм при удачном выборе возбуждающего газа и полупроводника может обеспечить эффективность хемоэлектронного возбуждения  $\eta$ , близкую к единице.

На полупроводниках (узкозонные n-типа, условие (1.5)) механизм ионизации реализуется следующим образом:







В (1-7)  $R$  – свободный атом;  $R_2$  – молекула;  $L$  – решетка;  $e$  – свободный электрон в  $C$ - зоне ; свободная  $p$  – дырка в  $V$ - зоне. Над стрелками указаны скорости реакций ( $v_i$ ,  $v_{-i}$ );  $P_1$ ,  $P_2$  – вероятности ионизации.

Стадии (1–3) адсорбции и рекомбинации атомов обнаружены калориметрическими и сорбционными измерениями [77, 78]. Реакции (4, 5, 7) приводят к появлению пары свободных носителей заряда. Неравновесная генерация электрона и дырки в реакциях (4, 5) с вероятностями  $P_1$ ,  $P_2$  сопровождается неравновесными процессами увеличения проводимости [79, 80].

Используем обозначения:

$$L \rightarrow N(t), RL \rightarrow N_1(t), R_2L \rightarrow N_2(t), RpL \rightarrow N_1^+(t), R_2pL \rightarrow N_2^+(t), e \rightarrow n(x,t).$$

Здесь  $t$ - время,  $x$  – координата;  $N_0$  – концентрация центров адсорбции,

$v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_5$ - относительные вероятности,  $j$ -плотность потока атомов,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_5$  - сечения реакций,  $v_i = \sigma_i j$ ;  $v_i \sim 10^{-2} \div 10^2 \text{ с}^{-1}$  при  $j = 10^{14-18} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ,  $v_3 = \sigma_3 j_1$ ;  $j_1$  – плотность потока молекул,  $T = 300 \text{ К}$ .

$$v_{-4} = n(0, t) v_{-40}; \quad v_4 = N_C \frac{\sigma^- V}{4} \exp\left(-\frac{V^-}{kT}\right);$$

$$v_6 = n(0, t) v_{-60}; \quad v_7 = N_V \frac{\sigma^+ V}{4} \exp\left(-\frac{V^+}{kT}\right);$$

где

$$N_C = 2,5 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_e}{m} \cdot \frac{T}{300} \right)^{3/2}; N_V = 2,5 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_p}{m} \cdot \frac{T}{300} \right)^{3/2},$$

$m_e, m_p$  – эффективные массы электрона и дырки;  $m$  – масса свободного электрона;  $T$  – температура кристалла в К.

$$P_1 = \frac{\Gamma_{ve}}{\Gamma_{ve} + \Gamma_{vph}}, P_2 = \frac{\Gamma_{vp}}{\Gamma_{vp} + \Gamma_{vph}}. \quad (1.6)$$

В (1.6) введены обозначения для скоростей релаксации колебательно-возбужденной связи  $\Gamma_{ve}, \Gamma_{vp}$  и многофононной релаксации  $\Gamma_{vph}$ .

Вероятность генерации пары неравновесных носителей заряда в реакции рекомбинации атомов равна (1–7):

$$\eta = \frac{\Phi_e}{\Phi_r} = \frac{\nu_7 N_2^+ + \nu_5 P_2 N_1^+}{\nu_2 N_2 + \nu_5 N_1^+} \quad (1.7)$$

Концентрация адсорбата на поверхности определяется следующей системой кинетических дифференциальных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \dot{N}_1(t) &= \nu_1(1 - P_1)N - (\nu_{-1} + \nu_2 + \nu_4)N_1 + \nu_{-4}N_1^+; \\ \dot{N}_2(t) &= \nu_3N + \nu_2N_1 + (\nu_6 + \nu_7)N_2^+ - \nu_{-3}N_2 + \nu_5P_2N_1^+; \\ \dot{N}_1^+(t) &= \nu_1P_1N + \nu_4N_1 - (\nu_{-4} + \nu_5)N_1^+; \\ \dot{N}_2^+(t) &= \nu_5(1 - P_2)N_1^+ - (\nu_6 + \nu_7)N_2^+. \end{aligned} \right\} \quad (1.8)$$

Система уравнений нелинейна, поскольку величины  $\nu_{-4}, \nu_6$  пропорциональны  $n(0,t)$  – концентрации свободных электронов [68]:

$$n(0,t) = n_0 + \frac{\omega^-}{\sigma^- N_t^0} \cdot \frac{e^2 [N_1^+(t) + N_2^+(t)]^2}{2kT\epsilon\epsilon_0}. \quad (1.9)$$

Здесь  $n_0$  – начальная ( $N_1^+ = N_2^+ = 0$ ) концентрация свободных электронов;  $\sigma^- N_t^0$  – скорость захвата электронов на ловушки;  $\omega^-$  – скорость их освобождения.

В стационарном случае имеем

$$\eta = \left[ 1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_5} \cdot \frac{v_{-4} + \sigma_5 j(1 - P_1)}{v_4 + P_1(v_{-1} + \sigma_2 j)} \right]^{-1} \left[ P_2 + (1 - P_2) \left( 1 + \frac{v_{60}}{v_7} n \right)^{-1} \right]. \quad (1.10)$$

Полученные результаты показывают, что наряду с необходимым энергетическим условием (1.5), достаточным условием генерации электронно-дырочной пары служит близость расположения адсорбционных уровней RL:  $V^- \leq 0,2 - 0,4$  эВ и  $R_2pL$ :  $V^+ \leq 0,1 - 0,2$  эВ к дну зоны проводимости и потолку валентной зоны. Такое расположение уровней RL и  $R_2pL$  (1.1) обеспечивают преимущественную адсорбцию атомов в заряженной форме и захват электрона валентной зоны на уровень  $R_2pL$ . Соответствующими по величине уровнями  $V^-$  обладают атомы водорода на сульфидах: CdS ( $V^- \leq 0,1$  эВ), ZnO ( $V^- \leq 0,13$  эВ), ZnS ( $V^- \leq 0,1 - 1,0$  эВ).

### 1.2.2 Механизмы прямого возбуждения

К системам с ковалентной связью, например H–Ge [58] ионизационный механизм не применим. Ионизационный механизм не может объяснить люминесцентного свечения и эмиссии заряженных частиц в реакциях рекомбинации атомов и адсорбции молекул на поверхности при низких температурах [58]. Электронное возбуждение в этих случаях вероятно связано с сильным взаимодействием электронной и ядерных подсистем непосредственно в актах захвата атомов и молекул поверхностью.

Взаимодействие ядерных и электронных подсистем осуществляется в адиабатических и неадиабатических процессах при корреляции терма исходного

состояния реагентов с электронно–возбужденными состояниями продуктов реакции [64], а также путем преобразования энергии нескольких колебательных квантов в энергию электронных возбуждений кристалла [72].

Поскольку образование электронно–возбужденных состояний происходит непосредственно в актах химических превращений, то данные механизмы могут быть названы механизмами прямого возбуждения в фундаментальной или примесной полосе поглощения кристаллов.

Идея неадиабатического механизма образования электронно–возбужденных состояний для описания возбуждения люминесценции и эмиссии при протекании гетерогенных химических процессов на поверхности твердых тел (гетерогенная хемилюминесценция и гетерогенная хемиэмиссия – ГХЛ и ГХЭ) была высказана Стыровым [79] и развита в работах [75, 81]. Была использована аналогия гетерогенных процессов хемиэлектронного возбуждения с газофазными, изученными с использованием техники скрещенных атомных пучков [82].

### **1.2.3 Механизмы прямого возбуждения ГХЛ-адиабатический переход**

ГХЛ – возбуждается при протекании физико-химических превращений на поверхности [23, 59, 62, 83]. К явлению ГХЛ относятся: кандолюминесценция (КдЛ) [24], радикалорекомбинационная люминесценция (РРЛ) [59, 84] и адсорболоминесценция (АЛ) [23].

Электронно-возбужденные состояния при протекании физико-химических превращений на поверхности по адиабатическому пути реакции образуются

наиболее эффективно с вероятностью генерации электронного возбуждения в акте превращения:

$$\eta = \frac{g_n \exp(-\frac{E_n}{kT})}{g} , g = \sum_i g_i \exp(-\frac{E_i}{kT}) . \quad (1.11)$$

В (1.11)  $g_i$  – фактор вырождения  $i$ -го электронного уровня;  $E_i$  – энергия активации захода на  $i$ -й терм.

Примером эффективного адиабатического захода на терм электронно-возбужденного состояния в двухатомной молекуле служит образование связи (Ge–H)<sub>s</sub>, рисунок 1.2, при адсорбции атома водорода на поверхности германия.

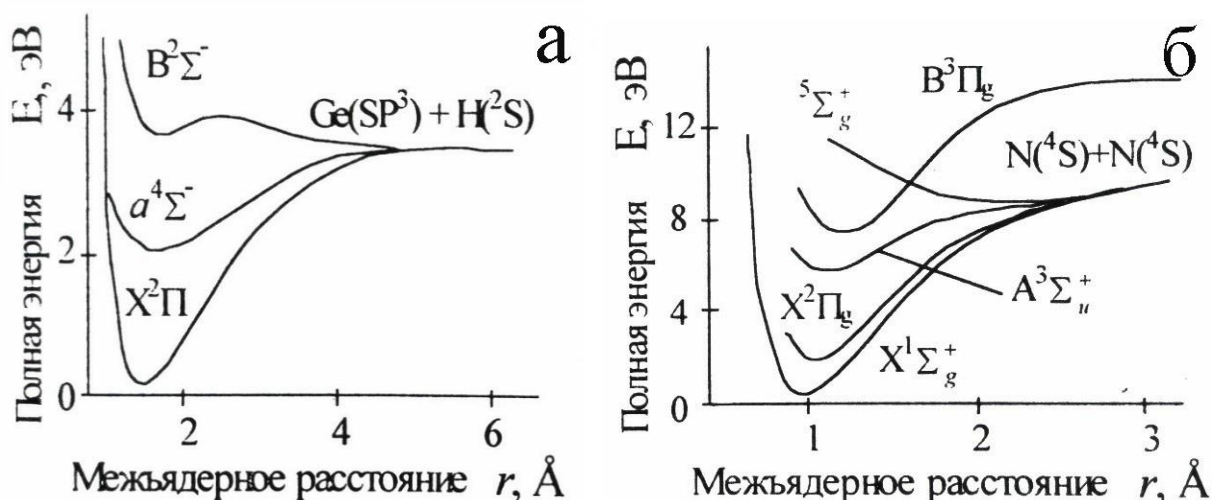


Рисунок 1.2 Генерация электронно-возбужденных состояний в процессах адиабатической корреляции термов исходных реагентов с электронно-возбужденными продуктами состояниями продуктов реакции [58].

Формирование связей  $\text{H}-\text{Ge} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$  и  $\text{H} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{Ge} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$  сопровождается адиабатическим заходом в электронно-возбужденные состояния вновь образованных продуктов  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Ge}$ ,  $\text{H}_3\text{Ge}$ ,  $\text{H}_4\text{Ge}$ . За счет образования данных летучих продуктов поверхность

германия очищается и реакции адсорбции и рекомбинации атомов водорода на Ge идет стационарно [85].

При адиабатическом заходе в состояние  $^4\Sigma_{1/2}^-$  (GeH) вероятность генерации электронно-дырочной пары в германии на акт адсорбции атома водорода близка к эффективности адиабатического захода на терм  $^4\Sigma^-$ , поскольку вероятность делокализации электронно-дырочной пары близка к единице

$$\eta_e = \eta \mathfrak{R} = \frac{q(^4\Sigma^-) \mathfrak{R}}{q(^4\Sigma^-) + q(^2\Pi)} = \frac{4}{6} \cdot 1 = 0,67$$

Подобный механизм распада возбужденных состояний может осуществляться и при взаимодействии электронно-возбужденных молекул с поверхностью металла на близких расстояниях.

#### 1.2.4. Многоквантовый колебательно-электронный переход

Реализация высокоэффективного адиабатического механизма электронного возбуждения твердых тел требует корреляции электронных термов исходных реагентов с термами возбужденных состояний продуктов. Для делокализации возбуждения из адсорбционного комплекса необходима корреляция электронно-возбужденного уровня продукта с зоной проводимости, а основного уровня с валентной зоной полупроводника, или этих двух этих уровней с зоной проводимости метала.

Возможен и другой, более универсальный механизм генерации электронных возбуждений в твердом теле при генерации на его поверхности долгоживущих

колебательно возбужденных состояний в процессах адсорбции и рекомбинации легких атомов [10]. У возбужденной связи возрастает ангармонизм колебаний и дипольный момент (ионность) связи [86]. Электроны и ионы, попадающие в поле колебательно возбужденного диполя, могут перейти в возбужденное или несвязанное состояние за счет преобразования энергии нескольких колебательных квантов в энергию электронных (ионных) возбуждений уже в первом порядке разложения зависимости дипольного (мультипольного) момента возбужденной связи от межъядерных координат [58].

Высокоэффективного возбуждения по многоквантовому колебательно-электронному механизму можно добиться, используя Н-содержащие связи с большими энергиями колебательных квантов и существенным ангармонизмом колебаний и сильной поляризацией (О–Н, С–Н, Ge–Н, С–О и т.п.).

Зададим потенциалом Морзе взаимодействие атома с поверхностью [70]

$$V(r) = -q + q[1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2$$

Здесь  $q$  – энергия связи;  $\alpha$  – параметр потенциала;  $r_0$  – положение энергетического минимума. Колебательные уровни сгущаются с увеличением номера  $V$  колебательного уровня:

$$E_V = \hbar\omega_0\left(V + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar\omega_0}{2S+1}\left(V + \frac{1}{2}\right)^2;$$

$$\omega_0 = \alpha\left(\frac{2q}{M}\right)^{1/2}; \quad 2S+1 = \frac{4q}{\hbar\omega_0},$$

$M$  – масса осциллятора.

В дипольном приближении оператор взаимодействия ( $\mathbf{R} \ll \lambda$ ) осциллятор-заряд имеет вид [70]:

$$\hat{L} = -\frac{ie}{m_e \omega} (\mathbf{E}, \hat{\mathbf{p}}) = -\frac{ie(\varepsilon + 2)}{3m_e \omega \varepsilon R^3} \left[ \frac{3(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{R})(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{p}})}{R^2} - (\boldsymbol{\mu}, \hat{\mathbf{p}}) \right].$$

$\hat{\mathbf{p}}$  – оператор импульса электрона;  $e$ ,  $m_e$  – заряд и масса электрона;  $R$  – расстояние переноса энергии;  $\omega$  – частота перехода;  $\varepsilon$  – проницаемость на частоте перехода;  $\boldsymbol{\mu}$  – дипольный момент возбужденной связи.

Обозначим через  $|I\rangle$  -волновую функцию исходного  $|I\rangle$ , а через  $|II\rangle$  -конечного состояния для комплекса адсорбат – центр свечения:

$$|I\rangle = |V_1, n'_\chi; i, m_\chi\rangle;$$

$$|II\rangle = |V_2, n_\chi; f, m'_\chi\rangle,$$

где  $V_1, V_2$  – колебательные,  $i, f$  – электронные состояния в колебательно возбужденном - и электронно-возбужденном состояниях;  $n_\chi, n'_\chi, m_\chi, m'_\chi$  – фоновые числа заполнений колебательных и электронных уровней.

Вероятность колебательной релаксации в единицу времени в адсорбционном комплексе с одновременным электронным возбуждением центра свечения равна [72]:

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left[ \frac{e\theta(\varepsilon + r)}{6m_e \varepsilon R^3} \right]^2 \int dE \sum_{\varepsilon_V > \varepsilon_{fi}} | \langle V_2 | (r - r_0, \nabla_r) \mu(r_0) | V_1 \rangle |^2 \times \sum_{(n_\chi, n'_\chi)} \omega(n'_\chi) \frac{\frac{\Gamma \hbar}{2\pi} \prod_\chi | \langle n_\chi | n'_\chi \rangle |^2}{(E - EV)2 + \Gamma_2 \hbar 2/4} \times$$

$$\times \sum_f \omega_{fi}^{-2} \left| \langle f | e^{ikr_e} \hat{\mathbf{p}} | i \rangle \right|^2 \times \sum_{m_\chi, m'_\chi} \omega(m_\chi) \prod_\chi | \langle m_\chi | m'_\chi \rangle |^2 \delta(E - E_{fi})$$

$$E_V = \varepsilon_V + \sum_\chi \hbar \omega_\omega (n'_\chi - n_\chi); E_{fi} = \varepsilon_{fi} + \sum_\chi \hbar \omega_\omega (m_\chi - m'_\chi)$$

Через  $\omega(n'_\chi)$ ,  $\omega(m_\chi)$  обозначены Гиббсовские распределения фононного спектра;

$\varepsilon_V = E_{V_1} - E_{V_2}$  - переданная энергия колебательного возбуждения адсорбционного комплекса;  $E_{fi} = E_f - E_i$  – поглощенная энергия электронного перехода в центре



свечения  $\varepsilon_V = E_{V_1} - E_{V_2} \approx E_{f_i} = E_f - E_i$ .

Выполнив интегрирование по энергиям и просуммировав по фоновым числам заполнения получим полную скорость колебательно-электронного перехода для взаимодействия диполь-диполь между ангармоничным колебательно-возбужденным адсорбционным комплексом и центром свечения [11, 72].

$$K_{dd} = \frac{\sqrt{\pi} \hbar_2 f_{if}}{2m_e \omega_0 \varepsilon_{f_i}} \left[ \frac{e \bar{\theta}(\varepsilon + 2)}{3\varepsilon R^3} \dot{\mu}(r_0) \right]^2 \Psi\left(\frac{q}{\varepsilon_{f_i}}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{f_i}}{\hbar \omega_0} P\right) \Delta(\varepsilon_V - \varepsilon_{f_i});$$

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

$$\Delta(x) = \begin{cases} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4\sigma_1^2 + 4\sigma_2^2}\right), \Gamma \hbar \ll \sqrt{2}\sigma_1; \\ \pi \Gamma \hbar \left(x^2 + \frac{\Gamma^2 \hbar^2}{4}\right)^{-1}, \Gamma \hbar > \sqrt{2}\sigma_1. \end{cases}$$

$$P = \frac{x \ln x}{x - 1}, \quad x = \frac{4q + \hbar \omega_0}{\varepsilon_V + \hbar \omega_0}.$$

Пусть водородная связь поляризована поверхностью ( $H^{+\delta} - H^{-\delta} - L$ ), переход в центре свечения является разрешенным. В этом случае сила осциллятора для электронного перехода в центре свечения  $f_{if}$  близка к единице. Остальные параметры равны:

$$\varepsilon = 1, \hbar \omega_0 = 0.45 \text{ эВ}, q = 2.6 \text{ эВ}, \varepsilon_{f_i} = 2.6 \text{ эВ}, \dot{\mu}(r_0) = 1(\text{Д}/\text{А}), R = 3 \text{ \AA}.$$

Получаем в этом случае для колебательно-электронного перехода величину

$$K_{dd} = 10^{13} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{f_i}}{\hbar \omega_0} P\right) \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \Delta(\varepsilon_V - \varepsilon_{f_i}) \leq 10^8 \div 10^9, \text{ с}^{-1}$$

Сравнимую со скоростью диссипации энергии в адсорбционный слой, ( $\Gamma_{VV} = 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ), релаксации в многофононном процессе ( $\Gamma_{Vph} = 10^7 - 10^9 \text{ с}^{-1}$ ), диссипации

возбужденных колебательно-возбужденных молекул  $\text{H}_2^V$  на поверхности.

Полученная формула для скорости возбуждения центра свечения представляет с одной стороны обычную Аррениусовскую зависимость с энергией перехода  $\varepsilon_{fi} = E_f - E_i$ . Необычным в этой формуле является источник возбуждения - неравновесные колебания вновь образованных на поверхности колебательно возбужденных связей  $\text{H}^{+\delta} + \text{H}^{-\delta} - \text{L}$ , со средней энергией колебательных квантов адсорбционной связи  $\frac{\hbar\omega_0}{p}$  (из-за ангармонизма колебаний энергия кванта  $\hbar\omega_0$  уменьшена в  $P$  раз).

Скорость перезода  $K_{dd}$  возрастает с увеличением энергии колебательного кванта (использование для возбуждения легких атомов) и ионности связи.

Эффективность генерации электронных возбуждений примесных центров в многоквантовом колебательно-электронном переходе определяется конкуренцией процессов колебательно-электронного возбуждения  $K_{dd,dq}$ , и величиной  $\Gamma_V$  - полной скоростью дезактивации локальных колебаний и десорбции  $\text{H}_2^V$ :

$$\eta = \frac{K_{dd,dq}}{K_{dd,dq} + \Gamma_V} \cdot \frac{q_n}{q} \exp\left(\frac{-E_n}{KT}\right) \quad (1.12)$$

Заключительными этапами взаимодействия атомов водорода с поверхностью твердых тел в многоквантовом колебательно-электронном переходе могут быть: люминесценция катализатора кристаллофосфора – твердотельное преобразование химической энергии в световую - ГХЛ, эмиссия заряженных частиц и генерация электронно-дырочных пар – прямое преобразование химической энергии в электрическую [4, 59, 87].

### **1.3 Тушение, стимуляция и возбуждение люминесценции твердых тел атомарным водородом.**

Данные о процессах затухания ГХЛ и запаасаемых при возбуждении атомарным водородом светосуммах позволяют разделить механизмы возбуждения ГХЛ, выяснить роль ловушек электронов и дырок кристалла во взаимосвязи атомно–молекулярных и электронных процессов при возбуждении ГХЛ, а также судить о глубине возбуждения кристалла атомами тепловой энергии [88].

Кинетика затухания ГХЛ, после выключения источника атомов, определяется двумя основными факторами: 1) исчезновением атомов из газовой фазы, вследствие их гибели на стенках сосуда и поверхности люминофора; 2) электронной релаксацией в возбуждаемом фосфоре. Если целью эксперимента является изучение электронных процессов на поверхности, то атомы в газовой фазе следует «выключать» быстро. Напротив, если с помощью ГХЛ изучаются процессы убыли атомов и радикалов в газовой фазе, например, в результате их рекомбинации на стенках, то следует брать безловушечный, безынерционный люминофор. В этом случае кинетика затухания ГХЛ будет определяться скоростью исчезновения атомов в газовой фазе.

В работе [89] исследована передача энергии реакции электронам и освобождение электронов из ловушек под действием рекомбинации атомов Н на поверхности кристаллов, при активации фосфоров  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{—Mn}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS—Ag}$  УФ излучением.

Рост эффективности передачи энергии рекомбинации атомов Н электронам захваченными мелкими ловушками ZnS на пять порядков [89,90] указывает на то, что электрон на ловушке выступает как элементарный катализатор реакции.

#### 1.4. Постановка задачи

В теоретических и экспериментальных работах [11, 42, 43, 52, 88-91] установлены закономерности атомно–молекулярных и электронных процессов на поверхности кристаллофосфоров при возбуждении люминесценции атомами водорода и построены феноменологические модели возбуждения люминесценции преимущественно в стационарных условиях проведения эксперимента.

Новые возможности **управления физико-химическими процессами на поверхности** обеспечивает проведение экспериментов в нестационарных условиях ступенчатого изменения концентраций атомов, предварительная обработка поверхности люминофоров атомами и молекулами, проведение экспериментов в условиях длительных воздействий на поверхность атомно-молекулярных потоков для получения высоких заполнений поверхности атомами, молекулами и **достижения колебательных режимов** протекания реакций.

Ограничиваясь моделями с минимальным числом параметров, необходимых для описания экспериментальных результатов и решения обратной задачи **развить методы** достоверного определения сечений, энергий активации захвата и рекомбинации атомов, частотных факторов десорбции и энергий активации десорбции молекул, механизмов рекомбинации атомов ЛХ и РИ (Хиншелвуда,

Ридила-Или) на основе измерения спектрально-кинетических характеристик гетерогенной хемилюминесценции. А также **разработка нестационарных методов** определения параметров взаимодействия газ–твёрдое тело с использованием явления ГХЛ.

В настоящее время достигнут достаточно высокий уровень понимания механизмов низкоэнергетической релаксации колебательно–возбуждённых адсорбированных молекул и связей атом–поверхность с разменом энергии одного локального колебательного кванта на несколько фононов кристаллической решетки. с диссипацией энергии возбуждённой связи в адсорбционный слой, с передачей энергии локального колебательного кванта электронам проводимости металла и электронам таммовских состояний в полупроводниках [24] все это актуализирует проблему **поиска возможных условий протекания автоколебательных режимов реакций** и наблюдение этих режимов с использованием явления ГХЛ.

Практический интерес представляет выбор ГХЛ-активных **фосфоров, селективных по** спектральному составу и яркости свечения ГХЛ к конкретному сорту возбуждающих атомов.

Процессы эффективной высокоэнергетической аккомодации химической энергии поверхностью с последующим преобразованием этой энергии в световую, неравновесной эмиссии заряженных и нейтральных частиц (в том числе возбуждённых) способны существенно снизить разогревы твёрдого тела за счет уменьшения доли энергии, передаваемой фонами твёрдого тела. Эта проблема актуальна в связи с вопросами уменьшения разогрева защитных покрытий сверхзвуковых летательных и спускаемых аппаратов и др. путем поиска

материалов с низким тепловым и высоким электронным, в том числе излучательным каналом аккомодации энергии в гетерогенной системе газ-твердое тело.

Образование долгоживущих в масштабе времен однофоновной релаксации колебательно –возбужденных Н-содержащих связей на поверхности твердых тел сопровождается генерацией электронно-возбужденных состояний и проявляется в явлениях ГХЛ, неравновесной проводимости и иных хемоэлектрических эффектах [4] на неметаллах. Интересной и актуальной является постановка обратной задачи – изучение неравновесного выхода водорода из металлов под действием пучка низкоэнергетических электронов ( $E \geq E_d(m_e + m_H)^2 / 4m_e m_H \approx 300 \text{ эВ}$ ). Металлы в данном случае выбираются, как материалы способные накапливать большие концентрации водорода (Pd до 900 объемов водорода на единицу объема металла) и поскольку на поверхности металла колебательно возбужденные связи оказываются долгоживущими в масштабе времен однофоновной и электронной релаксации [16]. Данная задача актуальна для создания интенсивных импульсных источников водорода.

## **ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ, СТИМУЛЯЦИИ И ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФОСФОРОВ АТОМНО - МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПУЧКАМИ ВОДОРОДА**

Люминесцентные свойства кристаллов и люминофоров на их основе до сих пор являются предметом многочисленных экспериментальных исследований [92–94]. ГХЛ кристаллов возбуждается за счет энергии физико-химических взаимодействий атомов непосредственно на поверхности твердых тел и доказывает существование излучательной электронной релаксации на поверхности и в приповерхностной области (40–70Å) люминофоров, позволяет регистрировать ранние стадии изменения состава поверхности и приповерхностного слоя и влияния активных газов на эффективность люминесценции.

Разработка устройств и методов определения эффективности излучательной электронной релаксации в приповерхностной области на основе ГХЛ актуальна и для нанолюминофоров и квантовых точек, при решении проблемы увеличения их квантового выхода и формирования спектрального состава [95–97]. Примеры установок и их применения для исследования излучательных процессов на поверхности конденсированных сред с использованием явления ГХЛ можно найти в работах [1, 4, 5]. В настоящей главе приведены основные параметры современной высоковакуумной установки, с безмасляной откачкой, использующей чувствительные методы детектирования фотонов ПЗС матрицей (вплоть до режима счета квантов) предназначенной для исследования спектрально-кинетических

характеристик кристаллофосфоров при возбуждении светом и пучком атомарного водорода высокой степени чистоты.

## 2.1. Экспериментальная установка

Установка создана в Отделении Экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий Томского политехнического университета (ОЭФ ИЯТШ ТПУ).

В состав установки входят (рисунок 2.1) входят:

- вакуумная часть;
- система подачи молекулярного водорода в область безэлектродного высокочастотного разряда;
- источник атомарного водорода (высокочастотный генератор);
- блок программированного нагрева и измерения температуры;
- комплекс регистрации спектрально-кинетических характеристик ГХЛ и ФЛ;
- система калориметрической и люминесцентной регистрации атомов водорода.

Последовательность действий изучения процессов взаимодействия атомно-молекулярного пучка водорода с поверхностью твёрдых тел на описанной установке включает следующие этапы:

- вакуумная ( $\sim 2.0 \cdot 10^{-6}$  торр) очистка камеры;
- подача водорода в реактор при давлении  $P \sim 10 - 0.1$  Па в зависимости от режима натекания;



- включение ВЧ-генератора, диссоциация молекул водорода и генерация атомов водорода в ВЧ -плазме низкого давления;
- отсечка ионной составляющей магнитами;
- подача эффузионного пучка  $H+H_2$  на исследуемый образец;
- on-line (спектрометр, ФЭУ, ПЗС-матрица, компьютер) регистрация спектрально-кинетических характеристик ФЛ и ГХЛ люминофоров.

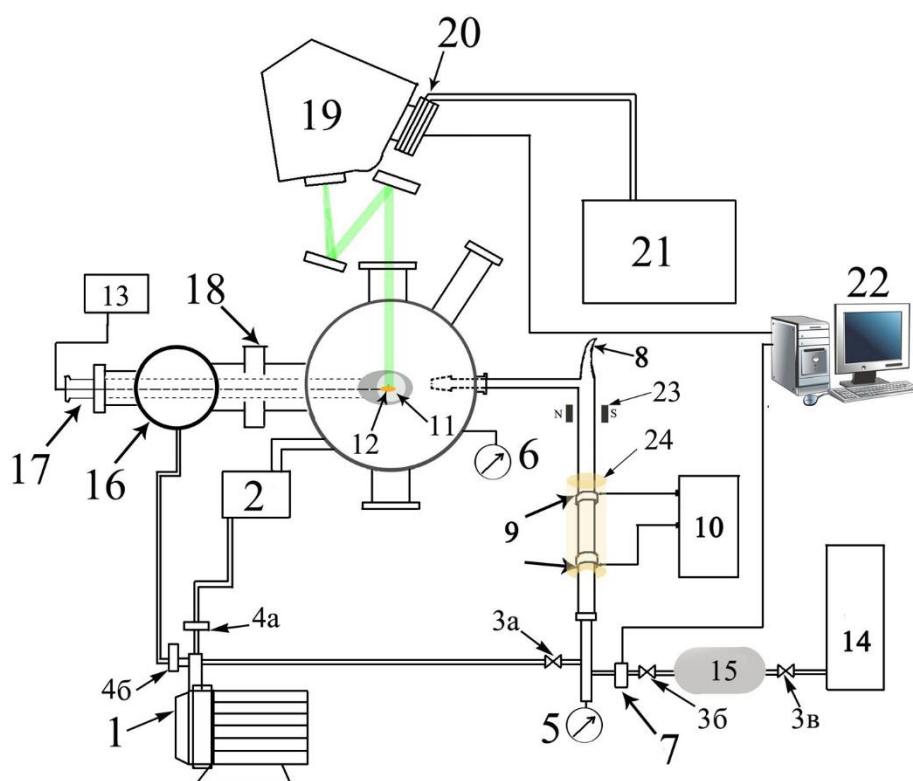


Рисунок 2.1. Схема установки для исследования ГХЛ.

1 – спиральный насос ISP-250C; 2 – турбомолекулярный насос (ТМН); 3а–3в – вакуумные вентили; 4а, 4б – клапаны; 5,6 – вакуумметры (Micro-Ion Plus Vacuum Gauge 356002-YD-T фирмы Granville-Phillips); 7 – натекатели для напуска газа; 8 – кварцевая ВЧ разрядная трубка с рогом Вуда; 9 – электроды для генерации ВЧ-разряда в плазме; 10 – ВЧ генератор; 11 – образец; 12 – микронагреватели; 13 – внутренний терморегулятор; 14 – генератор водорода ГВЧ-12М1; 15 – баллон для

хранения газов; 16 – шлюз для замены образца; 17 – штанга для подачи образца; 18 – шибер; 19 – спектрометр IHR320; 20 – ПЗС-матрица ALTA U47; 21 – чиллер замкнутого типа SMC для охлаждения ПЗС-матрицы ALTA U47; 22 – компьютер с программой управления системой регистрации интенсивности свечения и интерфейсом RS 232; 23 – постоянные магниты для отсечки ионов; 24 – экранирующая ВЧ –фон разряда сетка.

### **2.1.1. Система вакуумирования**

Форвакуумный спиральный ISP-250C (1) насос и турбомолекулярный TMP-303M (2) насос, вакуумный вентиль (3а–3б), клапаны (4а, 4б), вакуумметр (5 и 6 – Micro-ion plus 356002-YD-T, фирма Granville – Philips) и вакуумпроводы состоит высоковакуумная система откачки. Предельное давление в системе  $\sim 2.0 \cdot 10^{-6}$  торр; рабочее давление зависит от интенсивности напуска натекатели DFD Z-750 (7) потока газа в кварцевую трубку 8 для ГВЧ разряда водородной плазмы. Напуск через вакуумный вентиль 3б на баллоне и натекатель DFD Z-750 позволяет поддерживать требуемое рабочее давление газа в интервале 10 – 0.1 Па по заданной программе.

### **2.1.2. Система подачи молекулярного водорода в область безэлектродного высокочастотного разряда**

Генератора водорода 14 (ГВЧ-12М1) для получения водорода (чистота газа

99.999%), молекулярный водород хранится в баллоне 15. Натекатель для напуска газа 7. Принцип получения водорода: электролиз бидистиллированной воды на ионообменной мембране в генераторе водорода. Водород из баллона 15 и подается через натекатель 7 в область ВЧ разряда между электродами 9. Скорость напуска водорода контролируется компьютерной программой.

### **2.1.3. Источник атомарного водорода**

Атомарный водород, направляемый на поверхность исследуемого люминофора, генерируется с помощью емкостного безэлектродного высокочастотного разряда в молекулярном водороде. Для генерации плазмы используется: высокочастотный генератор 10 (УВЧ 30-2). С целью предотвращения фотоподсветки на люминофор из разрядной трубки применялся рог Вуда 8, отсечка ионов поступающих из области разряда выполняется постоянными магнитами 23. Используются неодимовые магниты 2-х типов: “большой” квадрат К-60-18-05-N (2 экз.) и неодимовый магнит “средний” квадрат К-10-10-05-N (2 экз.) [98]. Для дезактивации возбужденных молекул используется кобальтовая сетка [99].

### **2.1.4. Системы нагрева и контроля температуры образцов**

На конце штанги 17 расположен микронагреватель 12 (YPS-MCH размером  $20 \times 20 \times 1.7$  мм), помещенный в фольгу из нержавеющей стали 304 толщиной 0.1 mm. Микронагреватель обеспечивает нагрев люминофора в интервале от 20 до 300 °C.

На наклонной плоскости микронагревателя на инертной подложке устанавливается исследуемый образец 11. Температура поверхности микронагревателя контролируется термопарой.

### **2.1.5. Комплекс регистрации спектрально-кинетических характеристик ГХЛ и ФЛ**

Свет ГХЛ, ФЛ от образца выходит через окно камеры, фокусируется и направляется системой линз и зеркал на щель 19 – спектрометра IHR320. Спектр ФЛ, ГХЛ регистрируется ПЗС-матрицей CCD (20) – ALTA U47, Charge-Coupled Device Apogee Imaging Systems(AIS). С матрицы CCD спектры ФЛ, ГХЛ через интерфейс (RS232) передаются и сохраняются на жестком диске компьютера (22) программой KestrelSpec 5.43 Lite. Для охлаждения CCD используется чиллер замкнутого типа SMC (21). В системе регистрации для повышения чувствительности также может использоваться фотоэлектронный умножитель (ФЭУ.)–VSE-FM16. В ФЭУ. использован модуль H11459-20 фирмы HAMAMATSU [100]. Светочувствительность 500 мкА/лм. Минимальное время накопления 1 мкс. Информация о спектре ГХЛ записывается на компьютере с помощью программы COM Port Toolkit 4.0.

