

**ИЗУЧЕНИЕ IN SITU ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА С
ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ЛЮМИНСЦЕНТНЫМИ МЕТОДАМИ**

Ван Яомин

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. Ю.И. Тюрин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 601811411@qq.com

**IN SITU STUDY OF INTERACTION ATOMIC OXYGEN WITH A SOLID SURFACE
BY LUMINESCENCE METHODS**

Van Yaomin

Supervisor: Professor, D. P- M. S. Yu.I. Tyurin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

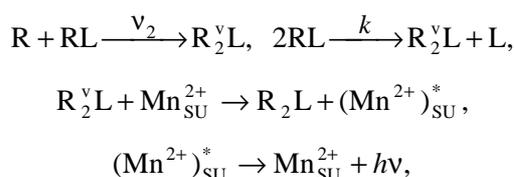
E-mail: 601811411@qq.com

***Annotation.** The glow of a broad class of crystal investigated in atomic oxygen using transient luminescence methods. Study of changes in brightness of radical recombination luminescence in the modulation of the flux density of the atomic beam to determine the in situ recombination rate and the heat of desorption of oxygen atoms from the surface of willemite and calcium oxide. The high sensitivity of fluorescent techniques to fine details of the mechanisms of interaction of atomic particles on the surface of solids, their informative and easy observation of the luminescent response to changes in process conditions observed*

Взаимодействие свободных атомов кислорода с поверхностью люминофоров сопровождается люминесцентным свечением – явление радикало-рекомбинационной люминесценции (РРЛ), что позволяет исследовать in situ, без внесения каких либо возмущений в систему, тонкие и важные детали атомно-молекулярных процессов на поверхности в неравновесных и нестационарных условиях. Наиболее яркая РРЛ₀ в потоке атомов кислорода наблюдается у оксидных, силикатных, фосфатных, нитридных фосфоров типа CaO:Mn, CaO:Bi, Al₂O₃:Mn, Y₂O₃:Tb, Y₂O₃:Bi, Zn₂SiO₄:Mn, Ca₃(PO₄)₂:Mn, AlN:Mn в области малых общих давлений кислорода 10⁻³–10⁻⁴ Торр [1-2]. У всех перечисленных образцов обнаружена люминесценция в полосе излучения введенного иона активатора и в зеленой области спектра 520 – 560 нм. У фосфора Zn₂SiO₄:Mn при невысоких температурах (T≤350 К) проявляется дополнительная полоса РРЛ₀ с максимумом вблизи 650 нм. Ширина запрещенной зоны большинства исследованных образцов (CaO:Bi, Zn₂SiO₄:Mn, Y₂O₃:Bi и др.) превышает энергию связи (5,18 эВ) в молекуле O₂. Связь (O-O) обладает малым ангармонизмом ($\eta\chi_e\omega_e = 12,2 \text{ см}^{-1}$) и малой величиной колебательного кванта ($\eta\omega_0 < 0,2 \text{ эВ}$). В этих условиях адиабатический механизм возбуждения РРЛ₀ является наиболее вероятным. Образующиеся адсорбционные комплексы (O+O-L) и (O+O⁻-L) могут адиабатически заходить в электронно-возбужденные состояния A³Σ_u⁺, c¹Σ_u⁻ для O₂^e-L; ⁴Σ_u⁻, ²Π_u, ²Σ_u⁻ для (O₂⁻)^e-L. С термина ²Π_u возможен излучательный переход на терм ²Π_g в молекулярном центре свечения O₂⁻-L или безызлучательный дипольный переход с одновременным переносом энергии к центрам свечения, расположенным в поверхностной и

приповерхностной областях. Например, релаксация $(O_2^-)^e-L$ в основное состояние $X^2\Pi_g^1$ из состояний $^4\Sigma_u^-, ^2\Pi_u, ^2\Pi_u^-$ может происходить совместно с переходами $^1A_{1g}(s)^3 \rightarrow ^1T_{1u}(P)$ в ионе Bi^{3+} в $CaO:Bi$ с сохранением полного спина в системе. Возможен перенос энергии к центрам активатора и от молекул $(O_2)^e-L$ (например, при переходах с $^1\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ в $(O_2)^e-L$ и $^1A_{1g}(S)^3 \rightarrow ^1T_{1u}(P)$ в Bi^{3+} , также с сохранением спина системы).

Рекомбинация атомов кислорода на поверхности виллемита Zn_2SiO_4-Mn сопровождается люминесцентным свечением. Люминесценция возбуждается в актах ударной (механизм Ридила-Или (РИ)) и диффузионной (механизм Лэнгмюра - Хиншелвуда (ЛХ)) рекомбинации атомов R на поверхностных центрах L, вблизи центров свечения Mn_{SU}^{2+} :



здесь звездочкой обозначено возбужденное состояние поверхностного центра свечения Mn_{SU}^{2+} ; $h\nu$ – испускаемый квант люминесцентного излучения; ν_2 – отнесенная к единице времени вероятность ударной рекомбинации; k – константа скорости ЛХ.

