

На правах рукописи



Ван Яомин

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

Специальность 01.04.07 Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Томск – 2020

Работа выполнена в отделении экспериментального физика Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

**Научный руководитель**

доктор физико-математических наук,  
профессор.

**Тюрин Юрий Иванович**

**Официальные оппоненты**

**Лисицына Людмила Александровна**

доктор физико-математических наук,  
профессор, «Томский государственный  
архитектурно-строительный университет»  
(ТГАСУ), кафедр физики, химии и  
теоретической механики.

**Михайлов Михаил Михайлович**

доктор физико-математических наук,  
профессор, «Томского государственного  
университета систем управления и  
радиоэлектроники», Лаборатория  
радиационного и космического  
материаловедения (РКМ), заведующий  
лабораторией

Защита состоится «16» декабря 2020 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г.Томск, пр. Ленина. 2а строение 4. аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://dis.tpu.ru/>

Автореферат разослан «\_\_\_»\_\_\_\_\_2020 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета ДС.ТПУ.03,  
доктор технических наук, ВНС



Гынгазов С.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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. 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. Основу явления ГХЛ составляет процесс «высокоэнергетической» (4,5-9 эВ) аккомодации электронной подсистемой твердого тела энергии экзотермических процессов рекомбинации свободных атомов, 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 и изучения неравновесных и нестационарных процессов взаимодействий атомно-молекулярных пучков с поверхностью оптическими методами. Явление ГХЛ может служить эффективным методом контроля состава плазмы и качества напыляемой поверхности

**Степень разработанности темы.** Методы исследований, с использованием явления 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. 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.

Важным результатом проводимых в настоящее время исследований, является наблюдение адсорбции и десорбции колебательно-возбужденных молекул на поверхности металла. 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 квантами адсорбата. Долгоживущие колебательно-возбужденные водородосодержащие связи на поверхности и в объеме конденсированных сред открывают чрезвычайно интересные перспективы для химии поверхности, но и для динамики поведения подсистемы адсорбированных изотопов водорода.

В этой связи представляется актуальным проведение исследований процесса обратного ГХЛ<sub>н</sub> (возбуждение электронных состояний твердых тел свободными атомами водорода) – стимулированного выхода водорода из металлов насыщенных водородом под воздействием ускоренных электронов. Следует ожидать высокой чувствительности поведения водородной атмосферы в металлах к электронному строению матрицы, наличию стимулирующих электромагнитных полей и воздействию ускоренных электронов.

**Цель диссертационной работы** состоит в разработке кинетической модели и модели динамики процессов в неравновесных гетерогенных системах атомарный газ-твердое тело и установлении механизмов и параметров этого взаимодействия (сечения, энергии активации, энергии связи, эффективность энергообмена) на основе регистрации характеристик гетерогенной хемилюминесценции. А также в развитии нестационарных методов определения параметров взаимодействия газ - твердое тело с использованием явления 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 неравновесного выхода водорода из конденсированных сред 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 данных процессов и микроскопический механизм возбуждения люминесцентного свечения - ГХЛ;
- реализовать нестационарные методы определения параметров взаимодействия газ - твердое тело при изменении внешних параметров стимуляции ГХЛ;
- выполнить численное моделирование процессов ГХЛ и найти аналитические аппроксимации экспериментальных данных;
- решить обратную задачу по выходу водорода из металлов под действием пучка ускоренных электронов и использовать для регистрации неравновесного выхода адсорбированных 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.
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 H, скорости десорбции молекул H<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 выполнена её экспериментальная проверка.

### **Научная значимость работы**

Люминесцентные методы исследования взаимодействия поверхности твердых тел со свободными атомами водорода 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 (ГХЛН) 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  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  ГХЛН 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 рекомбинации атомов водорода при участии колебательно-возбужденных молекул на поверхности кристаллофосфоров  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ ,  $\text{ZnS-Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnS-Eu}^{3+}$  и  $\text{AlN-Eu}^{3+}$ .

3. Предложена феноменологическая модель неравновесной диффузии и выделения водорода из металлов под действием пучка ускоренных электронов в допороговой области (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

( $I(j) = 1,2 \cdot 10^{-24} j^2$ ,  $\text{ZnS-Eu}$ , 295 К) 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, 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  $5.4 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. 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  $k=6 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>  $\text{ZnS}(T=306\text{K}, N_1(0)=10^{15}\text{см}^{-2})$ ,  $k=6 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>  $\text{AlN}(T=306\text{K}, N_1(0)=10^{15}\text{см}^{-2})$ .

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 ТПУ.

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

## 8. 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.).

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

### **Структура и объем диссертационной работы.**

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

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

*Во введении* дается общая характеристика работы.

*В первой главе* рассмотрены основные 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. Выполнена постановка задачи исследований.

Отмечено, что 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.

В моделях с минимальным числом параметров, необходимых для описания экспериментальных результатов и решения обратной задачи следует 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 регистрации характеристик гетерогенной хемилюминесценции. Актуальна разработка нестационарных методов определения параметров взаимодействия газ – твердое тело с использованием явления ГХЛ.

В настоящее время достигнут достаточно высокий уровень понимания механизмов низкоэнергетической релаксации колебательно–возбужденных адсорбированных молекул и связей атом–поверхность с разменом энергии одного локального колебательного кванта на несколько фононов кристаллической решетки. с диссипацией энергии возбужденной связи в адсорбционный слой, с передачей энергии локального колебательного кванта электронам

проводимости металла и электронам таммовских состояний в полупроводниках 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.

Во второй главе изложены методы и техника эксперимента. Люминесцентные свойства кристаллов и люминофоров на их основе до сих пор являются предметом

многочисленных

экспериментальных

исследований. 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 (40–70 Å) люминофоров, позволяет регистрировать ранние стадии изменения состава поверхности и приповерхностного слоя и влияния активных газов на эффективность люминесценции.

