

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПУЧКОВ АТОМАРНЫХ ГАЗОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

NON-STATIONARY LUMINESCENT METHODS FOR STUDYING THE INTERACTION OF
HYDROGEN ATOMS BEAM WITH SURFACE OF SOLIDS

Яомин Ван, Ю.И. Тюрин, Н.Н. Никитенков, В.С. Сыпченко,
Yaoming Wang, Y.I. Tyurin N.N. Nikitenkov, V.S. Sypchenko

*ИЯТШ, Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, г. Томск, Россия,
634050*

E-mail: tyurin@tpu.ru

ISNT, Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, Tomsk, Russia, 634050

E-mail: tyurin@tpu.ru

The excitation of luminescence of the surface ZnS-Tm, ZnS-Eu, ZnS-Mn by the hydrogen atoms beam are described - the phenomena of heterogeneous chemiluminescence (HCL). HCL is excited in the strongly exothermic acts of interaction the hydrogen atoms beam on surface. The kinetic and nonstationary characteristics of luminescence are studied in depending on the excitation conditions. HCL it is a light indicator of physicochemical processes, occurring on the surface. The possible mechanisms of excitation of the surface electronic states during interaction with the hydrogen low-energy atoms beam are discussed.

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) [1,2] проявляют высокую избирательность и чувствительностью к типу поверхности и сорту возбуждающего газа. Использование оптических методов для изучения неравновесных систем “атомы (ионы) – твердое тело” открывает новые возможности в физике поверхности твердых тел, плазмохимии, технологии полупроводников и люминофоров, химической физике поверхности. Явление ГХЛ служит эффективным методом контроля состава плазмы и качества напыляемой поверхности.

В работе предложена кинетическая модель и модели динамики процессов в неравновесных гетерогенных системах атомарный газ-твердое тело. Получены параметры этого взаимодействия (сечения, энергии активации, энергии связи, эффективность энергообмена) на основе регистрации характеристик гетерогенной

хемилюминесценции. Развита нестационарные методы определения параметров взаимодействия газ - твердое тело с использованием явления ГХЛ.

Исследования выполнены на высоковакуумной установке с безмасляной системой откачки. Предельное давление в системе $\sim 2.0 \cdot 10^{-6}$ торр; рабочее давление зависит от интенсивности напуска водорода через натекаль DFD Z-750 в кварцевую трубку для генерации ВЧ разряда водородной плазмы. Рабочее давление $\text{H}+\text{H}_2$ изменялось в интервале 10 – 0.1 Па по заданной программе.

Атомарный водород, направляемый на поверхность исследуемого люминофора, генерируется с помощью емкостного безэлектродного высокочастотного разряда в молекулярном водороде. Для генерации водородной плазмы используется: высокочастотный генератор УВЧ 30-2. Свет ГХЛ, ФЛ от образца через окно камеры, фокусируется системой линз и зеркал на щель спектрометра INR320. Спектр ФЛ, ГХЛ записывается ПЗС-матрицей ALTA U47.

На рисунках 1а,б представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) и ГХЛ_Н люминофора ZnS-Tm^{3+} .