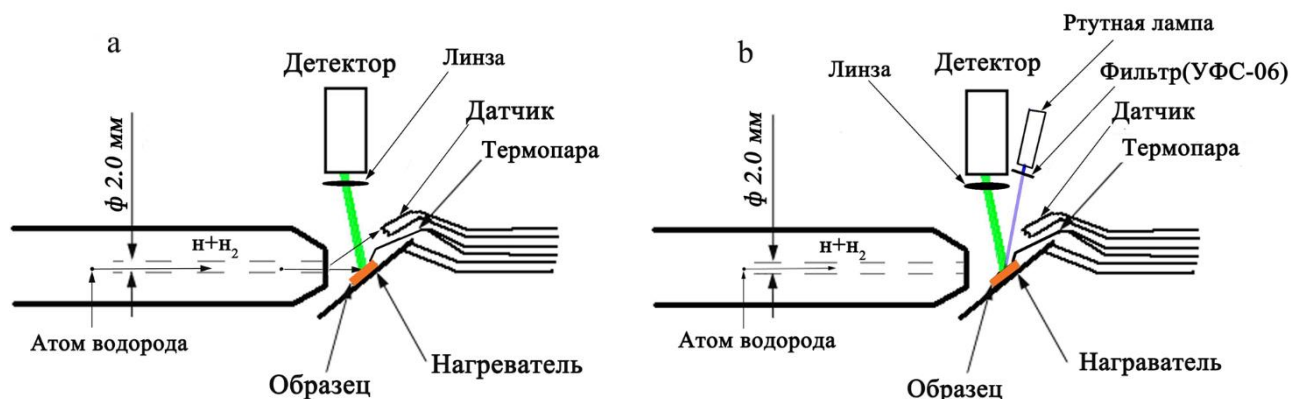


Рисунок 2.2. Расположение образца, источника атомов, ртутной лампы, средств регистрации люминесценции и управления условиями эксперимента: а – возбуждение ГХЛ, б – возбуждение ФЛ.

Схема регистрации спектрально-кинетических характеристик свечения образцов при возбуждении атомами водорода представлена на рисунке 2.2 а. Эффузионный пучок  $\text{H} + \text{H}_2$  попадает на поверхность образцов и возбуждает свечение люминофоров, которое регистрируется детектором (ФЭУ VSE-FM16, CCD-матрица ALTA U47). Схема измерения спектров и кинетических кривых свечения образцов при возбуждении ртутной лампой ДРТ 125-1 через фильтр УФС-06 (320 – 370 нм) представлена на рисунке 2.2 б. Возбуждение ртутной лампой может вестись одновременно с экспозицией люминофора в пучке  $\text{H} + \text{H}_2$ . Температура образцов измеряется хромель-алюмелевой термопарой.

### 2.1.6. Система калориметрической и люминесцентной регистрации атомов водорода

После фильтрации водородной плазмы в магнитном поле получаем атомно-молекулярный пучок водорода со степенью диссоциации  $\chi \approx 10\%$ . Атомы водорода по тефлоновому каналу с соплом ( $d = 2$  мм) направляются на микрокристаллические образцы люминофора. Для регистрации изменения концентрации атомов водорода используется датчик из вольфрамовой нити накала галогенной лампы Navigator G 6.35 со вскрытой кварцевой колбой [98, 101]. Мост Уинстона [102] использовался для регистрации изменения сопротивления вольфрамовой нити, нагреваемой за счет энергии выделяющейся при рекомбинации свободных атомов водорода на поверхности.

Плотность потока атомов водорода в эффузионном пучке равна [103]:

$$j, \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1} = 1.11 \cdot 10^{22} \chi \frac{aP}{r^2(MT)^{1/2}} \cdot \cos \theta,$$

где:

$a$  – площадь отверстия в пренебрежимо тонкой стенке ( $0.03\text{cm}^2$ );  $P$  – давление газа в мм рт. ст. ( $0.03 - 1$  мм рт. ст);  $M$  – молярная масса ( $1\text{г/моль}$ );  $T$  – температура источника ( $305\text{K}$ );  $\theta$  – угол между  $r$  и нормально к отверстию ( $0$ ),  $r$  – расстояние от источника ( $1\text{см}$ ). В условиях нашего эксперимента плотность потока атомов, попадающих на образец, может достигать значений:  $j = 8.8 \cdot 10^{15} \div 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ .

Минимальные концентрации примесей, обнаруживаемые методом ГХЛ, в пересчете на единицу объема твердого тела, равны [4]:

$$n = N^{3/2} = [I(t) / B\sigma j(t)]^{3/2} \quad (2.1)$$

и составляют  $10^9 \text{ см}^{-3}$  при  $I \approx 10^5$ , квант/(см<sup>2</sup>с);  $B \approx 10^{-2}$ ;  $\sigma = 10^{-17} \text{ см}^2$ ;  $j \approx 10^{18}$  ат/(см<sup>2</sup>с).

С помощью ГХЛ удастся обнаружить примесь  $\text{Tm}^{3+}$  в  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{AlN}$  и других фосфорах на уровне  $10^{-6} - 10^{-5} \%$ .

Люминесцентное свечение, возбуждаемое при взаимодействии атомов Н с поверхностью, позволяет исследовать *in situ* рекомбинацию атомов водорода на поверхности твердых тел.

Установки позволяет ступенчато изменять мощность разряда и тем самым плотность потока атомов в пучке. Пропорциональность интенсивности люминесценции плотности потока возбуждающих атомов позволяет построить градуировочные графики  $n = n(I)$  соответствия концентрации атомов и интенсивности ГХЛ на основе только люминесцентных измерений.

Современными ФЭУ легко может быть зарегистрирована интенсивность свечения  $10^4 - 10^5$  квантов/см<sup>2</sup>с. При квантовом выходе  $B = 10^{-2} - 10^{-4}$  (фосфоры  $\text{ZnS-Tm}$ ,  $\text{ZnS-Mn}$ ), сечении рекомбинации  $\sigma_2 = 10^{-17} \text{ см}^2$  и заполнении поверхности атомами  $N_1 = 10^{13} \text{ см}^{-2}$  для регистрации доступны концентрации атомов  $10^6 - 10^7 \text{ см}^{-3}$ .

Люминесцентный (ГХЛ) метод позволяет следить за очень быстрыми изменениями концентраций атомов в изучаемой системе. Запоздывание между изменением концентрации атомов и люминесцентным откликом датчика  $\Delta I$  определяется временем излучательной релаксации возбужденных центров свечения в люминесцентном датчике  $\tau \approx 10^{-8} \text{ с}$ . Столь высокие скоростные

характеристики метода позволяют применять его для изучения газовых систем в ударных и взрывных процессах.

Установка для изучения радиационно- и термостимулированного выхода водорода из металлов [104] состоит из высоковакуумной камеры, системы программируемого нагрева и облучения электронами образцов, масс-спектрометров. Использовалась безмасляная откачка спиральным (ISP-250 C) и турбомолекулярными насосами (Shimadzu EISO4M), (ATH 300). Минимальное давление  $10^{-7}$  торр, во всех аналитических камерах. Использовались вакуумметры Stabil-Ion фирмы Granville-Philips. Температура образцов определялась с помощью хромель-алюмелевой термопары.

Для стимуляции выхода водорода из металлов использовалась электронная пушка с накаливаемым катодом и системой магнитной фокусировки ускоренного пучка. Энергия, ускоренных электронов могла меняться в диапазоне 4 –120 кэВ, ток пучка на поверхности от  $10^{-2}$  до 1 мА, диаметр пятна электронного пучка от 2 до 20 мм. Измерения тока электронного пучка производилось непосредственно с образца или с расположенной перед образцом вольфрамовой фольги, позволяющей при необходимости облучать образец рентгеном. Температура измерялась термопарой с поверхности и с тыльной стороны исследуемого образца непосредственно во время облучения [22].

Одновременно регистрировалась температура и отслеживалась интенсивность до шести линий масс-спектров выделяющихся из образца газов в процессе нагрева и (или) облучения.



## 2.2 Выводы по главе 2

В эксперименте использована новая экспериментальная установка для люминесцентных методов изучения взаимодействия водорода с поверхностями твёрдых тел.

Предельный вакуум ( $\sim 6.67 \cdot 10^{-4}$  Па), чистота молекулярного водорода из генератора водорода до 99.999%. Отсечка ионов в водородной плазме осуществлялась магнитным полем. Получен эффузионный атомно-молекулярный пучок водорода со степенью диссоциации 10% и плотностью потока атомов до  $8.8 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

Оптимальное время для измерения слабого свечения ПЗС-матрицей CCD – ALTA U47 выбрано 120 сек. Спектрометр IHR320 (погрешность  $2 \text{ \AA}$ ) для измерения спектров. Сравнение спектров ФЛ и ГХЛ, позволяет определять особенности механизмов возбуждения свечения люминофоров. Для регистрации интенсивности ФЛ и ГХЛ также использовался ФЭУ VSE-FM16 (Длительность времени накопления импульсов (задаётся программой) -1, 2, 5, 10, 20, 50 мс;).

Микронагреватель YPS-MCH обеспечивал нагрев образцов от 300 К до 575К.

Концентрации атомов водорода независимо определялась по разогреву вольфрамовой нити в плече моста Уинстона.

Радиационно-стимулированный выход водорода из металлических образцов под действием ускоренных электронов исследован на высоковакуумной установке ( $\sim 7 \cdot 10^{-6}$  Па). Энергия, ускоренных изменялась в диапазоне 0,5 – 35 кэВ, ток пучка

на поверхности от  $10^{-6}$  до  $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>. Диаметр пятна электронного пучка от 2 до 20 мм.

Насыщение металлических образцов водородом до высоких концентраций, осуществлялось методом Сиверта, использовалось катодное насыщение и насыщение в низкотемпературной водородной плазме.

Регистрация газов выходящих из материалов осуществлялась масс-спектрометрически и масштабировалась количественно с помощью анализатора водорода RHEN-602 фирмы «LECO» (с погрешность 0.02 ppm ).

### ГЛАВА 3. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ В АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКАХ ВОДОРОДА

В кинетических, стационарных и спектральных характеристиках ГХЛ отражены процессы взаимодействия атомов и молекул с поверхностью, состояние поверхности и ее взаимодействие с объемом кристалла. Тем самым становится возможным чувствительными оптическими методами изучать элементарные акты взаимодействия газ-твердое тело, электронное состояние центров свечения, адсорбции и катализа на поверхности, динамические свойства поверхности.

В качестве материала с эффективным (выход  $\approx 1\%$  [105]) преобразованием энергии взаимодействия атомов водорода на поверхности в оптическое излучение был выбран люминофор  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  возбуждаемый атомарным водородом.

#### 3.1. Спектр люминесценции $\text{ZnS-Tm}^{3+}$

Спектр люминесценции содержит наиболее тонкую информацию о структуре центра свечения и его ближайшем окружении. Симметрия кристаллического поля и колебательный спектр поверхности отличаются от объемных. Это приводит к различию в деталях спектров при возбуждении люминесценции светом и свободными атомами.

В кинетических, стационарных и спектральных характеристиках ГХЛ отражены процессы взаимодействия атомов и молекул с поверхностью, состояние поверхности и ее взаимодействие с объемом кристалла. Тем самым становится

возможным чувствительными оптическими методами изучать элементарные акты взаимодействия газ-твердое тело, электронное состояние центров свечения, адсорбции и катализа на поверхности, динамические свойства поверхности.

Были изучены спектры  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  при возбуждении ртутной лампой ДТН 125-1 в полосе 340нм (ФЛ) и атомно-молекулярным пучком  $\text{H}+\text{H}_2$  (ГХЛ) с плотностью потока атомов  $\text{H}$ :  $10^{14-15} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ , молекул  $\text{H}_2$ :  $10^{17-19} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$  после различных температурно-временных режимов обработки поверхности люминофора  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  в вакууме, атомарном и молекулярном водороде.

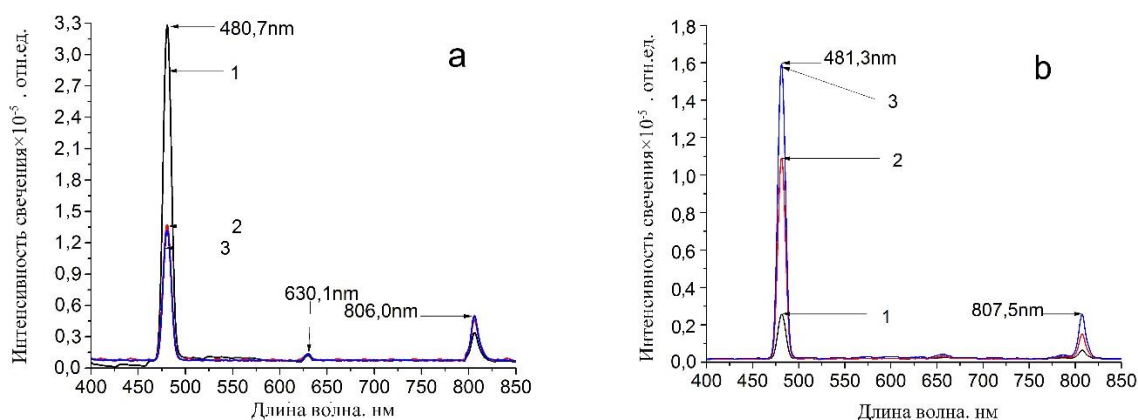


Рисунок 3.1. Спектры люминесценции  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  при 303К, исходный образец:

а- фотолюминесценция  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ , возбуждение ртутной лампой (ДТН-125-1) в полосе 340нм б- гетерогенная хемилюминесценция  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ , возбуждение атомарным водородом.

1- 30 мин в  $\text{H}+\text{H}_2$ ; 2- 150 мин в  $\text{H}+\text{H}_2$ ; 3- 300 мин в  $\text{H}+\text{H}_2$ .

Спектр фотолюминесценции и люминесценции в атомарном водороде исходного образца  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ , рисунок 3.1 имеет вид узких полос с максимумами 480 (ФЛ)нм- 481.5 (ГХЛ)нм ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ) [11] и 805 (ФЛ)-807.5 (ГХЛ) нм,

( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_{2,3}$ ) характерных для иона  $\text{Tm}^{3+}$ , что близко к результатам полученным в [107]. Слабовыраженные полосы проявляются в области 630 нм (ФЛ) и 650 нм (ГХЛ), ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ) [51, 52].

Интенсивность ФЛ исходного микрокристаллического образца  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  в полосе 480 нм ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) уменьшается примерно в 2.4 раза, а в полосе 806 нм ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_{2,3}$ ) возрастает в 1.5 раза, после воздействия атомно-молекулярного пучка водорода в течение 5 часов. Наибольший спад происходит за первые два часа экспозиции люминофора в пучке  $\text{H}+\text{H}_2$ . В дальнейшем соотношение интенсивностей полос заметно не изменяется  $I(480\text{nm}): I(806\text{nm}) = 10:1$  ( $t=0,5\text{h}$ );  $3:1$  ( $t=2,5\text{h}$ );  $2.6:1$  ( $t=5\text{h}$ ); Рисунок 3.1.a.

Интенсивность ГХЛ (340K)  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  в полосах 480 нм ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) и 806 нм ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ) возрастает примерно в 7 раз за 5 часов экспозиции в пучке атомно-молекулярного водорода. Соотношение интенсивностей полос  $I(480\text{nm}): I(806\text{nm}) = 5:1$  ( $t=0.5\text{h}$ );  $8:1$  ( $t=2,5\text{h}$ );  $3:1$  ( $t=5\text{h}$ ); рисунок 3.1.b. Увеличение интенсивности ГХЛ может быть связано с восстановлением поверхности  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ , удалением избыточного кислорода и изменением стехиометрического состава поверхности.

Последующий прогрев  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  в вакууме  $10^{-6}$  торр при 573K в течение 30 минут приводит к инверсии соотношения интенсивностей полос в спектрах ФЛ, рисунок 3.2 а сохраняющейся при дальнейшей экспозиции люминофора в пучке в  $\text{H}+\text{H}_2$ .  $I(480\text{nm}): I(806\text{nm}) = 1:1.8$  ( $t=0.5\text{h}$ );  $1:1.85$  ( $t=2,5\text{h}$ );  $1:1.8$  ( $t=5\text{h}$ ). Прогрев в вакууме и обработка в  $\text{H}+\text{H}_2$  изменяют интенсивность ФЛ  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  в пределах 5-15% рисунок 3.2a.

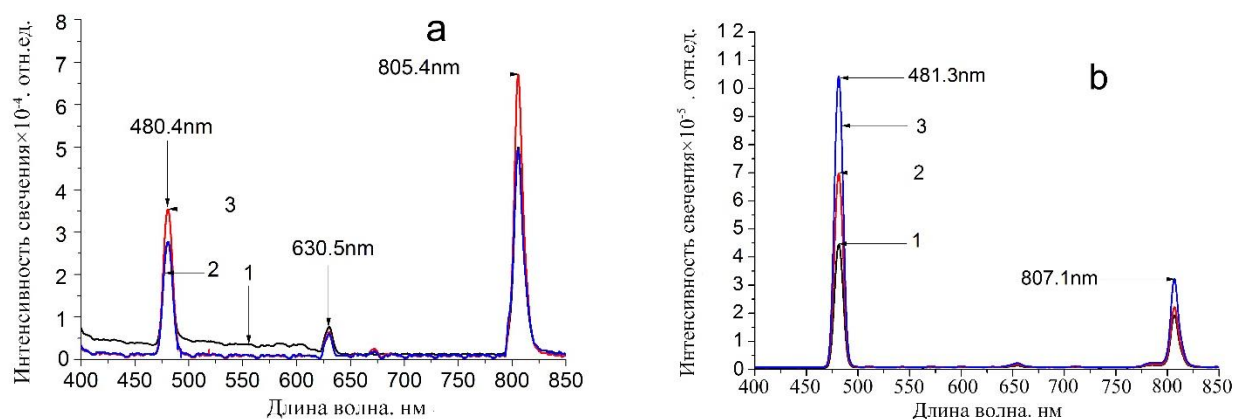


Рисунок 3.2. Спектры люминесценции  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  при 303K, после 30 минутного прогрева в вакууме  $10^{-6}$  торр при 573K:

а- ФЛ , b.- ГХЛ

1- 30 мин в  $\text{H}+\text{H}_2$  ; 2- 150 мин в  $\text{H}+\text{H}_2$  ; 3- 300 мин в  $\text{H}+\text{H}_2$  .

В спектрах ГХЛ после вакуумной обработки заметно увеличивается вклад полосы 806 нм, при существенном росте яркости свечения люминофора с увеличением времени воздействия водорода. Соотношение интенсивностей полос ГХЛ:  $I(480\text{nm}): I(806\text{nm}) = 2,3:1$  ( $t=0.5\text{h}$ );  $3,2:1$  ( $t=2.5\text{h}$ );  $3:2$  ( $t=5\text{h}$ ); Прогрев  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  в вакууме и воздействие пучка  $\text{H}+\text{H}_2$  увеличивают интенсивность ГХЛ  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ , примерно в 7 раз, ср. Рисунок 3.1b и рисунок 3.2b.

Дальнейший прогрев люминофора  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  при 573K в пучке молекулярного водорода с плотностью  $10^{14}\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$  в течении 30 мин продолжает увеличивать вклад красной полосы (806нм) и слабо влияет на интенсивность ФЛ:  $I(480\text{nm}): I(806\text{nm}) = 1:2.2$ ; Рисунок 3.3а. Интенсивность ГХЛ после прогрева в молекулярном водороде увеличивается в 1.5-1.7 раз, без изменения соотношения интенсивностей полос ГХЛ:  $I(480\text{nm}): I(806\text{nm}) = 3.2 :1$ ; Рисунок 3.3b.

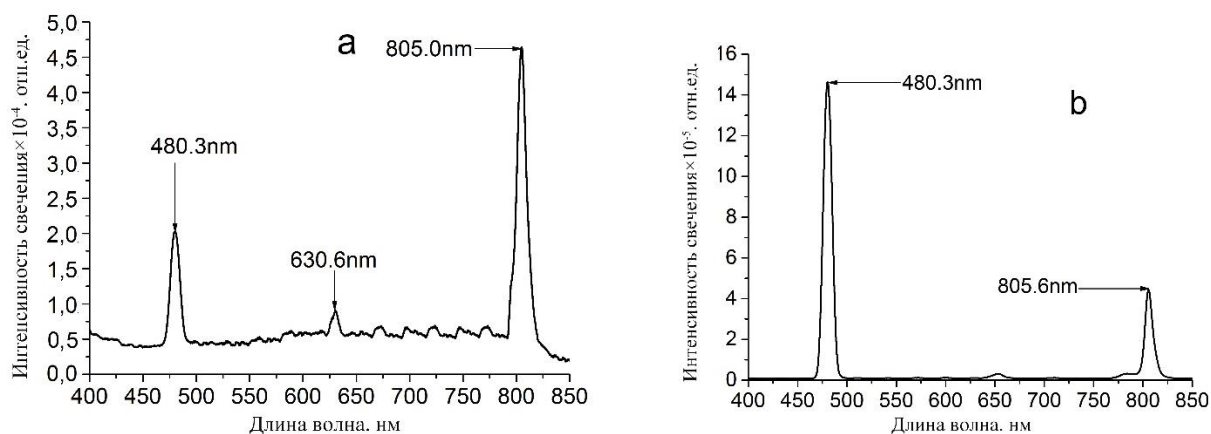


Рисунок 3.3. Спектры люминесценции  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  при 303K, после 30 минутного прогрева в  $\text{H}_2$  при 573K:

a- ФЛ , b.- ГХЛ

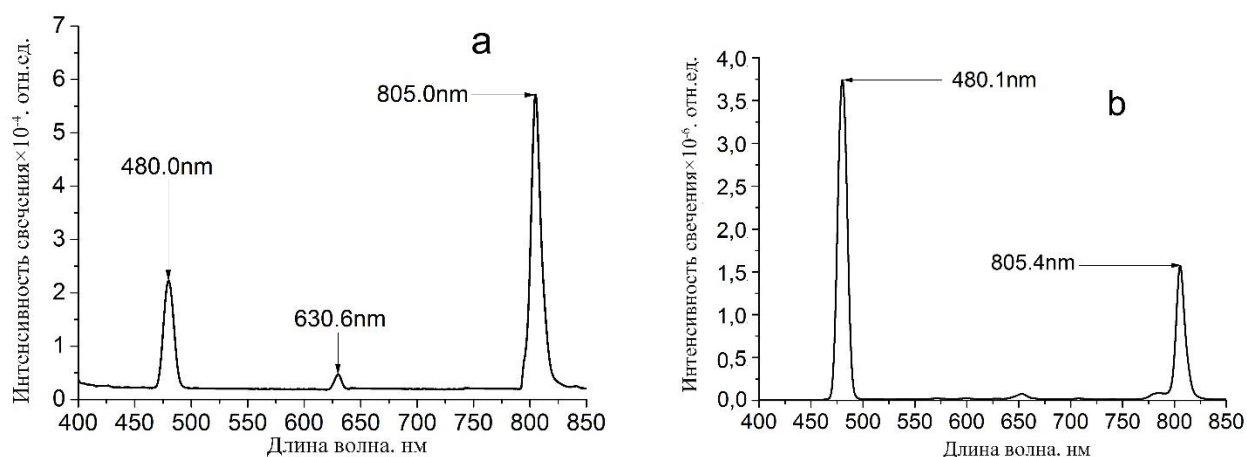


Рисунок 3.4. Спектры люминесценции  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  при 303K, после 30 минутного прогрева в  $\text{H+H}_2$  при 573K:

a- ФЛ , b.- ГХЛ

Тридцатиминутный прогрев при 573K люминофора  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  в пучке атомарно (1-10%) -молекулярного водорода с плотностью  $10^{14}\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$  дополнительно увеличивает вклад красной полосы и незначительно увеличивает (+20%) интенсивность ФЛ:  $I(480\text{nm}):I(806\text{nm}) = 1:2.5$ ; Рисунок 3.4.a. В спектрах ГХЛ после

прогрева в пучке в  $\text{H}+\text{H}_2$  заметно увеличивается интенсивность свечения люминофора (в 3.5 раза) с красным «сдвигом» соотношения интенсивностей полос ГХЛ:  $I(480\text{nm}): I(806\text{nm}) = 2.3:1$ ; Рисунок 3.4b.

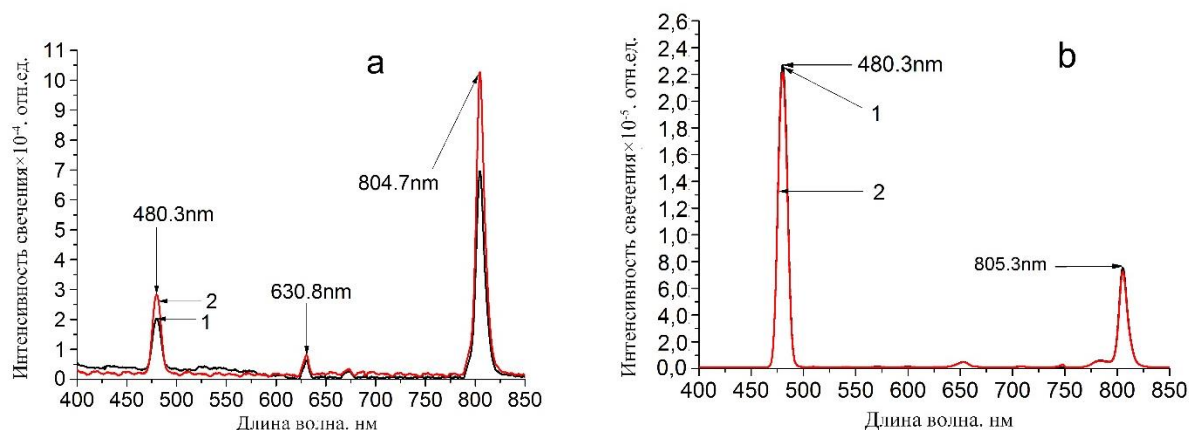


Рисунок 3.5. Спектры люминесценции  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  при 303K, после 30 минутного прогрева в вакууме  $10^{-6}$  торр при 573K:

a- ФЛ , b.- ГХЛ .

1- 30 мин в  $\text{H}+\text{H}_2$  ; 2- 150 мин в  $\text{H}+\text{H}_2$  ;

Завершающий вакуумный прогрев при 573K увеличил интенсивность ФЛ  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  примерно на 10-15%. Произошло увеличение интенсивности полосы ФЛ в красной части спектра  $I_1(480\text{nm}): I_2(806\text{nm}) = 1:3.4$  ( $t=0.5\text{h}$ );  $3.2:1$  ( $t=2.5\text{h}$ );  $1:3.6$  ( $t=5\text{h}$ ) (Рисунок 3.5.a). Интенсивность ГХЛ упала (-40%), вклад фиолетовой линии в интенсивность ГХЛ увеличился:  $I_1(480\text{nm}): I_2(806\text{nm}) = 3:1$  ( $t=0.5\text{h}$ );  $3:1$  ( $t=2.5\text{h}$ ) (Рисунок 3.5.b).

Проведенные измерения подтверждают высокую чувствительность ГХЛ к состоянию самых первых атомных слоев поверхности и помогают найти пути



управления соотношением интенсивностей полос для нанолюминофоров, где удельный вклад приповерхностных центров свечения в полную интенсивность свечения наноразмерных частиц люминофора существенно выше, чем у микрокристаллических материалов.

### 3.2 Определение параметров процессов возбуждения ГХЛ $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ атомарным водородом

Напуске атомов Н на очищенную прогревом в вакууме поверхность  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  ( $1.30 \cdot 10^{-6}$  торр, 675 К, 2 ч) и затем охлажденную до 310 К сопровождается слабой вспышкой люминесценции при  $t=0$  (полоса 478 нм) с дальнейшим немонотонным увеличением интенсивности свечения  $I(t)$ , рисунок 3.6, кривая 2.

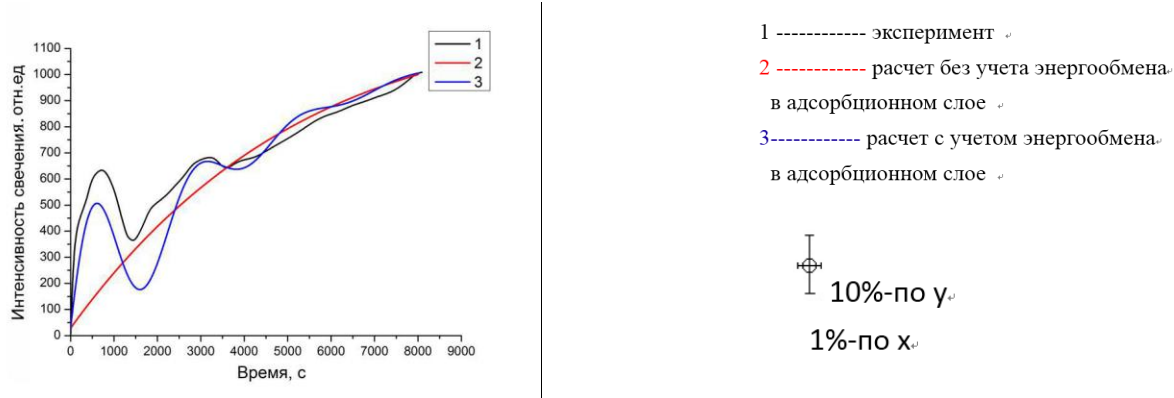


Рисунок 3.6. Кинетическая кривая ГХЛ<sub>Н</sub>  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ . Люминофор  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  предварительно прогрет при 675 К в вакууме  $1.30 \cdot 10^{-6}$  торр в течение 2 ч и охлажден до 310 К в вакууме  $1.30 \cdot 10^{-6}$  торр. 1-эксперимент, 2- аппроксимация интенсивности люминесценции простейшей модельной зависимостью (3.0), 3- вид модельной кривой интенсивности люминесценции с учетом энергообмена в адсорбционном слое, аппроксимация (3.6). Температуре образца 318 К, давление в разрядной

трубке  $2.2 \cdot 10^{-1}$  торр.

Начальный участок кинетической кривой разгорания, кривая 2, рис.3.6 описывается зависимостью

$$I(t) = 2562705 \exp(-0.00010874t) - 2563626 \exp(-0.00010879t) + 950; (I - \text{отн.ед.}, t - \text{в с}). \quad (3.0)$$

После предварительной адсорбции атомов Н на поверхности  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  (120 мин.,  $\text{H}_2 + \text{H}$  при  $P_{\text{H}_2 + \text{H}} = 2.2 \cdot 10^{-1}$  торр, температура образца 306 К), заполнение поверхности атомами водорода приводит к существенному увеличению интенсивности начальной  $t=0$  вспышки свечения, рис.3.7. Аналитическая аппроксимация имеет вид

$$I(t) = 3980 \exp(-0.00893t) - 3473 \exp(-0.00791t) + 507 \quad . \quad (3.1)$$

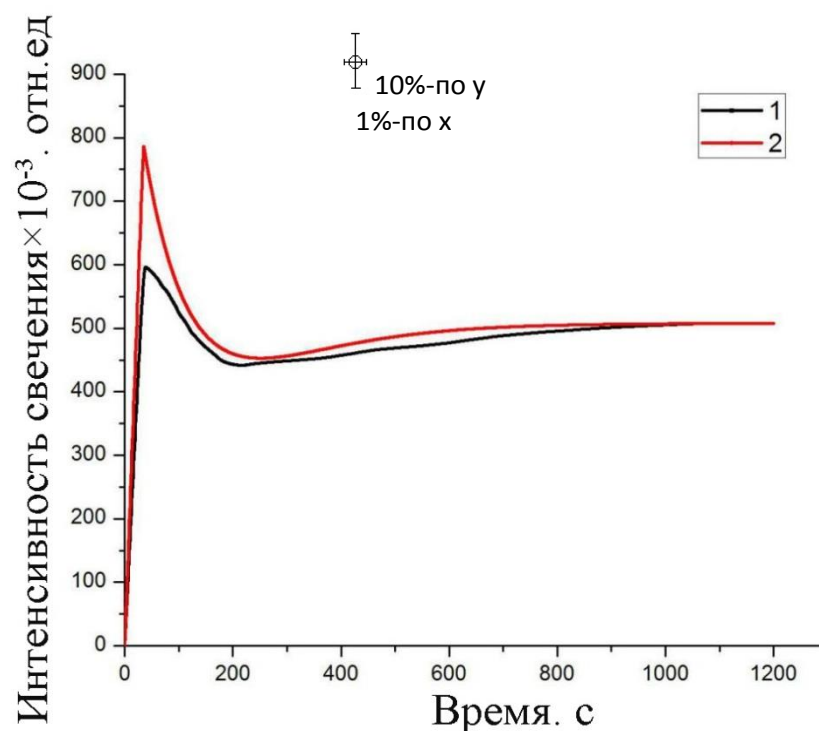
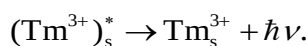
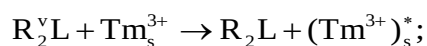
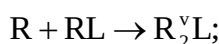


Рисунок 3.7. Вспышка гетерогенной хемилюминесценции при напуске атомов Н

поверхность  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  предварительно заполненную атомами водорода. Общее давление  $\text{H}_2 + \text{H}$  в разрядной трубке  $2,20 \cdot 10^{-1}$  торр, температура образца 306 К. 1- эксперимент, 2- аппроксимация зависимостью (3.1).

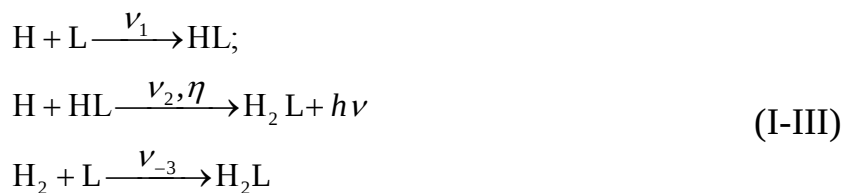
Вспышка свечения при напуске атомов H на поверхность  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  заполненную водородом обусловлена ударным Ридила-Или механизмом возбуждения ГХЛ люминофора  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  атомарным водородом:



Здесь L-символ решетки, R-атом (H) налетающий на поверхность, RL,  $\text{R}_2\text{L}$  - атом и молекула, адсорбированные на поверхности,  $\nu$ -символ колебательного возбуждения связи.

### 3.3 Модель возбуждения ГХЛ с участием нейтральных форм адсорбции

Механизм возбуждения ГХЛ с минимальным числом элементарных стадий имеет вид [5]:



Вероятности соответствующих реакций ( $\text{с}^{-1}$ ):

$$\nu_i = j\sigma_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \sigma_i j, \quad i=1,2; \quad \nu_{-3} = \nu_{-30} \exp\left(-\frac{q_3 + E_3}{kT}\right);$$

где:  $\eta$  -квантовый выход ГХЛ  $q_3$  – теплота адсорбции;  $\sigma_i$ ,  $E_i$  – сечение и энергия активации  $i$ -ой реакции;  $j$  – плотность потока атомов,  $\nu_{-30}$  – частотный факторы десорбции молекулы.

Для поверхностных концентраций в момент времени  $t$  введены обозначения:  
 $L \rightarrow N(t)$ ,  $HL \rightarrow N_1(t)$ ,  $H_2L \rightarrow N_2(t)$ .