Форвакуумный спиральный ISP-250C (1) насос и турбомолекулярный TMP-303M (2) насос, вакуумный вентиль (3а–3в), 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

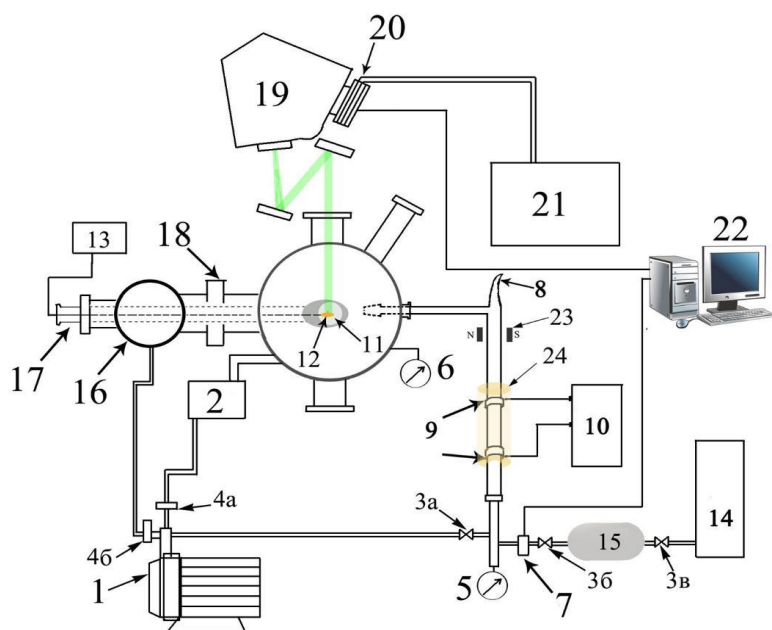


Рисунок. 1. Блок-схема установки для исследования ГХЛ. 1 – спиральный насос ISP-250C; 2 – турбомолекулярный насос (ТМН); 3а–3в – вакуумные вентили; 4а, 4б – клапаны; 5, 6 – вакуумметры (Micro-Ion Plus Vacuum Gauge 356002-YD-T фирмы Granville-Phillips); 7 – натекатели для напуска газа; 8 – кварцевая в.ч. разрядная трубка с рогом Вуда; 9 – электроды для генерации в.ч.-разряда в плазме; 10 – в.ч. 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.

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.

Источник молекулярного водорода состоит из генератора водорода 14 (ГВЧ-12М1) (чистота газа 99.999%), баллона для хранения водорода 15 и натекателя для напуска газа 7. Водород получается электролизом дистиллированной воды на ионообменных мембранах в генераторе 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.

Свет ГХЛ, ФЛ от образца выходит через окно камеры, фокусируется и направляется системой линз и зеркал на щель 19 – спектрометра IHR320. Спектр ФЛ, ГХЛ записывается ПЗС-матрицей (ПЗС – приборы с зарядовой связью) CCD (20) – ALTA U47, Charge-Coupled Device Apogee Imaging Systems(AIS). В системе регистрации для повышения чувствительности также может использоваться фотоэлектронный умножитель (ФЭУ.)–VSE-FM16.

Люминесцентный метод позволяет следить за быстрыми изменениями концентраций атомов в изучаемой системе. Запоздывание между изменением концентрации атомов и люминесцентным откликом датчика определяется временем излучательной релаксации возбужденных центров свечения в люминесцентном датчике  $\tau \approx 10^{-8}$  с. Высокие скоростные характеристики метода позволяют применять его для изучения газовых систем в ударных и взрывных процессах.

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

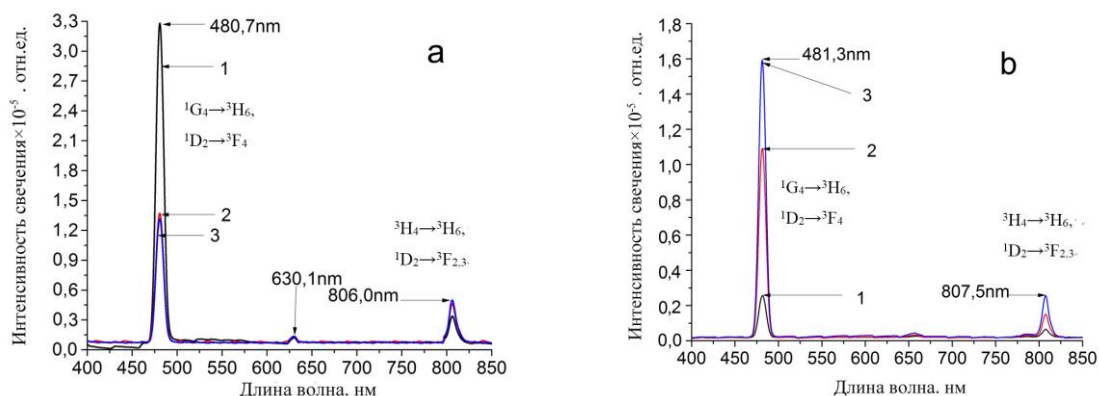


Рисунок.2. Спектры люминесценции ZnS–Tm<sup>3+</sup> при 303K.

а- ФЛ ZnS–Tm<sup>3+</sup>, б- ГХЛН ZnS–Tm<sup>3+</sup>.

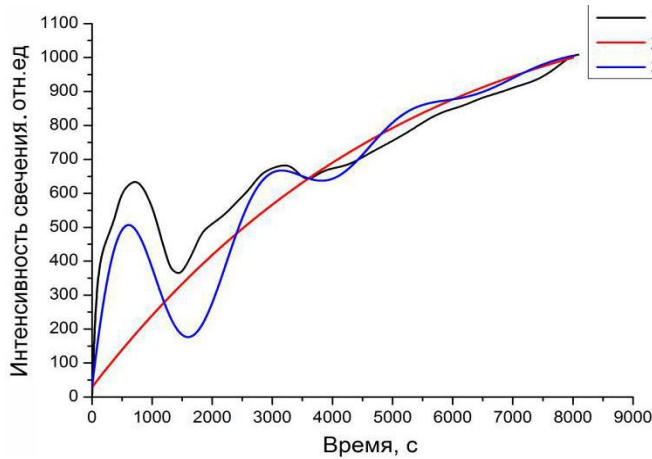
1- 30 мин в Н+Н<sub>2</sub> ; 2- 150 мин в Н+Н<sub>2</sub> ; 3- 300 мин в Н+Н<sub>2</sub>

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 ).

