

На правах рукописи

**ШИГАЛУГОВ СТАНИСЛАВ ХАЗРЕТОВИЧ**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СРЕД С ТВЕРДЫМИ ТЕЛАМИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ МЕТОДАМИ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

**Томск – 2005**

Работа выполнена в ГОУВПО Норильский индустриальный институт

**Научный консультант:**

доктор физико-математических наук,  
профессор

Тюрин Юрий Иванович

**Официальные оппоненты:**

**доктор физико-математических наук,**  
профессор

Лисицын Виктор Михайлович

**доктор физико-математических наук,**  
профессор

Яровой Павел Николаевич

**доктор физико-математических наук,**  
старший научный сотрудник

Прокопьев Владимир Егорович

**Ведущая организация:** Институт физики прочности и материаловедения ТНЦ  
СО РАН.

**Защита состоится:**

«21 \_\_» декабря 2005 г. в 15-00час \_\_мин на заседании диссертационного совета Д212.269.02  
при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30

**С диссертацией можно ознакомиться:**

В научной библиотеке Томского политехнического университета

**Автореферат разослан:** «17»ноября2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
д.ф.–м.н., профессор

М.В. Коровкин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность проблемы* определяется тем, что в реальных условиях твердое тело чаще всего находится во взаимодействии с весьма распространенными кислородными или кислородосодержащими частицами. Значимость темы обусловлена широким спектром воздействий неравновесных кислородосодержащих газовых сред на поверхностные свойства твердого тела. Эти воздействия во многом задают поведение тонкопленочных и слоистых материалов, современных наноразмерных структур, перспективных моделей лазеров с кислородосодержащей рабочей средой, низкоорбитальных космических и сверхзвуковых летательных аппаратов.

Поверхность, будучи фундаментальным элементом твердого тела, в то же время активно участвует в таких процессах на границе с кислородосодержащим газом, как адсорбция, десорбция, диссоциация, диффузия, рекомбинация газовых частиц, дефектообразование и рост кристаллической решетки, поэтому изучение данных процессов является актуальной задачей физики конденсированного состояния.

*Предметом темы* являлась не только поверхность, но и доступные для исследования, примыкающие к поверхности области, где протекают указанные процессы.

В настоящее время в ряд наиболее эффективных методов контроля состояний и микропроцессов на поверхности в присутствии газовых частиц выдвинулись *люминесцентные методы*. В особенности это касается люминесценции, возбуждаемой в сильноэкзотермических актах адсорбции (адсорболоминесценция – АЛ) и рекомбинации (радикалорекомбинационная люминесценция – РРЛ). Отличительной чертой этих видов люминесценции является поверхностный (приповерхностный) характер возбуждения, что делает их особенно ценными для изучения поверхностных процессов. Как и вообще люминесцентным методам, АЛ и РРЛ присуща высокая чувствительность и информативность исследований (по спектральным, кинетическим, стационарным характеристикам). Вместе с тем изучение АЛ и РРЛ в кислородосодержащих газах представляет и самостоятельный интерес, так как дает ключ к пониманию процессов, приводящих к электронному возбуждению центров свечения на поверхности твердого тела. К этому нужно добавить, что вследствие селективности возбуждения различными частицами АЛ и РРЛ могут нести информацию о составе и концентрации газовой, в том числе кислородосодержащей атмосферы. Кроме того, в процессе проведения экспериментальной части работы выяснилось, что активные кислородосодержащие частицы, в частности атомы О, могут существенно влиять на протекание объёмной люминесценции твердых тел, возбуждаемой традиционными способами, например при фотовозбуждении. Поэтому важной составляющей работы стало изучение стимулирующего и тушащего влияния кислородосодержащих газовых сред на люминесценцию твердых тел.

**Цель работы:** систематическое изучение возбуждения, стимуляции и тушения люминесценции твердых тел, обладающих свойствами кристаллофосфоров, различными кислородосодержащими частицами и получение на этой основе данных об атомно-молекулярных и электронных процессах на границе фаз между твердым телом и кислородосодержащим газом.