Интенсивность ГХЛ согласно I–III равна

$$I(t) = \eta \nu_2 N_1(t) \quad (3.2)$$

Система кинетических уравнений для описания ГХЛ с наименьшим необходимым числом параметров без учета колебательно-колебательного обмена имеет вид [29]

$$\frac{dN_1}{dt} = \nu_1 N - \nu_2 N_1, \quad \frac{dN_2}{dt} = \nu_2 N_1 - \nu_{-3} N_2.$$

При произвольных начальных заполнениях поверхности атомами и молекулами  $N_1(0) = N_{10}$ ,  $N_2(0) = N_{20}$ ,  $N(0) = N_0 - N_{10} - N_{20}$ , интенсивность ГХЛ равна:

$$\begin{aligned} I(t) &= \eta \nu_2 N_1(t) = \\ &= \eta \nu_2 \frac{\nu_1 N_0}{r_1 - r_2} \left[ \left(1 + \frac{\nu_{-3}}{r_1} + \frac{(r_1 + \nu_{-3})N_{10}}{\nu_1 N_0} - \frac{N_{20}}{N_0}\right)(e^{r_1 t} - 1) - \left(1 + \frac{\nu_{-3}}{r_2} + \frac{(r_2 + \nu_{-3})N_{10}}{\nu_1 N_0} - \frac{N_{20}}{N_0}\right)(e^{r_2 t} - 1) \right], \end{aligned} \quad (3.3)$$

Для случая нулевых начальных заполнений ( $N_{10}=0$ ,  $N_{20}=0$ ):

$$a_1 = \left(1 + \frac{\nu_{-3}}{r_1}\right) \quad a_2 = \left(1 + \frac{\nu_{-3}}{r_2}\right)$$

Используя уравнение (3.3) получим:

$$\frac{a_1 \cdot r_1}{a_2 \cdot r_2} = \frac{r_1 + v_{-3}}{r_2 + v_{-3}} = k$$

$$r_1 \cdot r_2 = (v_1 + v_2)v_{-3} + v_1 \cdot v_1 = -v_1 \cdot (r_1 + r_2 + v_{-3} + v_1) + (-r_1 - r_2 - v_{-3}) \cdot v_{-3}$$

$$-(r_1 + r_2) = v_1 + v_2 + v_{-3};$$

$$v_1^2 + v_1 \cdot (r_1 + r_2 + v_{-3}) + v_{-3} \cdot (r_1 + r_2 + v_{-3}) - r_1 \cdot r_2 = 0$$

и выразим относительные вероятности  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_{-3}$  через аппроксимирующие параметры  $a_{1,2}$ ,  $r_{1,2}$ :

$$v_1 = -\frac{r_1 + r_2 + v_{-3}}{2} + \sqrt{\frac{(r_1 + r_2 + v_{-3})^2}{4} - v_{-3} \cdot (r_1 + r_2 + v_{-3}) - r_1 \cdot r_2};$$

$$v_2 = -(r_1 + r_2) - v_1 - v_{-3};$$

$$v_{-3} = r_1 \cdot r_2 \cdot \frac{a_1 - a_2}{r_2 \cdot a_2 - r_1 \cdot a_1}$$

$$r_{1,2} = -\lambda \pm \sqrt{\lambda^2 - g^2},$$

$$2\lambda = v_1 + v_2 + v_{-3},$$

$$g = v_1 \cdot v_2 + v_{-3} \cdot (v_1 + v_2).$$

Для кривой 2 рисунок 3.6

$$\lambda = 0.0011, c^{-1}; g = 0.0000011, c^{-2}.$$

Для кривой 2 рисунок 3.7

$$\lambda = 0.0011, c^{-1}; g = 0.0000011, c^{-2}.$$

Поскольку значения корней  $r_{1,2}$  близки ( $r_1 - r_2 = \Delta r$  меньше погрешности эксперимента), в (3.4)

$$I(t) = \eta v_2 N_1(t) = \frac{r_2 r_1 I_\infty}{r_1 - r_2} \left[ \left(1 + \frac{v_{-3}}{r_1}\right) (e^{r_1 t} - 1) - \left(1 + \frac{v_{-3}}{r_2}\right) (e^{r_2 t} - 1) \right], \quad (3.4)$$

следует перейти к пределу  $\Delta r \rightarrow 0$ :

$$I(t) = \eta v_2 N_1(t) = I_\infty \left[ (1 - e^{-rt}) + \left(1 + \frac{r}{v_{-3}}\right) r t e^{-rt} \right] \quad (3.5)$$

Для аппроксимации кривой 2 рисунок 3.7, использующей (3.5) имеем:

$$I(t) = 950[1 - \exp(-0,00011t) - 1.4 \cdot 10^{-4} t \exp(-0,00011t)]$$

Скорости адсорбции и рекомбинации атомов водорода, десорбции молекул водорода для кинетических кривых 2 рисунок 3.6 и 2 рисунок 3.7 (для предварительно очищенной и заполненной водородом поверхностей), приведены в таблице 3.1.

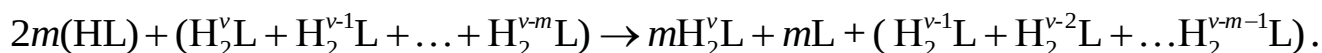
Таблица 3.1. Параметры кинетических кривых 2 рисунок 3.6 и 2 рисунок 3.7.

| Относительные<br>вероятности, с <sup>-1</sup>                                   | $v_1$<br>$H + L \xrightarrow{v_1} HL$ | $v_2$<br>$H + HL \xrightarrow{v_2} H_2L$ | $v_{-3}$<br>$H_2 + L \xrightarrow{v_{-3}} H_2L$ |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| кривая 2, рисунок 3.6<br>$j_H = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ | $2.59 \cdot 10^{-5}$                  | $1.44 \cdot 10^{-4}$                     | $4.77 \cdot 10^{-5}$                            |
| кривая 2, рисунок 3.7<br>$j_H = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ | $1.40 \cdot 10^{-3}$                  | $1.10 \cdot 10^{-2}$                     | $4.40 \cdot 10^{-3}$                            |

### 3.4 Модель механизма рекомбинации атомов водорода при участии колебательно-возбужденных молекул

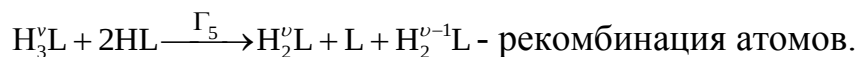
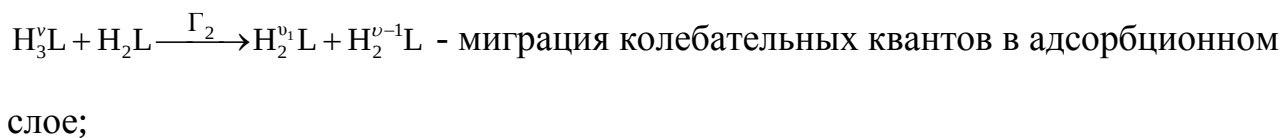
Учтем в кинетическом механизме возбуждения ГХЛ стимуляцию рекомбинации адсорбированных атомов HL колебательно-возбужденными молекулами  $H_2^v L$  [108-110], распад  $H_2^v L$  на атомы, генерацию фононов в твердом теле, обмен

колебательной энергией с адсорбционным слоем:  $H_2^vL + H_2L \rightarrow H_2^{v-1}L + H_2^{v+1}L$ . Также возможно ускорение десорбции молекул  $H_2^vL \rightarrow H_2^v + L$  и атомов  $H_2^vL + HL \rightarrow H + L + H_3^{v-1}L$ . ускорение диффузии и рекомбинации атомов HL по механизму Ленгмюра–Хиншелвуда  $2HL + H_2^vL \rightarrow H_2^vL + H_2^{v-1}L + L$ . Последняя реакция стимулирует разветвленный процесс рекомбинации атомов "взрывной процесс":

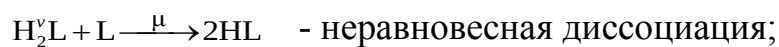
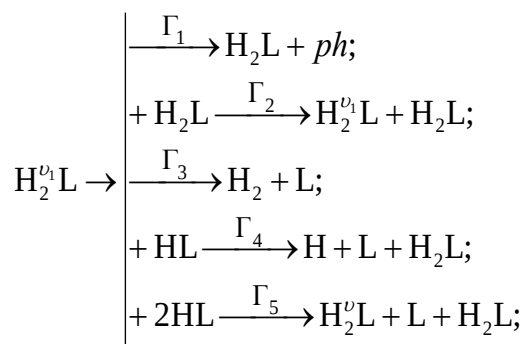
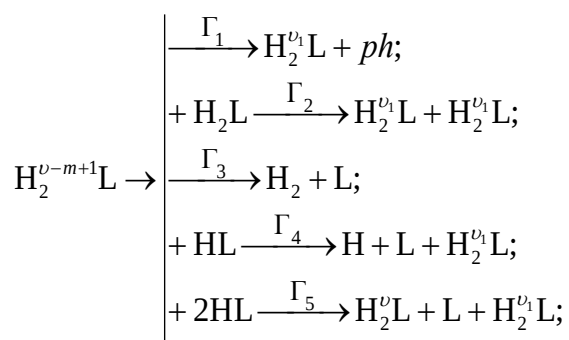
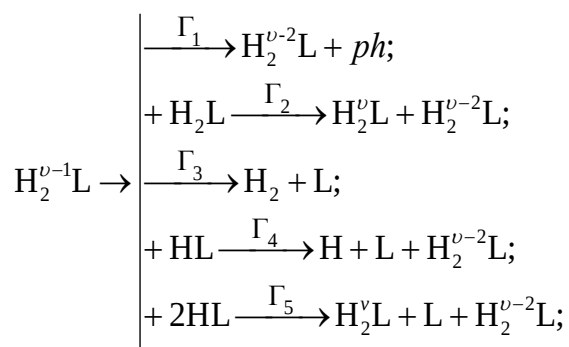


Наличие в реакциях обратных связей и их нелинейность служит причиной появления автоколебаний.

Рекомбинация атомов H на поверхности с передачей энергии реакции в слой адсорбированных молекул  $H_2L$ , и процессы неравновесной десорбции молекул, протекают следующим образом:



Затем ход реакций повторяется с понижением энергии запасенной колебательными уровнями:





$H_2^v L + H_2 L \xrightarrow{\Gamma_2} H_2^{v_1} L + H_2^{v-1} L$  - передача колебательных квантов в адсорбционный слой;

$H_2^v L \xrightarrow{\Gamma_3} H_2 + L$  - неравновесная десорбция молекул;

$H_2^v L + HL \xrightarrow{\Gamma_4} H + L + H_2^{v-1} L$  - неравновесная десорбция атомов;

$H_2^v L + 2HL \xrightarrow{\Gamma_5} H_2^v L + L + H_2^{v-1} L$  - неравновесная рекомбинация атомов.

Введены обозначения:  $v$  – номер заполненного колебательного уровня в адсорбированной молекуле  $H_2^v L$ ;  $l$  – количество фононов с энергией  $h\nu_\phi$ , генерируемых при релаксации для  $\Delta v = 1$ ;  $i, j, m$  – целые числа;  $v_1, v_{-1}, v_2, \mu, v_3, v_{-3}$  – вероятности адсорбции, десорбции  $H, H_2$  и рекомбинации атомов  $H$ ;  $\mu$  – вероятность диссоциации  $H_2^v L$ ;  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$  – скорости диссипации колебательной энергии.

$L \rightarrow N(t)$  – число свободных мест адсорбции на единице поверхности;  
 $L \rightarrow N(t), HL \rightarrow N_1(t), H_2 L \rightarrow N_2(t). H_2^{v-i} L \rightarrow N_2^{v-i}.$

Запишем систему уравнений для данной кинетической модели:

$$\dot{N} = -(v_1 + v_3)N + v_{-1}N_1 + v_{-3}N_2 + (\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5) \times (N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v_1}) - \mu N_2^v;$$

$$\dot{N}_1 = v_1 N - (v_{-1} + v_2)N_1 + 2\mu N_2^v - (\Gamma_4 + 2\Gamma_5)(N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v_1});$$

$$\dot{N}_2^v = v_2 N_1 + \Gamma_5(N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v_1}) - (\mu + \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^v;$$

$$\dot{N}_2^{v-1} = (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^v - (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{v-1};$$

$$\dot{N}_2^{v-2} = (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{v-1} - (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{v-2};$$

$$\dot{N}_2^{v-m+1} = (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{v-m+2} - (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{v-m+1};$$

$$\dot{N}_2^{v_1} = (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{v-m+1} + \Gamma_2(N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v_1}) - (\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{v_1};$$

$$\dot{N}_2 = v_3 N - v_{-3}N_2 + (\Gamma_1 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{v_1} - (\Gamma_2 + R_3) \times (N_2^v + N_2^{v-1} + \dots + N_2^{v_1}) + R_3 N_2^{v_1}.$$

Релаксационные процессы протекают намного быстрее  $\Gamma_i \sim 10^3 \div 10^8 \text{ с}^{-1}$  процессов адсорбции, десорбции и рекомбинации  $v_i, v_{-i} \ll 1 \text{ с}^{-1}$ . В этом случае имеет место квазиравновесие  $\dot{N}_2^v = \dot{N}_2^{v-1} = \dots = \dot{N}_2^{v_i} = 0$ . В результате, получаем:

$$\begin{aligned}\dot{N}_1 &= v_1 N - v_{-1} N_1 - v_2 N_1 + [2\mu - (\Gamma_4 + 2\Gamma_5)A \cdot B] \frac{v_2 N_1}{C}; \\ \dot{N}_2 &= v_2 N_1 + v_3 N - v_{-3} N_2 + \left\langle \left\{ (\Gamma_1 + \Gamma_4 + \Gamma_5) [\delta^m + A(B-1)] + R_3 AB - \Gamma_2 (A - \delta^m) \right\} \frac{1}{C} - 1 \right\rangle v_2 N_1\end{aligned}$$

Здесь  $A = \frac{1 - \delta^{m-1}}{1 - \delta}$ ;  $C = \mu + \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5(1 - AB)$ ;

$$\delta = (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5) / (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5); \quad \mu = \mu_0 \left( 1 - \frac{N_1 + N_2}{N_0} \right).$$

Обозначим концентрацию свободных центров адсорбции  $[L] = N(t)$ ; адсорбированных атомов  $[HL] = N_1(t)$ ; молекул  $[H_2L] = N_2(t)$ .

С учетом выполненных суммирований в условиях квазиравновесия система примет вид:

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= v_1 N - v_2 N_1 + \alpha N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= v_2 N_1 - v_{-3} N_2 + \delta_1 N_1,\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{2\mu - (\Gamma_4 + 2\Gamma_5)A \cdot B}{C} \\ \delta &= \left\{ (\Gamma_1 + \Gamma_4 + \Gamma_5) [\delta^m + A(B-1)] + R_3 AB - \Gamma_2 (A - \delta^m) \right\} \frac{1}{C} - 1\end{aligned}$$

Поскольку  $N(t) + N_1(t) + N_2(t) = N_0$ ;

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= v_1 N_0 - a N_1 - b N_2; \\ \frac{dN_2}{dt} &= c N_1 - e N_2;\end{aligned}$$

где

$$a = v_1 + v_2 - \alpha;$$

$$b = v_1;$$

$$c = v_2 + \delta;$$

$$e = v_{-3};$$

$$\frac{d^2(N_1 - N_{1\infty})}{dt} + (a + e) \frac{d(N_1 - N_{1\infty})}{dt} + (N_1 - N_{1\infty})(bc + ae) = 0;$$

$$N_{1\infty} = \frac{v_1 dN_0}{bc + ae};$$

Обозначим

$$\omega_0^2 = bc + ae;$$

$$2\beta = a + e;$$

находим :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\beta \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x(t) = 0;$$

$$\omega_0^2 = (v_2 + \delta)v_1 + (v_1 + v_2 - \alpha)v_{-3} = v_1 v_2 + (v_1 + v_2)v_{-3} + v_1 \delta - v_{-3} \alpha;$$

$$2\beta = v_1 + v_2 - \alpha + v_{-3} = v_1 + v_2 + v_{-3} - \alpha;$$

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\beta \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x(t) = 0;$$

$$x(t) = N_1(t) - N_{1\infty};$$

$$x(0) = -x(\infty);$$

$$x(\infty) = 0;$$

$$r_{1,2} = -\beta \pm i\sqrt{\omega_0^2 - \beta^2};$$

$$\omega^2 = \omega_0^2 - \beta^2$$

$$N_1 = \frac{v_1 N_0}{\omega} e^{-\beta t} \left[ \sin(\omega t) - \frac{v_{-3}}{\omega} (\sin(\omega t + \varphi) \sin(\varphi)) \right] + \frac{v_1 v_{-3} N_0}{\beta^2 + \omega^2};$$

$$\omega^2 = \omega_0^2 - \beta^2;$$

$$\sin(\varphi) = \frac{\omega}{\omega_0} = \sqrt{1 - \frac{\beta^2}{\omega_0^2}};$$

Процессы энергообмена с участием колебательно-возбужденных молекул водорода, проявляются в нестационарных колебательных режимах

люминесцентных кинетических кривых, рисунок 3.6. В этом случае следует добавить к полученному решению

$$I(t) = \eta \frac{v_1 v_2 N_0}{r_1 - r_2} \left[ \left(1 + \frac{v_{-3}}{r_1}\right)(e^{r_1 t} - 1) - \left(1 + \frac{v_{-3}}{r_2}\right)(e^{r_2 t} - 1) \right]; \quad (3.5)$$

неравновесную составляющую

$$I_1 = \eta' \frac{v_2 v_1 N_0}{\omega} e^{-\beta t} \left[ \sin(\omega t) - \frac{v_{-3}}{\omega} (\sin(\omega t + \varphi) \sin(\varphi)) \right] + \frac{v_1 v_{-3} N_0}{\beta^2 + \omega^2};$$

$$I(t) = I_0 \sin\{(2\pi/T)t\} \times \exp(-0.00054t),$$

Здесь :  $T$ - период колебания,  $I_0$ - интенсивность ГХЛ при  $t=0$ .

$$I(t) = 2.56270510^6 \{ \exp(-0.00010874t) - 1.00036(-0.00010879t) \} + 480 \sin((6.28/2401)t) \exp(-0.000542t) + 950; \quad (I - \text{отн. ед., } t - \text{ в с}). \quad (3.6)$$

Поскольку  $\Delta\Gamma = \Gamma_1 - \Gamma_2$  не превосходит точности эксперимента требуется в аппроксимирующей зависимости выполнить предельный переход  $\Delta\Gamma \rightarrow 0$ :

$$I(t) = 950 \{ 1 - \exp(-0.00011t) - 1.4 \cdot 10^{-4} t \cdot \exp(-0.00011t) \} + 480 \sin[(6.28/2401)t] \cdot \exp(-0.000542t) + 950; \quad (3.7)$$

Полученные результаты приведены на рисунок 3.6, кривая 3 и находятся в качественном согласии с экспериментом.

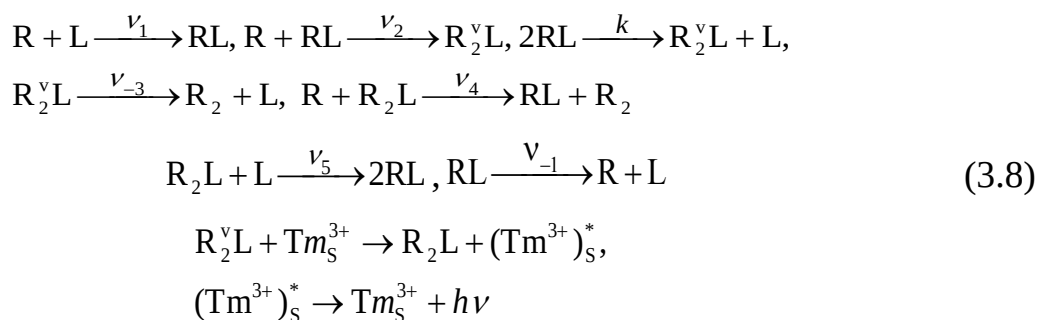
Причиной возникновения колебаний все же являются процессы диссоциации  $H_2^v L$ , неравновесной десорбции  $H_2^{v-m} L$  и обмена колебательными квантами между  $H_2^{v-m} L$  и  $H_2 L$  — адсорбированными молекулами водорода на поверхности.

### 3.5 Нестационарные люминесцентные методы определения элементарных стадий и констант гетерогенных химических реакций

#### 3.5.1 Темновые паузы

Возможен случай полного «выключения» атомов – «темновая» пауза ( $\Delta j = -j$ ) на время  $\Delta t$ . Вид кинетической кривой люминесценции при «включении» атомов ( $\Delta j = +j$ ) определяется процессами диссоциации молекул и десорбции атомов. После «темновой» паузы знак приращения интенсивности  $\Delta I(\Delta t)$  определяет температуры, соответствующие началу активной диссоциации адсорбированных молекул.

Возбуждение свечения поверхности  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  атомами водорода возможно по ударному Ридила-Или (РИ)) и диффузионному Лэнгмюра - Хиншелвуда (ЛХ) механизмам [11,12] :



Возбужденные состояния центра свечения на поверхности  $\text{Tm}_s^{3+}$  обозначены звездочкой;  $h\nu$  – квант люминесцентного излучения;  $\nu_2$  – скорость ударной рекомбинации атомов;  $k$  – скорость диффузионной рекомбинации атомов адсорбированных на поверхности.

Интенсивность ГХЛ  $I$  определяется процессами ударной и диффузионной рекомбинации атомов и эффективностью возбуждения ГХЛ  $\eta$ ,  $\eta_1$  в реакциях

Ридила-Или и Ленгмюра-Хиншелвуда.

$$I = \eta \nu_2 N_1 + \eta_1 k N_1^2, \quad (3.9)$$

Введем обозначения для концентраций мест адсорбции, адсорбированных атомов и молекул в момент времени  $t$ :

$$L \rightarrow N(t), RL \rightarrow N_1(t), R_2L \rightarrow N_2(t).$$

Концентрации адсорбированных атомов  $N_1(t)$  в момент времени  $t$  найдем из системы кинетических уравнений, описывающей механизм возбуждения (3.8):

$$\left. \begin{aligned} \dot{N}(t) &= -(\nu_1 + \nu_3)N + \nu_{-1}N_1 + \nu_{-3}N_2 + kN_1^2 \\ \dot{N}_1(t) &= \nu_1N - (\nu_{-1} + \nu_2)N_1 + \nu_4N_2 + \nu_5(1 - \theta)N_2 - 2kN_1^2 \\ \dot{N}_2(t) &= \nu_3N + kN_1^2 - (\nu_{-3} + \nu_4)N_2 - \nu_5(1 - \theta)N_2. \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

Начальные заполнения поверхности атомами и молекулами могут быть произвольными:

$$N_1(0) = N_{10}, \quad N_2(0) = N_{20}, \quad N(0) = N_0 - N_{10} - N_{20}, \quad (3.11)$$

где  $N_0$  – полная концентрация поверхностных центров адсорбции  $L$ .

При «низких» температурах образца ( $T < 350$  К) и «больших» потоках атомов Н ( $> 10^{13}$  ат/см<sup>2</sup>с) преобладает ударный механизм РИ возбуждения люминесценции ZnS-Tm<sup>3+</sup>. «Выключение» атомов водорода в этих условиях приводит к резкому спаду интенсивности ГХЛ более чем на порядок, рисунок 3.8. В дальнейшем интенсивность ГХЛ уменьшается по закону [4].

$$I(t) = \frac{I_0}{[1 + kN_1(0)t]^2}. \quad (3.12)$$

Заполнение поверхности атомами  $RL$  за время «темновой» паузы изменяется немонотонно. Интенсивность вспышки ГХЛ при «включении» атомов может быть больше и меньше интенсивности ГХЛ до выключения атомов. Такие соотношения

интенсивностей ГХЛ соответствует эксперименту, рисунок 3.8,

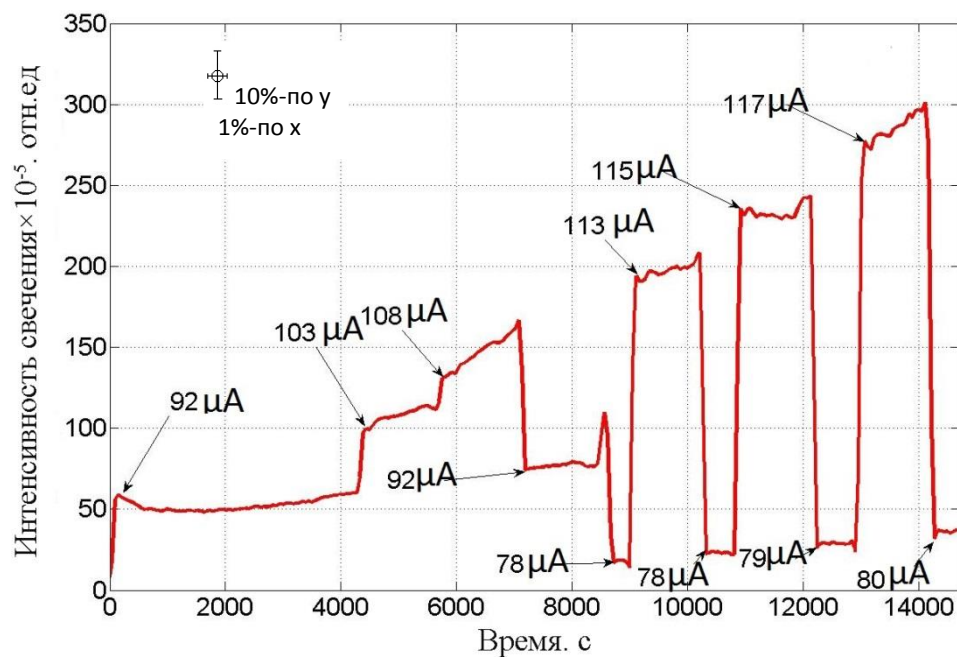


Рисунок 3.8. Люминесценция  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  в атомарном водороде в ходе ступенчатого изменения концентрации атомов и при «темновых» паузах различной длительности.

$T = 306\text{K}$ ,  $P_{\text{H}+\text{H}_2} = 3 \cdot 10^{-2}$ , торр.

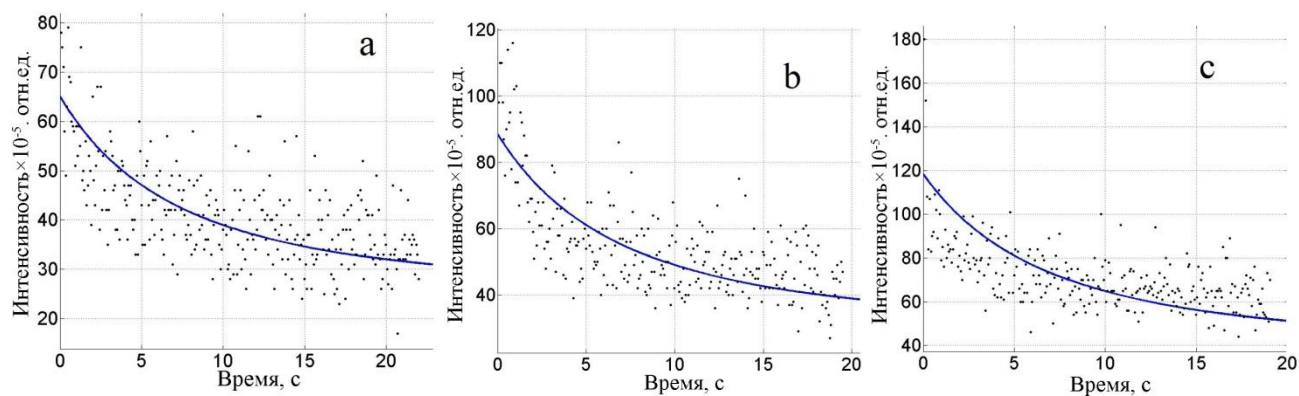


Рисунок 3.9. Начальные участки затухания люминесценции  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  после «выключения» атомов водорода после длительных (а-3, b-3,5, c-4 часа) начальных заполнениях поверхности атомами водорода. Температура образца 306K, давление в разрядной трубке  $3 \cdot 10^{-2}$  торр

Вклад механизма ЛХ в общую интенсивность РРЛ определяется по

кинетическим кривым затухания РРЛ после «выключения» потока атомов (рисунок 3.9.). Прекращение подачи атомов сопровождается «ступенчатым» уменьшением интенсивности на величину  $I_p$ , оставшийся вклад  $I_L$  составляет  $\approx 5-10\%$  от полной интенсивности РРЛ  $I = I_p + I_L$ . Затухание свечения  $I_L$  происходит в соответствии с (3.12). Скорости затухания люминесценции  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  после «выключения» атомов водорода в реакции Ленгмюра-Хиншелвуда  $2\text{RL} \xrightarrow{k} \text{R}_2^v\text{L} + \text{L} : kN_1(0), \text{с}^{-1}$  приведены в таблице.3.2.

Таблица 3.2. Скорость реакции Ленгмюра-Хиншелвуда на  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$

| Время экспозиции в Н     | 3 часа | 3,5 часа | 4 часа |
|--------------------------|--------|----------|--------|
| $kN_1(0), \text{с}^{-1}$ | 0.07   | 0.072    | 0.073  |

Предельное заполнение  $N_1(0) \leq 10^{15} \text{см}^{-2}$ , что соответствует  $k(306\text{K}) \approx 7 \cdot 10^{-17} \text{см}^2 \text{с}^{-1}$

Отметим высокую чувствительность, информативность и простоту регистрации ГХЛ отклика на изменение условий протекания реакции.



### 3.5.2 Концентрационно-временные циклы

Пусть в момент времени  $t_1$  ( $t_1 = 0$ ), интенсивность ГХЛ достигла стационарного значения  $I$ . В этот момент величина плотности потока молекул  $j_1$  скачкообразно изменяется на величину  $\Delta j_1$ . От величины  $j_1$  зависит относительная вероятность  $v_3 = \sigma_3 j_1$ . Изменение  $v_3$  равно

$$\Delta v_3 = (\Delta j_1 / j_1) v_3. \quad (3.13)$$

Заменив  $v_3$  на  $v_3 + \Delta v_3$ , решим систему (2) относительно  $N_1(t)$ , с начальными условиями, соответствующими стационарным заполнениям поверхности при  $t \leq t_1 = 0$ . Зависимость  $N_1(t)$  определяет кинетику перехода к новой стационарной интенсивности ГХЛ  $I(t)$ :

$$I(t) = I + (\bar{I} - I) \frac{R_1(1 - e^{R_2 t}) - R_2(1 - e^{R_1 t})}{R_1 - R_2}. \quad (3.14)$$

Здесь  $R_1$  и  $R_2$  (см. [31]):

$$R_{1,2} = -\lambda(1 \mp \sqrt{1 - \frac{\mu}{\lambda^2}}),$$

$$2\lambda = v_1 + v_{-1} + v_2 + v_3 + v_{-3} + v_4 + v_5,$$

$$\mu = (v_1 + v_{-1} + v_2)(v_3 + v_{-3} + v_4 + v_5) + (v_1 - v_4 - v_5)(v_2 - v_3)$$

$I$ -исходная,  $\bar{I}$  – новая стационарная интенсивность ГХЛ. Знак разности  $\bar{I} - I$  определяется знаком множителя  $\Delta j_1(v_5 + v_4 - v_1)$ . При малых  $t$  ( $|tR_{1,2}| \ll 1$ ) интенсивность ГХЛ изменяется квадратично со временем, поскольку молекулы не участвуют непосредственно в возбуждении ГХЛ:

$$I(t) = I + (\bar{I} - I) R_1 R_2 \frac{t^2}{2}. \quad (3.15)$$

По начальному участку релаксационной кинетической кривой можно вычислить следующую комбинацию элементарных констант:

$$\nu_3(\nu_{-1} + \nu_2 + \nu_4 + \nu_5) = \frac{2j_1}{\Delta j_1} \left[ \frac{I(\tau) - \bar{I}}{\bar{I} - \bar{I}} \cdot \frac{1}{\tau} \right];$$

$$\nu_3(\nu_{-1} + \nu_2 + \nu_4 + \nu_5) = \frac{2j_1}{\Delta j_1} \left[ \frac{I(\tau) - \bar{I}}{\bar{I} - \bar{I}} \cdot \frac{1}{\tau} - \frac{I(t) - \bar{I}}{\bar{I} - \bar{I}} \cdot \frac{1}{t} \right].$$

Здесь  $\bar{I}$ ,  $\bar{I}$  – стационарные интенсивности ГХЛ после изменения  $j_1$  на  $\Delta j_1$  и  $2\Delta j_1$ .

В различных интервалах температур и давлений в сумме  $\nu_{-1} + \nu_2 + \nu_4 + \nu_5$  преобладает одно из слагаемых.

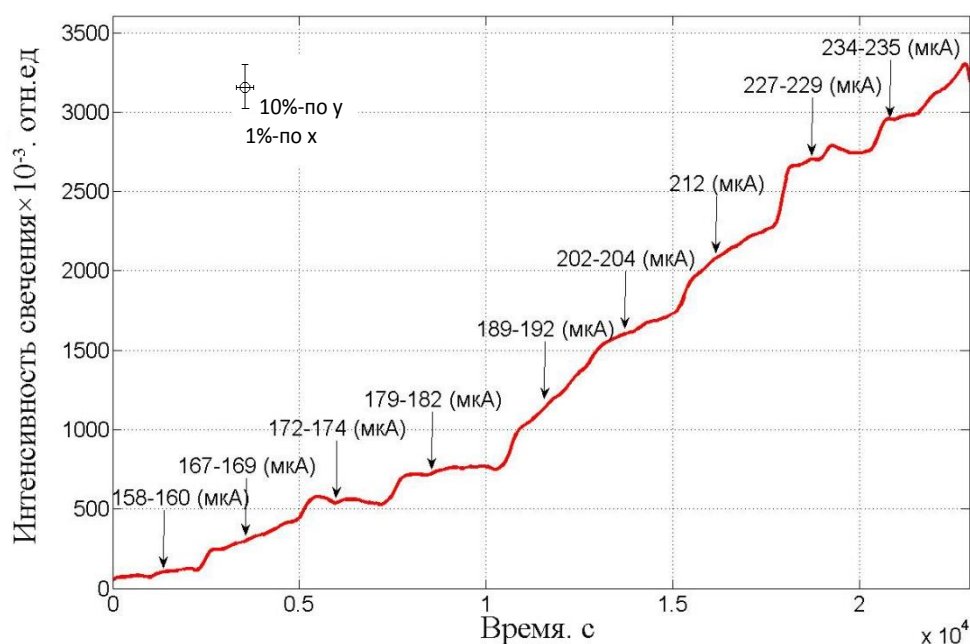


Рисунок 3.10. Изменение интенсивности свечения  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  в атомарном водороде при ступенчатом увеличении концентрации атомов водорода (на рисунке приведены значения компенсирующего тока мкА в плече моста Уинстона).  $T=306$  К,  $P_{\text{H}+\text{H}_2}=3,0 \cdot 10^{-2}$ , торр.

Регистрацию люминесцентных откликов на изменение плотности потока молекул трудно реализовать в эксперименте, поскольку одновременно с изменением молекулярного потока изменяется поток возбуждающих атомов. Намного легче мощностью ВЧ разряда управлять плотностью потока возбуждающих атомов, оставляя концентрацию молекул неизменной. На рисунке 3.10. приведены релаксационные кинетические кривые ГХЛ, полученные изменением  $j$  на  $\Delta j$  после достижения стационарной интенсивности люминесценции.

Релаксационные кривые ГХЛ определяют вид зависимости интенсивности ГХЛ  $I$  от концентрации (плотности потока) возбуждающих атомов  $j$ :

$$I(j) = B_1 \sigma_2 j N_1(j) \quad (3.16)$$

При увеличении концентрации атомов водорода, скачок интенсивности  $\Delta I$  пропорционален  $\Delta j$ . При небольшом времени изменения концентрации атомов водорода. Из (3.14) получаем:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta j}{j}, \quad (3.17)$$

По приращению интенсивности  $\Delta I(t)$  вычислим новый поток атомов

$$j_{(1)} = j + \Delta j = j \left(1 + \frac{\Delta I}{I}\right), \quad (3.18)$$

При стационарной интенсивности  $I_{(1)}$  - поток атомов  $j_{(1)}$ , изменим  $j_{(1)}$  на  $j_{(2)}$ , и по новому приращению интенсивности  $\Delta I_{(2)}$  определим

$$j_{(2)} = j_{(1)} \left(1 + \frac{\Delta I}{I}\right), . \quad (3.19)$$

Люминесцентный метод отличается малой инерционностью ( $\tau < 10^{-3}$  с). Это позволяет регистрировать быстрые изменения концентраций и плотностей потоков

атомов. При этом достаточно определить  $j$  в одной экспериментальной точке, чтобы определить абсолютные значения  $j$ .