В третьей главе представлены результаты изучения кинетических, стационарных и спектральных характеристиках ФЛ и ГХЛН ZnS–Tm<sup>3+</sup>, рисунок. 2. Изучены спектры ZnS–Tm<sup>3+</sup> при возбуждении ртутной лампой DTH 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.



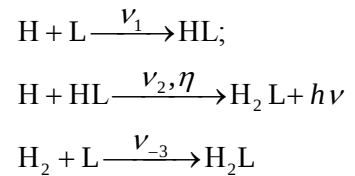
1 ----- эксперимент  
2 ----- расчет без учета  
энергообмена в  
адсорбционном слое  
3----- расчет с учетом  
энергообмена  
в адсорбционном слое

10%-по y  
1%-по x

Рисунок.3. Кинетическая кривая ГХЛ<sub>Н</sub>  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ . 1-эксперимент, 2- аппроксимация кинетической кривой люминесценции простейшей модельной зависимостью (1), 3- аппроксимация кинетической кривой ГХЛ<sub>Н</sub> -1 модельной зависимостью (2) с учетом энергообмена в адсорбционном слое. Температуре образца 318 К, давление в разрядной трубке  $2.2 \cdot 10^{-1}$  торр.

При напуске атомов  $\text{H}$  на поверхность  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  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 слабая люминесцентная вспышка свечения (полоса 478 нм) с последующим немоноотонным ростом интенсивности люминесценции  $I(t)$ , рисунок 3 кривая 2.

Механизм возбуждения ГХЛ с минимальным числом элементарных стадий имеет вид :



Аппроксимация кривой 2 на рисунке 3 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 3.

| Относительные вероятности, $\text{с}^{-1}$                                               | $\nu_1$<br>$\text{H} + \text{L} \xrightarrow{\nu_1} \text{HL}$ | $\nu_2$<br>$\text{H} + \text{HL} \xrightarrow{\nu_2} \text{H}_2\text{L}$ | $\nu_{-3}$<br>$\text{H}_2 + \text{L} \xrightarrow{\nu_{-3}} \text{H}_2\text{L}$ |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| кривая 2, рисунок 3.6<br>$j_{\text{H}} = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ . | $2.59 \cdot 10^{-5}$                                           | $1.44 \cdot 10^{-4}$                                                     | $4.77 \cdot 10^{-5}$                                                            |

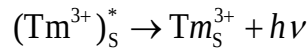
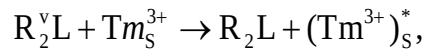
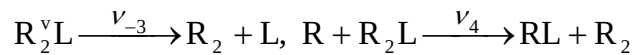
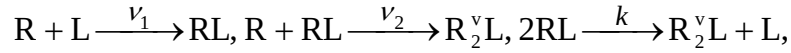
Аппроксимирующая кривая 3 на рисунке 3, учитывающая энергообмен в адсорбционном слое с колебательно-возбужденными молекулами водорода имеет вид

$$I(t) = 950\{1 - \exp(-0.00011t) - 1.4 \cdot 10^{-4} t \cdot \exp(-0.00011t)\} + 480 \sin[(6.28/2401)t] \cdot \exp(-0.000542t) + 950; \quad (2)$$

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

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.

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



Возбужденные состояния центра свечения на поверхности  $\text{Tm}_s^{3+}$  обозначены звездочкой;  $h\nu$  – квант люминесцентного излучения;  $v_2$  – 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.

$$I = \eta v_2 N_1 + \eta_1 k N_1^2, \quad (3)$$

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

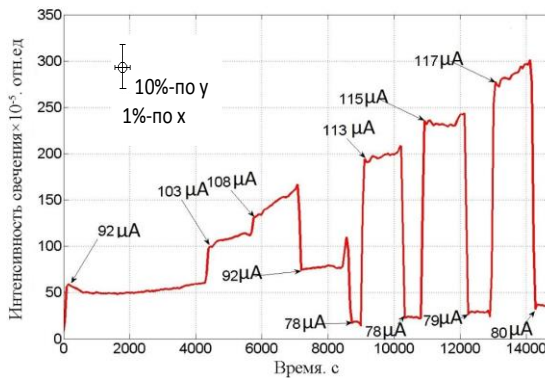


Рисунок.4. Кинетические кривые люминесценции  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  в атомарном водороде при изменении плотности потока атомов, и «темновых» паузах разной длительности. Температура образца 306K, давление в разрядной трубке  $3 \cdot 10^{-2}$ , торр;

закону.

$$I(t) = \frac{I_0}{[1 + k N_1(0)t]^2}. \quad (4)$$

Скорость затухания люминесценции  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  после «выключения» атомов водорода

в реакции Ленгмюра-Хиншелвуда  $2RL \xrightarrow{k} R_2^vL + L$   $kN_1(O), c^{-1}$  на  $ZnS-Tm^{3+}$  равна примерно  $0,07 \text{ с}^{-1}$  после 3-4 часов заполнения поверхности атомами водорода.

Концентрация адсорбированных атомов RL за время «темновой» паузы изменяется немонотонно и величина начальной вспышки ГХЛ после «темновой» паузы может быть как больше, так и меньше интенсивности ГХЛ перед выключением атомов, что соответствует эксперименту, рисунок 4.

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

В четвертой главе представлены спектрально-кинетические характеристики ФЛ и ГХЛ кристаллофосфоров  $ZnS-Mn$  рис..5, 6.

На рисунок 5. приведены спектры ФЛ и ГХЛ образца  $ZnS-Mn$ . Основной в спектре ФЛ является оранжевая полоса с  $\lambda_{\max}=585 \text{ нм}$  ( ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ ), рисунок 5а. Небольшой пик проявился при 665,5нм.

