

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
АТОМАРНЫХ ГАЗОВ С ZnS-Mn²⁺
LUMINESCENT METHODS FOR STUDYING THE INTERACTION OF ATOMIC
GASES WITH ZnS-Mn²⁺**

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

Abstract. Heterogeneous chemiluminescence reactions has selectivity and high sensitivity to surface type and excitation gas grade. The use of optical methods to study and control in non-equilibrium gas–solid systems opens up new analytical possibilities in surface physics, chemistry, plasma chemistry, semiconductor and phosphor technology, and in solving environmental problems. The rates of the absorption and recombination of hydrogen atoms and the desorption rate of the hydrogen molecules are defined.

Введение. 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 [1-3].

Кубическая решетка ZnS– β (сфалерит) относится к группе пространственной симметрии T^2 , ZnS– α (вюрцит) к C_6^4 . В решетку ZnS марганец входит в виде ионов Mn²⁺, замещающих ионы Zn²⁺ в узлах решетки. Локальная симметрия кристаллического поля, в месте нахождения парамагнитного иона Mn²⁺ в ZnS– β , относится к группе правильного тетраэдра, а в ZnS– α – к группе тетраэдра [4].

Марганец служит эффективным активатором в случае возбуждения ГХЛ ZnS атомарным водородом - сечение возбуждения ГХЛ достигает 10^{-20} см². И хотя концентрация марганца была чрезвычайно низкой (10^{-6} %), марганец был обнаружен в спектрах ГХЛ.

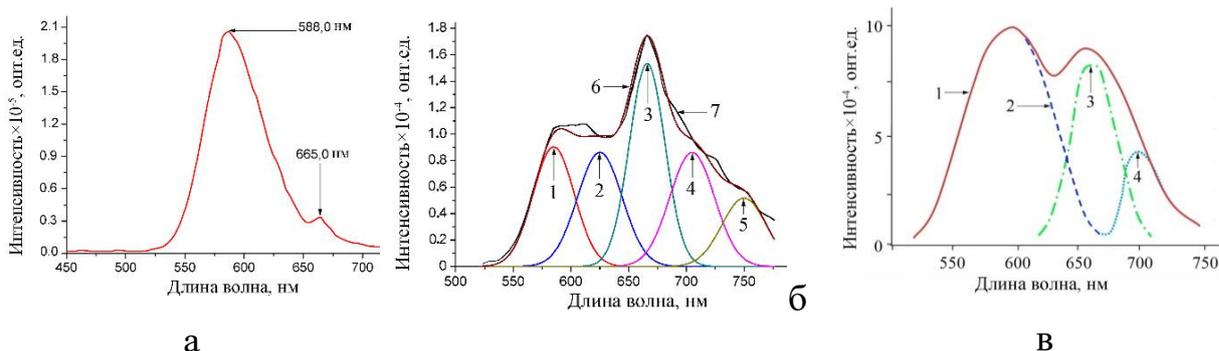


Рисунок 1. Спектры свечения микрокристаллического люминофора ZnS-Mn^{2+} (2,5 вес%), 295 К, плотность потока атомов Н в эффузионном пучке $10^{14-16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$; $P_{\text{H+H}_2} = 3 \cdot 10^{-2}$ торр ; а) возбуждение лампой (ДРТ 125-1) с фильтром (УФС-06) линиями 317, 339, 369 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 [3]. 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 $\lambda_{\text{max}} = 585$ нм (${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$), рисунок 1, а. Небольшой пик проявился при 665,5 нм.

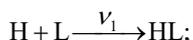
В спектре ГХЛ_Н образца ZnS-Mn основная полоса $\lambda_{\text{max}} = 665$ нм ($T = 295$ К) кривая 3, рисунок 1, б. Полоса 665 нм отсутствует в ZnS -фосфорах, не содержащих марганец. Атомарный водород активно взаимодействует с атомами серы на поверхности, что приводит накоплению вакансий серы у поверхности 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 .

В спектре ГХЛ ZnS-Mn при сколе в атомарном водороде (рисунок 1, в) наряду с основной полосой $\lambda_{\text{max}} = 588$ нм (присутствует в спектре ФЛ) имеются дополнительные полосы $\lambda_{1\text{max}} = 665$ нм и $\lambda_{2\text{max}} = 705$ 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_Н $\lambda_{\text{max}} = 588$ нм - приповерхностные ионы Mn^{2+} ; полоса ГХЛ_Н $\lambda_{\text{max}} = 705$ нм - поверхностные ассоциаты $\text{Mn}^{2+} - V_S^{\bullet\bullet}$; полоса 665 нм - ассоциат $\text{Mn}^{2+} - \text{H}_2$.

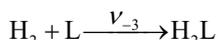
Механизмы взаимодействия атомов и молекул с поверхностью, состав и состояние

поверхности, определяют стационарные и динамические характеристики ГХЛ. Построение механизма ГХЛ определяется результатами экспериментальных исследований стационарных, спектральных, характеристик ГХЛ. Если кинетическая кривая интенсивности свечения и зависимость интенсивности ГХЛ от плотности потока атомов, молекул и температуры образца согласуются с экспериментом, то сечения, энергии активации, частотный фактор десорбции и теплота адсорбции атомов и молекул могут быть определены путем решения обратной задачи.