Оценим скорости адсорбции и рекомбинации атомов, используя условие стационарности  $\dot{N}_1 = 0$ , в момент  $t=0$  перед скачком концентрации. Учтем, что при ступенчатом изменении концентрации атомов

$$j_0 \rightarrow j_0 + \Delta j_0, \quad \nu_2 \rightarrow \sigma_2(j_0 + \Delta j_0) = \nu_2 + \frac{\Delta j_0}{j_0} \nu_2, \quad \nu_4 \rightarrow \sigma_4(j_0 + \Delta j_0) = \nu_4 + \frac{\Delta j_0}{j_0} \nu_4.$$

Система кинетических уравнений имеет вид:

$$\dot{N}_1(t-0) = \nu_1 N - (\nu_{-1} + \nu_2) N_1 + \nu_4 N_2 + \nu_5 N_2 = 0 \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} \dot{N}_1(t) &= \nu_1 N - (\nu_{-1} + \nu_2) N_1 + \nu_5 N_2 + \frac{\Delta j_0}{j_0} (\nu_1 N - \nu_2 N_1 + \nu_4 N_2) = \\ &= \frac{\Delta j_0}{j_0} (\nu_1 N - \nu_2 N_1 + \nu_4 N_2); \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$N_1(t) = N_1 + \frac{\Delta j_0}{j_0} (\nu_1 N - \nu_2 N_1 + \nu_4 N_2) t.$$

Кинетика перехода интенсивности к новому стационарному состоянию при малых  $t$  ( $|R_{1,2}t| \ll 1$ ), описывается соотношением:

$$I(t) = I \left(1 + \frac{\Delta j}{j}\right) \left[1 + \frac{\Delta j}{j} \left(\frac{\nu_1 N + \nu_4 N_2}{N_1} - \nu_2\right) t\right] + \left[\bar{I} - I \left(1 + \frac{\Delta j}{j}\right)\right] R_1 R_2 \frac{t^2}{2}, \quad (3.22)$$

$$R_1 R_2 = (\nu_1 + \nu_{-1} + \nu_2)(\nu_3 + \nu_{-3} + \nu_4 + \nu_5) + (\nu_1 - \nu_4 - \nu_5)(\nu_2 - \nu_3).$$

Скорость изменения интенсивности РРЛ на линейном по времени начальном участке релаксационной кривой равна:

$$i = \frac{I}{\Delta I(I + \Delta I)} \cdot \frac{dI}{dt} = \nu_{-1} - \nu_5 \frac{N_2}{N_1} = \frac{\nu_1 N + \nu_4 N_2}{N_1} - \nu_2, \quad (3.23)$$

Где  $\nu_{-1}$  - вероятность десорбции атомов в единицу времени;  $\nu_5$  - скорость диссоциации молекул;  $\nu_1, \nu_2$  - адсорбции и рекомбинации атомов,  $\nu_4$  - атомно-молекулярного обмена.

Знак относительной скорости изменения интенсивности ГХЛ после скачка концентрации атомов, определяется преобладанием процессов накопления атомов на поверхности ( $i > 0$ ), или молекул ( $i < 0$ ). Здесь не учтена рекомбинация атомов по механизму ЛХ ( $k=0$ ), поскольку при включенных атомах преобладает ударный механизм РИ.

При «низких» температурах и «больших»  $j_H$  поверхность заполняется молекулами:

$$i = \frac{I}{\Delta I(I + \Delta I)} \cdot \frac{dI}{dt} = -v_2 < 0. \quad (3.24)$$

При «высоких» температурах и «малых»  $j_H$  поверхность заполняется атомами:

$$i = \frac{I}{\Delta I(I + \Delta I)} \cdot \frac{dI}{dt} = \frac{v_1 N + v_4 N_2}{N_1} > 0. \quad (3.25)$$

Значения  $i$  (рисунок 3.8) приведены в таблица 2 (фосфор ZnS-Tm<sup>3+</sup>).

Таблица 3.3 Значения параметра  $i$  по данным концентрационно-временных циклов (образец ZnS-Tm<sup>3+</sup>)

| $j_H, \text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ | Знак приращения<br>$\Delta j$ | $i \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$ | $T, \text{К}$ | $P_{H_2} \cdot 10^{-2}, \text{Торр}$ | $\sigma_1,$<br>$\sigma_4, \text{см}^2$ | $\sigma_2, \text{см}^2$ |
|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------|--------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------|
| $(j_H \leq 10^{14})$               | +                             | 3,7                           | 306           | 3                                    | $\sim 10^{-18}$                        | $\sim 10^{-19}$         |
|                                    | +                             | 8,7                           | 306           | 3                                    | $\sim 10^{-18}$                        |                         |
|                                    | -                             | -1,7                          | 306           | 3                                    |                                        |                         |
|                                    | -                             | -3                            | 306           | 3                                    |                                        |                         |

Экспериментальные релаксационные кривые концентрационно-временных циклов РРЛ<sub>Н</sub> соответствуют знакопеременной величине  $i$ , т.е. случаю (3.23) с

участием адсорбционно-рекомбинационных процессов.

В общем случае релаксационная кривая при изменении плотности потока атомов на  $\Delta j$  имеет вид

$$I(t) = I + \frac{\Delta j}{j} I \theta(t) + \sum_{i=1}^n a_i e^{r_i t}, \quad (3.26)$$

где  $n$  – число форм адсорбции. Стадийный механизм возбуждения включает  $i$  прямых и  $l$  обратных стадий с вероятностями  $\nu_i$ ,  $\nu_{-l}$ . Выполняется условие:-

$$\sum_{k=1}^n r_k = \sum_i \nu_i + \sum_l \nu_{-l}. \text{ Если возбуждение ГХЛ осуществляется при участии атомов,}$$

адсорбированных в нейтральной форме, то показатели экспонент при плотностях потоков  $j$  и  $j + \Delta j$  определяют сумму сечений адсорбции и рекомбинации атомов

$$\sigma_1 + \sigma_2 = \frac{1}{\Delta j} \left[ \sum_{k=1}^n r_k(j) - \sum_{k=1}^n r'_k(j + \Delta j) \right]. \quad (3.27)$$

Полученная на основе нестационарных измерений зависимость интенсивности люминесценции  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  от плотности потока атомов водорода показана на рисунке 3.11.

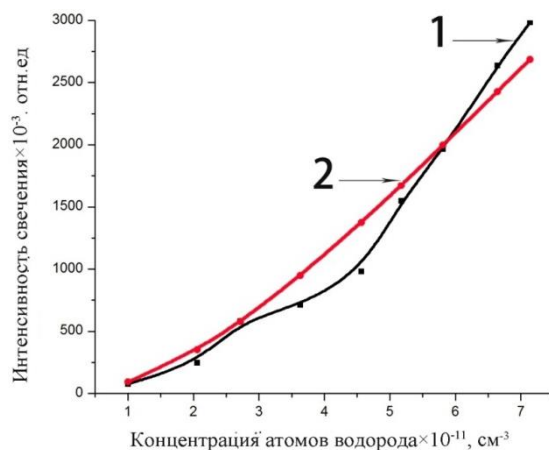


Рисунок 3.11. Зависимость интенсивности ГХЛ<sub>Н</sub>  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  от плотности потока атомов Н. (1-эксперимент. 2 – расчет (3.29))

Как видно, рисунок 3.11, интенсивность ГХЛ<sub>Н</sub>  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  сверхлинейно зависит от плотности потока атомов Н. При низких концентрациях атомов, возбуждение

ГХЛ следует ударному  $R + L \xrightarrow{\nu_1} RL, R + RL \xrightarrow{\nu_2} R_2^v L$  РИ механизму:

$$I(j, T) = \eta N_0 \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\nu_{-10}} \exp\left(\frac{q_1 + E_1}{kT}\right) j^2, \quad (3.28)$$

Зависимость стационарной интенсивности от  $j$  плотности потока атомов (рисунок.3.11)

$$I(j) = \frac{BN_0 j^2 \sigma_2 [\sigma_1 \nu_{-3} + \sigma_1 \nu_5 + \nu_3 \sigma_4 + \sigma_4 \sigma_1 j] + BN_0 j \sigma_2 \nu_3 \nu_5}{j^2 \sigma_1 (\sigma_2 + \sigma_4) + j [\sigma_1 (\nu_3 + \nu_{-3} + \nu_5) + \sigma_2 (\nu_3 + \nu_{-3}) + \sigma_4 \nu_{-1}] + \nu_{-1} (\nu_3 + \nu_{-3} + \nu_5) + \nu_5 \nu_3}$$

качественно верно описывается аппроксимацией:

$$I(j) = \frac{10^3 j^2}{0,05 j^2 + 0,9 j + 10}. \quad (3.29)$$

Расчеты с использованием (3.17, 3.23, 3.29) позволяют определить скорости реакции и получить оценки величин частотных факторов и сечений реакций адсорбции и рекомбинации атомов Н, десорбции атомов Н и молекул  $H_2$  для  $ZnS-Tm^{3+}$ , таблица 3.4.

Таблица 3.4. Оценки параметров величин взаимодействия атомов и молекул водорода с поверхностью  $ZnS-Tm^{3+}$

| Образец, газ                 | Энергия активации десорбции $H_2$<br>$q_3 + E_3$ , эВ | Приведенное сечение реакций адсорбции и рекомбинации атомов Н<br>$\sigma_1 \sigma_2 (\sigma_1 + \sigma_2)^{-1}$ , см <sup>2</sup> | Частотный фактор десорбции молекулы $H_2$ ,<br>$\nu_{-30}$ , с <sup>-1</sup> | Энергия активации десорбции атома Н,<br>$q_1 + E_1$ , эВ | Частотный фактор десорбции атома Н<br>$\nu_{-10}$ , с <sup>-1</sup> |
|------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| $ZnS-Tm^{3+}$ ,<br>$H + H_2$ | (0,35±0,02)                                           | $10^{-17} \div 10^{-18}$                                                                                                          | $10^7 \div 10^8$                                                             | $\geq 0,7$                                               | $\geq 10^{10}$                                                      |

### 3.6 Выводы по главе 3

Методы исследования, основанные на явлении гетерогенной хемилюминесценции позволяют создать чувствительные on-line инструменты исследования состава поверхности, механизмов переноса энергии и процессов деградации поверхности, эффективности электронных излучательных процессов на поверхности. Использование ГХЛ-методик позволяет проследить за быстропротекающими газофазными процессами и процессами на поверхности.

Нестационарные ГХЛ методы позволили явно выделить ударный (Ридила - Или) и диффузионный (Ленгмюра-Хиншелвуда) механизмы рекомбинации атомов водорода на поверхности  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ , и оценить долю их вкладов (10:1) в полную скорость рекомбинации атомов водорода на поверхности сульфида цинка в зависимости от плотности потока атомов и температуры образца.

Люминесцентные отклики на изменение плотности потока атомов  $j$  на  $\pm \Delta j$  ( $+\Delta j > 0$ ) и «темновую» паузу  $\Delta j = -j$  имеют противоположный знак.

Порядок начального участка релаксационной кинетической кривой  $n$  ( $I, \Delta I \sim t^n$ ) определяется числом элементарных стадий, отделяющих данный релаксационный процесс от акта возбуждения ГХЛ.

Разность сумм корней характеристических уравнений для релаксационных кинетических кривых  $\sum_{i=1}^m r_i$  ( $m$  – число форм адсорбции на поверхности)

определяет величину параметра, вызвавшего релаксационный переход:

$$v(x + \Delta x) - v(x) = \sum_{i=1}^m r_{-i} - \sum_{i=1}^m r_i$$



Существует принципиальная возможность эффективной ( $\geq 1\%$ ) э accommodations электронной подсистемой твердого тела энергии взаимодействия атомарного водорода с поверхностью.

Перенос энергии к центрам свечения и последующая излучательная релаксация приводят к люминесценции катализатора-кристаллофосфора – твердотельное преобразование химической энергии в световую с интенсивностью свечения  $I = (10^9 - 10^{14})$  квант/см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup> при плотностях потока атомов водорода  $j = 10^{11-16}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>.

Участие водородсодержащих колебательно-возбужденных связей в протекании поверхностных процессов приводит к возникновению колебательных режимов хода реакции. Объяснение и моделирование подобных режимов актуально для гетерогенных каталитических процессов, для решения проблем повышения стабильности работы водородного лазера, управления ростом кристаллов и пленок при послойной молекулярно-лучевой эпитаксии, увеличения срока службы защитных покрытий спускаемых космических аппаратов, при формировании структур тонкопленочных твердооксидных топливных элементов и др.

## ГЛАВА 4. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ В АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКАХ ВОДОРОДА

Методы исследований, основанные на явлении ГХЛ облегчают быстрое обнаружение и идентификацию широкого класса соединений. В качестве датчиков такого класса устройств могут быть использованы высокоэффективные твердотельные люминофоры, к которым относится  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ .

Сульфид цинка  $\text{ZnS}$  соединение группы AII-BVI. Относится к прямозонным полупроводникам [113, 114]. Оптическая ширина запрещенной зоны 3,41–3,91 эВ. Люминофоры на основе  $\text{ZnS}$  используются в фотоэлектрических устройствах:  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  (588, 665 нм), оранжевый,  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnS-Sn}^{2+}$ , (715 нм) красный,  $\text{Te}^{2+}$  (750 нм) и т. д. [115, 116].

Наночастицы  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  используются в тонкопленочных электролюминесцентных устройствах в качестве люминофоров [118]. Люминофор  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  применяется в FED - полевых излучательных устройствах [117]. С уменьшением размера частиц эффективность свечения  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  увеличивается. С этим связано их применение в дисплеях, лазерах и т. д. [119, 120].

Среди люминесцентных методов изучения элементарных актов взаимодействия газ–поверхность следует выделить исследования, основанные на нестационарных измерениях [121].

Симметрия кристаллического поля и колебательный спектр поверхности отличаются от объемных. Это приводит к различию спектров при оптическом и химическом способах возбуждения. Дополнительные изменения в спектрах

поверхностной люминесценции обусловлены деформацией (перестройкой) решетки и существованием специфических поверхностных центров свечения..

Спектр люминесценции несет наиболее детальную информацию о структуре центра свечения и его ближайшем окружении. ГХЛ связана с возбуждением приповерхностной области кристалла атомами и молекулами тепловой энергии.

Выбор активатора, служащего спектроскопическим зондом, определяется целью исследований. Ионы с незаполненными *d*-оболочками ( $Mn^{2+}$ ), сильно взаимодействующие с решеткой, могут служить индикаторами динамических свойств поверхности. Ионы, способные образовывать центры свечения при ассоциации с со-активаторами, вакансиями или при сегрегации примеси, позволяют судить о перераспределении введенных в образец атомов активатора с температурой и изменении состава поверхности в атмосфере активного газа. Спектроскопическим зондом может выступать и сама адсорбированная частица.

Сравнительное исследование спектров ГХЛ и фотолюминесценции (ФЛ) служит информативным методом изучения механизмов возбуждения ГХЛ и получения сведений:

- о параметрах и динамике кристаллической решетки;
- структуре и пространственном распределении центров свечения, примесей и дефектов;
- процессах изменения свойств поверхности при воздействии активных газов;
- изменении симметрии кристаллического поля при переходе от объема к поверхности;

- частотах колебаний поверхностных мод кристалла и локальных колебаний адсорбата и пр.

#### 4.1 Спектры люминесценции $\text{ZnS-Mn}^{2+}$

**$\text{ZnS-Mn}^{2+}$ .** Кубическая решетка  $\text{ZnS-}\beta$  (сфалерит) относится к группе пространственной симметрии  $T^2$ ,  $\text{ZnS-}\alpha$  (вюрцит) к  $C_6^4$ . В решетку  $\text{ZnS}$  марганец входит в виде ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , замещающих ионы  $\text{Zn}^{2+}$  в узлах решетки. Локальная симметрия кристаллического поля, в месте нахождения парамагнитного иона  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{ZnS-}\beta$ , относится к группе правильного тетраэдра, а в  $\text{ZnS-}\alpha$  – к группе тетраэдра [122].

Симметрия окружения центра свечения  $\text{Mn}^{2+}$  на поверхности и в приповерхностной области понижена до  $C_{3v}$ . С этим связано дополнительное расщепление уровней  ${}^4T_1 \rightarrow {}^4E + {}^4A_2$ ,  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4E + {}^4A_1$ . В приповерхностной области кристалла понижение симметрии можно рассматривать как возмущение, не вызывающее значительного расщепления  ${}^4T_1$  и  ${}^4T_2$  уровней.

Направленное перпендикулярно поверхности сжатие кристаллической решетки сопровождается усилением кристаллического поля и приведет к смещению спектра излучения  $\text{Mn}^{2+}$  в длинноволновую область [123, 124]. Обрыв связей при образовании поверхности, наряду с понижением симметрии окружения центров свечения, находящихся на поверхности, изменит, в результате деформации решетки, величину кристаллического поля в приповерхностной области.

Понижению симметрии окружения ионов  $Mn^{2+}$  расположенных в плоскости поверхности от  $T_d$  до  $C_{3v}$  вызывает более сильное расщепление этих уровней.

Марганец служит эффективным активатором в случае возбуждения ГХЛ ZnS атомарным водородом - сечение возбуждения ГХЛ достигает  $10^{-20} \text{ см}^2$ . И хотя концентрация марганца была чрезвычайно низкой ( $10^{-6} \%$ ), марганец был обнаружен в спектрах ГХЛ.

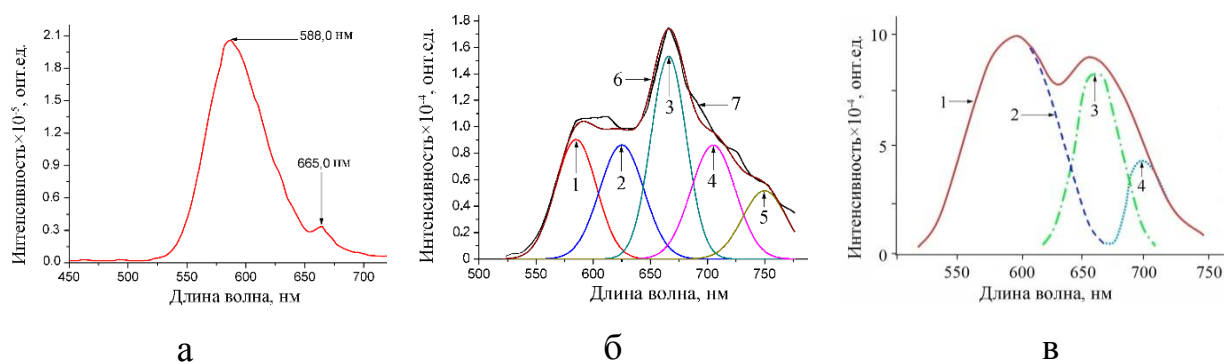


Рисунок 4.1. Спектры свечения микрокристаллического люминофора  $ZnS-Mn^{2+}$  (2,5 вес%), 295 К, плотность потока атомов Н в эффузионном пучке  $10^{14-16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ;  $P_{H+H_2} = 3 \cdot 10^{-2}$  торр;

а) возбуждение лампой (ДРТ 125-1) с фильтром (УФС-06) линиями 317, 339, 369 нм;

б) возбуждение атомарным водородом кривые 1–6.

Линии 1-5 разложение методом Аленцева–Фока экспериментальной кривой 7.

в) после скола монокристалла  $ZnS-Mn^{2+}$  в атомарном водороде [11].

Линии 2–4 разложение методом Аленцева–Фока экспериментальной кривой результат разложения экспериментальной кривой 1.

В спектре ФЛ образца ZnS–Mn основной является оранжевая полоса с  $\lambda_{\max}=585$  нм ( ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ ), рисунок 4.1, а. Небольшой пик проявился при 665,5 нм.

В спектре ГХЛ<sub>Н</sub> образца ZnS–Mn основная полоса  $\lambda_{\max}=665$  нм ( $T=295$  К) кривая 3, рисунок 4.1, б.

Полоса 665 нм отсутствует в ZnS-фосфорах, не содержащих марганец. Атомарный водород активно взаимодействует с атомами серы на поверхности, что приводит накоплению вакансий серы у поверхности кристалла. Восстановление поверхности ZnS–Mn понижает симметрию окружения  $Mn^{2+}$  до  $C_{3V}$  тем самым увеличивает вероятность перехода  ${}^4E \rightarrow {}^6A_1$  интенсивность красной полосы в ионах  $Mn^{2+}$  расположенных у поверхности ZnS.

Росту интенсивности красной полосы ГХЛ<sub>Н</sub> ZnS–Mn способствуют высокие ( $>0,5$  вес %) концентрации марганца ассоциированными с вакансией серы и иными комплексами, из нескольких ионов  $Mn^{2+}$  ( $Mn^{2+} - V_S^{\bullet\bullet}$ ,  $V_S^{\bullet\bullet}$ -серные вакансии).

Слабая вспышка свечения, длительностью 0.5–5 с. обнаружена при сколе монокристаллов ZnS–Mn в вакууме и молекулярном водороде [11]. Интенсивность вспышки увеличивается на два порядка при сколе монокристаллов ZnS–Mn в атомарном водороде ( $\sim 10^{12}$  квантов/см<sup>2</sup>с). Свечение поверхности скола монокристалла ZnS–Mn в атомарном переходит в стационарное за время  $\geq 10^2$  с [11].

В спектре ГХЛ ZnS–Mn при сколе в атомарном водороде (рисунок 4.1,в) наряду с основной полосой  $\lambda_{\max}=588$  нм (присутствует в спектре ФЛ) имеются дополнительные полосы  $\lambda_{1\max}=665$  нм и  $\lambda_{2\max}=705$  нм. Все полосы полос с ростом температуры смещаются в коротковолновую область. Это характерно для иона  $Mn^{2+}$  (незаполненная  $3d^5$  оболочка). Полосы ФЛ и ГХЛ<sub>Н</sub>  $\lambda_{\max}=588$  нм -

приповерхностные ионы  $Mn^{2+}$  ; полоса ГХЛ<sub>Н</sub>  $\lambda_{max} = 705$  нм - поверхностные ассоциаты  $Mn^{2+} - V_S^{\bullet\bullet}$  ; полоса 665 нм –ассоциат  $Mn^{2+} - H_2$  .

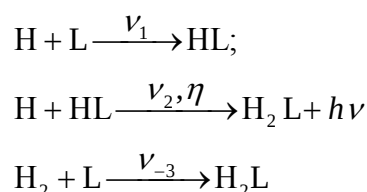
#### **4.2 Изучения взаимодействия атомов и молекул с поверхностью твердых тел люминесцентными методами**

Механизмы взаимодействия атомов и молекул с поверхностью, состав и состояние поверхности, определяют стационарные и динамические характеристики ГХЛ. Построение механизма ГХЛ определяется результатами экспериментальных исследований стационарных, спектральных, характеристик ГХЛ. При этом изначально следует выбирать модель с минимально необходимым количеством предполагаемых процессов, без каждого из которых наблюдение ГХЛ будет невозможно. Дальнейший расчет стационарных, кинетических, спектральных характеристик ГХЛ, их зависимостей от условий возбуждения и сопоставление результатов расчетов с экспериментом на качественном и количественном уровне позволяет путём аналитического, численного и количественного моделирования определить сечения, энергии активации, частотный фактор десорбции и теплоту адсорбции атомов и молекул, а также эффективность электронного возбуждения твердых тел атомами и молекулами.

В качестве удобных экспериментальных характеристик ГХЛ могут быть выбраны кинетики разгорания ГХЛ, зависимости стационарной интенсивности

ГХЛ от температуры образца и плотности потока возбуждающих атомов, спектры свечения ГХЛ.

Минимально необходимый набор атомно-молекулярных процессов в механизме возбуждения ГХЛ представлен в Гл. 3, п. 3.3:



Интенсивность ГХЛ на поверхности заполненной молекулами и атомами  $N_1(0) = N_{10}$ ,  $N_2(0) = N_{20}$ ,  $N(0) = N_0 - N_{10} - N_{20}$ , равна:

$$\begin{aligned} I(t) &= \eta \nu_2 N_1(t), \\ N_1(t) &= \frac{\nu_1 N_0}{r_1 - r_2} [A_1 e^{r_1 t} - A_2 e^{r_2 t} + C], \\ A_{1,2} &= 1 + \frac{\nu_{-3}}{r_{1,2}} + \frac{(r_{1,2} + \nu_{-3})N_{10}}{\nu_1 N_0} - \frac{N_{20}}{N_0}, \\ C &= \nu_{-3} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right), r_{1,2} = -\lambda(1 \mp \sqrt{1 - \mu/\lambda^2}), \\ 2\lambda &= \nu_1 + \nu_2 + \nu_{-3}, \mu = (\nu_1 + \nu_2)\nu_{-3} + \nu_1 \nu_2. \end{aligned} \quad (4.1)$$

При «малых»  $t$  ( $|r_{1,2}| \ll 1$ ) интенсивность ГХЛ определяется начальными заполнениями поверхности:

$$I(t) = \eta \nu_2 N_{10} + \eta [\nu_1 (N_0 - N_{10} - N_{20}) - \nu_2 N_{10}] \nu_2 t. \quad (4.2)$$

Начальная вспышка ГХЛ:

$$I_0 = \eta \nu_2 N_{10} \quad (4.3)$$

вызвана ударной рекомбинацией газофазных атомов водорода с атомами водорода захваченными к моменту времени принятому за нулевой на поверхности:  $t=0$  ( $N_{10}$



$\neq 0$ ), (4.4). После вспышки наблюдается линейный рост интенсивности ГХЛ со временем (рисунок 4.2).

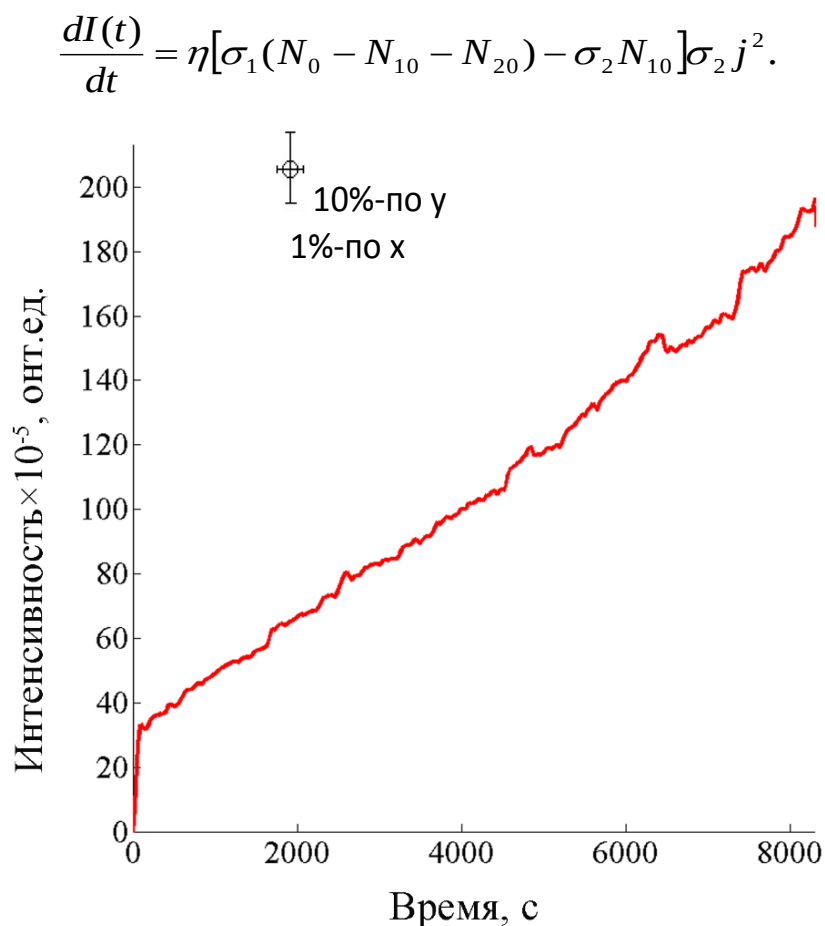


Рисунок 4.2. Зависимость интенсивности свечения ГХЛ фосфора  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  возбуждаемой атомами водорода от времени, ( $n_{\text{H}} < 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ,  $n_{\text{H}}$  - концентрация атомов водорода),  $T=295 \text{ K}$ .

Кинетические кривые, рисунок (4.2)-(4.4) разгорания ГХЛ, модель (4.1)

$$I(t) = \eta \nu_2 N_1(t) \quad (4.4)$$

без учета процессов энергообмена имеют вид немонотонной кривой с долговременным ( $> 10^4 \text{ с}$ ) максимумом (рисунок 4.3, кривая 1). Но как и для образца  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  в долговременных экспериментальных кинетических кривых ГХЛ<sub>н</sub>  $\text{ZnS-}$

$\text{Mn}^{2+}$  наблюдаются автоколебательные процессы, связанные с энергообменом в адсорбционном слое [14] и травлением поверхности сульфида цинка атомарным водородом [125], (рисунок 4.3, кривая 2). Временной масштаб этих процессов на  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  и  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  примерно совпадает, см. рисунок (3.6) и (4,3).

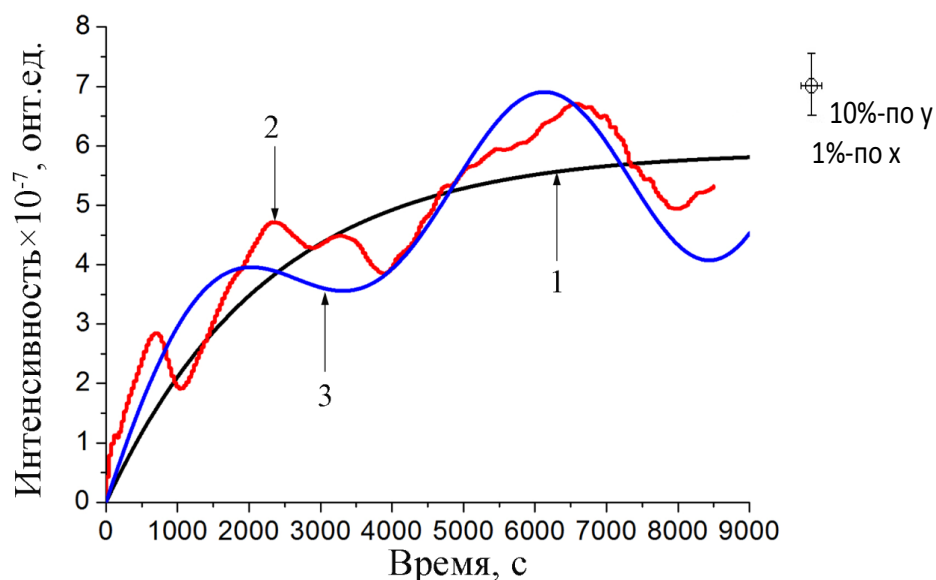


Рисунок 4.3. Разгорание люминесценции  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  возбуждаемой атомарным водородом (люминофор  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  предварительно прогрет в вакууме  $3.0 \cdot 10^{-6}$  торр). 1- аппроксимация кинетической кривой люминесценции рассчитана по формуле (4.6), 2- эксперимент, 3- аппроксимация кинетической кривой с учетом энергообмена в адсорбционном слое (4.6a).  $T=295$  K.

Кинетическая кривая разгорания ГХЛ (рисунок 4.3, кривая 1) описывается зависимостью:

$$I(t) = 127,02 \exp(-0,000561t) - 127,87 \exp(-0,000564t) + 589,48; \quad (I - \text{отн.ед.}, t - \text{sec}). \quad (4.5)$$

Поскольку разница между показателями степени  $r_1$  и  $r_2$  в (4.5) мала, следует перейти в (4.5) к пределу  $\Delta r \rightarrow 0$ :

$I(t)=589.48[1-\exp(-0.000563t)+0.00041t \exp(-0.000563t)];$  ( $I$  - отн.ед.,  $t$  - sec).

$$I(t) = \lim_{r_1 \rightarrow r_2} \eta v_2 \frac{v_1 N_0}{r_1 - r_2} [A_1 e^{r_1 t} - A_2 e^{r_2 t} + C] =$$

$$I_0 + (I_\infty - I_0)(1 - e^{rt}) + I_\infty r t e^{rt} \left[ \left(1 + \frac{r}{v_{-3}}\right) + \frac{I_0}{I_\infty} \left(1 + \frac{v_{-3}}{r} - \frac{N_{20}}{N_{10}}\right) \right]. \quad (4.6)$$

$$r_{1,2} = -\lambda, 2\lambda = v_1 + v_2 + v_{-3}, \mu = (v_1 + v_2)v_{-3} + v_1 v_2, \mu = \lambda$$

$$\lambda = 0.00056 \text{ c}^{-1}, \quad \mu = 0.00000032 \text{ c}^{-2}$$

Параметры  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_{-3}$  для уравнения (4.6) представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Значения параметров  $v_1, v_2$  и  $v_{-3}$  кинетической кривой 1, рисунок 4.3

| Относительные вероятности                                                   | $v_1$                                             | $v_2$                                                       | $v_{-3}$                                                        |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
|                                                                             | $\text{H} + \text{L} \xrightarrow{v_1} \text{HL}$ | $\text{H} + \text{HL} \xrightarrow{v_2} \text{H}_2\text{L}$ | $\text{H}_2 + \text{L} \xrightarrow{v_{-3}} \text{H}_2\text{L}$ |
| Значения ( $j_{\text{H}} \approx 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ c}^{-1}$ ). | $v_1 = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$         | $v_2 = 4,25 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$                   | $v_{-3} = 3,26 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$                    |

При участии процессов с колебательно-возбужденными молекулами водорода, возможно проявление нестационарных колебательных процессов в люминесцентных кинетических кривых. Для описания экспериментальных результатов с учетом процессов энергообмена, добавим к полученному ранее решению  $I(t)$  (4.6) слагаемое  $I_0 \sin[(2\pi/T) t] \exp(-0.00009t)$  (см.п.3.2.)

$$I_2(t) = 100 \cdot \sin((6.28/4800) \cdot t) \cdot \exp(-0.00009 \cdot t) + I(t); \quad (4.6a)$$

( $I$  – отн. ед.,  $t$  – в с).

Долговременная кинетическая кривая разгорания ГХЛ  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  приведена на рисунке 4.4. Причиной периодического изменения яркости ГХЛ<sub>Н</sub> может служить послойное травление атомарным водородом поверхности  $\text{ZnS}$  [125]. Предварительное заполнение поверхности  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  атомами водорода

обуславливает вспышку свечения при напуске атомов водорода.

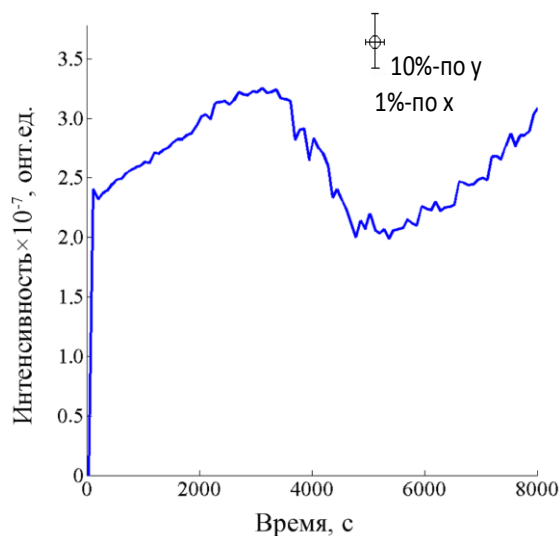


Рисунок 4.4. Зависимость от времени интенсивности свечения ГХЛ фосфора  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  возбуждаемой атомами водорода.

Концентрация атомов водорода  $n_{\text{H}} \geq 10^{11-12} \text{ см}^{-3}$ ,  $T=295 \text{ К}$ .

В целом зависимость яркости ГХЛ<sub>Н</sub> от времени немонотонна и длительно-периодическая, как и у других люминофоров с матрицей  $\text{ZnS}$ .