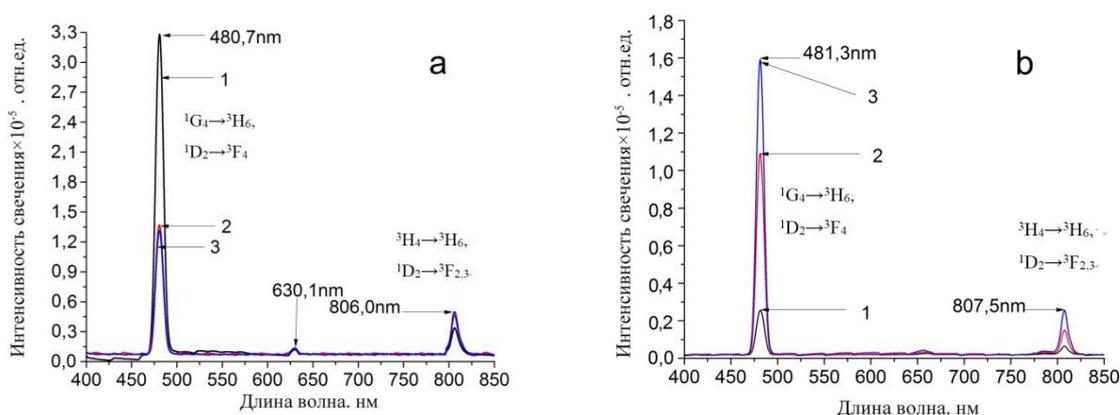


Рисунок.1. Спектры люминесценции ZnS-Tm^{3+} при 303К. а- ФЛ ZnS-Tm^{3+} , б- ГХЛ_Н ZnS-Tm^{3+} . 1- 30 мин в $\text{H}+\text{H}_2$; 2- 150 мин в $\text{H}+\text{H}_2$; 3- 300 мин в $\text{H}+\text{H}_2$

Люминесценция возбуждалась ртутной лампой в полосе 340 нм (ФЛ) и атомно-молекулярным пучком $\text{H}+\text{H}_2$ (ГХЛ) с плотностью потока атомов H : $10^{14-15} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, молекул H_2 : $10^{17-19} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ после различных температурно-временных режимов обработки поверхности люминофора ZnS-Tm^{3+} в вакууме, атомарном и молекулярном водороде. При напуске атомов H на поверхность ZnS-Tm^{3+} предварительно очищенную прогревом образца в вакууме $1.30 \cdot 10^{-6}$ торр при 675 К в течение 2 ч и охлажденную до 310 К наблюдается автоколебательный режим изменения

интенсивности люминесценции $I(t)$, рисунок 2 кривая 1.

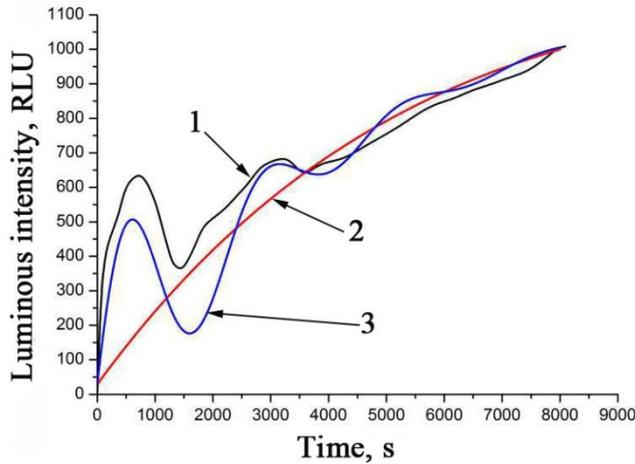


Рисунок.2. Кинетическая кривая ГХЛ_Н ZnS–Tm³⁺. 1-эксперимент, 2- аппроксимация кинетической кривой люминесценции простейшей модельной зависимостью (1), 3- аппроксимация кинетической кривой ГХЛ_Н -1 модельной зависимостью (2) с учетом энергообмена в адсорбционном слое. Температура образца 318 К, давление в разрядной трубке $2.2 \cdot 10^{-1}$ торр.

Механизм возбуждения ГХЛ с минимальным числом элементарных стадий имеет вид :

$$H + L \xrightarrow{\nu_1} HL \quad H + HL \xrightarrow{\eta\nu_2} H_2L + hv \quad H_2L \xrightarrow{\nu-3} H_2 + L.$$

Аппроксимация кривой 2 на рисунке 2 имеет вид

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

Скорости ударной рекомбинации атомов водорода с адсорбированными атомами, скорости адсорбции атомов водорода и скорости десорбции молекулярного водорода для модельной кинетической кривой 2 рисунок 3 . приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры кинетической кривой 2, рисунок 2.

| Относительные вероятности, с ⁻¹ | $H + L \xrightarrow{\nu_1} HL$ | $H + HL \xrightarrow{\nu_2} H_2L$ | $H_2 + L \xrightarrow{\nu-3} H_2L$ |
|---|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| кривая 2, рисунок 2 $j_H = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. | $2.59 \cdot 10^{-5}$ | $1.44 \cdot 10^{-4}$ | $4.77 \cdot 10^{-5}$ |

Аппроксимирующая кривая 3 на рисунке 2, учитывающая энергообмен в адсорбционном слое с колебательно-возбужденными молекулами водорода имеет вид

$$I(t) = 950\{1 - \exp(-0.00011t)[1 + 1,4 \cdot 10^{-4}t]\} + 480\sin\left(\frac{2\pi}{2400}t\right) \cdot \exp(-0.000542t) \quad (2)$$

Полученные результаты приведены рис. 2, кривая 3 находится в качественном согласии с экспериментом, кривая.2.