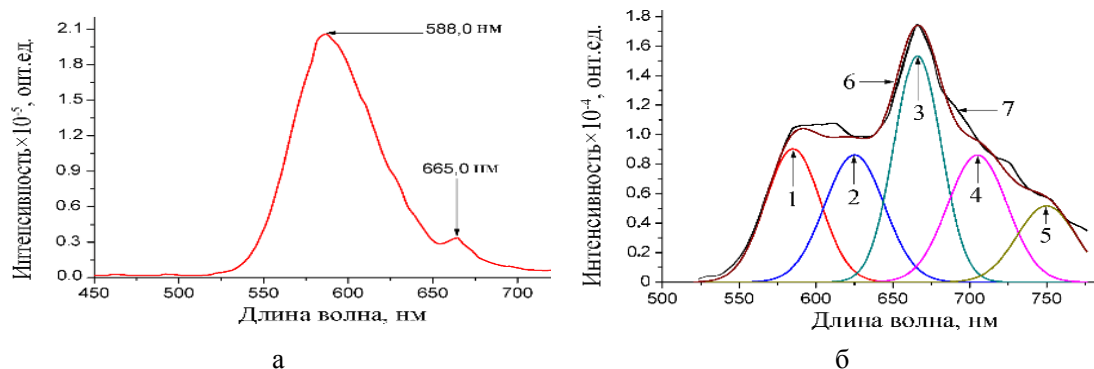


Рисунок. 5. Спектры люминесценции  $ZnS-Mn^{2+}$  (2,5 вес%), 295 К: а) возбуждение микрокристаллического образца ртутной лампой (ДРТ 125-1) с фильтром (УФС-06) линиями 317, 339, 369 нм; б) возбуждение микрокристаллического образца атомарным водородом, кривые 1–6 результат разложения экспериментальной кривой 7 методом Аленцева–Фока. Плотность потока атомов Н в эффузионном пучке  $10^{14-16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ; давление  $H+H_2$  в области высокочастотного разряда  $3 \cdot 10^{-2}$  торр; Плотность потока атомов Н в эффузионном пучке  $10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ; давление  $H+H_2$  в области высокочастотного разряда  $3 \cdot 10^{-2}$  торр

В спектре ГХЛ<sub>Н</sub> (индекс Н – водород, атомы возбуждающие ГХЛ) наряду с полосой 585 нм основной становится широкая полоса  $\lambda_{\max}=665 \text{ нм}$  ( $T=295 \text{ К}$ ) кривая 3, рисунок 5, б. В фосфорах, не содержащих марганец, полоса 665 нм отсутствует. Сухой водород восстанавливает поверхность и увеличивает концентрацию вакансий серы у поверхности кристалла. Вакансии серы, понижая симметрию окружения иона  $Mn^{2+}$  с  $T_d$  до  $C_{3v}$ , увеличивают вероятность излучательного перехода  ${}^4E \rightarrow {}^6A_1$  в ионах активатора, расположенных у поверхности, и увеличивают интенсивность красной полосы. Основная полоса ГХЛ  $\lambda_{\max}=588 \text{ нм}$ , как и при ФЛ, испускается ионами  $Mn^{2+}$ , расположенными непосредственно у поверхности сульфида цинка. Полоса 705 нм испускается  $Mn^{2+}$ -

центрами, расположенными непосредственно на поверхности и ассоциированными с вакансией серы. Полоса 665 нм относится к  $Mn^{2+}$ -центрам на поверхности, на которых адсорбированы молекулы  $H_2$ .

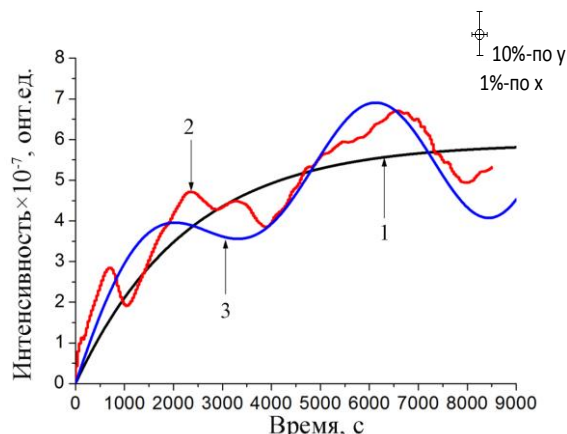


Рисунок 6. Кинетическая кривая люминесценции  $ZnS-Mn^{2+}$  возбуждаемой атомарным водородом (люминофор  $ZnS-Mn^{2+}$  предварительно прогрет в вакууме  $3.0 \cdot 10^{-6}$  торр). 1- аппроксимация кинетической кривой люминесценции рассчитана по формуле, 2- эксперимент, 3- аппроксимация кинетической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

Состав и состояние поверхности, механизмы взаимодействия атомов и молекул с поверхностью влияют на кинетические и стационарные характеристики ГХЛ. Моделирование механизма ГХЛ основано на результатах комплексных экспериментальных исследований спектральных, кинетических и стационарных 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. Кинетическая кривая разгорания ГХЛ<sub>Н</sub>  $ZnS-Mn^{2+}$  приведена на рисунке 6 ( $T=295$  К). Поверхность  $ZnS-Mn^{2+}$  предварительно очищена прогревом образца в вакууме  $3.0 \cdot 10^{-6}$  торр. Кинетическая кривая разгорания ГХЛ (рисунок 6, кривая 1) описывается зависимостью

$$I(t)=589.48[1-\exp(-0.000563t)+0.00041t \exp(-0.000563t)]; (I - \text{отн.ед.}, t - \text{sec}). \quad (5)$$

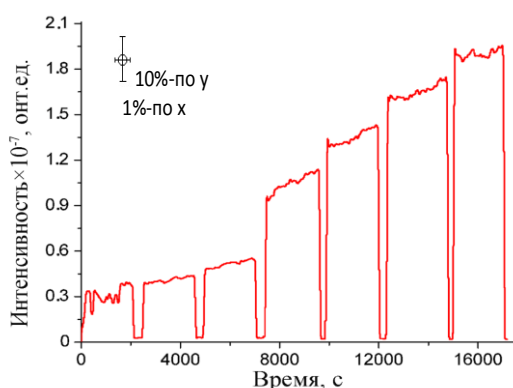


Рисунок 7 Интенсивность ГХЛ<sub>Н</sub> люминофора  $ZnS-Mn^{2+}$  при выключении и включении атомов водорода с различными концентрациями атомов водорода. Температура образца 306К, давление в разрядной трубке  $3.0 \cdot 10^{-2}$  торр.