### 4.3 Концентрационно-временные циклы

На рисунке 4.5 показано изменение интенсивности ГХЛ<sub>Н</sub>  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  при «включении» и «выключении» пучка атомарного водорода - изменение плотности потока атомов водорода  $j$  на  $\pm j$ . Эти зависимости вполне аналогичны полученным

для  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ , рисунок.3.8.

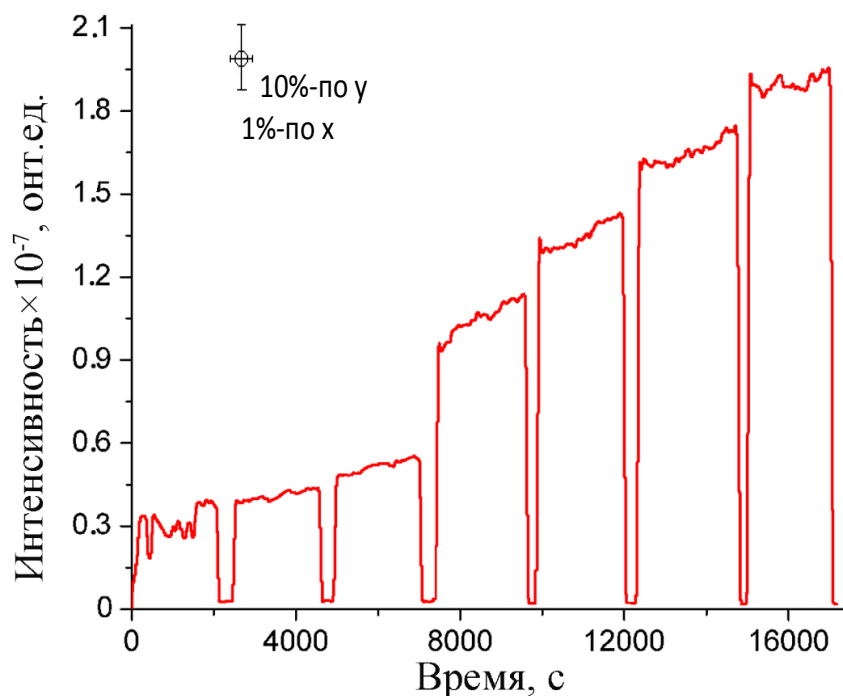


Рисунок. 4.5 Интенсивность ГХЛ<sub>Н</sub> люминофора  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  при «включении» и «выключении» (вспышка-тушение ГХЛ<sub>Н</sub>) пучка атомов водорода различной плотности.  $T = 306\text{K}$ ,  $P_{\text{H+H}_2} = 3.0 \cdot 10^{-2}$  торр.

На рисунке 4.6 приведена, построенная на основе экспериментальных результатов (рисунок 4.5) градуировочная кривая: интенсивность ГХЛ - плотность потока атомов водорода (малые  $j$ ). Согласно рис. 4.6, интенсивность ГХЛ<sub>Н</sub> люминесценции  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  возрастает сверхлинейно с увеличением концентрации атомов водорода, что соответствует ударному Ридила-Или механизму возбуждения ГХЛ (3.28).

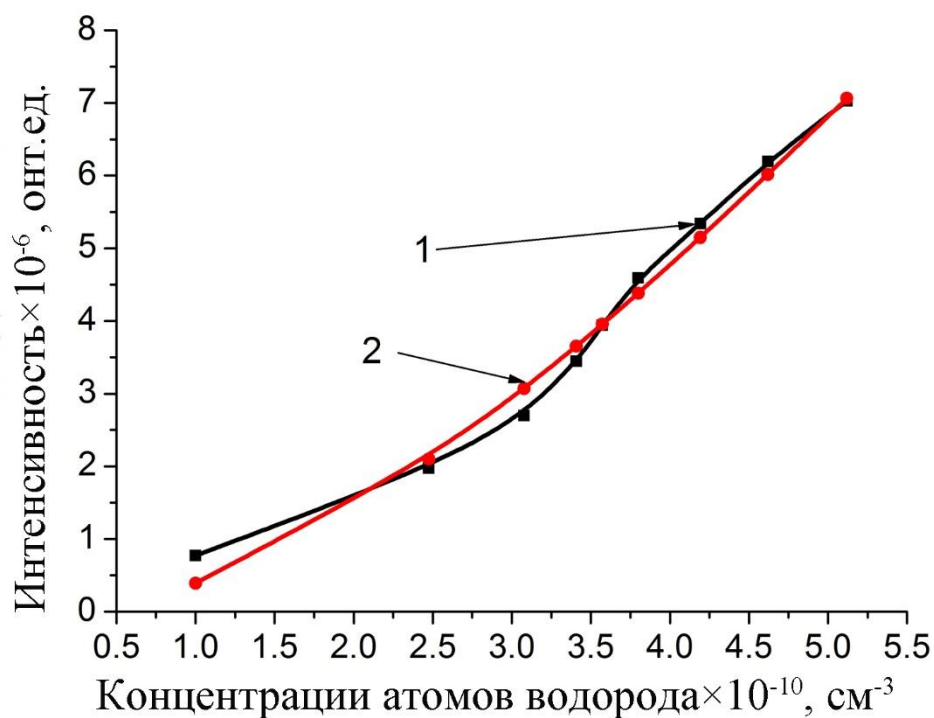
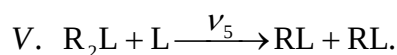
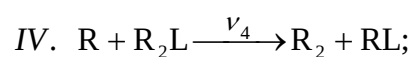
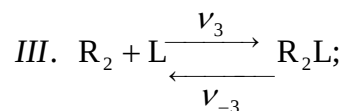
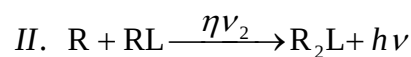
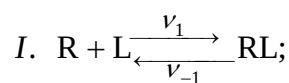


Рисунок 4.6. Зависимость интенсивности ГХЛ<sub>II</sub> ZnS–Mn<sup>2+</sup> от концентрации атомов водорода, T=295K

Зависимость стационарной интенсивности  $I(j)$  ГХЛ от плотности потока возбуждающих атомов с учетом атомно-молекулярных процессов  $I$ - $V$  на поверхности:



в отсутствии реакций атомно-молекулярного обмена и диссоциации ( $v_4, v_5=0$ ) из

(3.29) имеет вид

$$I = \frac{BN_0\sigma_1\sigma_2\nu_{-3}j^2}{\sigma_1\sigma_2j^2 + (\sigma_1 + \sigma_2)\nu_{-3}j + \nu_{-1}\nu_{-3}} \approx \frac{BN_0\sigma_1\sigma_2\nu_{-3}j}{\sigma_1\sigma_2j + (\sigma_1 + \sigma_2)\nu_{-3}}. \quad (4.7)$$

Интенсивность ГХЛ растет с  $j$  в области высоких  $j$  и низких температур (процессы адсорбции преобладают над десорбционными).

$$I(j) = \frac{BN_0\sigma_2[\sigma_1\nu_{-3} + \sigma_1\nu_5 + \nu_3\sigma_4 + \sigma_4\sigma_1j]}{(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_1\sigma_4)}. \quad (4.8)$$

Интенсивность ГХЛ достигает насыщения с ростом  $j$  (4.7). С учетом реакции обмена IV.  $R+R_2L \rightarrow R_2+RL$  зависимость  $I(j)$  будет продолжать линейный рост при больших  $j$  плотностях потока возбуждающих атомов.

Насыщение  $I(j)$  при  $j \rightarrow \infty$  связано с блокировкой поверхности молекулами накапливающимися в реакции рекомбинации, рисунок 4.7.

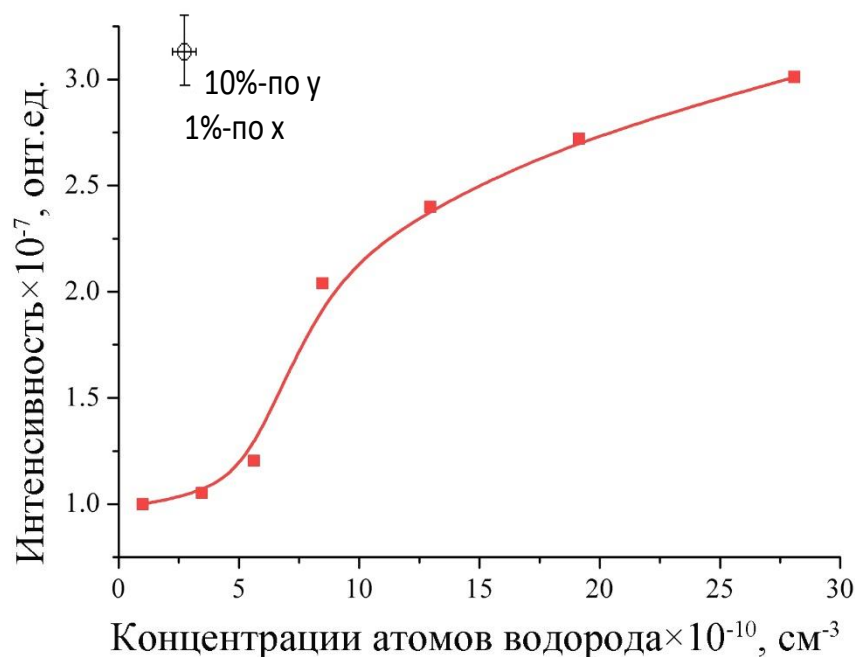


Рисунок 4.7. Стационарная интенсивность ГХЛ<sub>н</sub> ZnS–Mn<sup>2+</sup> при различных концентрациях атомов водорода. ( 306 K).

Эксперимент (рисунок 4.7) может быть аппроксимирован выражением

$$I(j) = \frac{j^2}{0,42j^2 + 2,9j + 55}.$$

Полученная аппроксимация позволяет найти величины относительных вероятностей реакций ( $I-V$ )

$$\nu_1 \approx 10^{-4} \text{ c}^{-1}; \nu_2 \approx 10^{-5} \text{ c}^{-1}; \nu_{-1}(\nu_3 + \nu_{-3} + \nu_5) \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}; \nu_5 \approx 0,1(\nu_1 + \nu_2)$$

Релаксационные кривые интенсивности ГХЛ содержат ту же информацию, что и кинетические кривые разгорания ГХЛ на поверхности, предварительно не заполненной адсорбатом. поскольку формы адсорбции и сам механизм возбуждения ГХЛ не изменились с изменением выбора начальных условий и экспериментальной методики. Релаксационные кинетические кривые интенсивности ГХЛ содержат и дополнительные результаты о изменении состава поверхности, эффективности излучательных переходов на поверхности, скорости гетерогенной рекомбинации атомов [52, 87, 126].

#### 4.4 Выводы по главе 4

Выбор в качестве активатора ZnS иона с незаполненными  $d$ -оболочками ( $\text{Mn}^{2+}$ ), сильно взаимодействующего с решеткой послужил индикатором особенностей динамических свойств поверхности  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ . Это проявилось в существенном различии спектров ФЛ и ГХЛ  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ . Основная, оранжевая полоса 585 нм ( ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ ) и небольшой пик 665,5 нм спектра ФЛ в спектрах ГХЛ поменялись местами. В спектре ГХЛ<sub>Н</sub> основной становится широкая полоса  $\lambda_{\text{max}} = 665$  нм ( $T=295$  К). Накопление вакансий серы в приповерхностной области



кристалла в сухом водороде понижает симметрию окружения иона  $Mn^{2+}$ , увеличивают интенсивность оранжевой полосы. Спектр ГХЛ<sub>Н</sub> оказывается существенно сдвинутым в красную область спектра по сравнению со спектром ФЛ.

Параметры кинетических процессов ГХЛ фосфоров  $ZnS-Mn^{2+}$  и  $ZnS-Tm^{3+}$ , определенные люминесцентными методами, остались практически неизменными, что говорит об их обусловленности матрицей фосфора.

## ГЛАВА 5. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ZnS-Eu В АТОМАРНОМ ВОДОРОДЕ

### 5.1 Введение

Согласно данным работы [127] по спектрам люминесценции ZnS–Eu и по спектрам ЭПР фосфора ZnS–Eu (частное сообщение в работе [128]) европий входит в ZnS как двухвалентный ион. В других соединениях  $A^{II}B^{VI}$  (CdS, MgS, CaSe) европий также обнаружен только в двухвалентном состоянии [129]. Это объясняется устойчивостью конфигурации  $4f_7$  иона  $Eu^{2+}$  и большим сродством  $Eu^{3+}$  к электрону. В спектрах ФЛ ZnS -  $Eu^{2+}$  доминирует широкая полоса с  $\lambda_{max}=555$  нм, излучаемая в переходе  $4f_6^5d_1 \rightarrow 4f_7$   $Eu^{2+}$  при участии связанного экситона [130,131].

Легированный  $Eu^{2+}$  сульфид цинка является перспективным люминофором. Преимущество этого люминофора перед другими сульфидами, легированными  $Eu^{2+}$  - CaS, SrS и BaS определяется стабильностью ZnS матрицы. Но внутрицентровая люминесценция  $Eu^{2+}$  ( $4f_6^5d_1 \rightarrow 4f_7$ ) в объеме ZnS не наблюдается, поскольку возбужденные  $4f_6^5d_1$  состояния  $Eu^{2+}$  расположены выше потолка зоны проводимости ZnS матрицы [132, 133].

Особенностью спектров ГХЛ<sub>Н</sub> люминофора ZnS–Eu служит появление на фоне континуума свечения  $Eu^{2+}$  хорошо выраженной группы линий, соответствующих излучательным переходам  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  ( $j=0-5$ ) в ионе  $Eu^{3+}$ . [134, 135].

В явлении ГХЛ в атомарном водороде фосфоров на основе матрицы ZnS наблюдается «хамелеон» эффект, связанный с нестехиометрическим травлением поверхности ZnS атомарным водородом [134, 135].

Спектры ФЛ и ГХЛ в водороде фосфора ZnS–Cu, Cl имеют одни полосы люминесценции в видимой области: синюю, зеленую, оранжевую и красную. Первые две полосы ярче проявляются при ФЛ. Спектр ФЛ стабилен во времени.

Особенностью ГХЛ<sub>Н</sub> является то, что все перечисленные полосы люминесценции ZnS–Cu, Cl наблюдаются на одном и том же образце с зелено-синей ФЛ [134, 135].

Изменение спектров в ГХЛ<sub>Н</sub> связано с процессами дефектообразования на поверхности под действием атомарного водорода [136].

Эффект влияния обработки поверхности атомарным водородом на спектральный состав люминесценции [134, 135] цинксульфидных люминофоров при поверхностных видах возбуждения (например, катодолюминесценции) может быть использован для тонкой спектральной подстройки излучающих элементов, созданных на основе соединений  $A_2B_6$ .

В данных эффектах проявляется и еще одна сторона процессов возбуждения ГХЛ – участие квантово-размерного объекта: поверхности. Поскольку при выходе из объема на поверхность ZnS на расстояниях в несколько постоянных решетки происходят качественные изменения стехиометрических, геометрических, энергетических, колебательных свойств матрицы люминофора. Подобные качественные изменения свойств матрицы наблюдаются при переходе от макроскопических образцов ZnS к наночастицам и квантовым точкам на основе ZnS.

Действительно, легированные наночастицы [131] и квантовые точки [137] ZnS–Eu проявляют новые интересные свойства наноструктурных, квантоворазмерных

материалов. Эти особенности включают появление в спектрах ФЛ структурированных линий ионов  $\text{Eu}^{3+}$  на фоне широкой полосы излучения  $\text{Eu}^{2+}$ . Электронные и оптические особенности  $\text{ZnS:Eu}$ , зависящие от размера наночастиц [138], квантовых точек [139] и состояния поверхности люминофора [134, 135.], открывают возможности их практического применения в больших дисплеях высокой яркости, производстве и хранении электроэнергии.

ГХЛ упрощает изучение и идентификацию обширного класса микрокристаллических, высокоэффективных, твердотельных люминофоров, включая нанолюминофоры и квантовые точки, где вклад приповерхностных центров свечения увеличивается, поскольку возбуждение ГХЛ определяется исключительно приповерхностной областью (40-70 Å) люминофоров  $\text{ZnS-Eu}$  с двумя типами валентности ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) ионов активатора на поверхности.

Наночастицы  $\text{ZnS}$ , легированные  $\text{Eu}$  размером около 3 нм, имеют полосу излучения около 530 нм (возбуждение линией 260 нм) [131]. Как показано в [131] при нагревании на воздухе при 150°C полоса излучения 530 нм подавляется, а появляются излучение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  с характерной линейчатой структурой. Это говорит о том, что излучение 530 нм происходит от внутриионного перехода  $\text{Eu}^{2+}$   $4f_6^5d_1 \rightarrow 4f_7$  иона. У макроскопического образца  $\text{ZnS-Eu}$  свечения изолированного иона  $\text{Eu}^{2+}$  не наблюдалось, поскольку возбужденное состояние  $4f_6^5d_1$  иона  $\text{Eu}^{2+}$  перекрывается непрерывным спектром электронных состояний зоны проводимости  $\text{ZnS}$ .

Ширина запрещенной зоны в наночастицах  $\text{ZnS-Eu}^{2+}$  увеличивается из-за размерного квантования, и потолок зоны проводимости  $\text{ZnS}$  оказывается выше

первого возбужденного состояния  $4f_6^5d_1$  иона  $\text{Eu}^{2+}$ , возможным становится внутрицентровый переход  $4f_6^5d_1 \rightarrow 4f_7$  в ионе  $\text{Eu}^{2+}$ . После окисления  $\text{ZnS-Eu}$  полоса 530 нм практически исчезает, и появляются три узкие полосы около 590, 612 и 695 нм - характерные линии излучения  $\text{Eu}^{3+}$ , соответствующие переходам  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  [131,137]. ФЛ в полосе 530 нм от нанокристаллов  $\text{ZnS-Eu}^{2+}$ , является результатом рекомбинации носителей через центры  $\text{Eu}^{2+}$  в нанокристаллическом  $\text{ZnS}$  [140]. В работе [137] показано, что окисление не является единственно возможным механизмом появления центров свечения  $\text{Eu}^{3+}$  в квантовых точках (КТ)  $\text{ZnS-Eu}$ .

Спектры фотолюминесценции при комнатной температуре, возбуждаемые светом с длиной волны 310 нм для КТ  $\text{ZnS}$  без легирования имеют широкую полосу синего излучения с центром в области 430-450 нм. Полоса обусловлена излучательной рекомбинацией в дефектных состояниях КТ  $\text{ZnS}$ . Ионы  $\text{Eu}^{3+}$  дают характерные линии люминесценции КТ  $\text{ZnS-Eu}^{3+}$ , связанные с переходами  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ : 591, 616 нм и 700 нм,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  и  $^5D_0 \rightarrow ^7F$  в ионе  $\text{Eu}^{3+}$  [141]. Ферромагнетизм, наблюдаемый в  $\text{ZnS-Eu}^{3+}$ , объясняется наличием вакансий  $\text{Zn}$  из-за присутствия  $\text{Eu}^{3+}$ . Было исключено образование соединений  $\text{Eu}^{2+}$  или оксидов  $\text{Eu}^{3+}$  в КТ  $\text{ZnS-Eu}^{2+}$  и  $\text{ZnS-Eu}^{3+}$ , а ионы  $\text{Eu}^{2+} / \text{Eu}^{3+}$  включены в решетку  $\text{ZnS}$  [137]. Наличие  $\text{Eu}^{3+}$  способствует созданию вакансий  $\text{Zn}$  с точки зрения нейтральности заряда.

## 5.2. Спектры ГХЛ<sub>н</sub> и ФЛ $\text{ZnS-Eu}$

В случае ГХЛ появлению и накоплению вакансий цинка может способствовать

распыление поверхности ZnS–Eu атомарным водородом и замещение ионами европия  $2\text{Eu}^{3+}$  ионов цинка  $3\text{Zn}^{2+}$ . Такое нарушение стехиометрии будет стабилизироваться низкой температурой образца. Атомарный водород препятствует окислению поверхностного цинка.

В спектре ФЛ ZnS–Eu , рисунок 5.1. при комнатной температуре (кривая 1), максимум основной полосы излучения приходится на линию 553.7 нм ( $^4\text{f}_6^5\text{d}_1 \rightarrow ^4\text{f}_7$  ZnS–Eu $^{2+}$  ), а при нагреве до 339 К пик сдвинулся с 553.7 нм до 555.3 нм. Интенсивности свечения полосы 553.7 нм уменьшается с ростом температуры.

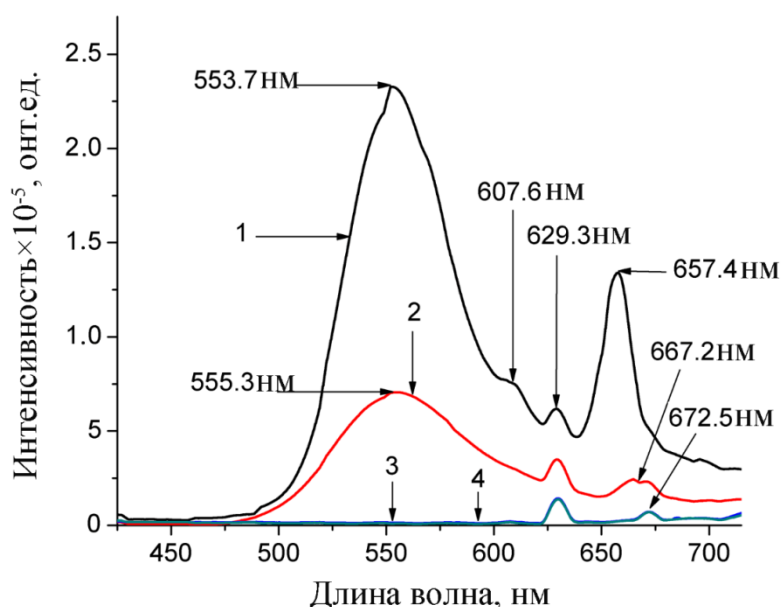


Рисунок 5.1. Спектры ФЛ ZnS–Eu (2.5 вес%) , возбуждение ртутной лампой (ДРТ 125-1) с фильтром (УФС-06); температура: 1-303К; 2-392К; 3-451К; 4-505К.

При температуре 451 К, основной пик ФЛ излучения 555.3 нм исчезает. При 392 К исчез пик 607,6 нм. Линия спектра люминесценции люминофора 657,4 нм постепенно смещалась с 657.4 нм до 672.5 нм, а интенсивность свечения уменьшалась. Положение и интенсивность линии спектра 629.3 нм не изменились.

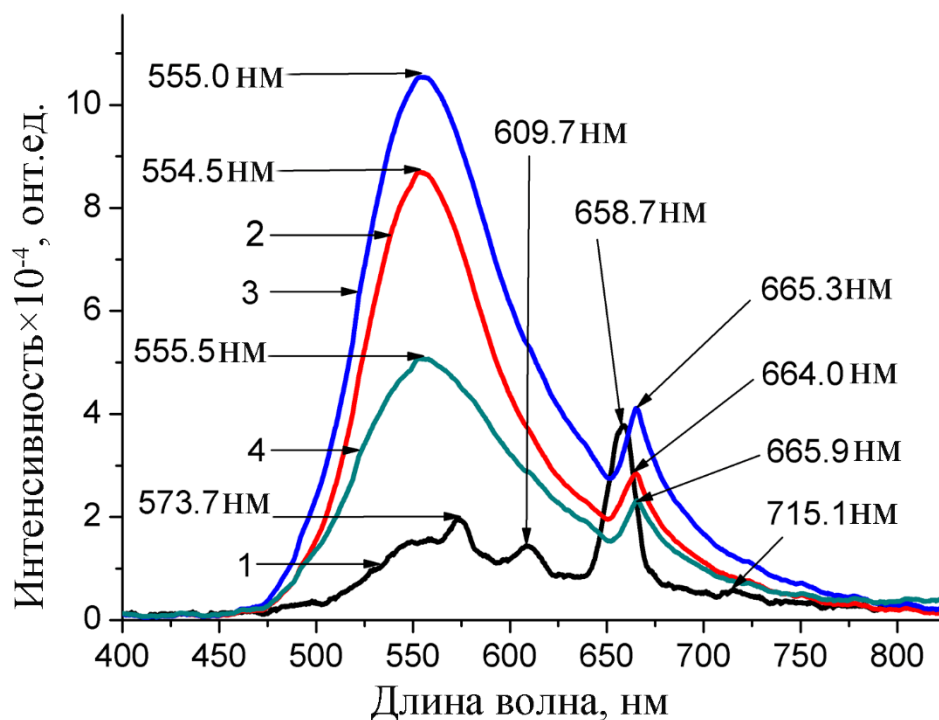


Рисунок 5.2. Спектры люминесценции микрокристаллического образца ZnS–Eu (2.5 вес%), возбуждение атомарным водородом. Плотность потока атомов H  $10^{12-15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ; давление H+H<sub>2</sub> в разрядной трубке  $3.0 \cdot 10^{-2}$  торр; температура: 1-303K; 2-395K; 3-450K; 4-505K.

При возбуждении люминофора ZnS–Eu атомарным водородом (рисунок 5.2) на фоне широкой основной полосы свечения люминофора 550.0 нм ( $^4f_6^5d_1 \rightarrow ^4f_7$  ZnS: Eu<sup>2+</sup>) при комнатной температуре отчетливо проявляются характерные линии люминесценции иона Eu<sup>3+</sup> 573.7 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , поверхность ZnS-Eu<sup>3+</sup>), 609.7 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , поверхность ZnS-Eu<sup>3+</sup>), 658.7 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ , поверхность ZnS-Eu<sup>3+</sup>), 715.1 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , поверхность ZnS-Eu<sup>3+</sup>). При нагреве до 395 K, пики характерные для иона Eu<sup>3+</sup> в ZnS исчезают и основным становится пик иона Eu<sup>2+</sup>: 555 нм.

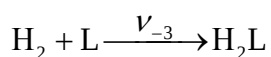
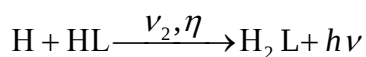
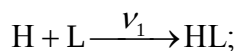
Этот результат говорит о том, что на поверхности ZnS при комнатной

температуре часть ионов европия находится в трехвалентном состоянии. Причиной перехода от спектра  $\text{Eu}^{3+}$  к спектру  $\text{Eu}^{2+}$  может служить делокализация электронного возбуждения с поверхности в объем кристалла  $\text{ZnS-Eu}$  при  $T > 380$  К и уменьшение концентрации вакансий цинка на поверхности.

Полученные результаты изучения люминесцентных ГХЛ свойств поверхности микрокристаллического люминофора  $\text{ZnS-Eu}$  показало их сходство с проявлениями особенностей ФЛ свойств характерных для нанолюминофоров  $\text{ZnS-Eu}$  [131, 140, 141] и квантовых точек  $\text{ZnS-Eu}$  [137, 138], обусловленных квантовыми размерными эффектами в ФЛ и при структурном переходе объем-поверхность в масштабе межатомных расстояний в ГХЛ.

### **5.3 Люминесцентные методы изучения взаимодействия атомов и молекул с поверхностью $\text{ZnS-Eu}$**

Как и для люминофоров  $\text{ZnS-Tm}$ ,  $\text{ZnS-Mn}$  процесс возбуждения ГХЛ  $\text{ZnS-Eu}$  включает следующий минимальный набор протекающих на поверхности физико-химических процессов (Гл. 3, п. 3.3, Гл. 4, п. 4.2 ):



С помощью обработки кинетической кривой рисунок 5.3. кривая 1. по методу, изложенному в Гл.3 рассчитаны параметры  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_{-3}$



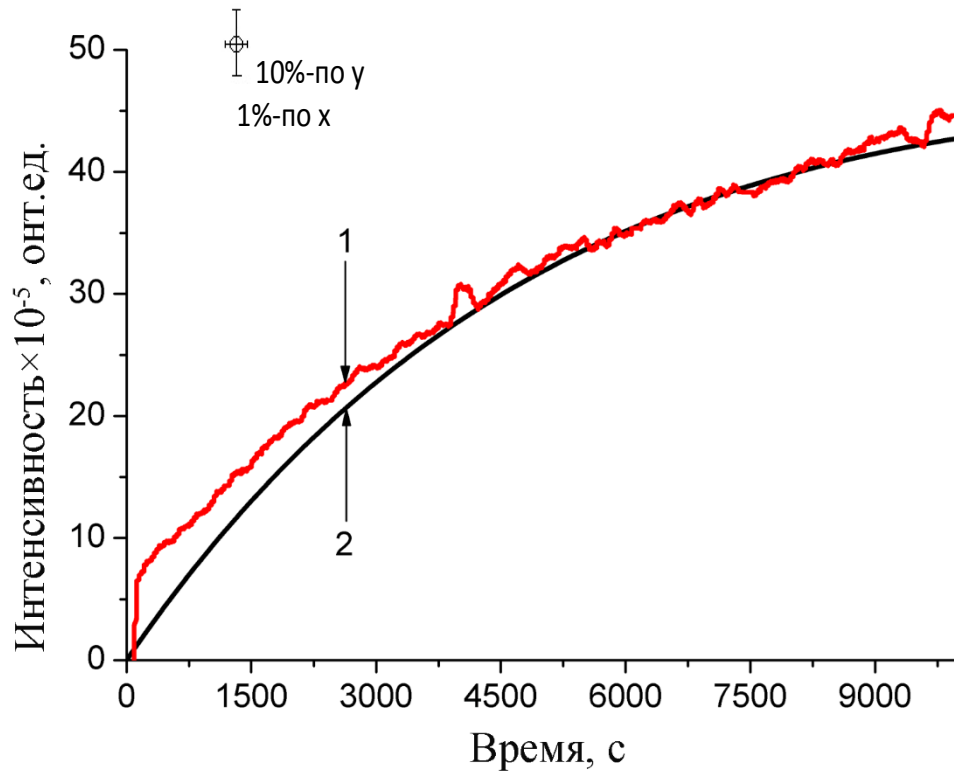


Рисунок 5.3. Кинетическая кривая разгорания ГХЛ фосфора ZnS–Eu в атомарном водороде (концентрация атомов водорода  $\sim 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ),  $T = 295 \text{ K}$

1- эксперимент;

2- аппроксимация зависимостью (5.1).

Кинетическая кривая разгорания ГХЛ рисунок 5.3, кривая 1 описывается зависимостью:

$$I(t) = 1318.02 \exp(-0.000129t) - 1359.92 \exp(-0.000133t) + 42 ; (I - \text{отн. ед., } t - \text{с}) \quad (5.1)$$

Поскольку значения корней  $r_{1,2}$  близки, следует перейти в аппроксимирующей зависимости к пределу  $r_1 - r_2 = \Delta r \rightarrow 0$ :

$$I(t) = \lim_{r_1 \rightarrow r_2} \eta v_2 \frac{v_1 N_0}{r_1 - r_2} [A_1 e^{r_1 t} - A_2 e^{r_2 t} + C] =$$

$$I_0 + (I_\infty - I_0)(1 - e^{rt}) + I_\infty r t e^{rt} \left[ \left(1 + \frac{r}{v_{-3}}\right) + \frac{I_0}{I_\infty} \left(1 + \frac{v_{-3}}{r} - \frac{N_{20}}{N_{10}}\right) \right] \quad (5.2)$$

$$r_{1,2} = -\lambda, 2\lambda = v_1 + v_2 + v_{-3}, \mu = (v_1 + v_2)v_{-3} + v_1 v_2, \mu = \lambda$$

$$\lambda = 0.000131 \text{ с}^{-1}, \mu = 0.0000000171 \text{ с}^{-2}$$

$$I(t) = 42[1 - \exp(-0.000131t) + 0.00011t \exp(-0.000131t)]; \quad (I - \text{отн.ед.}, t - \text{сек}).$$

Параметры  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_{-3}$  представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Параметры  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_{-3}$  кинетической кривой 1 рисунок 5.3.

| Относительные<br>вероятности                                                                                               | $v_1$<br>$\text{H} + \text{L} \xrightarrow{v_1} \text{HL}$ | $v_2$<br>$\text{H} + \text{HL} \xrightarrow{v_2} \text{H}_2\text{L}$ | $v_{-3}$<br>$\text{H}_2 + \text{L} \xrightarrow{v_{-3}} \text{H}_2\text{L}$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Значения, $\text{с}^{-1}$ , (рисунок<br>5.3 кривая 2)<br>$j_{\text{H}} = 2,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ | $1.70 \cdot 10^{-4}$                                       | $2.06 \cdot 10^{-3}$                                                 | $7.2 \cdot 10^{-5}$                                                         |

#### 5.4. Нестационарные люминесцентные методы и концентрационно-временные циклы при изучении взаимодействий атомов водорода на поверхности ZnS–Eu

Определение параметров взаимодействия газ-поверхность ZnS–Eu возможно с использованием нестационарных люминесцентных методов: концентрационно-временных и температурно-временных циклов, «темновых» пауз и пр., изложенных в п.4.4, Гл.4.

Начальный участок релаксационной кривой определяется скоростями адсорбции, рекомбинации, десорбции атомов, диссоциации, адсорбции и десорбции молекул.

Изменение интенсивности люминесценции  $I$  после «выключения» и «включения» атомов водорода показано на рисунке 5.4.

Интенсивность ГХЛ  $I$  пропорциональна скорости ударной рекомбинации атомов (3.17). Изменение интенсивности ГХЛ (3.18) при «включении» и «выключении» потока свободных атомов  $j$  на  $\pm j$  включением и выключением ВЧ-генератора, приведено на рисунке 5.4 при  $t > 7000$  сек.

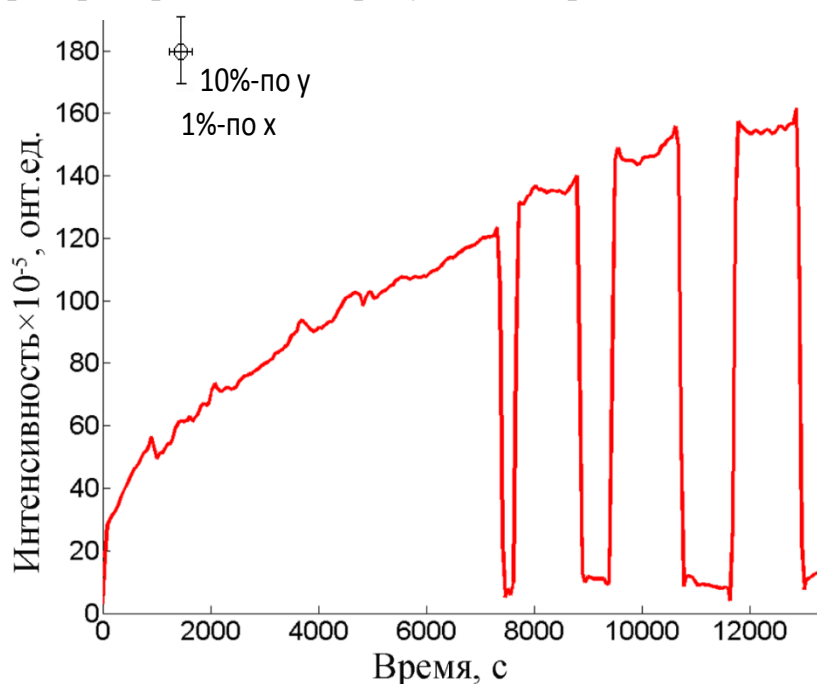


Рисунок 5.4 Интенсивность ГХЛ<sub>Н</sub> люминофора ZnS–Eu при «включении» и «выключении» атомов водорода – «темновые» паузы.  $T=306$  К,  $P_{H+H_2}=3.0 \cdot 10^{-2}$  торр. Образец предварительно прогрет при 473К, 30 мин.

На рисунке 5.5 показаны релаксационные кинетические кривые ГХЛ<sub>Н</sub>, полученные при ступенчатом увеличении  $j$  на  $\Delta j$ .