Интенсивность люминесценции I пропорциональна скорости рекомбинации атомов

$$I = \eta\nu_2 N_1 + \eta_1 k N_1^2,$$

где η, η_1 – квантовые выходы РРЛ в реакциях РИ и ЛХ; $\nu_2 = \sigma_2 j$; σ_2 – сечение реакции ударной рекомбинации; j – плотность потока свободных атомов; N_1 – концентрация адсорбированных атомов на поверхности. Для разделения вкладов от механизмов РИ и ЛХ разработан и применен нестационарный метод атомного зондирования поверхности – атомный аттенюатор и метод скачков мощности ВЧ разряда. Интенсивность люминесценции I , возбуждаемой при рекомбинации атомов, определяется скоростью реакции РИ и ЛХ:

$$I = I_P + I_L, \quad I_P = \eta\sigma_2 j N_1, \quad I_L = \eta_1 k N_1^2.$$

Для определения заполнения поверхности атомами кислорода N_1 и получения зависимости I от N_1 производят импульсное воздействие на поверхность нормированным потоком атомов. Для этого в буферном объеме между областью высокочастотного, безэлектродного разряда и измерительной ячейкой с инертными стенками размещается устройство, которое обеспечивает быструю модуляцию плотности потока атомов на выходе в измерительную ячейку. При такой модуляции j на Δj интенсивность ГХЛ изменяется на величину

$$\Delta I = \eta\sigma_2 \Delta j N_1(j),$$

определяемую изменением скорости рекомбинации атомов только по механизму РИ, так как во время импульсного зондирования (≈ 2 с) концентрация атомов на поверхности исследуемого образца остается постоянной. Это позволяет определять в произвольный момент времени t_i и при заданной температуре образца T концентрацию атомов на поверхности, соответствующую стационарному уровню возбуждения образца:

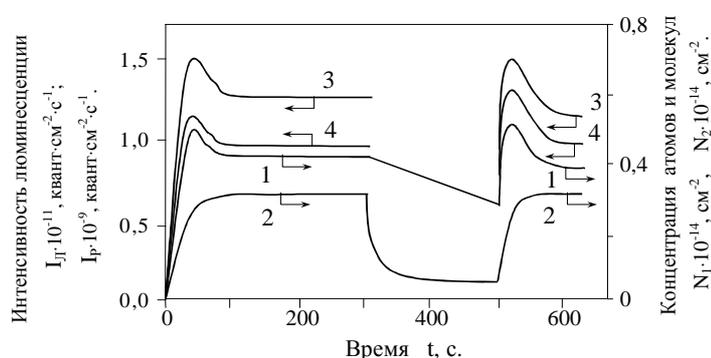
$$N_1(t_i, T, j) = \frac{\Delta I(t_i, T, j)}{\eta \sigma_2 \Delta j}$$

В разработанных методиках численного моделирования возбуждения РРЛ₀ были учтены, найденные экспериментально, равные величины энергий активации рекомбинации атомов в реакциях РИ и ЛХ (0,34 эВ). Этот результат говорит о том, что адсорбция атомов О на Zn₂SiO₄-Мп не лимитирует рекомбинацию атомов. Кроме того, из экспериментальных данных следует, что

$$N_1(0)k^0 \exp\left(-\frac{0,34\text{эВ}}{k \cdot 418}\right) = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} \text{ при } N_1(0) = 10^{14} \text{ см}^{-2}, \text{ откуда } k^0 = 8,6 \cdot \frac{10^{15}}{N_1(0)}, \text{ см}^2\text{с}^{-1}.$$

Результаты расчета кинетических кривых разгорания РРЛ по механизму РИ и ЛХ, изменения заполнения поверхности атомами и молекулами кислорода приведены на рис. 1. В промежуток времени $300 \leq t \leq 500$ с в программе смоделирована «темновая» пауза – «выключение» атомов над образцом. Вычисления

Рис. 1. Временная зависимость заполнения поверхности атомами (1), молекулами (2), интенсивности РРЛ, возбуждаемой в актах ударной (РИ) (3) и диффузионной (ЛХ) (4) рекомбинации. Расчет для $T = 330 \text{ К}$



выполнены при следующих значениях параметров: $\sigma_1 = 3 \cdot 10^{-18} \exp(-0,1 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2$, $\sigma_2 = 6 \cdot 10^{-16} \exp(-0,34 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2$, $\sigma_3 = 7 \cdot 10^{21} \exp(-0,4 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2$ – сечения адсорбции и рекомбинации атомов, адсорбции молекул; $\nu_{-1} = 10^8 \exp(-0,95 \text{ эВ}/kT) \text{ с}^{-1}$, $\nu_{-3} = 10^6 \exp(-0,6 \text{ эВ}/kT) \text{ с}^{-1}$ – вероятности десорбции атома и молекулы; $k_m = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ – константа скорости возбуждения центра свечения Mn^{2+} ; $\Gamma_1 = 10^8 \text{ с}^{-1}$, $\Gamma_2 = 10^8 \text{ с}^{-1}$ – скорости релаксации $\text{O}_2^v - \text{L}$ при генерации фононов и неравновесной десорбции $\text{O}_2^v - \text{L}$. Расчетные зависимости интенсивности люминесценции от плотности потока возбуждающих атомов кислорода для механизма РИ представляют монотонную кривую с выходом к насыщению при $j \geq 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. В интервале температур 200–500 К расчетные температурные кривые $I_P(t)$, $I_L(t)$ монотонно растут, что также согласуется с экспериментальными наблюдениями. Расчеты показывают, что с ростом температуры монотонно уменьшается и отношение $N_1(T)/N_1(300 \text{ К})$. Скорость спада в значительной мере определяется частотным фактором и энергией активации десорбции атомов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tyurin Yu.I., Sivov Yu.A., Sigfusson I.T., Khoruzhii V.D., Plotnikova E.Yu., Syumkina L.I. Quench of the Radical-Recombination Luminescence of Crystalline Phosphors by Oxygen // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 12-3. – С. 173-176.
2. Tyurin Yu.I., Styrov V.V., Sigfusson T.I., Sivov Yu.A., Khoruzhii V.D., Plotnikova E.Yu., Chistyakova N.V. Features of the Ionization Mechanism of Radical Recombination Luminescence // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2012. – Т. 76. – № 6. – С. 687-689.