На рисунке 7 приведены кинетические кривые люминесценции  $ZnS-Mn^{2+}$  при «выключении» и «включении» атомов водорода, что соответствует изменению плотности потока атомов  $H$  на  $\pm j$ .

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.

В пятой главе приведены результаты исследований свечения  $ZnS-Eu$  в атомарном водороде. В случае ГХЛ<sub>Н</sub> появлению и накоплению вакансий цинка может способствовать распыление поверхности  $ZnS-Eu$  атомарным водородом и замещение ионами европия  $2Eu^{3+}$  ионов цинка  $3Zn^{2+}$ .



Такое нарушение стехиометрии будет стабилизироваться низкой температурой образца. Атомарный водород препятствует окислению поверхностного цинка. В спектре ФЛ ZnS-Eu, рисунок 8, при комнатной температуре (кривая 1), максимум основной полосы излучения приходится на линию 553.7 нм ( $4f_6 5d_1 \rightarrow 4f_7$  ZnS-Eu<sup>2+</sup>), 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.

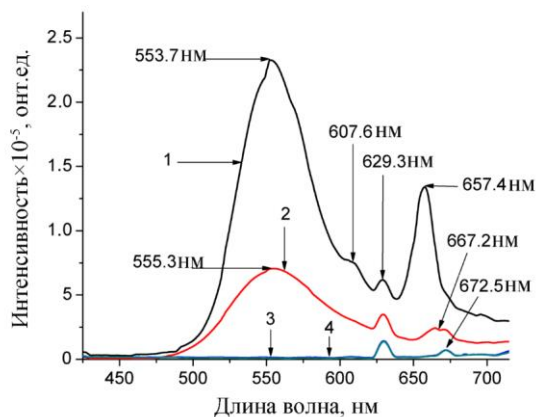


Рисунок 8. Спектры ФЛ ZnS-Eu (2.5 вес%) под возбуждением ртутной лампы (ДРТ 125-1) с фильтром (УФС-06); Температура образца: 1-303К; 2-392К; 3-451К; 4-505К.

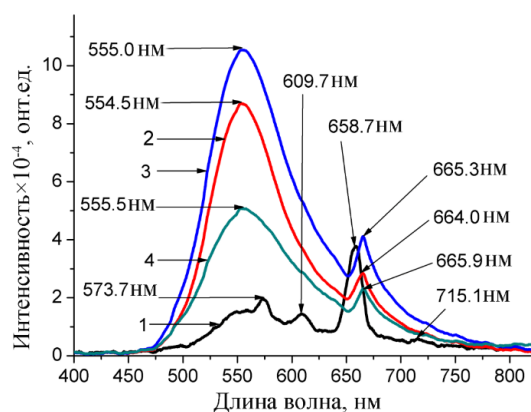


Рисунок 9. Спектры люминесценции ZnS-Eu (2.5 вес%), возбуждение микрокристаллического образца атомарным водородом. Плотность потока атомов H ( $10^{12-15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ); давление пучка H+H<sub>2</sub> в разрядной трубке  $3.0 \cdot 10^{-2}$  торр; Температура образца: 1-303К; 2-395К; 3-450К; 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. При возбуждении люминофора ZnS-Eu атомарным водородом (рисунок 9) на фоне широкой основной полосы свечения 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 К, пики характерные для иона Eu<sup>3+</sup> в ZnS исчезают и основным становится пик иона Eu<sup>2+</sup>: 555 нм.

Определение параметров взаимодействия газ-поверхность ZnS-Eu возможно с использованием нестационарных люминесцентных методов: концентрационно-временных и температурно-временных циклов, «темновых» пауз и пр.

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

Изменение интенсивности люминесценции  $I$  после «выключения» и «включения» атомов водорода показано на рисунке 10.

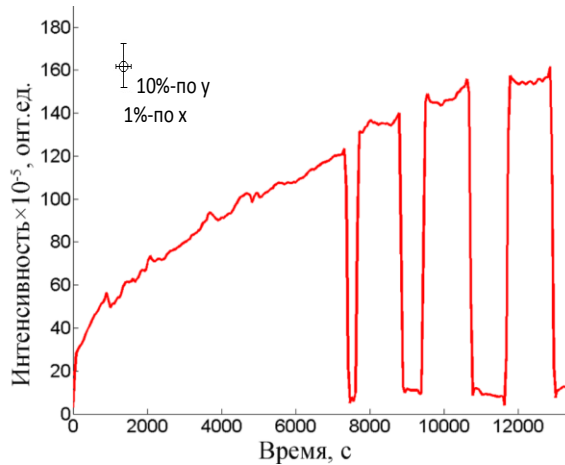
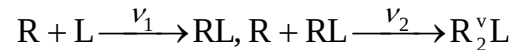


Рисунок 10 Интенсивность ГХЛ<sub>Н</sub> люминофора ZnS–Eu при «выключении» и «включении» атомов водорода – «темновые» паузы. Температура образца 306K, давление в разрядной трубке  $3.0 \cdot 10^{-2}$  торр. Образец предварительно прогрет в вакууме при 473K , 30 мин.

Интенсивность ГХЛ  $I$  пропорциональна скорости ударной рекомбинации атомов. Изменение интенсивности ГХЛ при «включении» и «выключении» потока свободных атомов  $j$  на  $\pm j$  включением и выключением ВЧ-генератора, приведено на рисунке 10, при  $t > 7000$  сек.