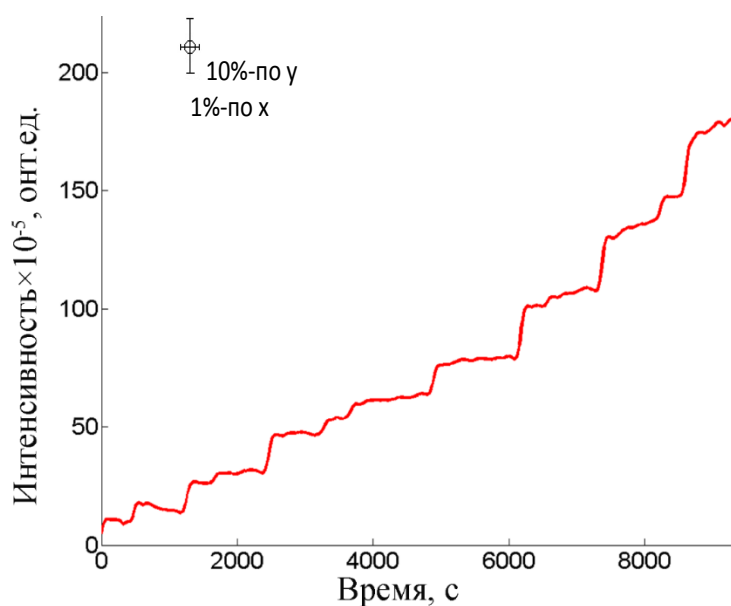


Рисунок 5.5 Приращение интенсивности ГХЛ<sub>Н</sub> ZnS–Eu при ступенчатом увеличении концентрации атомов водорода. T= 295 К, давление Н+Н<sub>2</sub> в разрядной трубке  $3.0 \cdot 10^{-2}$  торр. Образец предварительно прогрет 30 минут в вакууме при 473К.

Методом, описанным в п.3.5.2, Гл.3 на основе релаксационной кривой ГХЛ рисунок 5.5 была получена зависимость стационарной интенсивности ГХЛ от плотности потока возбуждающих атомов , рисунок 5.6.

Как видно из рисунка 5.6 интенсивность свечения ZnS–Eu в атомарном водороде сверхлинейно увеличивается с концентрацией атомов водорода (плотности потока атомов Н) при низких концентрациях атомов. Это соответствует ударному  $R + L \xrightarrow{\nu_1} RL, R + RL \xrightarrow{\nu_2} R_2^v L$  (Ридила-Или) механизму возбуждения ГХЛ (3.28):  $(I(j) = 1,2 \cdot 10^{-24} j^2)$ .

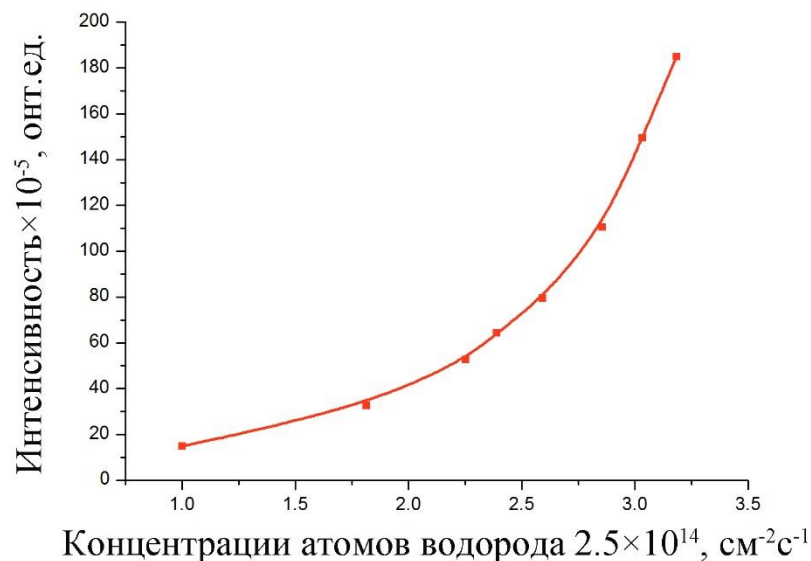


Рисунок 5.6 Интенсивность ГХЛ<sub>Н</sub> ZnS–Eu в зависимости от плотности потока возбуждающих атомов водорода. Температура 295 К

## 5.5 Выводы по главе 5

Обнаружено подобие спектров ФЛ нанолюминофоров и квантовых точек ZnS–Eu [131,140,141,137,138] со спектрами ГХЛ<sub>Н</sub> ZnS–Eu, связанное с появлением на фоне широкой полосы излучения  $4f_6 5d_1 \rightarrow 4f_7$  ZnS–Eu<sup>2+</sup> характерных линий  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ZnS–Eu<sup>3+</sup>: 573.7 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ), 609.7 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ), 658.7 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ), 715.1 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ).

В случае ГХЛ появлению и накоплению Eu<sup>3+</sup> на поверхности может способствовать распыление поверхности ZnS–Eu атомарным водородом и замещение ионами европия  $2\text{Eu}^{3+}$  ионов цинка  $3\text{Zn}^{2+}$ . Такое нарушение стехиометрии будет стабилизироваться низкой температурой образца. Атомарный водород препятствует окислению поверхностного цинка.

При нагреве до 395 К, пики характерные для иона  $\text{Eu}^{3+}$  в ZnS исчезали и основным становился пик иона  $\text{Eu}^{2+}$ : 555 нм.

Этот результат свидетельствует о том, что на поверхности ZnS при комнатной температуре часть ионов европия находится в трехвалентном состоянии. Причиной перехода от спектра  $\text{Eu}^{3+}$  к спектру  $\text{Eu}^{2+}$  при нагреве может служить делокализация электронного возбуждения с поверхности в объем кристалла ZnS-Eu при  $T > 380$  К и уменьшение концентрации вакансий цинка на поверхности сульфида цинка.

Изучение рекомбинации атомов водорода на поверхности ZnS-Eu нестационарными люминесцентными методами, позволили идентифицировать процессы возбуждения ГХЛ<sub>Н</sub> ZnS-Eu и определить параметры элементарных стадий  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  атомно-молекулярных процессов на поверхности, которые соответствуют результатам, полученным для фосфоров ZnS-Tm, ZnS-Mn.

## **ГЛАВА 6. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ $\text{AlN-Eu}^{3+}$ В АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКАХ ВОДОРОДА**

Нитридные соединения Ga, In и Al, активированные редкоземельными ионами ( $\text{Re}^{3+}$ ), рассматриваются для применения в твердотельных источниках света на основе нитридов. Потенциальные применения включают использование таких материалов в качестве активного слоя в гетероструктурах или в качестве флуоресцентного материала для преобразования излучения светоизлучающего диода в белый свет [142]. Наиболее яркое излучение с длиной волны 610 нм связано

со сверхчувствительным  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  – переходом в  $\text{Eu}^{3+}$ . Этот переход важен для применения  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  в качестве красного излучателя в системах твердотельного освещения.

Здание-интегрированная фотовольтаика [143] делает встроенную среду самодостаточной с точки зрения обеспечения электроэнергией. Люминесцентные солнечные концентраторы (LSCs) способны обеспечить производство электроэнергии при использовании в качестве фотоэлектрических окон. Эффективность LSC обеспечивает отсутствие самопоглощения. Не-перекрытие может быть достигнуто поглощением входящего ультрафиолетового света и излучением в красном – инфракрасном свете. Методики оптимизации LSCs без самопоглощения, используют тонкопленочные люминофоры  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  в качестве модельной системы с пиковой солнечной абсорбцией  $499 \text{ cm}^{-1} \text{ na}^{-1}\%$  [143]. Самое сильное излучение приходится на 622 нм, не проявляя никакого самопоглощения.

Тонкие пленки  $\text{AlN-Eu}^{3+}$ , легированные редкоземельными элементами, могут служить высокоэффективными люминесцентными солнечными концентраторами из-за их больших коэффициентов поглощения и отсутствия самопоглощения [143].

Для этих легированных матриц характерен диапазон узкополосных эмиссионных линий  $\text{Re}^{3+}$ , наблюдаемых в запрещенной зоне, благодаря переходам в электронной конфигурации  $4f_n$ , которые хорошо защищены от матрицы 6s и 6p электронами иона  $\text{Re}^{3+}$  [144]. Оптимальная легирующая концентрация  $\text{Eu}^{3+}$  в матрице AlN составляет 0,8% [145].

## 6.1 Спектры люминесценции AlN-Eu<sup>3+</sup>

Люминофоры AlN-Eu<sup>3+</sup> с гексагональными вюрцитными решетками дают красную эмиссию  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  перехода Eu<sup>3+</sup>. Люминофоры AlN-Eu<sup>3+</sup> обладают высокой чистотой цвета и высокой яркостью [145]. Одновременно с этим AlN-xEu<sup>3+</sup> люминофоры проявляют и фотокаталитическую активность по выделению водорода 77 мкмоль h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>. Это делает возможным применения AlN-Eu<sup>3+</sup> в белых светодиодах (WLED), в фотокаталитическом восстановлении воды [145] и высокоэффективных люминесцентных солнечных концентраторах [143].

На рисунок 6.1. и 6.2. приведены спектры ФЛ и ГХЛ<sub>н</sub>, полученные при возбуждении фосфора AlN-Eu<sup>3+</sup> ртутной лампой (рисунок 6.1) и атомами водорода (рисунок 6.2).

При возбуждении ртутной лампой (317-340 нм) фосфор AlN-Eu<sup>3+</sup> преимущественно излучает в широкой полосе дефектных состояний с максимумом 486.3 нм и в узких полосах 630.8 нм  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  и 672.7 нм  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ . С повышением температуры интенсивность ФЛ фосфора AlN-Eu<sup>3+</sup> падает.



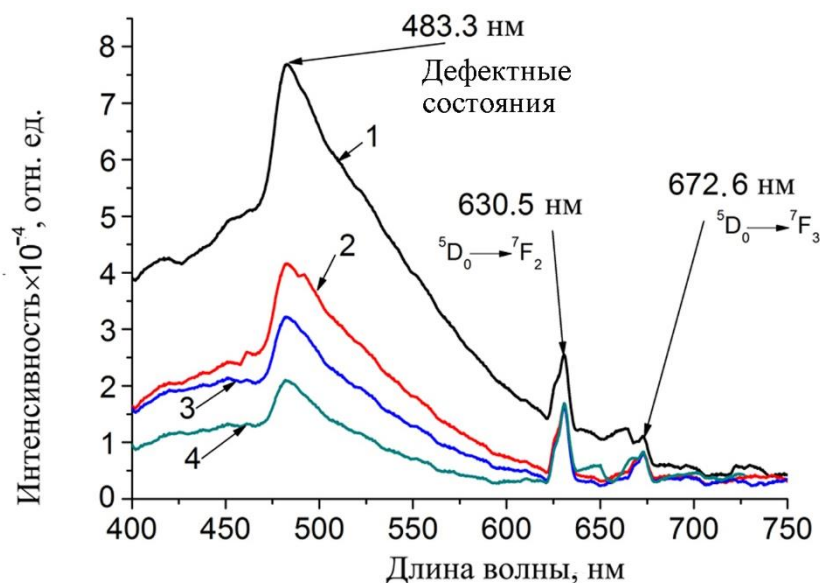


Рисунок 6.1 Спектр фотолюминесценции  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  при возбуждении ртутной лампой ДРТ 125-1 с фильтром УФС-06 (317-340 нм) : 1 – 307 К, 2 – 400 К, 3 – 457 К, 4 – 493 К

Неожиданным результатом оказались полные по числу линий  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1-4}$  и со слабовыраженной дефектной структурой спектры ГХЛ<sub>Н</sub> люминофора  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  при комнатной (305К) температуре, рисунок 6.1, кривая 1.

После нагрева люминофора  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  до 410К (для сравнения температурного тушения люминесценции на поверхности (ГХЛ) и в объеме (ФЛ)), в спектрах ГХЛ<sub>Н</sub> фосфора  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  интенсивность полос  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  599.3 нм и  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  661.7 нм увеличилась. Полоса 704.0 нм перестала разрешаться. Существенно выросла при 410К в спектрах ГХЛ дефектная составляющая (475-575 нм). Полученная структура спектра ГХЛ связана с электронными переходами  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1-4}$  в ионе  $\text{Eu}^{3+}$ . Рост температуры может повышать дефектность поверхности за счет её деградации в атмосфере атомарного водорода, ускорения стока дефектов на поверхность,

стимуляции изменение валентного состояния ионов  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  (широкая полоса излучения в области 512-550 нм).

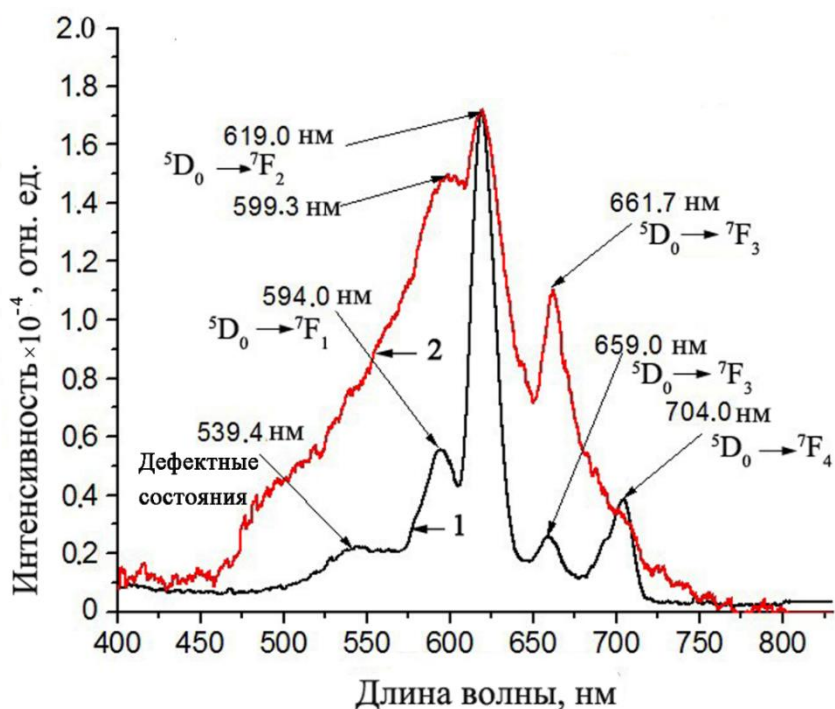


Рисунок 6.2 Спектр люминесценции  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  в атомарном водороде: 1 – 305 К, 2 – 410 К.

Спектры ГХЛ<sub>Н</sub> приповерхностной области фосфора  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  заметно отличаются от спектров ФЛ (см. рисунок 6.1, 6.2).

Результаты спектральных измерений (рисунок 6.1, 6.2) коррелируют с данными полученными раньше, но значительно лучше структурированы [4, 28].

## 6.2 Взаимодействие атомов и молекул водорода с поверхностью $\text{AlN-Eu}^{3+}$

Механизм возбуждения ГХЛ  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  включает минимально необходимый набор процессов обеспечивающих разгорание  $\text{R} + \text{L} \xrightarrow{\nu_1} \text{RL}$ ,  $\text{R} + \text{RL} \xrightarrow{\nu_2} \text{R}_2\text{L}$  и

выход на стационар  $R_2L \xrightarrow{\nu_{-3}} R_2 + L$  интенсивности ГХЛ, (Гл.3, п.3.3. Гл.4, п.4.2. Гл.5, п.5.3). Используя экспериментальную кинетическую кривую, рисунок 6.3, кривая 1 были определены параметры  $\nu_1, \nu_2$  и  $\nu_{-3}$ .

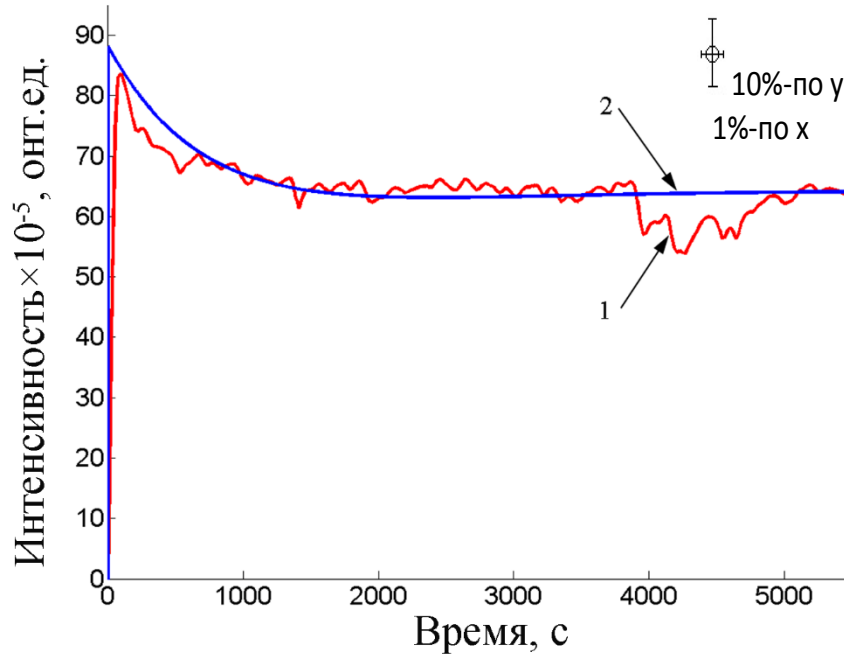


Рисунок 6.3. Кинетическая кривая ГХЛ фосфора  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  в атомарном водороде. (при концентрациях атомов водорода  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ),  $T = 295 \text{ K}$ ; 1-эксперимент; 2- аппроксимирующая зависимость (6.1);

Кинетическая кривая разгорания ГХЛ рисунок 6.3, кривая 1 описывается выражением:

$$I(t) = 2003.756 \cdot \exp(-0.001067t) - 1979.756 \cdot \exp(-0.001059t) + 64.3; \quad (I - \text{отн.ед., } t - \text{sec}). \quad (6.1)$$

Выполним предельный переход:

$$I(t) = \lim_{r_1 \rightarrow r_2} \eta \nu_2 \frac{\nu_1 N_0}{r_1 - r_2} [A_1 e^{r_1 t} - A_2 e^{r_2 t} + C] =$$

$$I_0 + (I_\infty - I_0)(1 - e^{rt}) + I_\infty r t e^{rt} \left[ \left(1 + \frac{r}{\nu_{-3}}\right) + \frac{I_0}{I_\infty} \left(1 + \frac{\nu_{-3}}{r} - \frac{N_{20}}{N_{10}}\right) \right]$$

$$r_{1,2} = -\lambda, 2\lambda = \nu_1 + \nu_2 + \nu_{-3}, \mu = (\nu_1 + \nu_2)\nu_{-3} + \nu_1 \nu_2, \mu = \lambda$$

$$\lambda=0.001063\text{c}^{-1}, \quad \mu=0,00000113 \text{ c}^{-2}$$

Параметры  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_3$  представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Параметры  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_3$  кинетической кривой 1 рисунок 6.3.

| Относительные<br>вероятности                                                                                      | $v_1$<br>$\text{H} + \text{L} \xrightarrow{v_1} \text{HL}$ | $v_2$<br>$\text{H} + \text{HL} \xrightarrow{v_2} \text{H}_2\text{L}$ | $v_3$<br>$\text{H}_2 + \text{L} \xrightarrow{v_3} \text{H}_2\text{L}$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Значения, $\text{c}^{-1}$<br>$(j_{\text{H}} = 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{c}^{-1},$<br>$\text{T}=295 \text{ K})$ | $1.26 \cdot 10^{-4}$                                       | $1.30 \cdot 10^{-3}$                                                 | $6.50 \cdot 10^{-5}$                                                  |

Скорость заполнения поверхности и скорость рекомбинации атомов Н на поверхности AlN выше чем на ZnS, это проявляется в «быстром» выходе интенсивности ГХЛ на стационар ( $\sim 2000\text{c}$ ) и вспыхивающем характере начального участка кинетической кривой ГХЛ – удержание адсорбированных атомов на поверхности AlN, рисунок 6.3.

### 6.3. Нестационарные люминесцентные методы изучения взаимодействия

#### атомов водорода на поверхности AlN-Eu<sup>3+</sup>

##### 6.3.1. Темновые паузы

Интенсивность ГХЛ после «выключения» атомов водорода в реакции Ридила-Или быстро спадает после выключения атомов, уменьшаясь примерно на порядок (ударный механизм рекомбинации РИ прекратился), а затем наблюдается

относительно медленный спад интенсивности ГХЛ, связанный с диффузионным Ленгмюра-Хиншелвуда механизмом возбуждения ГХЛ, рисунок 6.4, 6.5.

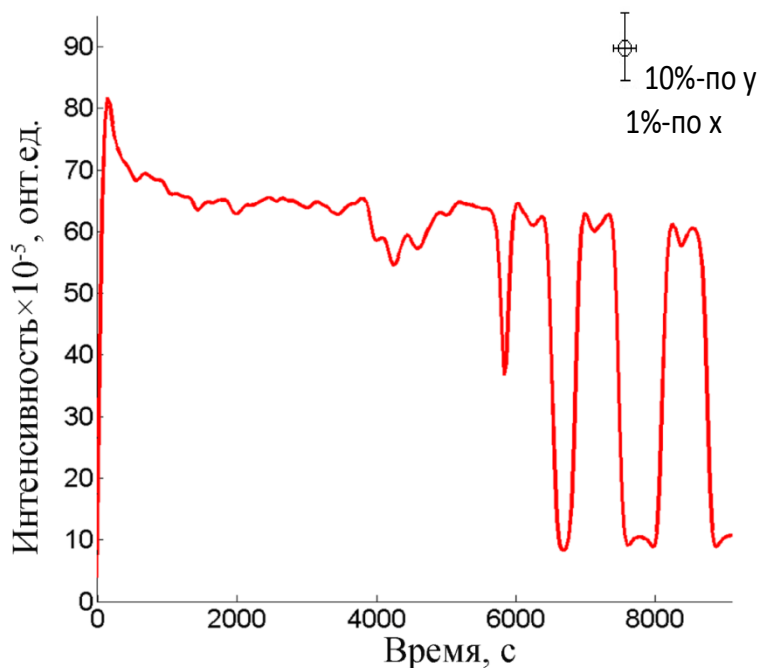


Рисунок 6.4 Интенсивность ГХЛ<sub>Н</sub> AlN-Eu<sup>3+</sup> при «выключении» и «включении» атомов водорода – «темновые» паузы различной длительности. T=306 К, P<sub>H+H<sub>2</sub></sub>=3.0·10<sup>-2</sup> торр.

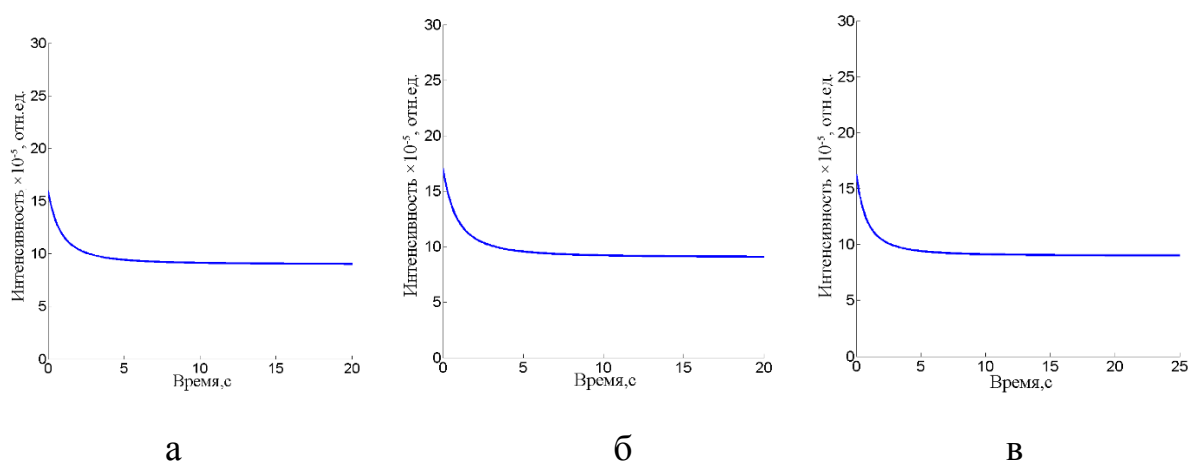


Рисунок 6.5. Начальные участки затухания люминесценции AlN-Eu<sup>3+</sup> при «выключениях» атомов водорода. Длительность предыдущей «темновой» паузы: а- 5, б-10, в-15 мин. Температура образца 306К, давление в разрядной трубке 3.0·10<sup>-2</sup>

торр.

Выключение атомов водорода производится после разных по длительности темновых пауз (а-5 мин, б- 10 мин, в-15 мин) с последующим включением атомов и достижения стационарного уровня интенсивности ГХЛ. Затухание ГХЛ происходит в результате протекания реакции второго порядка диффузионной рекомбинации атомов водорода на поверхности  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  и описывается уравнением (3.12), Гл.3, п.3.5.1.

$$I(t) = \frac{I_0}{[1 + kN_1(0)t]^2}.$$

Скорости затухания  $kN_1(0)$  для различных по длительности пауз, но примерно одинаковом исходном заполнении поверхности атомами  $N_1(0)$  водорода приведены в таблице 6.2. ( $T=306\text{ K}$ ).

Таблица 6.2. Скорость затухания гетерогенной хемилюминесценции в реакции ЛХ

| Время экспозиции в атомах водорода            | 5 мин  | 10мин  | 15 мин |
|-----------------------------------------------|--------|--------|--------|
| $kN_1(0), \text{с}^{-1}$ ( $T=306\text{ K}$ ) | 0.6135 | 0.5862 | 0.6359 |

Как и следовало ожидать они все имеют примерно равную величину  $0.6\text{ с}^{-1}$ , таблица 6.2, что примерно на порядок выше, чем для рекомбинации атомов Н по механизму ЛХ на  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ , Гл.3, п.3.5.1.

### 6.3.2 Концентрационно-временные циклы

Для получения зависимости концентрации интенсивности ГХЛ<sub>Н</sub> люминофора AlN-Eu<sup>3+</sup> от плотности потока атомов был использован метод ступенчатого приращения плотности потока атомов Н при ступенчатом увеличении мощности безэлектродного емкостного ВЧ разряда с одновременной регистрацией ГХЛ отклика  $I + \Delta I$  при увеличении плотности потока атомов  $j$  на  $\Delta j$ , рисунок 6.6.

Релаксационные отклики  $I + \Delta I$  люминофора AlN-Eu<sup>3+</sup> на приращение плотности потока атомов отличаются от вида откликов ГХЛ<sub>Н</sub> на люминофорах с основой ZnS наличием максимумов в начале скачка с последующим спадом, что связано с более высокими скоростями адсорбции и рекомбинации атомов Н на поверхности AlN-Eu<sup>3+</sup> при той же, что и на ZnS величине скорости десорбции молекул Н<sub>2</sub>.

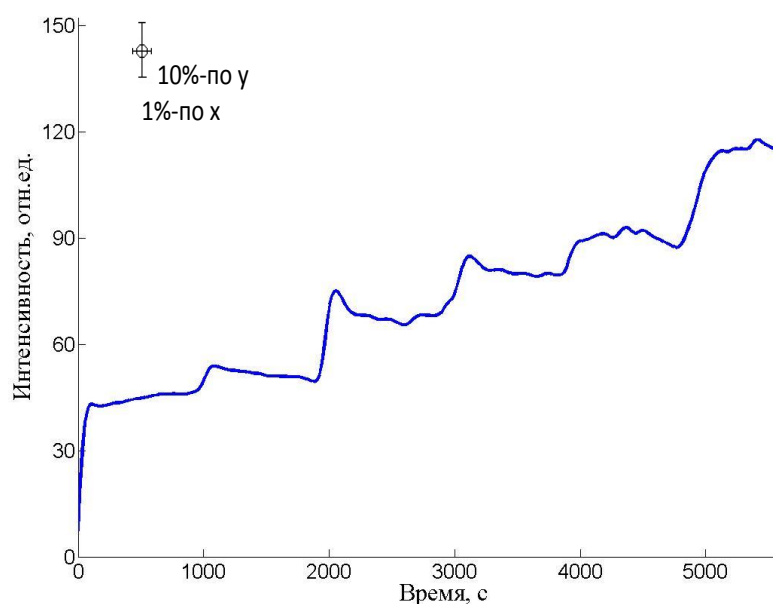


Рисунок 6.6 Приращения интенсивности ГХЛ<sub>Н</sub> люминофора AlN-Eu<sup>3+</sup> при ступенчатом увеличении плотности потока (концентрации) атомов водорода. Температура 295 К, Давление в трубке  $3.0 \cdot 10^{-2}$  торр, Образец предварительно

прогрет в  $H_2$  при 473K в течении 30 мин.

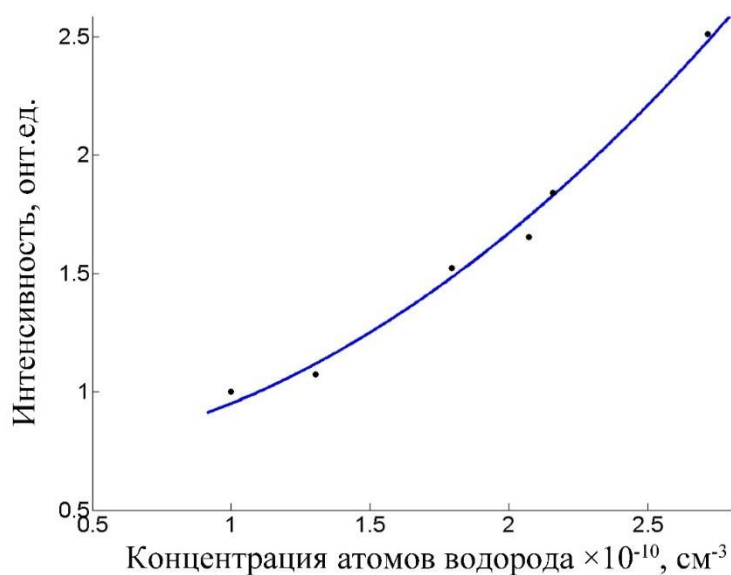


Рисунок 6.7 Зависимость интенсивности ГХЛ<sub>H</sub> AlN-Eu<sup>3+</sup> от концентрации атомов водорода.

Как видно из рисунка 6.7 интенсивность ГХЛ<sub>H</sub> AlN-Eu<sup>3+</sup> соответствует ударному РИ механизму возбуждения ГХЛ:



$$I(j) = 0.24 j^2 + 0.709$$

Интенсивность ГХЛ<sub>H</sub> AlN-Eu<sup>3+</sup> квадратично зависит от концентрации атомов водорода при низких концентрациях атомов и соответствует в основном ударному РИ механизму возбуждения ГХЛ



## 6.4 Выводы по главе 6

При комнатной (305K) температуре в структуре спектров ГХЛ<sub>Н</sub> присутствуют полные наборы линий  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1-4}$  иона  $Eu^{3+}$  в матрице AlN со слабовыраженной полосой с максимумом 530 нм - дефектной составляющей AlN- $Eu^{3+}$ .

После нагрева люминофора AlN- $Eu^{3+}$  до 410K в спектрах ГХЛ<sub>Н</sub> фосфора AlN- $Eu^{3+}$  интенсивность полос  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  599.3 нм и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  661.7 нм увеличилась. Одновременно вырос вклад дефектной составляющей (475-575 нм) в интенсивность ГХЛ<sub>Н</sub>.

При возбуждении ртутной лампой (317-340 нм) фосфор AlN- $Eu^{3+}$  преимущественно излучает в широкой полосе дефектных состояний с максимумом 486.3 нм и в узких полосах 630.8 нм  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  и 672.7 нм  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ . С повышением температуры интенсивность ФЛ фосфора AlN- $Eu^{3+}$  падает.

Скорости адсорбции и рекомбинации атомов водорода на поверхности AlN выше чем на ZnS, что проявляется в «быстром» выходе интенсивности ГХЛ<sub>Н</sub> на стационар и вспыхивающем характере начального участка кинетической кривой ГХЛ<sub>Н</sub>.

Интенсивность ГХЛ<sub>Н</sub> AlN- $Eu^{3+}$  квадратично зависит от концентрации атомов водорода при «низких» концентрациях атомов, что соответствует ударному РИ механизму возбуждения ГХЛ.

## ГЛАВА 7. ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ДОПОРОВОЙ ОБЛАСТИ.

В металлах, насыщенных водородом, наблюдается в определенном смысле противоположная ГХЛ<sub>Н</sub> ситуация, когда энергия ускоренного электронного пучка переносится на колебательные степени свободы водородной подсистемы металла. Релаксация возбужденных Н-связей в металле также затруднена многофононностью процесса [146, 147], а воздействие электронного пучка и появление колебательных возбуждений в водородной подсистеме стимулирует неравновесный низкотемпературный выход водорода из металла [22].

Важным результатом проводимых в настоящее время исследований является наблюдение адсорбции и десорбции колебательно-возбужденных молекул на (с) поверхности металла [16]. Наблюдение долгоживущих колебательно-возбужденных молекул СО на Au (111), ( $1 \times 10^{-10}$ с) поставило вопрос о справедливости моделей колебательного переноса энергии молекул, адсорбированных на металлических поверхностях, не только для случая физадсорбции, но и для молекул не обладающих дипольными моментами, с высокоэнергетическими (в масштабе энергии фононов адсорбата) колебательными квантами. Долгоживущие колебательно-возбужденные молекулы, адсорбированные на металлах и в объеме металлов имеют интересные перспективы не только для химической физики поверхности но и для динамики поведения подсистемы абсорбированных изотопов водорода.

Для металлов, у которых нет запрета на любые даже очень малые количества энергии, передаваемой электронной подсистеме, аккомодация колебательной энергии молекул свободными электронами металла может быть определяющим фактором [148, 149].

Однако если на поверхности металлов присутствуют адсорбированные молекулы, которые имеют частоты колебаний, резонансные с частотами колебательно-возбужденных продуктов реакции, механизм передачи возбуждения может стать другим [128, 150]. Это связано с тем, что скорость резонансного колебательно-колебательного обмена, как правило, больше или сравнима со скоростью электронного канала дезактивации молекулы. Поэтому возбуждение сначала будет переноситься на адсорбированные молекулы, а затем на электроны проводимости или внутреннюю водородную атмосферу твердых тел. Образование возбужденных продуктов на поверхности сопровождается рекомбинационной десорбцией молекул водорода с поверхности металла [151] и появлением электронно-возбужденных молекул в газовой фазе [152].

Поверхность, являясь фундаментальным элементом твердого тела, активно взаимодействует со свободными атомами, радикалами, молекулами, горячими атомами [153, 154]. Возможна ускоренная поверхностная диффузия [155, 156], рекомбинация атомных частиц и каталитические реакции [157], образование дефектов и рост кристаллической решетки [158]. Изучение этих процессов является важной задачей физики конденсированных сред.

Локализация энергии в водородной подсистеме проявляется в активации каталитических реакций [159], возбуждении свечения твердых тел [11], испускании

ионов и электронов с поверхности [76]. ускорении выхода изотопов водорода из твердых тел [10, 18] и диффузии примесей в твердых телах [160, 161].

На неметаллах это приводит к возможности возбуждения широкого спектра локализованных электронных и ионных состояний и проявляется в люминесцентных и электрофизических эффектах. На металлах из-за эквивалентности состояний введенного водорода при высоких концентрациях Н-содержащих связей между ними будет происходить быстрый резонансный перенос энергии, стимулирующий процессы неравновесной миграции, выброса на поверхность, ускоренной рекомбинации и десорбция изотопов водорода и примесей.

Рассмотрим феноменологическую модель неравновесной диффузии и выделения водорода из металлов при облучении электронным пучком в допороговой области.

### **7.1 Выход водорода из металлов под действием ускоренных электронов**

Энергия колебательного возбуждения водорода в металлической матрице может быть оценена путем сравнения термически равновесного и неравновесного под действием излучения коэффициентов диффузии водорода.