На рисунке 3 приведены релаксационные кинетические кривые ГХЛ_Н, полученные при ступенчатом увеличении j на Δj и восстановленная по ним зависимость интенсивности ГХЛ_Н ZnS–Eu от плотности потока возбуждающих атомов водорода,

рис.4. Интенсивность свечения ZnS–Eu в атомарном водороде квадратично увеличивается с концентрацией атомов водорода (плотности потока атомов Н). Это соответствует ударному $H + L \xrightarrow{v_1} HL$ $H + HL \xrightarrow{nv_2} H_2L + hv$ (Ридила-Или) механизму возбуждения ГХЛ :

$$I(j) = 1,2 \cdot 10^{-24} j^2 \quad (3)$$

Изучение рекомбинации атомов водорода на поверхности ZnS–Eu нестационарными люминесцентными методами, позволили идентифицировать процессы возбуждения ГХЛ_Н и валентное состояние (3+) ионов Eu на поверхности.

Длительное возбуждение поверхности ZnS–Tm³⁺, ZnS–Mn²⁺, ZnS–Eu³⁺ атомарным водородом при температуре 318 К, давлении в разрядной трубке $3 \cdot 10^{-1}$ торр, приводит к появлению автоколебательного режима изменения интенсивности ГХЛ с периодом около 3000с., рис.2. Колебательный режим интенсивности ГХЛ удовлетворительно моделируется процессами колебательно-колебательного энергетического обмена в адсорбционном слое Н+Н₂.

Предложен метод построения градуировочных кривых «концентрация атомов водорода-интенсивность ГХЛ» на основе только люминесцентных измерений, рис.3,4.

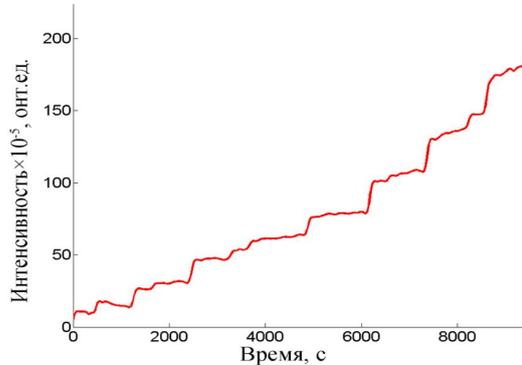


Рисунок 3. Приращение интенсивности ГХЛ_Н ZnS–Eu при ступенчатом увеличении концентрации атомов водорода. Т= 295 К, давление Н+Н₂ в разрядной трубке $3.0 \cdot 10^{-2}$ торр.

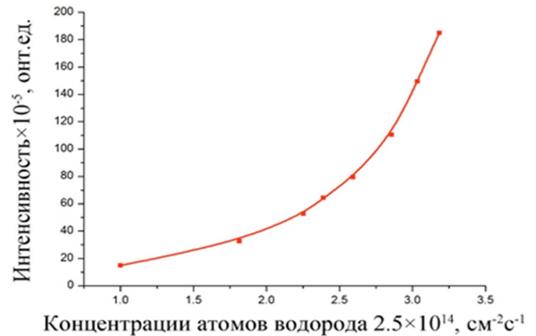


Рисунок 4. Интенсивность ГХЛ_Н ZnS–Eu в зависимости от плотности потока возбуждающих атомов водорода. Температура 295 К

[1]. Yu.I. Tyurin, Yaoming Wang, N.N. Nikitenkov, S.H. Shigalugov, I.J Hydr. Energy. 45(2020) 10826.

[2]. D. Zhang, J. Lin, J. Anal. Test. 1 (2017) 267.