На рисунке 11 приведены релаксационные кинетические кривые ГХЛ<sub>Н</sub>, полученные при ступенчатом увеличении  $j$  на  $\Delta j$  и восстановленная по ним зависимость интенсивности ГХЛ<sub>Н</sub> ZnS–Eu от плотности потока возбуждающих атомов водорода, рис.12. Интенсивность свечения ZnS–Eu в атомарном водороде квадратично увеличивается с концентрацией атомов водорода (плотности потока атомов Н). Это соответствует ударному



(Ридила-Или) механизму возбуждения ГХЛ :

$$I(j) = 1,2 \cdot 10^{-24} j^2 \quad (6)$$

Изучение рекомбинации атомов водорода на поверхности ZnS-Eu нестационарными люминесцентными методами, позволили идентифицировать процессы возбуждения ГХЛ<sub>Н</sub>

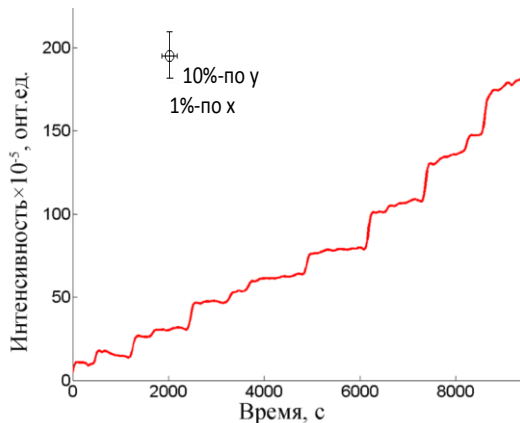


Рисунок 11. Приращение интенсивности ГХЛ<sub>Н</sub> ZnS–Eu при ступенчатом увеличении концентрации атомов водорода.  $T = 295$  K, давление  $H+H_2$  в разрядной трубке  $3.0 \cdot 10^{-2}$  торр. Образец предварительно прогрет 30 минут в вакууме при 473K.

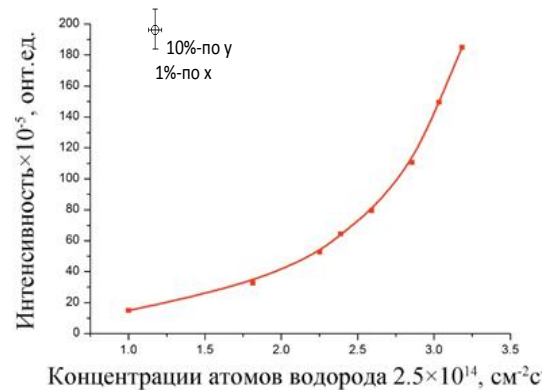


Рисунок 12. Интенсивность ГХЛ<sub>Н</sub> ZnS–Eu в зависимости от плотности потока возбуждающих атомов водорода. Температура 295 K

ZnS-Eu<sup>3+</sup> 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

В шестой главе изложены результаты исследования свечения кристаллофосфора AlN-Eu<sup>3+</sup> в атомно-молекулярных пучках водорода. Люминофоры AlN-Eu<sup>3+</sup> с гексагональными

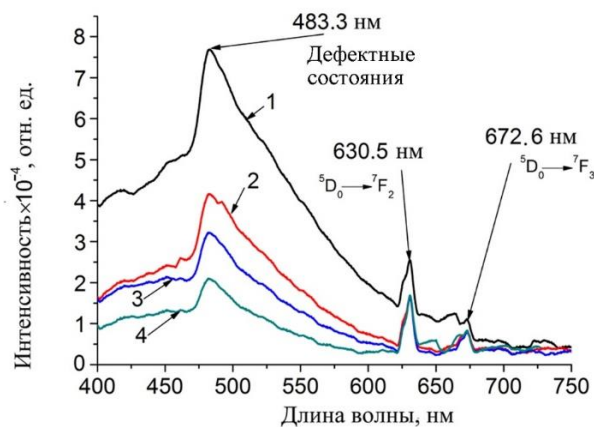


Рисунок 13. Спектр фотолюминесценции AlN-Eu<sup>3+</sup> при возбуждении ртутной лампой ДРТ 125-1 с фильтром УФС-06 (317-340 нм): 1 – 305 К, 2 – 400 К, 3 – 457 К, 4 – 493 К.

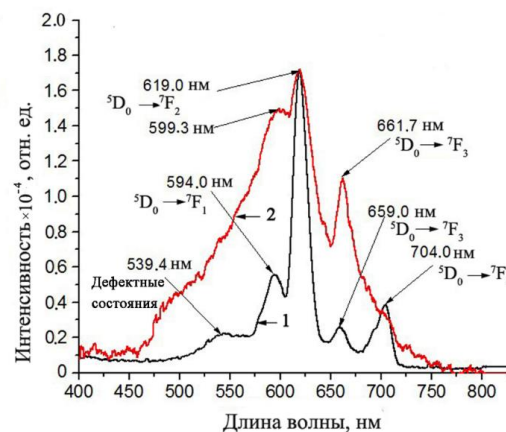


Рисунок 14. Спектр люминесценции AlN-Eu<sup>3+</sup> в атомарном водороде: 1 – 305 К, 2 – 410 К.

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. На рисунке 13. и 14 приведены спектры ФЛ и ГХЛ<sub>Н</sub>, полученные при возбуждении фосфора AlN-Eu<sup>3+</sup> ртутной лампой (рисунок 13) и атомами водорода (рисунок 14).

Одновременно с этим AlN-xEu<sup>3+</sup> люминофоры проявляют и фотокаталитическую активность по выделению водорода 77 мкмоль час<sup>-1</sup>г<sup>-1</sup>. Это делает возможным применения AlN-Eu<sup>3+</sup> в белых светодиодах (WLED), в фотокаталитическом восстановлении воды и высокоэффективных люминесцентных солнечных концентраторах

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, рис.13.

Неожиданным результатом оказались полные по числу линий  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1-4}$  и со слабовыраженной дефектной структурой спектры ГХЛ<sub>Н</sub> люминофора AlN-Eu<sup>3+</sup> при комнатной (305К) температуре, рисунок 14. Кривая 1.