Например, при облучении образцов Pd электронами при температуре 40 °С скорость диффузии изотопов водорода может быть увеличена до 30 раз [162]. При неравновесном внутреннем возбуждении эффективный коэффициент диффузии водородной подсистемы определяется как [147]:

$$D^{ef} = \frac{\Gamma_{ex}}{\Gamma + \Gamma_{ex}} D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{\hbar\omega}\right), \quad (7.1)$$

и для равновесного внутреннего возбуждения эффективный коэффициент диффузии определяется как:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right). \quad (7.2)$$

Где  $\Gamma_{ex}$  - скорость генерации колебательно-возбужденных состояний в подсистеме водород-металл;  $\Gamma$  - скорость релаксации колебательно-возбужденных состояний в металлах, ( $\Gamma/\Gamma_{ex} \cong 50$ );  $E_D$  - энергия активации диффузии (0.23 эВ для Н в Pd [27]), энергию неравновесных колебательных состояний в водородной подсистеме можно оценить, как  $\hbar\omega = 0.2$  эВ.

Близкое значение энергии можно получить путем оценки энергии колебаний водородной подсистемы (присутствующей в палладии в виде протонов), если рассматривать ее по аналогии со свободными электронами в металлах.

Энергию коллективных колебаний протонов можно оценить с помощью формулы для энергии плазмонов приравняв флуктуацию энергии электромагнитного поля энергии коллективных колебаний протонов в объеме V:

$$2 \frac{E^2 \varepsilon_0}{2} V = 2 \left( \frac{n_p e^*}{\varepsilon_0} A \right)^2 \frac{\varepsilon_0}{2} V = \frac{n_p m_p (\omega A)^2}{2} V, \quad (7.3)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2(e^*)^2 n_p}{\varepsilon_0 m_p}}$$

где  $n_p$  – концентрация протонов,  $+e^* = eZ^*$  ( $Z^*$  - эффективная валентность водорода [163]),  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная.

Таким образом, степень неравновесности ( $\hbar\omega/kT$ ) и время жизни возбужденной водородной подсистемы в металлах могут быть высокими и достаточными для

стимулирования неравновесной диффузии и выделения водорода и дейтерия из металлов при облучении.

Эффективная температура водородной подсистемы (ионы  $H^{+Z*}$  с зарядом  $+e^*=eZ^*$ ) определяется энергией оптических колебаний внедренных атомов водорода:

$$T_{eff} = \frac{\hbar\omega}{k} = \frac{\hbar}{k} \sqrt{\frac{2n_p(x,t)(e^*)^2}{m_p\varepsilon_0}}, \quad (7.4)$$

Пучок электронов поглощается в металле насыщенном водородом, в слое толщиной  $L_{ex}$ . Поглощение сопровождается генерацией со скоростью  $\Gamma_{ex}$  на глубине  $x$  колебательно-возбужденных состояний водорода в момент времени  $t$  с концентрацией  $n^v(x, t)$ . Диффузия в возбужденных состояниях с эффективным коэффициентом диффузии  $D^v$  и скоростью  $v_D^v$ , описывается уравнением [22, 164]

$$\frac{\partial n^v(x,t)}{\partial t} - D^v \frac{\partial^2 n^v(x,t)}{\partial x^2} = -\Gamma_1 n^v(x,t), \quad (7.5)$$

со следующими граничными и начальными условиями:

$$\begin{aligned} -D^v \frac{\partial n^v}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \Gamma_{ex} L_{ex} n(0,t) - v_D^v n^v(0,t); \\ -D^v \frac{\partial n^v}{\partial x} \Big|_{x=d} &= -v_D^v n^v(d,t); \quad n^v(x,0) = 0, \\ -D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} &= -\Gamma_{ex} L_{ex} n(0,t) - v_D n(0,t); \\ D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d} &= -v_D n(d,t); \\ n(x,t=0) &= n_0. \end{aligned} \quad (7.6)$$

Эти условия предполагают, что плоский образец толщиной  $d$ , равномерно возбуждается электронным пучком через поверхность ( $x = 0$ ), на глубине  $L_{ex}$ ,  $\Gamma_1$  - скоростью релаксации колебательно-возбужденного состояния.

Диффузия здесь означает не только блуждание атомов H, находящихся в возбужденной вибрационной связи, но и миграцию колебательного возбуждения по

невозбужденным Н-связям.

В возбужденной области образца, глубины  $x \leq L_{ex}$ :

$$D^{\phi}(x) = D + D^{\nu} \frac{\Gamma_{ex} L_{ex}}{\sqrt{D^{\nu} \Gamma_1 + v_D^{\nu}}},$$

$$D^{\nu} = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT_{eff} + kT}\right) = l_D v_D^{\nu} = \frac{l_D^2}{\tau^{\nu}},$$

$$\tau^{\nu} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_D}{kT_{eff} + kT}\right), \tau_0 \approx 10^{-13} \text{ c}.$$
(7.7)

$$D^{\phi}(x) = D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right),$$

Атомы водорода рекомбинируют в молекулы, которые десорбируются после первичного колебательного возбуждения электронным пучком. Стадийная модель этих процессов имеет вид:

$(H+L)^{\nu} \xrightarrow{v_D^{\nu}} H_S$  – диффузионный выход атома Н на поверхность S из колебательно-возбужденной связи со скоростью  $v_D^{\nu}$ ;

$(H-L) \xrightarrow{v_D} H_S$  – диффузионный выход атома Н на поверхность из невозбужденной связи со скоростью  $v_D$ ;

$H_S + H_S \xrightarrow{v} (H_2)_S^{\nu}$  – рекомбинация атомов на поверхности с образованием колебательно-возбужденной молекулы;

$(H_2)_S + h\nu, e \xrightarrow{\Gamma_2} (H_2)_S^{\nu}$  – колебательное возбуждение молекул на поверхности излучением;

$(H_2)_S^{\nu} \xrightarrow{\Gamma_3} (H_2)_S$  – релаксация молекул на поверхности;

$(H_2)_S^{\nu} \xrightarrow{\Gamma_4} H_2 + S$  – десорбция колебательно-возбужденных молекул;

$(H_2)_S \xrightarrow{v'_3} H_2 + S$  – десорбция невозбужденных молекул.

Введем обозначения:  $v_D^v, v_D$  – скорости выхода на поверхность атомов водорода из объема металла в диффузионном процессе;  $v$  – скорость диффузионной рекомбинации атомов H;  $\Gamma_2$  – вероятность отнесенная к единице времени возбуждения молекулы  $H_2$  на поверхности;  $\Gamma_3$  – вероятность релаксации колебательно возбужденной молекулы  $(H_2^v)_s$ ;  $\Gamma_4, v_3'$  – скорости стимулированной и термически равновесной десорбции молекул  $(H_2^v)_s, (H_2)_s$ .

Введем обозначения для поверхностных концентраций в момент времени  $t$ :  $H_s \rightarrow N_1(t), (H_2)_s \rightarrow N_2(t), (H_2^v)_s \rightarrow N_2^v(t)$ . Изменение концентраций адсорбата со временем определяется системой кинетических уравнений:

$$\frac{dN_1}{dt} = v_D^v n^v(0, t) + v_D n(0, t) - 2vN_1^2;$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \Gamma_3 N_2^v - (\Gamma_2 + v_3') N_2;$$

$$\frac{dN_2^v}{dt} = \Gamma_2 N_2 + vN_1^2 - (\Gamma_3 + \Gamma_4) N_2^v.$$

Определим плотность потока молекул водорода с поверхности используя полученную систему уравнений для концентрации адсорбированных молекул  $N_2$  и  $N_2^v$ :

$$I = \Gamma_4 N_2^v + v_3' N_2 \quad (7.8)$$

В объеме металла плотность возбужденных H-связей существенно меньше концентрации релаксировавших H-связей,  $n^v(x, t) \ll n(x, t)$ . В этих условиях определение концентрации  $n(x, t)$  состоит в решении уравнения диффузии с зависящим от координаты  $x$  эффективным коэффициентом диффузии [22, 164]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} D^{\text{eff}}(x) n(x, t) = 0.$$

Решим уравнение используя преобразование Лапласа относительно



переменной  $t$  переходя в  $p$ -пространство [164]:

$$pn^v(x, p) - n^v(x, 0) - D^v \frac{\partial^2 n^v(x, p)}{\partial x^2} = -n^v(x, p) \Gamma_1. \quad (7.9)$$

Решение уравнения диффузии в  $p$ -пространстве (преобразование Лапласа по  $t \rightarrow p$ ) имеет вид [164]:

$$pn(x, p) - n_0 = c_1 e^{\sqrt{\frac{p}{D^{ef}}} x} + c_2 e^{-\sqrt{\frac{p}{D^{ef}}} x}, \quad x \leq L;$$

$$pn(x, p) - n_0 = c_3 e^{\sqrt{\frac{p}{D}} x} + c_4 e^{-\sqrt{\frac{p}{D}} x}, \quad x \geq L.$$

Используя граничные условия в  $p$ -пространстве, мы можем определить концентрацию Н-связей на поверхности образца как:

$$p \cdot n(0, p) = n_0 \left[ 1 + \frac{v_D^{ef} (A - B) + 2v_D b (C - F)}{AF - BC} \right]$$

где:

$$b = \exp \left[ (L - d) \cdot \sqrt{\frac{p}{D}} \right]; \quad G = \exp \left( L \sqrt{\frac{p}{D^{ef}}} \right);$$

$$A = \left[ \left( 1 + \sqrt{\frac{D^{ef}}{D}} \right) (\sqrt{Dp} + v_D) - \left( 1 - \sqrt{\frac{D^{ef}}{D}} \right) (\sqrt{Dp} - v_D) b^2 \right] G;$$

$$B = \left[ \left( 1 - \sqrt{\frac{D^{ef}}{D}} \right) (\sqrt{Dp} + v_D) - \left( 1 + \sqrt{\frac{D^{ef}}{D}} \right) (\sqrt{Dp} - v_D) b^2 \right] G^{-1};$$

$$C = \sqrt{pD^{ef}} - v_D^{ef}, \quad F = \sqrt{pD^{ef}} + v_D^{ef}.$$

## 7.2 Аналитические аппроксимации

Оценим плотность потока водорода (дейтерия) выходящего из металлов при облучении используя найденные решения для концентрации водорода у поверхности твердого тела.

В случае массивного образца:  $\left(d \gg \frac{2D^v}{v_D^v}\right)$ :

$$n(0, p) = n_0 \frac{\left(1 - \exp\left(-2L\sqrt{\frac{p}{D^v}}\right)\right)}{1 + \frac{1}{\sqrt{\tau_D^v p}} - \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\tau_D^v p}}\right)\exp\left(-2L\sqrt{\frac{p}{D^v}}\right)}. \quad (7.10)$$

Если возбуждение охватывает значительную часть образца,  $L > L_D^v = \frac{2D^v}{v_D^v}$  то,

$\tau_D^v = \tau_D^{ef} = D^{ef} / (v_D^{ef})^2$ ,  $D^v = D^{ef}$ , то убыль концентрации водорода у поверхности образца неравновесна и определяется эффективным временем диффузионного перескока (7.7):

$$n(0, t) = n_0 e^{\frac{t}{\tau_D^{ef}}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D^{ef}}}. \quad (7.11)$$

При малой глубине возбуждения ( $L \leq L_D^v$ ) выход водорода из объемного образца имеет в основном равновесный характер ( $\tau_D = D / v_D^2$ ):

$$n(0, t) = n_0 e^{\frac{t}{\tau_D}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D}}. \quad (7.12)$$

При возбуждении тонкого образца концентрация водорода у поверхности определяется выражением:

$$n(0, t) = n_0 \exp\left(-\frac{2v^{ef}}{d} t\right). \quad (7.13)$$

Полученные зависимости для концентрации водорода у поверхности облучаемого образца позволяют найти плотность потока десорбирующихся молекул водорода при облучении ускоренными электронами.

В случае квазиравновесия  $dN_2^v / dt = 0$  ( $\Gamma_3, \Gamma_4 \gg v_3', vN_1, v_D^{ef} n = 2vN_1^2$ .) с учетом условия непрерывности  $v_D^v n^v(0, t) + v_D n(0, t) = v_D^{ef} n(0, t)$  находим уравнение для

определения поверхностной плотности адсорбированных молекул:

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\Gamma_3}{2(\Gamma_3 + \Gamma_4)} \nu_D^{ef} n(t) - \frac{1}{\tau_2} N_2(t), \quad \text{где } \frac{1}{\tau_2} = \nu'_3 + \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4}.$$

Если образец возбуждается практически равномерно по всей глубине (тонкий образец), имеем:

$$n(0, t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \quad \text{где } \frac{1}{\tau_1} = \frac{2\nu_D^{3\phi}}{d}.$$

Используя зависимость  $n(0, t)$  находим зависимость от времени для концентрации молекул водорода на поверхности  $N_2(t)$ :

$$N_2(t) = \frac{\Gamma_3 n_0 \nu_D^{ef}}{2(\Gamma_3 + \Gamma_4) \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1}\right)} \left( \exp\left\{-\frac{t}{\tau_1}\right\} - \exp\left\{-\frac{t}{\tau_2}\right\} \right). \quad (7.14)$$

Плотность потока молекул  $N_2$ , десорбирующихся из образца, насыщенного водородом под действием излучения, определяется как:

$$I = (\nu'_3 N_2 + \Gamma_4 N_2^\nu) = \left( \nu'_3 + \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4} \right) N_2(t) + \frac{\nu \Gamma_4 N_1^2(t)}{\Gamma_3 + \Gamma_4}. \quad (7.15)$$

При «малых»  $t$  ( $t/\tau$ ,  $t/\tau_1 \ll 1$ ) плотность потока нелинейно возрастает со временем (учитывая зависимости  $D^\nu$  и  $\nu_D^\nu$  от  $n(0, t)$ )

$$I(t) = \left( \nu'_3 + \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4} \right) \frac{n_0 \nu_D^{ef} t}{2} + \frac{\Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4} \frac{n_0 \nu_D^{ef}}{2} \left( 1 - \frac{t}{\tau_1} \right).$$

Плотность тока излучения  $I(t)$  имеет максимальное значение в момент времени:

$$t_{\max} = \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_2 - \tau_1} \cdot \ln \frac{\tau_2}{\tau_1} \left( 1 + \frac{\Gamma_4 (\Gamma_3 + \Gamma_4)}{\nu'_3 (\Gamma_3 + \Gamma_4) + \Gamma_2 \Gamma_4} \right).$$

Скорость накопления на поверхности колебательно возбужденных молекул и стимулированной десорбции молекул  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_4$  пропорциональны плотности тока электронного пучка, поэтому общая зависимость  $I$  от плотности тока пучка в

начальной части кинетической кривой должна быть нелинейной, что и наблюдалось экспериментально [22, 112, 146, 164–166].

Изменение поверхностной плотности молекул у поверхности массивного образца ( $d \gg 2D/\nu_D^0$ ) при облучении образца пучком ускоренных электронов определяется уравнением:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \frac{\Gamma_3}{2(\Gamma_3 + \Gamma_4)} \nu_D^{ef} n_0 e^{\frac{t}{\tau_D^{ef}}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D^{ef}}} - \frac{1}{\tau_2} N_2(t),$$

Решим его, используя преобразование Лапласа :

$$N_2(t) = \frac{0,5 n_0 \nu_D^{ef} \Gamma_3}{\left( \frac{1}{\tau_D^{ef}} + \frac{1}{\tau_2} \right) (\Gamma_3 + \Gamma_4)} \left[ e^{\frac{t}{\tau_D^{ef}}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D^{ef}}} - i \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_D^{ef}}} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \operatorname{erf} \left( i \sqrt{\frac{t}{\tau_2}} \right) - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right].$$

При «малых»  $t$  ( $t/\tau_D^{ef} \ll 1$ ,  $t/\tau_2 \ll 1$ ) имеем:

$$I(t) = \left( \nu_3' + \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4} \right) \frac{n_0 \nu_D^{ef} \Gamma_3}{2(\Gamma_3 + \Gamma_4)} \left( 1 - \frac{4}{3} \sqrt{\frac{t}{\pi \tau_D^{ef}}} \right) t + \frac{\Gamma_4 \nu_D^{ef} n_0}{2(\Gamma_3 + \Gamma_4)} \left( 1 - 2 \sqrt{\frac{t}{\pi \tau_D^{ef}}} \right) \quad (7.16)$$

-рост интенсивности определяется неравновесным выходом атомов водорода на поверхность, образованием и десорбцией молекул, но ингибируется диффузионным истощением водорода в поверхностном слое образца.

При «больших»  $t$  ( $t/\tau_2 \gg 1$ ,  $t/\tau_D^{ef} \gg 1$ ) десорбция молекул ограничена диффузионным процессом

$$I(t) = \frac{n_0 \Gamma_3}{2(\Gamma_3 + \Gamma_4)} \sqrt{\frac{D^{ef}}{4\pi t}}. \quad (7.17)$$

Аппроксимация экспериментальных данных, путем подбора параметров модели численными методами, позволяет оценить параметры неравновесных процессов диффузии и выделения водорода из металлов.

Расчет выполнен по случайной модели блуждающих атомов Рунге-Кутта

второго порядка.

Облучение палладия насыщенного водородом пучком электронов при температуре образца 40 °С с плотностью тока:

$$10\mu\text{A}/\text{cm}^2: (\tau_D^{ef})^{-1} \approx 1.58 \times 10^{-2} \text{с}^{-1}; \tau_2^{-1} \approx 0.025 \text{с}^{-1}.$$

$$20\mu\text{A}/\text{cm}^2: (\tau_D^{\phi})^{-1} \approx 6,3 \cdot 10^{-2} \text{с}^{-1}; \tau_2^{-1} \approx 0,1 \text{с}^{-1}.$$

Аппроксимирующая кривая приведена на рисунке 7.1. Экспериментальная зависимость плотности потока  $\text{H}_2$  уменьшается  $\sim t^{-1/2}$  в случае системы «Pd –H» с длительным газовыделением, что характерно для «массивного» образца ( $d > L_D^0$ ).

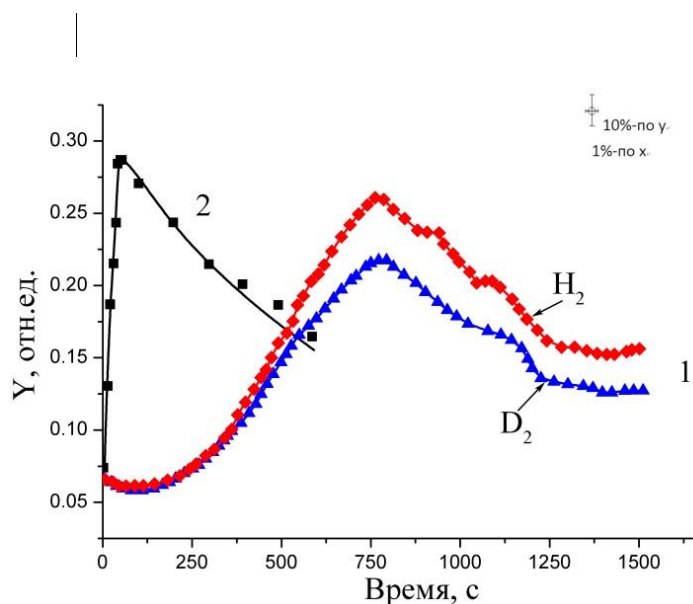


Рисунок 7.1. Плотность потока водорода из палладия, облучаемого пучком электронов (энергия 20 кэВ, ток: 1 - 10 мкА/см<sup>2</sup>, 2 - 20мкА/см<sup>2</sup> (точки-эксперимент, сплошная линия - расчет).

Аналогичная зависимость  $\sim t^{-1/2}$  в нисходящей части  $I(t)$ , характерна и для нержавеющей стали [22]. Кинетические кривые выхода  $\text{H}_2$  из нержавеющей стали при облучении электронами с плотностью токов 50, 100 и 150 мкА /см<sup>2</sup> описываются следующими параметрами:

$$\left( \frac{\nu'_3}{\Gamma_4} + \frac{\Gamma_2}{\Gamma_3 + \Gamma_4} \right) \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \ll 1 \text{ для тонкого образца и } \left( \frac{\tau_2}{\tau_D^{ef}} + 1 \right) \frac{\Gamma_4}{\Gamma_3} \ll 1 \text{ для объемного}$$

образца [112. 22] :

$$\begin{aligned}
 50 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2 : (\tau_D^{ef})^{-1} &= 3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}; & \tau_2^{-1} &= 10^{-2} \text{ s}^{-1} \\
 100 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2 : (\tau_D^{ef})^{-1} &= 5.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}; & \tau_2^{-1} &= 3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \\
 150 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2 : (\tau_D^{ef})^{-1} &= 7.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}; & \tau_2^{-1} &= 5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Для ниобия [112. 22]:

$$\begin{aligned}
 50 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2 : (\tau_D^{ef})^{-1} &\leq 6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}; & \tau_2^{-1} &\leq 1.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \\
 100 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2 : (\tau_D^{ef})^{-1} &= 8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}; & \tau_2^{-1} &= 3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \\
 150 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2 : (\tau_D^{ef})^{-1} &= 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}; & \tau_2^{-1} &= 5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Эффективная скорость диффузии  $v_D^{eff}$  и неравновесной десорбции  $\tau_2^{-1}$  увеличиваются нелинейно с увеличением плотности тока электронного пучка, что соответствует эксперименту [22].

Скорость неравновесной десорбции также нелинейно возрастает с увеличением плотности тока электронного пучка. Такое поведение соответствует экспериментальными результатами [166], рисунок 7.5.

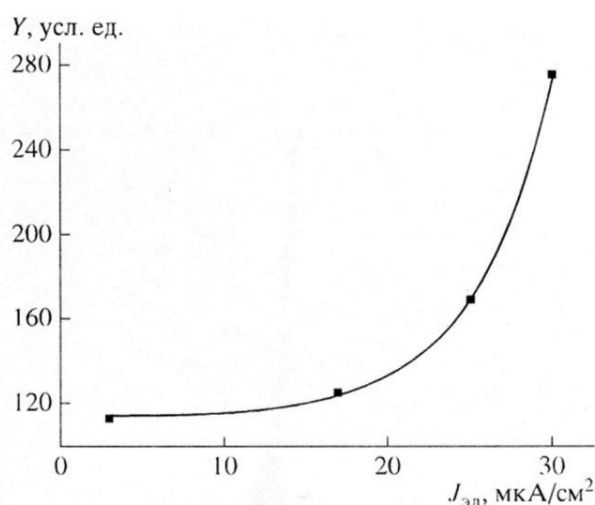


Рисунок 7.5. Зависимость выхода водорода из палладия от плотности тока пучка электронов,  $E_{эл} = 40 \text{ кэВ}$  [166].

Сверхлинейный рост потока десорбирующихся молекул водорода с увеличением плотности тока пучка ускоренных электронов является отличительной особенностью для металлов с возбужденной водородной атмосферой. Рост плотности тока электронного пучка ускоряет диффузионный выход атомов водорода на поверхность, диффузионную Ленгмюра-Хиншелвуда рекомбинацию H атомов на поверхности и десорбцию

образовавшихся молекул  $\text{H}_2$ . Энергии, передаваемой от ускоренного электрона ( $E > 7$  кэВ) достаточно для активации десорбции молекулы  $\text{H}_2$ , для её диссоциации и десорбции атомов  $\text{H}$  и ионов  $\text{H}^+$ , что также наблюдалось экспериментально авторами работ [146, 147]. Наблюдался и квадратичный рост тока эмиссии ионов  $\text{H}^+$  с поверхности палладия насыщенного водородом в зависимости от величины тока пучка ускоренных электронов.  $I^+ = 2.7 \cdot 10^{-3} I_e^2$  эВ ( $I^+$ ,  $I_e$  в мкА). Энергетическое ограничение появления эмиссии ионов  $\text{H}^+$  определяется энергией переданной от электронов протонам 13-15 эВ и соответствует потенциалу ионизации атомов водорода, при энергии ускоренных электронов 6-7 кэВ. Атом водорода на поверхности при ударе электроном приобретает достаточную энергию и отрывается от электронного облака, удерживающего его на поверхности металла. Значительно более трудной задачей является наблюдение выхода нейтральных атомарного водорода с поверхности металлов под действием пучка ускоренных электронов.

Выход атомов водорода из металлов при облучении [11] удается обнаружить по отбеливанию ряда органических красителей, нанесенных на каталитическую подложку [167]. Значительно более чувствительным и удобным может стать метод регистрации выхода атомов  $\text{H}$  стимулированный излучением, основанный на явлении ГХЛ, таких фосфоров как  $\text{ZnS-Tm}$ ,  $\text{ZnS-Mn}$ .

### 7.3 Выводы к Главе 7.

1. Воздействие ускоренных электронов на металлы насыщенные водородом Pd, Nb, сталь сопровождается выходом водорода из металлов. Плотность потока стимулированного выхода изотопов водорода из металла увеличивается сверхлинейно с ростом плотности тока электронного пучка.

2. Зависимость выхода водорода от времени облучения образца при больших временах характерна для диффузионных процессов  $I(t) \sim \sqrt{\frac{D^{eff}}{4\pi t}}$ , но с эффективным коэффициентом диффузии, превосходящим термически равновесный коэффициент диффузии.

3. Возбужденные неравновесные колебания, поддерживаемые в водородной подсистеме ускоренным электронным пучком

$D^{eff} \sim \exp(-E_a/\hbar\omega)$ ,  $\omega = \sqrt{\frac{2n_p(x,t)(e^*)^2}{m_p\epsilon_0}}$ . стимулируют процесс неравновесной диффузии, рекомбинации и выхода водорода из металлов..

4, Воздействие электронного пучка стимулирует неравновесную диффузию и последующую десорбцию водорода с поверхности металла – процессы обратные ГХЛ<sub>H</sub> на неметаллах. Выход атомов водорода из металлов при облучении можно наблюдать, используя явления ГХЛ фосфоров ZnS-Tm, ZnS-Mn.



## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Модернизирована экспериментальная установка для исследования атомно-молекулярных процессов на поверхности твердого тела в неравновесной газовой среде люминесцентным, спектроскопическим, фотометрическим, кинетическим и калориметрическим методами с полностью автоматизированным сбором и обработкой данных (компьютерно-измерительный комплекс).

2. В контролируемых условиях эксперимента изучены атомно-молекулярные процессы при возбуждении люминесценции в системе «твердое тело – атомарный водорода».

Выполнены сравнительные исследования стационарных, кинетических и спектральных характеристик ГХЛ в потоке атомарного водорода - ГХЛ<sub>н</sub> поверхности кристаллофосфоров  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ ,  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnS-Eu}^{3+}$  и  $\text{AlN-Eu}^{3+}$ . Наиболее яркая люминесценция наблюдается у фосфора  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  в атомарном водороде ( $10^{11}$  квантов/см<sup>2</sup>с). Поведение кинетических кривых и спектров люминесцентного свечения кристаллофосфоров определяется стехиометрией состава поверхности образцов, предварительной обработкой поверхности люминофора прогревом в вакууме, молекулярном, атомарном водороде, формированием адсорбционного слоя атомов на поверхности конденсированных сред и способом возбуждения - ФЛ и ГХЛ.

3. Длительное возбуждение поверхности  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ ,  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$  атомарным водородом при температуре 318 К, давлении в разрядной трубке  $3 \cdot 10^{-1}$  торр, приводит к появлению колебательного режима изменения интенсивности ГХЛ с

периодом около 3000с и декрементом затухания  $5.4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Колебательный режим интенсивности ГХЛ удовлетворительно моделируется процессами колебательно-колебательного энергетического обмена в адсорбционном слое  $\text{H} + \text{H}_2$ .

4. Исследованы отклики люминесценции в атомарном водороде  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ ,  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnS-Eu}^{3+}$  и  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  на ступенчатое изменение концентрации атомов водорода, «включение» и «выключение» пучка атомарного водорода. В момент «выключения» атомов водорода над поверхностью  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ ,  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnS-Eu}^{3+}$  и  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  наблюдается скачкообразное уменьшение интенсивности люминесценции в 10-20 раз, связанное с прекращением процесса ударной Ридила-Или рекомбинации атомов водорода, но не происходит полного тушения люминесценции. Остаточное свечение связано с диффузионным Ленгмюра-Хиншеллвуда механизмом рекомбинации атомов. Константа скорости реакции  $k = 6 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$   $\text{ZnS}$  ( $T = 306 \text{ K}$ ,  $N_1(0) = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ),  $k = 6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$   $\text{AlN}$  ( $T = 306 \text{ K}$ ,  $N_1(0) = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ). Предложен метод построения градуировочных кривых «концентрация атомов водорода-интенсивность ГХЛ» на основе только люминесцентных измерений.

5. Разработаны модели механизмов ускоренной диффузии и неравновесного выхода водорода из металлов под действием пучка ускоренных электронов (7-40 КэВ). Описана сверхлинейная зависимость выхода водорода из палладия, нержавеющей стали и ниобия от плотности тока пучка ускоренных электронов. Предложены методы регистрации выхода водорода из металлов с использованием явления ГХЛ люминофоров  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ ,  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ .

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

|                  |                                                                 |
|------------------|-----------------------------------------------------------------|
| ХЛ               | Хемилюминесцентные                                              |
| ГХЛ              | Гетерогенная хемилюминесценция                                  |
| ГХЛ <sub>н</sub> | Гетерогенная хемилюминесценция возбуждаемая атомарным водородом |
| ФЛ               | Фотолюминесценция                                               |
| ВЧ               | Высокочастотный                                                 |
| ГВЧ              | Высокочастотный генератор                                       |
| ПЗС              | Приборы с зарядовой связью                                      |
| ФЭУ              | Фотоэлектронный умножитель                                      |
| РИ               | Ридила-Или                                                      |
| ЛХ               | Лэнгмюра - Хиншелвуда                                           |
| ГХЭ              | Гетерогенная хемозмиссия                                        |
| НГЭ              | Неравновесные гетерогенные эффекты                              |
| РРЛ              | радикалорекомбинационная люминесценция                          |
| АЛ               | адсорболоминесценция                                            |
| КТ               | квантовая точка                                                 |

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лившиц, А. А. Саранин, А. В. Зотов, М. Катаяма // М.: Наука. – 2006. – 499 с.
2. Гранкин, В.П. Высокочувствительный хемилюминесцентный сенсор для детектирования атомов водорода в плазме / В.П. Гранкин, С.А. Волощук, Д.В. Гранкин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 6. С. 92–98.
3. Соснов, А.В. Методы обнаружения токсикантов с использованием люминесцентных реагентов. / А.В. Соснов, М.И. Власов, С.В. Садовников, К.А. Руфанов, Ф.М. Семченко, А.А. Соснова, А.С. Радилов, Е. И. Савельева // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2017. – № 4. С. 108–124.
4. Стыров, В.В. и Тюрин, Ю.И. Неравновесные хемосорбционные эффекты на поверхности твердых тел. / В.В. Стыров и Ю.И. Тюрин // М.: Энергоатомиздат. – 2003. – 507 с.
5. Shigalugov, Stanislav H. Experimental Installation for Research of Phosphors Luminescence Excitation, Stimulation and Extinguishing by Atomic and Molecular Beams. / Stanislav H. Shigalugov, Yuriy I. Tyurin, Anna O. Borovitskaya, Dmitriy V. Dubrov, // Periódico tchê Química. – 2019. – V. 16. (31). – P 810–815.
6. Ивановский В.Н. Коррозия скважинного оборудования и способы защиты от нее. / В.Н. Ивановский // Коррозия. Территория нефтегаз. – 2011. – № 1 (18). – С. 18–25.
7. Применение технологий газотермического напыления для решения задач повышения ресурса оборудования и сооружений. Общество с ограниченной ответственностью «Урал – Технологические системы покрытий» [Электронный

ресурс]. – Режим доступа: <https://ural-tsp.ru/wp-content/uploads/2019/01/prezent.pdf>

8. Гранкин, Д.В. Хемилюминесценция облученного УФ-светом кристалла  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{--Mn}$  под действием атомов водорода / Д.В. Гранкин // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 92. – № 4. – С 671–673.

9. Grankin, V.P. Self-oscillatory heterogeneous recombination of hydrogen atoms and nonequilibrium desorption of molecules from the surface (Teflon). / V.P. Grankin, V.V. Styrov, Y.I. Tyurin // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2002. – V. 94. (2) – P 228–238. <https://doi.org/10.1134/1.1458471>

10. Grankin, V.P. High efficiency electronic accommodation of energy of heterogeneous recombination of hydrogen atoms on the surface of the monocrystalline  $\text{ZnS}$ . / V.P. Grankin, V.Yu. Shalamov, N.K. Uzunoglu // Chemical Physics Letters. – 2000. – V. 328 (1–2) – P 10–16. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00888-5

11. Tyurin, Y.I. Generation of excited electronic states at the nonmetal surface by the hydrogen atoms beam. / Y.I. Tyurin, N.N. Nikitenkov, I.T. Sigfusson, A. Hashhash, Y. Van, N.D. Tolmacheva // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42(17), – P 12448–12457. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.058>.

12. Стыров, В.В. Методы люминесцентного анализа, основанные на явлении гетерогенной хемилюминесценции. / В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалугов // Заводская лаборатория. – 1991. – Т. 57, № 11 – С. 1–5.

13. Шляпинтох, В.Я. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. / Шляпинтох В.Я., Карпухин О.Н. и др. // – М.: Наука. – 1966. – 300 с.

14. Столяров, К.П. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. /

К.П. Столяров, Н.Н. Григорьев // – М.: Химия. – 1967. – 364 с.

15. Little L.H. Infrared Spectra of Adsorbed Species. / L.H. Little // Pergamon Press – 1966.

16. Shirhatti P.R. Observation of the adsorption and desorption of vibrationally excited molecules on a metal surface. /P.R.Shirhatti, I. Rahinov, K. Golibrzuch, J. Werdecker, J. Geweke, J. Altschäffel, S. Kumar, D.J. Auerbach, C. Bartels & A.M. Wodtke // Nature Chemistry. – 2018. – V. 10. – P 592–598. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0003-1>.

17. Grankin V.P., Self-Oscillatory Heterogeneous Recombination of Hydrogen Atoms and Nonequilibrium Desorption of Molecules from the Surface (Teflon). / V.P.Grankin, V.V.Styrov, Yu.I.Tyurin // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2002. – V. 94(2). – P 228–238.

18. Ikeya M. Radiation-enhanced exhalation of hydrogen out of stainless steel. /M. Ikeya, T. Miki<sup>1</sup> & M. Touge // Nature. – 1981. – V. 292. – P 613–615. doi:10.1038/292613a0

19. Blanco-Rey M. Diffusion of hydrogen in Pd assisted by inelastic ballistic hot electrons. /M. Blanco-Rey, M. Alducin, JI. Juaristi, de Andres PL. // Physical Review Letters. – 2012. – V. 108(11). – P 115902. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.115902

20. Pierfranco D. Reverse Mössbauer effect as a possible source of “hot” protons in hydrogen absorbing metals. / D. Pierfranco, G. Andrea, S. Marco, B.S. Giuseppe // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43(3). – P 1725 - 1735. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.154

21. Silkin V.M. Low-energy collective electronic excitations in Pd metal. /V.M. Silkin, I.P. Chernov, Yu.M. Koroteev, and E.V. Chulkov // Physical Review B. – 2009. – V. 80. – P 245114. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.245114>

22. Tyurin Yu.I. Diffusion and release of hydrogen from metals under the effect of ionizing radiation. / Yu.I. Tyurin, N.N. Nikitenkov, I.T. Sigfusson, A. Hashhash, Van Yaomin, A.S. Dolgov, L.I. Semkina // Vacuum. – 2016. – V. 131. – P 73-80.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.06.001>
23. Стыров В.В. //Письма в ЖЭТФ. 1972. Т.15. Вып.5. С.242.
- 24.Тюрии, Ю.И. Хемовозбуждение поверхности твердых тел./ Ю.И. Тюрии // – Томск: Изд-во Том.ун-та. – 2001. –623с
25. Li, Q. Nanomaterial–amplified chemiluminescence systems and their applications in bioassays / Q. Li, L. Zhang, J. Li, C. Lu // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2011. – V. 30. (2). – P. 401–413.
26. Lin, Z. Classical oxidant induced chemiluminescence of fluorescent carbon dots. / Z. Lin, W. Xue, H. Chen, J.–M. Lin // Chemical Communications. – 2012. – V. 48. – P. 1051–1053.
27. Chen, H. Quantum dots–enhanced chemiluminescence: mechanism and application. / H. Chen, L. Lin, H. Li, J.–M. Lin // Coordination Chemistry Reviews. – 2014. – V. 263–264. – P. 86–100.
28. Chen, H. Flow–injection analysis of hydrogen peroxide based on carbon nanospheres catalyzed hydrogen carbonate–hydrogen peroxide chemiluminescent reaction. / H. Chen, L. Lin, Z. Lin, C. Lu, G. Guo, J.–M. Lin // Analyst. – 2011. – V. 136. – P. 1957–1964.
29. Chen, H. Plasmonic luminescent core–shell nanocomposites–enhanced chemiluminescence arising from the decomposition of peroxomonosulfite. / H. Chen, W. Xue, C. Lu, H. Li, Y. Zheng, J.–M. Lin // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2013. – V. 116. – P. 355–360.