Другая важная цель работы – максимальная ориентация результатов на практическое применение: на получение параметров адсорбции, десорбции, диссоциации, рекомбинации, диффузии и встраивания в решетку кислородосодержащих частиц на поверхности твердых тел; на разработку принципиально новых люминесцентных газоаналитических методик, обладающих высокой чувствительностью и избирательностью определения примесей в газах; на разработку рекомендаций по условиям синтеза и подготовки к эксплуатации оптимальных люминофоров для газоплазменных индикаторных приборов и панелей; на уточнение механизмов вредного воздействия атомарного кислорода на поверхность и приповерхностных свечений низкоорбитальных космических летательных аппаратов (КЛА).

Для решения этих задач в экспериментальной части работы:

1) привлекались спектроскопические, кинетические, калориметрические, нестационарные люминесцентные методы исследования;

2) использовалась термо- и фотостимуляция поверхностной люминесценции;

3) применялся как диффузионный, так и эффузионный пучковый способ подвода атомно-молекулярных газовых частиц к исследуемой поверхности;

4) производилась полностью автоматизированная регистрация и обработка данных как в аналоговой, так и в цифровой форме с помощью компьютерно-измерительной системы, программно связанной с IBM PC. В теоретической части работы проводилось моделирование стадийных кинетических и элементарных механизмов возбуждения, стимуляции и тушения исследуемой люминесценции.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивалась: современными экспериментальными методами исследования с применением техники высокого вакуума, паспортизованных опытных образцов, полупродуктов и газов квалификации «особо чистые»; использованием поверенных детекторов и электроизмерительных приборов высокого класса точности; компьютерной обработкой экспериментальных данных с помощью стандартных прикладных программ; воспроизводимостью всех основных экспериментальных зависимостей; соответствием полученных экспериментальных данных развиваемым в работе теоретическим представлениям; непротиворечивостью вытекающих из работы следствий хорошо известным надежным данным из других источников.

**Научная новизна исследований** обусловлена, главным образом, применением в качестве активных агентов для возбуждения, стимуляции и тушения люминесценции твердого тела частиц неравновесных кислородосодержащих газов: известно лишь несколько экспериментальных работ по изучению люминесценции кристаллофосфоров в атомарном кислороде, в которых данное явление исследовано неполно. Люминесценция кристаллофосфоров, возбуждаемая

при участии более сложных кислородосодержащих частиц типа радикалов CO, SO, OH, N<sub>2</sub>O, ранее не исследовалась. Нет данных в литературе по изучению стимуляции и тушения люминесценции твердых тел атомами кислорода и кислородосодержащими радикалами. Отсутствуют сведения о возможности возбуждения люминесценции кристаллофосфоров в скрещенных атомно-молекулярных пучках кислородосодержащих частиц.

При выполнении настоящей работы *впервые*:

- количественно исследовались спектры, термо- и фотостимуляция люминесценции различных классов кристаллофосфоров, возбуждаемой атомарным кислородом;

- определены зависимости интенсивности стационарной люминесценции образцов кристаллофосфоров, возбуждаемой атомарным кислородом, от плотности потока атомов кислорода и от температуры образцов;

- обнаружена и исследовалась люминесценция образцов кристаллофосфоров различных классов, возбуждаемая частицами диссоциированных кислородосодержащих газов: моно- и диоксида углерода, диоксида серы;

- обнаружена и исследовалась люминесценция кристаллофосфоров, возбуждаемая за счет взаимодействия преадсорбированных на поверхности и нелетающих из газовой фазы атомов и молекул кислорода и кислородосодержащих молекул CO, N<sub>2</sub>O;

- обнаружена и исследовалась долговременная люминесценция фосфора Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Bi при контакте его поверхности с молекулярным кислородом O<sub>2</sub> и оксидом азота N<sub>2</sub>O;

- обнаружена и исследовалась люминесценция кристаллофосфоров в скрещенных атомно-молекулярных пучках кислорода и водорода;

- установлены основные процессы в механизмах возбуждения люминесценции кристаллофосфоров кислородными и кислородосодержащими частицами;

- обнаружены и исследованы новые эффекты тушения атомами кислорода и последующего восстановления атомами водорода объемной люминесценции некоторых классов кристаллофосфоров с избытком анионных вакансий;

- выявлены основные стадии в механизмах тушения и восстановления интенсивности люминесценции кристаллофосфоров атомами кислорода и водорода соответственно;

- предложены и запатентованы принципиально новые люминесцентные аналитические методики по качественному и количественному определению различных кислородосодержащих примесей в газах;

- выяснены условия для приготовления оптимальных к поверхностным видам возбуждения люминофоров, предложен новый способ синтеза тонкопленочного самоактивированного кальций-оксидного люминофора;

- разработана и выполнена новая система формирования скрещенных эффузионных атомно-молекулярных пучков газовых частиц;

- сконструированы и изготовлены опытные образцы люминесцентного детектора нового типа с металлокерамической подложкой и встроенным платиновым термометром.