Минимально необходимый набор атомно-молекулярных процессов в механизме



возбуждения ГХЛ представлен: $H + HL \xrightarrow{V_2, \eta} H_2 L + h\nu$



Кинетическая кривая разгорания ГХЛ_Н ZnS–Mn²⁺ приведена на рисунке 2 (T=295 К).

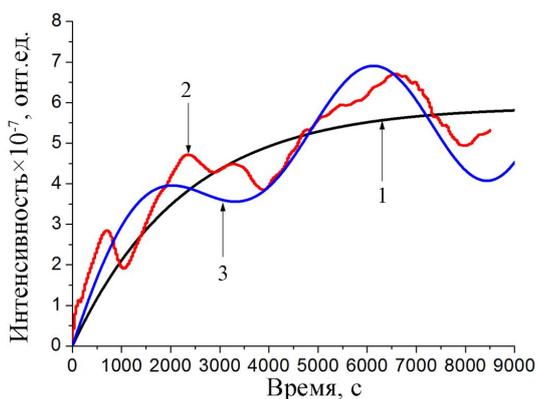


Рисунок 2. Кинетическая кривая люминесценции ZnS–Mn²⁺ возбуждаемой атомарным водородом (люминофор ZnS–Mn²⁺ предварительно прогреет в вакууме 3.0·10⁻⁶ торр). 1- аппроксимация кинетической кривой люминесценции рассчитана по формуле, 2- эксперимент, 3- аппроксимация кинетической кривой с учетом энергообмена в адсорбционном слое. T=295 К.

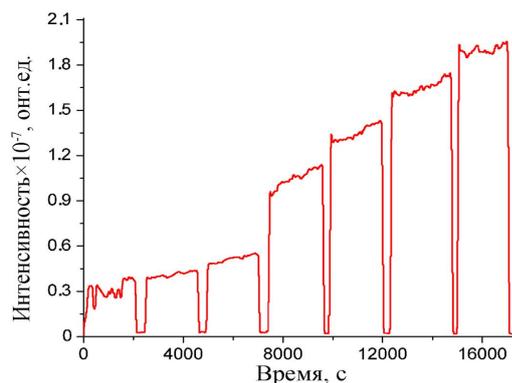


Рисунок 3. Интенсивность ГХЛ_Н люминофора ZnS–Mn²⁺ при выключении и включении атомов водорода с различными концентрациями атомов водорода. Температура образца 306К, давление в разрядной трубке 3.0·10⁻² торр.

Поверхность ZnS–Mn²⁺ предварительно очищена прогревом образца в вакууме 3.0·10⁻⁶ торр. Кинетическая кривая разгорания ГХЛ (рисунок 2, кривая 1) описывается зависимостью

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

(1)

Параметры ν_1, ν_2 и ν_3 для уравнения (1) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения параметров ν_1, ν_2 и ν_3 кинетической кривой 1, рисунок 2.

Относительные вероятности	ν_1 $H + L \xrightarrow{\nu_1} HL$	ν_2 $H + HL \xrightarrow{\nu_2} H_2L$	ν_3 $H_2 + L \xrightarrow{\nu_3} H_2L$
Значения ($j_H \approx 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$).	$\nu_1=6,67 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	$\nu_2=4,25 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	$\nu_3=3,26 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$

На рисунке 3 приведены кинетические кривые люминесценции $ZnS-Mn^{2+}$ при «выключении» и «включении» атомов водорода, что соответствует изменению плотности потока атомов H_j на $\pm j$.

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

Выбор в качестве активатора ZnS иона с незаполненными d -оболочками (Mn^{2+}), сильно взаимодействующего с решеткой послужил индикатором особенностей динамических свойств поверхности $ZnS-Mn^{2+}$. Это проявилось в существенном различии спектров ФЛ и ГХЛ $ZnS-Mn^{2+}$. Основная, оранжевая полоса 585 нм (${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$) и небольшой пик 665,5 нм спектра ФЛ в спектрах ГХЛ поменялись местами. В спектре ГХЛ_н основной становится широкая полоса $\lambda_{max}=665$ нм ($T=295$ К).

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

[1]. V.P.Grankin, V.V.Styrov, Y.I.Tyurin, J. Exp. Theor. Phys. 94 (2002) 228–238.

[2]. Yu.I. Tyurin, N.N. Nikitenkov, T.I. Sigfusson, A. Hashhash, Yaomin Van, N.D. Tolmacheva, I.J Hydr. Energy. , 42(17) (2017) 12448-12457.

[3]. V.P. Grankin, V.Yu. Shalamov, N.K. Uzunoglu, Chemical Physics Letters. 328(1-2) (2000) 10-16.

[4]. V.P. Zakharchenya, A.A. Kopylyansky, M.: Science. (1966) 99.