30. Giokas, D.L. Nanoparticle–assisted chemiluminescence and its applications in analytical chemistry. / D.L. Giokas, A.G. Vlessidis, G.Z. Tsogas, N.P. Evmiridis // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2010. – V. 29(10). – P. 1113–1126.
31. Zhang, D.K. Recent development of gas–solid phase chemiluminescence. / D.K. Zhang, J.M. Lin. // *Journal of Analysis and Testing*. – 2017. – V. 1 (4). – P. 267–273.
32. Guan, W. One–step enrichment and chemiluminescence detection of sodium dodecyl benzene sulfonate in river water using Mg–Al–carbonate layered double hydroxides / W. Guan, W. Zhou, D. Han, M. Zhang, C. Lu, J.–M. Lin // *Talanta*. – 2014. – V. 120. – P. 268–273.
33. Qu, J. On–line solid phase extraction of humic acid from environmental water and monitoring with flow–through chemiluminescence. / J. Qu, H. Chen, C. Lu, Z. Wang, J.–M. Lin // *Analyst*. – 2012. – V. 137. – P. 1824–1830.
34. Shah, S.N. Recent advances in chemiluminescence based on carbonaceous dots. / S.N. Shah, J.M. Lin // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2017. – V. 241. – P. 24–36. DOI: 10.1016/j.cis.2017.01.003.
35. Tobos, C.I. Sensitivity and binding kinetics of an ultra–sensitive chemiluminescent enzyme–linked immunosorbent assay at arrays of antibodies / C.I. Tobos, S. Kim, D.M. Rissin, J.M. Johnson, S. Douglas, S. Yan, S. Nie, B. Rice, K.J. Sung, H.D. Sikes, D.C. Duffy // *Journal of Immunological Methods*. – 2019. – V. 474. 112643 – P. 1–13. DOI: 10.1016/j.jim.2019.112643.
36. Wang, X. Flow–based luminescencesensing methods for environmental water analysis / X. Wang, J.M. Lin, M.L. Liu, X.L. Cheng // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2009. – V. 28 (1). – P. 75–87.



37. Lin Z., Chen H., Lin J.–M. Peroxide induced ultra–weak chemiluminescence and its application in analytical chemistry. / Z. Lin, H. Chen, J.–M. Lin // *Analyst*. – 2013. – V. 138 (18). – P. 5182–5193.
38. Liu, J. Preparation of surface imprinting polymer capped Mn–doped ZnS quantum dots and their application for chemiluminescence detection of 4–nitrophenol in tap water. / J. Liu, H. Chen, Z. Lin, J.–M. Lin // *American Chemical Society*. – 2010. – V. 82. – P. 7380–7386.
39. Chen, H. Plasmon–assisted enhancement of the ultraweak chemiluminescence using Cu/Ni metal nanoparticles / H. Chen, R. Li, H. Li, J.–M. Lin // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 14796–14803.
40. Mestre, Y.F. Flow–chemiluminescence: a growing modality of pharmaceutical analysis. / Y.F. Mestre, L.L. Zamora, J.M. Calatayud // *Luminescence*. – 2001. – V. 16. – P. 213–235.
41. Dodeigne, C. Chemiluminescence as diagnostic tool. A review/ C. Dodeigne, L. Thunus, R. Lejeune // *Talanta*. – 2000. – V. 51. – P. 415–439.
42. Styrov V.V. On the heterogeneous chemiluminescence of  $Y_2O_3$  crystal phosphors activated by europium / V.V. Styrov, N.D. Tolmacheva, Y.I. Tyurin, S.K. Shigalugov, V.D. Khoruzhii, Y.A. Sivov, E.Yu. Plotnicova, V.S. Sypchenko // *Journal of Surface Investigation. X–ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2014. – V. 8. – P. 1158–1160.
43. Clary, D.C. Quantum Theory of Chemical Reaction Dynamics. / D.C. Clary // *Science*. – 1998. – V. 279.(5358). – P.1879–1882.
44. Karsten, R. The steady–state of heterogeneous catalysis, studied by first–principles

statistical mechanics/ R. Karsten, F. Daan, S. Matthias // Physical review letters. –2004. – V. 93, – P. 116105(1–5).

45. Honkala, K. Ammonia Synthesis from First–Principles Calculations. / K. Honkala, A. Hellman, I. N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen, J. K. Nørskov // Science. –2005. – V. 307(5709). – P. 555–558. DOI: 10.1126/science.1106435

46. Dı́az, C. Multidimensional Effects on Dissociation of N<sub>2</sub> on Ru(0001). / C. Dı́az, J.K. Vincent, G.P. Krishnamohan, R.A. Olsen, G.J. Kroes, K. Honkala, and J.K. Nørskov // Physical review letters. –2006. – V. 96. – P. 096–106.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.096102>

47. Blanco–Rey, M. Electronic Friction Dominates Hydrogen Hot–Atom Relaxation on Pd(100)/ M. Blanco–Rey, J.I. Juaristi, R. Díez Muiño, H.F. Busnengo, G.J. Kroes, and M. Alducin // Physical review letters. –2014. – V. 112(10). – P. 103–203.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.103203>

48. Grankin, D.V. Oxidation of hydrogen on palladium: Chemicurrents in the Schottky nanodiode. / D.V. Grankin, V.V. Styrov, S.V. Simchenko, V.P. Grankin, O.A. Gural'nik // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – V. 91(2). – P. 295–300.

49. Gross, A. Ab Initio Molecular Dynamics Study of Hot Atom Dynamics after Dissociative Adsorption of H<sub>2</sub> on Pd (100). / Gross, A // Physical review letters. – 2009. – V. 103. – P. 246101(1–10). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.246101>

50. Shalashilin, D.V. Eley–Rideal and hot–atom reactions of H (D) atoms with D (H)–covered Cu (111) surfaces; quasiclassical studies. / D.V. Shalashilin, B. Jackson // Journal of chemical physics. – 1998. – V. 110. – P. 11038–11046.

51. Pineau, N. Relaxation of hot atoms following H<sub>2</sub> dissociation on a Pd(111) surface. /

N. Pineau, H.F. Busnengo, J.C. Rayez, A. Salin // Journal of Chemical Physics. – 2005. – V. 122. – P. 9.

52. Grankina, D.V. Nonequilibrium electronic phenomena and the chemical energy accommodation during heterogeneous recombination of atomic hydrogen on the manganese doped willemite. / D.V. Grankina, V.P. Grankin, V.V. Styrov, M. Sushchikh // Chemical Physics Letters. – 2005. – V. 647. – P. 145–149.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.01.049>

53. Grankin, V.P. A luminescence characterization of adsorbed hydrogen atoms on plasma facing materials / V.P. Grankin, V.V. Styrov // Physica Scripta. – 2004, – V. (T108), – P. 33–37.

54. Nahler, N.H. Inverse velocity dependence of vibrationally promoted electron emission from a metal surface / N.H. Nahler, J.D. White, J. LaRue et al. // Science. – 2008, – V. 321, – P. 1191–1194.

55. Cuenya, R. Chemically Induced Charge Carrier Production and Transport in Pd/SiO<sub>2</sub>/n-Si(111) MOS Schottky Diodes. / R. Cuenya, H. Nienhaus, E.W. McFarland // Physical review B. – 2004. – V. 70. – P. 115322(1–7).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.115322>

56. Hervier A. Hydrogen oxidation–driven hot electron flow detected by catalytic nanodiodes / A. Hervier, J.R. Renzas, J.Y. Park, G. Somorjai // Nano letters. – 2009. – V. 9. – P. 3930–3933. <https://doi.org/10.1021/nl9023275>

57. Nedrygailov, I.I. On the significance of thermoelectric and thermionic emission currents induced by chemical reactions catalyzed on nanofilm metal–semiconductor heterostructures. / I.I. Nedrygailov, E.G. Karpov, E. Hasselbrink, D. Diesing // Journal of

Vacuum Science & Technology. – 2013. – V. 31(2). – P. 021101(1–5).  
<https://doi.org/10.1116/1.4774217>

58. Grankin, D.V. Generation of High–Energy Electrons in a Metal under the Impact of Thermal Hydrogen Atoms and Plasma Deuterium. / D.V. Grankin, A.I. Bazhin, V.P. Grankin // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics 2018 Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2018. – V. 82(2). – P. 159–162.

59. Волькенштейн, Ф.Ф. Радикалорекombинационная люминесценция полупроводников. /Ф.Ф. Волькенштейн, А.Н. Горбань, В.А. Соколов// –М.:Наука. – 1976. – 278с.

60. Соколов, В.А. Кандолюминесценция. /В.А. Соколов // –Томск: Изд–воНациональный исследовательский Томский политехнический университет. – 1969. – 130 с.

61. Волькенштейн, Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. /Ф.Ф. Волькенштейн // –М.: Наука. – 1987. – 430 с.

62. Руфов, Ю.Н. Адсорболоминесценция. /Ю.Н. Руфов // Проблемы кинетики и катализа. – М.: Наука. – 1978. – Т.17. – С.69–80.

63. Сакун, В.П. Диффузионная модель адсорболоминесценции кислорода на окиси магния. /В.П. Сакун, Ю.Н. Руфов, И.В. Александров, В.И. Владимирова, А.Н. Ильичёв // Кинетика и катализ. – 1979. – Т.20, вып.2, – С.441–447.

64. Стыров, В.В. Механизм и выход люминесценции и электронной эмиссии в элементарных актах гетерогенных химических реакций. / В.В. Стыров//Докл.АН СССР. – 1975. – Т.225, № 5, – С.1121–1123.

65. Стыров, В.В. К механизму РРЛ кристаллофосфоров. /Стыров В.В., Тюрин Ю.И.,

Харитонов А.В. //Кинетика и катализ. – 1976. – Т.17, вып.6. – С.1474–1478.

66. Стыров, В.В. Гетерогенная хемилюминесценция на границе газ – твёрдое тело и родственные явления./ В.В. Стыров//: Дис....докт.физ.–мат.наук. –Томск. – 1976. – 464 с.

67. Стыров, В.В. Вероятность электронного возбуждения поверхности твёрдых тел в элементарных актах гетерогенных химических реакций. /В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин//Докл. АН СССР. –1977. –Т.236. № 6. –С.1418–1421.

68. Тюрин, Ю.И. Ионизационный механизм возбуждения ГХЛ. 1./ Ю.И. Тюрин, В.В. Стыров // Изв.вузов СССР, Физика. – 1979. – № 4. – С. 80–86.

69. Стыров, В.В. Ионизационный механизм возбуждения ГХЛ, II. /В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин //Изв.вузов СССР, Физика. –1979. –№ 5. – С.76–80.

70. Тюрин, Ю.И. Генерация электронных возбуждений на поверхности твёрдых тел атомными частицами тепловой энергии. /Ю.И. Тюрин //Журнал физической химии. –1983. –Т.57, № 1. –С.122–130.

71. Тюрин, Ю.И. Сечение процесса возбуждения люминесценции кристаллофосфоров атомами и молекулами тепловых энергий. / Ю.И. Тюрин, В.В. Стыров// Химическая физика. –1984. – С.66–70.

72. Тюрин, Ю.И. Возбуждение поверхности твёрдого тела атомами тепловых энергий /Ю.И. Тюрин // Поверхность. – 1986. –№ 9. – С. 115–124.

73. Тюрин, Ю.И. Высокоэнергетическая аккомодация на границе газ–твёрдое тело и связанные с ней неравновесные гетерогенные эффекты. / Ю.И. Тюрин// Дис. докт. физ.–мат. наук. –Томск. – 1986. – 486 с.

74. Соколов, В.А. Люминесценция и адсорбция. /В.А. Соколов, А.Н. Горбань // М.:

Наука. – 1969. – 188 с.

75. Гранкин В.П., Тюрин Ю.И.//Поверхность. Физ.хим.мех.1995. №7–8. –С.42.

76. Тюрин, Ю.И. Эффективность передачи энергии адсорбции и рекомбинации атомов твердому телу при различных механизмах возбуждения. /Ю.И. Тюрин, В.Д. Хоружий, С.Х. Шигалугов, Ю.А. Сивов, Т.В. Смекалина // Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Томск. – 2008. – Т.312. – С. 56–65.

77. Yagnova L.I. Adsorption and desorption in radical-recombination luminescence. / L.I. Yagnova, V.V. Styrov // Soviet Physics Journal. – 1973. – V. 16. – P. 1389–1392.

78. Urusov B. On the recombination coefficients of atomic nitrogen on oxides of metals. / B. Urusov, V. Styrov, N. Govorunov // Soviet Physics Journal.– 1974. – V. 17(3). – P. 404–406.

79.Стыров В.В. Возбуждение неравновесной проводимости твердого тела при протекании на нем химической реакции. / В.В. Стыров, В.М. Толмачев//ДАН СССР. – 1974. – Т.218. №5. – С.1150–1152.

80. Гранкин В.П. Возбуждение неравновесной проводимости при адсорбции атомов водорода на окиси цинка. / В.П. Гранкин, В.В. Стыров//Письма в ЖЭТФ. – 1980. – Т.31. Вып.7. – С.403–406.

81. Гранкин В.П. Адсорбolumинесценция кристаллов в молекулярных пучках кислорода. /В.П. Гранкин, И.А. Николаев, В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин// Теоретическая и экспериментальная химия. – 1981. – Т.17. №6. – С. 757–773.

82. Каррингтон Т. Образование возбужденных частиц в химических реакциях. / Т. Каррингтон, Д. Гарвин// В кн.: Возбуждение частиц в химической кинетике. М.:

Мир. – 1973. – С.123.

83. Соколов В.А. Кандоллюминесценция. / В.А. Соколов // Томск: Изд-во Том. ун-та. – 1967. – 594с..

84. Стыров В.В. Гетерогенная хемилюминесценция на границе газ – твердое тело и проблема аккомодации энергии в химических реакциях. /В.В. Стыров//Изв. АН СССР. Сер. физич. – 1987. –Т.51. – №3. – С.524 – 530.

85. Кабанский А.Е. Калориметрические исследования взаимодействия атомов водорода в химических реакциях /А.Е. Кабанский // Кинетика и катализ. – 1979. – Т. 20. – № 4. – С. 1065–1068.

86. Казанский, В.Б. Современные возможности и перспективы изучения элементарных стадий каталитических реакций. /В.Б. Казанский // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1977. – Т. 22. – № 5. – С. 506–513.

87. Shigalugov, S.Kh. Luminescence of Solids Surface Excited in Heterogeneous Reactions with Oxygen and Oxygen-Containing Particles. / S.Kh. Shigalugov, // Doctoral Sci. (Phys.-Math.) Dissertation. Tomsk. 2005.

88. Тюрин, Ю.И. Тушение люминесценции кристаллофосфоров атомарным кислородом.ч. 2. модель механизма тушения / Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалугов, Н.Д. Толмачева //Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. № 6 – С. 62–66

89. Grankin, V.P. Electronic Excitation of the Surface of UV-Irradiated Solids in Heterogeneous Recombination of Hydrogen Atoms. / V.P. Grankin D.V. Grankin // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – V. 90. No. 6. –P. 1280–1285.

90. Grankin, D.V. Chemoluminescence of a UV-Irradiated  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$  Crystal Exposed to Hydrogen Atoms. / D.V. Grankin // Russian Journal of Physical Chemistry A – 2018. – V.92, –P. 816–818.
91. Шигалугов, С.Х. Тушение люминесценции кристаллофосфоров атомарным кислородом.ч. 1. экспериментальные результаты /С.Х. Шигалугов, Ю.И. Тюрин, Н.Д. Толмачева //Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. № 5 – С. 65–70
92. Асеев, В.А. Оксифторидные стекла для красных люминофоров. / В.А. Асеев, Е.В. Колобкова, Я.А. Некрасова, Н.В. Никоноров, А.С. Рохмин// Materials Physics and Mechanics. –2013. – V. 17. – P. 135-141.
93. Асатрян, Г.Р. Люминесценция монокристаллов титогаллата свинца, активированных ионами церия. / Г.Р. Асатрян, В.В. Бадиков, А.Б. Кулинкин, С.П. Феофилов // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. Вып. 1. – С. 101-105.
94. Поздняков, Е.И. Изучение влияния технологических факторов на люминесцентные характеристики твердых растворов  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , активированных редкоземельными ионами. /Е.И. Поздняков // Вестник Северо–Кавказского федерального ун–та. – 2013. № 5(38). – С. 70.
95. Зуев, М.Г. Новые наноразмерные люминофоры, полученные испарением силикатов и германатов РЗЭ. /М.Г. Зуев, В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин, А.А. Васин, И.В. Бакланова // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. Вып. 5. – С. 1003-1011. doi: [10.21883/ftt.2019.05.47610.34f](https://doi.org/10.21883/ftt.2019.05.47610.34f)
96. Мамонова Д.В. // Дис. канд. хим. наук. Санкт–Петербургский государственный университет, 2015. 136 с.



97. Олейников, В.А. Полупроводниковые флуоресцентные на-нокристаллы (квантовые точки) в белковых биочипах. /В.А. Олейников// Биоорганическая химия. – 2011. – Т. 37. № 2. – С. 171–189.
98. Неодимовый магнит большой квадрат К-60-18-05-N. Datasheet [Электронный ресурс]. – 2020. – Режим доступа: <http://xn--j1adfnc.xn--80agpnh5a4d.xn--p1ai/product/neodimovyy-magnit-bolshoy-kvadrat-k-60-18-05-n/>
99. Melin, G.A. Energy accommodation during hydrogen atom recombination on metal surfaces. / G.A. Melin, R.J. Madix // Transactions of the Faraday Society. – 1971. – V. 67. – P. 2711-2719. <https://doi.org/10.1039/TF9716702711>
100. H11459-20 Datasheet [Электронный ресурс]. – 2020. – Режим доступа: <https://html.alldatasheet.com/html-pdf/575324/HAMAMATSU/H11459-20/488/1/H11459-20.html>
101. Choi, J. Highly sensitive hydrogen sensor based on suspended, functionalized single tungsten nanowire bridge. / J. Choi, J. Kim // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 136(1). – P. 92–98. doi:10.1016/j.snb.2008.10.046
102. Tollefson E.L. The Reaction of Atomic Hydrogen with Acetylene. / E.L. Tollefson, D.J. Le Roy // The Journal of Chemical Physics. – 1948. – V. 16. № 11. – P. 1055–1062. <https://doi.org/10.1063/1.1746724>
103. Кудрявцев, Н.Н. Методы генерации молекулярных пучков. /Кудрявцев Н.Н., Мазяр О.А., Сухов А.М. // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163. № 6. – С.513–528. doi: 10.3367/UFNr.0163.199306c.0075
104. Nikitenkov N.N. A Plant for Study Radiation and Thermal Desorption of Gases from Inorganic Materials. / N.N. Nikitenkov, A.M. Hashhash, I.A. Shouleпов, V.D. Khoruzhii,

Yu.I. Tyurin, I.P. Chernov, E.N. Kudryavtseva // Instruments and Experimental Techniques. – 2009. – V. 52. – № 6. –P. 865–870.

105. Nurzhanov M.D. Surface luminescence of a ZnS-Tm phosphor. / M.D. Nurzhanov & V.F. Kharlamov // Journal of Applied Spectroscopy. – 1983. – V. 38. –P. 424–427.

106. Стыров, В.В. Спектры поверхностной люминесценции ZnS-Tm<sup>3+</sup> при возбуждении атомами и ионами водорода низких энергий. / В.В. Стыров, В.И. Тютюнников. // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28. № 12. – С. 2354–2360.

107. Shigalugov, S.K. Heterogeneous chemiluminescence of crystallophosphor catalysts in the CO + O mixture. / S.K. Shigalugov, Y.I. Tyurin, V.V. Styrov, N.D. Tolmacheva. // Kinetics and Catalysis. – 2000. –V. 41. –P. 531–537.

108. Тюрин, Ю.И. 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 // Математика и механика. Физика. – 2008. – Т.314. № 2. – С. 125–131.

109. Чистякова, Н.В. Статистическое моделирование процесса диффузии атомов кислорода в люминофоре Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi. /Н.В. Чистякова, Е.Ю. Плотникова // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды V Междунар. конф. студентов и молодых учёных. – Томск, – 2008. – С. 105–107.

110. Song, C.Y. Microstructures and luminescence behaviors of Mn<sup>2+</sup> doped ZnS nanoparticle clusters with different core shell assembled orders. / C.Y. Song, B. Chen, Y.C. Chen, X.P. Fan // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 590. – P. 546–552. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.12.169

111. Murugadoss, G. Synthesis and characterization of water-soluble ZnS: Mn<sup>2+</sup>

nanocrystals. / G. Murugadoss, B. Rajamannan, U. Madhusudhanana // Chalcogenide Letters. – 2009. – V. 6(5). – P. 197–201.

112. Rema Devi, B.S. Synthesis and characterization of  $\text{Mn}^{2+}$ -doped ZnS nanoparticles synthesis and characterization of nanoparticles. / B.S. Rema Devi, R. Raveendran, A.V. Vaidyan // Pramana Journal of Physics. – 2007. – V. 68 (4). – P. 87–89. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12043-007-0068-7>

113. Ye, C.H. Origin of the green photoluminescence from zinc sulfide nanobelts. / C.H. Ye, X.S. Fang, G.H. Li, L.D. Zhang // Applied Physics Letters. – 2004. – V. 85. – P. 3035–3037. <https://doi.org/10.1063/1.1807018>

114. Korotchenkov, O.A. Doped ZnS:Mn nanoparticles obtained by sonochemical synthesis. / O.A. Korotchenkov, A. Cantarero, A.P. Shpak, Yu.A. Kunitskii, A.I. Senkevich, M.O. Borovoy, A.B. Nadtochii // Nanotechnology, – 2005. – V. 16, no. 10, – P. 2033–2038. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/008>

115. Vishwakarma, H.L. Studies on the synthesis and characterization of nano phosphors for field emission devices. / H.L. Vishwakarma, S. Archana, S. Anju // International Journal of Science and Research (IJSR). – 2014. – V. 3(6). – P. 219–222. Paper ID: 02013895

116. Priya, L. Synthesis and characterization of photoluminescent PVA/ZnS:Mn<sup>2+</sup> nanocomposites synthesis and characterization of photoluminescent. / L. Priya // Mapana Journal of Sciences. – 2013. – vol. 12. – P. 31–37. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/008>

117. Liu, R.S. Phosphors, Up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Applications. / R.S. Liu // Springer, Berlin, Heidelberg. – 2017. – 593 p. DOI

10.1007/978-3-662-52771-9

118. Шигалугов, С.Х. Установка для исследования взаимодействия твердых тел с неравновесными кислородосодержащими газовыми средами люминесцентными методами. /С.Х. Шигалугов //Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. № 3. – С. 57–64.

119. Zakharchenya, V.P. Spectroscopy of crystals. / V.P. Zakharchenya, A.A. Kopylyansky // M.: Science. – 1966. – 99 p.

120. Bersuker, I.B. Electronic structure and properties of coordination compounds. / Bersuker I.B. // Leningrad, Khimiya Publ. – 1976. – 352 p.

121. Tanabe, Y. On the absorption spectra of complex ions. / Y. Tanabe, S. Sugano // Journal of the Physical Society of Japan. – 1954. –V. 9. №. 5. – P. 766–779.

122. Khoruzhii, V.D. Dynamics of the luminescence spectra of ZnS–Cu and ZnS–Ag crystalline phosphors in atomic hydrogen./ V.D. Khoruzhii, Yu.I. Tyurin, V.V. Styrov, Yu.A. Sivov // Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya. – 2008. –V. 72. №. 7. – P. 978–982.

123. Tyurin, Yu.I. Efficiency of transfer of adsorption energy and atom recombination to a solid at various excitation mechanisms. / Yu.I. Tyurin, V.D. Khoruzhiy, S.H. Shigalugov, Yu.A. Sivov, T.V. Smekalina // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2012. –V. 76 (6). – P. 687–689.

124. Левшин В.Л., Пиринчева Р.К. //Оптика и спектроскопия. – 1966. – Т.21. №5. – С.319.

125. Zhdanov V.P. Elementary physicochemical processes on solid surfaces. / V.P. Zhdanov //New York. LLC: Springer-Verlag. – 2007. – 314 p.

126. Dorain, P.B. Electron Paramagnetic Resonance of Europium (II) in Single Crystals of Cadmium Sulfide. /P.B. Dorain //Physical review journals archive. – 1960. –V.120. №6. – P. 1190–1192.
127. Соколов, В.А. Спектры излучения кристаллофосфоров с редкоземельными активаторами при возбуждении атомарным водородом. /В.А. Соколов, В.В. Стыров, В.Д. Хоружий// Спектроскопия кристаллов. М.: Наука. – 1975. С.295–297.
128. Chen, W. Energy structure and fluorescence of  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{ZnS:Eu}$  nanoparticles. / W. Chen, Jan-Olle Malm, V. Zwiller, Y.N. Huang // Physical Review B. – 2000. –V. 611(16). – P. 11021–11024. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.11021
129. Godlewski M.  $\text{Eu}^{2+}$  photocharge transfer processes in zns crystals determined by photo - esr measurements. /M. Godlewski and D. Hommel // physica status solidi (a). – 1986. – V. 95. –P. 261 – 268. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210950133>
130. Goldlewski M. in On Eu Activated II-VI Semiconductor Compounds, edited by J. K. Furdyna and J. Kossut. / M. Goldlewski and K. Swiatek // Semiconductors and Semimetals. – 1988. – V. 25. –P. 621–643.
131. Хоружий В.Д. Превращения центров свечения на поверхности  $\text{ZnS}$  - фосфоров. / В.Д. Хоружий, В.В. Стыров, В.А. Соколов // Журнал прикладной спектроскопии. – 1976. – Т.24(5).– С.845–850.
132. Хоружий В.Д. Люминесценция поверхностных центров свечения в фосфорах  $\text{ZnS}$ . /В.Д. Хоружий, В.В. Стыров, Ю.А. Сивов // Журнал прикладной спектроскопии. – 1978. – Т.29(3).– С.462–465.
133. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. / А.М. Гурвич // М.: Высшая школа. – 1982. – 376с.

134. Sabit Horoz Controlled synthesis of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  doped ZnS quantum dots and their photovoltaic and magnetic properties. / Sabit Horoz, Baichhabi Yakami, Uma Poudyal, Jon M. Pikal, Wenyong Wang, and Jinke Tang // AIP Advances – 2016 – V. 6. – P. 045119(1-7)
135. Ahemen I. Spherical nanoparticles of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped ZnS semiconductor synthesized from ZnO nanorods precursor. / I. Ahemen, A.N. Amah, B.E. Attah Daniel, A.Y. Fasasi // Nanoscience and Nanotechnology. – 2014. –V. 4(1) – P. 7–15. DOI: 10.5923/j.nn.20140401.02
136. Histoire des Quantum Dots [Электронный ресурс]. – 2020. – Режим доступа: <https://nexdot.fr/histoire-des-quantum-dots/>
137. Liu, S.M. Photoluminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  Doped ZnS Nanocrystals. / S.M. Liu, H.Q. Guo, Z.H. Zhang, F.Q. Liu, Z.G. Wang // Chinese Physics Letters. – 2000. –V. 17. №. 8. – P. 609–611.
138. Yang H. Preparation and luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped zinc sulfide nanocrystals. /H. Yang, L. Yua, L. Shen, and L. Wang // Materials Letters. – 2004. – V. 58(7-8). –P. 1172-1175.
139. Han, B. A Study of Luminescence from  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , and  $\text{Eu}^{3+}$  in AlN Powder. / B. Han, K. C. Mishra, M. Raukas, K. Klinedinst, J. Tao, and J. B. Talbot // Journal of The Electrochemical Society. – 2007 – V. 154(9). – P. J262-J266.
140. Evert P.J. Merckx Modelling and optimization of UV absorbing photovoltaic windows using a thin film AlN: $\text{Eu}^{3+}$  luminescence library. / Evert P.J. Merckx Thomas G.Lensvelt Erikvan der Kolk // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2019 – V. 200(15) – P. 110032(1-7)

141. John B. Gruber Spectroscopic analysis of  $\text{Eu}^{3+}$  in single-crystal hexagonal phase AlN. / John B. Gruber, Ulrich Vetter, Takashi Taniguchi, Gary W. Burdick, Hans Hofsaß, Sreerenjini Chandra, and Dhiraj K. Sardar // Journal of applied physics. – 2011 – V. 110. – P. 023104(1-7)
142. Zhipeng Fan The photoluminescence properties and latent photocatalytic hydrogen evolution application of  $\text{AlN:Eu}^{3+}$ . / Zhipeng Fan, Zhantong Ye, Yaqin Qie, Yixuan Liu, Zhan Shi, HuaYang// Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 817. – P. 152759
143. Chernov I.P. Hydrogen migration and release in metals and alloys at heating and radiation effects. / I.P. Chernov, Yu.I. Tyurin, Yu.P. Cherdantzev, M. Kroning, H. Baumbach // International Journal of Hydrogen Energy. – 1999 – V. 24. – P. 359–362.
144. Tyurin Yu.I. Non-equilibrium release of atomic hydrogen from metals under irradiation. /Yu. Tyurin and I. Chernov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2002 – V. 27(7-8). – P. 829–837. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00153-7](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00153-7)
145. Somorjai G.A. Dynamics of surface catalyzed reactions: the roles of surface defects, surface diffusion, and hot electrons. / G.A. Somorjai, K.M. Bratlie, M.O. Montano, J.Y. Park // J. Phys. Chem. – 2006. –V. 110 (40). – P. 20014–20022. <https://doi.org/10.1021/jp062569d>.
146. Nienhaus, H. Electronic excitations by chemical reactions on metal surfaces / H. Nienhaus // Surface Science Reports. – 2002. – V. 45 (1–2). – P. 1–78. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(01\)00019-X](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(01)00019-X)
147. Krulov, O.V. Nonequilibrium Processes in Catalysis./ O.V. Krulov, B.R. Shub // – BocaRaton: CRC. – 1994. – 288c.
148. Kun Cao Hydrogen adsorption and desorption from Cu (111) and Cu (211)./ Kun

- Cao Gernot Fuchsel Aart W Kleyn Ludo BF Juurlink./ Phys Chem Chem Phys – 2018. – V. 20(35) – P. 22477–22488. <https://doi.org/10.1039/c8cp03386b>.
149. Hartreck, P. Formation and reactions of the excited  $O_2$  ( $A^3\Sigma u^+$ ) molecules / Hartreck P, Reeves RR. // Discussions of the Faraday Society. – 1964. – V. 37 №1. – P. 82–91.
150. Park, J.Y. Role of hot electrons and metal–oxide interfaces in surface chemistry and catalytic reactions / J.Y. Park, L.R. Baker, G.A. Somorjai // Chemical Reviews. – 2015. – V. 115. – P. 2781–2817. <https://doi.org/10.1021/cr400311p>
151. Kolovos–Vellianitis, D. Abstraction of D on Ag (1 0 0) and Ag (1 1 1) surfaces by gaseous H atoms: The role of electron–hole excitations in hot atom reactions and the transition to Eley–Rideal kinetics. / D. Kolovos–Vellianitis, J. Küppers // Surface Science. – 2004. – V. 548(1–3). – P. 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2003.10.039>
152. Sykes, E.C. Observation and manipulation of subsurface hydride in Pd{111} and its effect on surface chemical, physical, and electronic properties. / E.C. Sykes, L.C. Fernandez–Torres, S.U. Nanayakkara, B.A. Mantooth, R.M. Nevin, and P.S. Weiss. // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2005. – V. 102(50). – P. 17907–17911. [DOI:10.1073/pnas.0506657102](https://doi.org/10.1073/pnas.0506657102)
153. Novko, D. Ab initio molecular dynamics with simultaneous electron and phonon excitations: Application to the relaxation of hot atoms and molecules on metal surfaces. / Novko D, Blanco–Rey M, Juaristi JJ, and Alducin M. // Physical review B. – 2015. – V. 92. – P. 201411–1–201411–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.201411>
154. Park, J.Y. Hot Electron and Surface Plasmon–Driven Catalytic Reaction in Metal–Semiconductor Nanostructures. / J.Y. Park, S.M. Kim, H. Lee, B. Naik // Catalysis Letters. – 2014. – V. 144. – P. 1996–2004. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1333-2>



155. Pathak T.K. Substrate dependent structural, optical and electrical properties of ZnS thin films grown by RF sputtering. /T.K. Pathak, V. Kumarac, L.P. Purohitb, H.C. Swarta, R.E. Kroona // *Phys E Low-dimens Syst Nanostruct.* – 2016. – V. 84. – P. 530-536.  
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.06.020>.
156. Menzel D. Electronically induced surface reactions: Evolution, concepts, and perspectives. /D. Menzel // *The Journal of Chemical Physics.* – 2012. – V.137. –P.091702.  
[doi:10.1063/1.4746799](https://doi.org/10.1063/1.4746799).
157. Gorban A.N. Some details of hydrogen interaction with Si and Ge surfaces. / A.N. Gorban, A.S. Yanovsky, S.V. Kolomoets // *Phys Low-Dimensional Struct.* – 1998. – V.9. – P.65–76.
158. Mitsui T. Manipulation and Patterning of the Surface Hydrogen Concentration on Pd(111) by Electric Fields. / T. Mitsui, E. Fomin, D.F. Ogletree, M. Salmeron, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis // *Angew Chemie.* – 2007. – V.119. – P.58– 59.  
[doi:10.1002/ange.200604498](https://doi.org/10.1002/ange.200604498)
159. Chernov I.P. Hydrogen migration in stainless steel and titanium alloys, stimulation by ionizing radiation. / I.P. Chernov, A.P. Mamontov, Yu.I. Tjyrin, Yu.P. Cherdantsev // *Journal of Nuclear Materials.* – 1996. – V.233–237(2). – P. 1118-1122.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00299-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00299-1)
160. Craig Leebens, Electromigration of hydrogen and deuterium in vanadium, niobium and tantalum. / Craig Leebens// *Retrospective Theses and Dissertations.* –1977. – P.132.  
<https://doi.org/10.31274/rtd-180813-6055>
161. Tyurin Yu.I. Excitation of the hydrogen subsystem in metals and alloys. /Yu.I. Tyurin, I.P. Chernov and T.V. Smekalina // *Russian Physics Journal.* – 1998 – V. 41– P.

1061-1067.

162. Тюрин, Ю.И. Диффузия и выход водорода из металлов. /Ю. И. Тюрин, Н. Н. Никитенков, В. В. Ларионов // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. № 6. – С. 1148–1154.

163. Larionov V.V. Diffusion of Hydrogen in Steel by Electron Irradiation. /V.V. Larionov, Yu.I. Tyurin, N.N. Nikitenkov, A.S Dolgov. // Advanced Materials Research. – 2015 – V. 1084– P. 115-120.

164. Nikitenkov N.N. Radiation and thermally stimulated hydrogen yield from the palladium and zirconium. / N.N. Nikitenkov, Yu.I. Tyurin, I.P. Chernov, A.M. Lider, and A.V. Skirnevskii // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2008 – V. 2(3) – P. 440–443.

165.Сериков Л.В. А. с. 1695181 СССР. Способы определения атомарного водорода /Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, А.Ф. Горбачев, Ю.И. Тюрин // Бюл. Изобр. – 1991 –№. 44. – С. 44.