**Практическая ценность работы** связана, в первую очередь, с возможностью применения высокочувствительных люминесцентных методов для диагностики процессов на границе фаз между твердым телом и кислородосодержащим газом. В этой связи отметим следующие практические приложения результатов работы:

1. Полученные в работе качественные и количественные данные о закономерностях протекания атомно-молекулярных и электронных процессов на поверхности твердых тел в присутствии активных кислородосодержащих частиц могут быть востребованы в физике и технике диэлектриков и полупроводников, плазмохимии, промышленном катализе, при проектировании защитных покрытий спускаемых космических аппаратов.

2. Разработаны и защищены (три А.С.) люминесцентные способы определения содержания примесей  $O_2$ ,  $CO_2$  и  $SO_2$  в газах, предназначенные для применения в лабораторной аналитической практике.

3. Разработаны и защищены (А.С. и патент) высокоселективные способы определения атомарного кислорода, которые могут быть использованы не только в лабораторных, но и в натуральных условиях, например для точного количественного анализа атомарного кислорода в зоне его преобладания в остаточной атмосфере (на высотах 100 – 500 км) при полетах КЛА.

4. Предложенные в работе конструкционно-простые принципы формирования скрещенных потоков атомизированных кислородосодержащих частиц могут оказаться полезными для моделирования в лабораторных условиях вредного воздействия активных частиц на поверхность и возбуждения свечений в приповерхностной области низкоорбитальных КЛА.

Кроме того, исходя из результатов работы, сформулированы рекомендации по условиям синтеза и подготовки к эксплуатации стойких к воздействию кислородосодержащих частиц люминофоров, которые могут иметь перспективу для применения в газоплазменных индикаторных приборах и панелях. Получено А.С. на способ синтеза тонкопленочного кристаллофосфора, эффективного к поверхностным видам возбуждения.

**Личный вклад автора** состоит в формировании нового научного направления в физике конденсированного состояния – исследовании атомно-молекулярных и электронных процессов на поверхности твердого тела, граничащего с неравновесной кислородосодержащей газовой средой, люминесцентными методами. При этом автором лично: сформулированы основные задачи и цели исследования; намечены перспективные в научном и практическом плане направления работы; спроектирована и построена экспериментальная установка; поставлены адаптированные к целям работы и в дальнейшем развиты методы эксперимента; предложен ряд оригинальных экспериментальных методик и подходов, касающихся формирования скрещенных атомно-молекулярных пучков, конструирования и изготовления люминесцентных детекторов, получения диссоциированных газов, фото- и термостимуляции люминесценции, синтеза и подготовки к исследованиям оптимальных образцов кристаллофосфоров. Кроме того, в соавторстве с научным консультантом построены кинетическая и элементарная модели механизмов возбуждения, стимуляции и тушения люми-

несценции, разработаны способы определения примесей в газах. Совместно с аспирантами проведена коренная реконструкция экспериментальной установки с целью ввода в действие и подготовки к решению поставленных задач компьютерно-измерительного комплекса для автоматизации сбора, хранения и обработки данных.

***На защиту выносятся:***

– основные данные о закономерностях протекания атомно-молекулярных и электронных процессов на границе фаз между твердым телом и неравновесным кислородосодержащим газом, диагностируемых люминесцентными методами;

– модели механизмов возбуждения, стимуляции и тушения люминесценции твердых тел кислородосодержащими частицами;

– экспериментальное обоснование основных кинетических и элементарных моделей возбуждения, стимуляции и тушения исследуемой люминесценции;

– новые экспериментальные методики, разработанные в исследовании и перспективные в научном и техническом плане.