После нагрева люминофора AlN-Eu<sup>3+</sup> до 410К (для сравнения температурного тушения люминесценции на поверхности (ГХЛ) и в объеме (ФЛ)), в спектрах ГХЛ<sub>Н</sub> фосфора AlN-Eu<sup>3+</sup> интенсивность полос  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  599.3 нм и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  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  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1-4}$  в ионе Eu<sup>3+</sup>. Рост температуры может повышать дефектность поверхности за счет её деградации в атмосфере атомарного водорода,



ускорения стока дефектов на поверхность, стимуляции изменения валентного состояния ионов  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  (широкая полоса излучения в области 512-550 нм).

Спектры ГХЛ<sub>Н</sub> приповерхностной области фосфора  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  заметно отличаются от спектров ФЛ (см. рисунок 13, 14).

Интенсивность ГХЛ после «выключения» атомов водорода в реакции Ридила-Или быстро падает, 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 15.

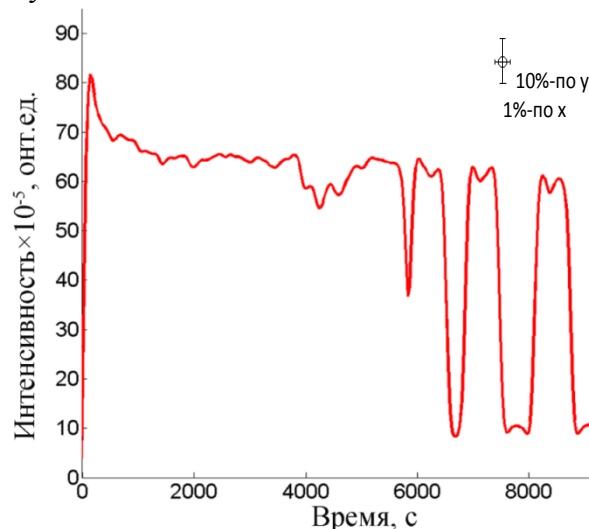


Рисунок 15. Интенсивность ГХЛ<sub>Н</sub>  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  при «выключении» и «включении» атомов водорода – «темновые» паузы различной длительности. Температура образца 306 К, Давление в разрядной трубке  $3.0 \cdot 10^{-2}$  торр.

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 (4).

Скорости затухания  $kN_1(0)$  для различных по длительности пауз, но примерно одинаковом исходном заполнении поверхности атомами  $N_1(0)$  водорода приведены в таблице 2. ( $T=306$  К).

Таблица 2. Скорость затухания гетерогенной хемилюминесценции в реакции ЛХ

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

Скорости реакции Ленгмюра –Хиншелвуда  $kN_1(0)$  на  $\text{AlN-Eu}^{3+}$  имеют примерно равную величину  $0.6 \text{ с}^{-1}$  при предварительной экспозиции в водороде различной длительности, что на порядок выше, чем для рекомбинации атомов Н по механизму ЛХ на  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$ .

Скорости адсорбции и ударной рекомбинации атомов водорода на поверхности  $\text{AlN}$  выше чем на  $\text{ZnS}$ . Это проявляется в «быстром» выходе интенсивности ГХЛ<sub>Н</sub> на стационар и вспышечном характере начального участка кинетической кривой ГХЛ<sub>Н</sub>.

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

В **седьмой главе** приводятся результаты рассмотрения модели выделения водорода из металлов под действием ускоренных электронов в допороговой области.

В металлах, насыщенных водородом, наблюдается в определенном смысле противоположная механизму возбуждения ГХЛН ситуация, когда энергия ускоренного электронного пучка переносится на колебательные степени свободы водородной подсистемы металла. Воздействие электронного пучка и появление колебательных возбуждений в водородной подсистеме стимулирует неравновесный низкотемпературный выход водорода из металла.

Энергию коллективных колебаний протонов можно оценить с помощью формулы для энергии плазменных колебаний в водородной подсистеме металла

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{2n(e^*)^2}{m_p \varepsilon_0}}, \quad (7)$$

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

Для Н в Pd), энергию неравновесных колебательных состояний в водородной подсистеме можно оценить, как  $\hbar\omega = 0.2$  эВ.

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

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

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

описывается уравнением

$$\frac{\partial n^v(x, t)}{\partial t} - D^v \frac{\partial^2 n^v(x, t)}{\partial x^2} = -\Gamma_1 n^v(x, t), \quad (8)$$

со следующими граничными и начальными условиями:

$$\begin{aligned} -D^v \frac{\partial n^v}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \Gamma_{ex} L_{ex} n(0, t) - v_D^v n^v(0, t); \\ -D^v \frac{\partial n^v}{\partial x} \Big|_{x=d} &= -v_D^v n^v(d, t); \quad n^v(x, 0) = 0, \\ -D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} &= -\Gamma_{ex} L_{ex} n(0, t) - v_D n(0, t); \\ D \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=d} &= -v_D n(d, t); \\ n(x, t = 0) &= n_0. \end{aligned} \quad (9)$$

Диффузия здесь означает не только блуждание атомов Н, находящихся в возбужденной вибрационной связи, но и миграцию колебательного возбуждения по невозбужденным Н-связям.

Атомы водорода рекомбинируют в молекулы, которые десорбируются после первичного колебательного возбуждения электронным пучком:

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

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

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

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

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

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

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

Плотность потока молекул водорода с поверхности определяется концентрации адсорбированных молекул  $N_2$  и  $N_2^v$ :

$$I = (\nu'_3 N_2 + \Gamma_4 N_2^v) = \left( \nu'_3 + \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4} \right) N_2(t) + \frac{\nu \Gamma_4 N_1^2(t)}{\Gamma_3 + \Gamma_4}. \quad (10)$$

$$N_2(t) = \frac{0,5 n_0 \nu_D^{ef} \Gamma_3}{\left( \frac{1}{\tau_D^{ef}} + \frac{1}{\tau_2} \right) (\Gamma_3 + \Gamma_4)} \left[ e^{\frac{t}{\tau_D^{ef}}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D^{ef}}} - i \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_D^{ef}}} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \operatorname{erf} \left( i \sqrt{\frac{t}{\tau_2}} \right) - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right]. \quad (11)$$

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

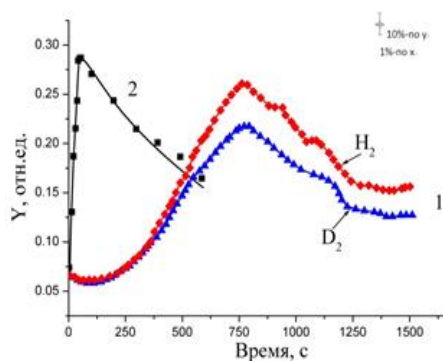


Рисунок 16. Плотность потока водорода и дейтерия из палладия, облучаемого пучком электронов (энергия 20 кэВ, ток: 1 - 10 мкА/см<sup>2</sup>, 2 - 20 мкА/см<sup>2</sup> (точки-эксперимент, сплошная линия - расчет).

поверхности, диффузионную Ленгмюра-Хиншелвуда рекомбинацию Н атомов на поверхности и десорбцию образовавшихся молекул Н<sub>2</sub>. Энергии, передаваемой от ускоренного электрона ( $E > 7$  кэВ) достаточно для активации десорбции молекулы Н<sub>2</sub>, для её диссоциации и десорбции атомов Н и ионов Н<sup>+</sup>. Наблюдался и квадратичный рост тока эмиссии ионов Н<sup>+</sup> 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. 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 можно наблюдать используя эффект отбеливания некоторых видов органических красителей, нанесенных на каталитическую подложку. Значительно более чувствительным и удобным может стать метод регистрации выхода атомов Н стимулированный излучением, основанный на явлении ГХЛ таких фосфоров как 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 автоматизированными (компьютерно-измерительный комплекс) сбором и обработкой данных.

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 ZnS-Tm<sup>3+</sup>, ZnS-Mn<sup>2+</sup>, ZnS-Eu<sup>3+</sup> и AlN-Eu<sup>3+</sup>. Наиболее яркая люминесценция наблюдается у фосфора ZnS-Tm<sup>3+</sup> в атомарном водороде ( $10^{11}$  квантов/см<sup>2</sup>с). Поведение кинетических кривых и спектров люминесцентного свечения кристаллофосфоров определяется стехиометрией состава поверхности образцов,

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

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

Аппроксимирующая кривая приведена на рисунке 16. Экспериментальная зависимость плотности потока Н<sub>2</sub> уменьшается  $\sim t^{-1/2}$  в случае системы «Pd – Н» с длительным газовыделением, что характерно для «массивного» образца ( $d > L_D^v$ ).

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

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-Хиншелвуда 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 ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

#### *Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ*

1. **Ван Яомин** Установка для исследования люминесценции фосфоров при возбуждении атомно - молекулярными пучками. /Ван Яомин, Ю.И. Тюрин, Н.Н. Никитенков, В.С. Сыпченко, А.Н. Никитенков, Чжан Ле. // Приборы и техника эксперимента. – 2020. – № 2, – С. 87–94. DOI: 10.31857/S0032816220020184

2. **Ле Чжан** Водородопроницаемость и адгезия покрытий  $\text{TiN/Ti}$  на сплаве  $\text{Zr-1\%Nb}$ , полученных вакуумными ионно-плазменными методами. /Ле Чжан, Н.Н. Никитенков, В.С. Сыпченко, О.С. Корнева, Е.Б. Кашкаров, Яомин Ван. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2020. – № 9, – С. 73–79. DOI: 10.31857/S1028096020090125

3. **Тюрин Ю.И.** Развитие метода люминесцентного контроля состава плазмы и обрабатываемой поверхности в технологии антикоррозионной защиты нефтегазового оборудования. /Ю.И. Тюрин, Я. Ван, В.С. Сыпченко, А.Н. Никитенков // Известия ТПУ. 2019. – Т. 330(12). – С. 189–201. DOI: 10.18799/24131830/2019/12/2422

#### *Публикации в международной базе цитирования Scopus*

4. **Tyurin Yu.I.** Generation of excited electronic states at the nonmetal surface by the hydrogen atoms beam. / Yu.I. Tyurin, N.N. Nikitenkov, I.T. Sigfusson, A. Hashhash, Yaomin Van,

N.D. Tolmacheva // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42(17), – P. 12448–12457. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.058

5. **Tyurin, Y.I.** Diffusion and release of hydrogen from metals under the effect of ionizing radiation. / Y.I. Tyurin, N.N. Nikitenkov, I.T. Sigfusson, A. Hashhash, V. Yaomin, A.S. Dolgov, & L.I. Semkina // Vacuum. – 2016. – V. 131, – P. 73–80. DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.06.001

6. **Tyurin Yu.I.** Non-stationary luminescent methods for studying the interaction of hydrogen atomic with ZnS:Tm<sup>3+</sup> surface. / Yu.I. Tyurin, Yaoming Wang, N.N. Nikitenkov, S.H. Shigalugov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45(18), – P. 10826–10839. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.173>

7. **Zhang Le** Hydrogen permeability and adhesion of TiN / Ti coatings on Zr-1% Nb alloy produced by vacuum ion-plasma methods. / Le Zhang, N.N. Nikitenkov, O.C. Korneva, V.S. Sypchenko, E.B. Kashkarov, Yaoming Wang // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2020. 12(4):705-709 DOI: 10.1134/S1027451018040080

8. **Ван Яомин** Установка для исследования люминесценции фосфоров при возбуждении атомно - молекулярными пучками. /Ван Яомин, Ю.И. Тюрин, Н.Н. Никитенков, В.С. Сыпченко, А.Н. Никитенков, Чжан Ле. // Приборы и техника эксперимента. – 2020. – № 2, – С. 87–94. DOI: 10.31857/S0032816220020184

9. **Тюрин Ю.И.** Развитие метода люминесцентного контроля состава плазмы и обрабатываемой поверхности в технологии антикоррозионной защиты нефтегазового оборудования. /Ю.И. Тюрин, Я. Ван, В.С. Сыпченко, А.Н. Никитенков // Известия ТПУ. 2019. – Т. 330(12). – С. 189–201. DOI: 10.18799/24131830/2019/12/2422