***Апробация.*** Основные результаты и положения диссертации опубликованы в 32 работах и докладывались на следующих конференциях и совещаниях:

1. III Всесоюзный семинар по ГХЛ. Норильск, 1983 г.
2. Республиканское совещание по диагностике поверхности ионными пучками. Запорожье, 1983 г.
3. II Всесоюзное совещание по хемилюминесценции. Уфа, 1986 г.
4. III Всесоюзная конференция по нестационарным процессам в катализе. Новосибирск, 1986 г.
5. Всесоюзное совещание «Диагностика поверхности ионными пучками». Донецк, 1988 г.
6. 3 Всесоюзное совещание по хемилюминесценции. Рига, 1990 г.
7. Всесоюзная конференция «Математические методы в химической кинетике и теории горения». Кызыл, 1991 г.
8. VIII Конференция по радиационной физике и химии неорганических материалов. Томск, 1993 г.
9. IV Всесоюзная научно-техническая конференция «Методы и средства измерений физических величин». Нижний Новгород, 1999 г.
10. Научно-методическая конференция, посвященная 40-летию НИИ «Технологии образования и науки». Норильск, 2001 г.
11. IV Международная научная конференция «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». Томск, 2004 г.
12. 9 Международный семинар «Российские технологии для индустрии». Санкт-Петербург, 2005 г.
13. Международная научно-методическая конференция «Математические методы и информационные технологии в управлении, образовании, науке и производстве». Мариуполь, 2005 г.

***Структура и объем.*** Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Она имеет объем

262 машинописные страницы, включая 97 рисунков, 12 таблиц и библиографию из 244 наименований; объем приложений 5 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* дается общая характеристика работы: обоснование актуальности темы диссертации, главные цели работы, новизна, достоверность, научная и практическая ценность полученных результатов, выносимые на защиту основные положения, сведения об апробации.

В *первой главе* на основе современных литературных данных и данных, полученных в работе, анализируется состояние исследований по проблеме взаимодействия твердых тел с кислородосодержащими неравновесными средами.

Описываются методы генерации и подвода к поверхности активных кислородосодержащих частиц. Рассматриваются механизмы и формы адсорбции различных кислородных и кислородосодержащих частиц на поверхности. Приводятся данные о процессах гетерогенной рекомбинации, поверхностной и объемной диффузии кислородосодержащих частиц при их взаимодействии с диэлектриками и полупроводниками. Излагаются имеющиеся сведения о явлениях возбуждения, стимуляции и тушения люминесценции твердых тел кислородом и кислородосодержащими газами с анализом возможных механизмов явлений. Отмечается, что данные явления изучены недостаточно, так как проведено мало экспериментальных работ по теме и отсутствует единый феноменологический подход к описанию излучательных взаимодействий на границе между твердым телом и неравновесным кислородосодержащим газом. В практическом аспекте указывается на небольшой круг технических применений люминесценции в системах «твердое тело – кислородосодержащий газ».

В заключительной части первой главы формулируется постановка задачи. На первый план выдвигается систематическое исследование люминесцентными методами атомно-молекулярных и электронных процессов на границе фаз между твердым телом и неравновесным кислородосодержащим газом. В прикладных приложениях важной задачей является разработка новых высокоселективных газоаналитических методик и эффективных способов контроля процессов на поверхности твердого тела.

Во *второй главе* изложены методы и техника эксперимента, обоснован выбор исследуемых объектов [20].

Для проведения экспериментов была сконструирована и построена специальная высоковакуумная установка («безмасляный» вакуум  $\leq 10^{-8}$  Торр), включавшая следующие основные части (рис. 1): откачиваемую камеру 1 с кварцевыми окнами 4–6; средства откачки 7–10 и вакуумную арматуру 11–15, 18–21; систему получения и хранения чистых газов 16, 17; систему генерации диссоциированных газов 22, 23, 28, 38; систему формирования направленных потоков (пучков) газовых частиц по двум отдельным каналам 2, 3, 24–27, 46, 47; прибор 29 с датчиками микрокалориметров 36 для измерения теплот гетерогенных процессов или концентрации газовых атомов; люминесцентный детектор 37 с устройствами регулирования и контроля температуры образца 30, 44;

светоизмерительную и спектральную аппаратуру 31–35, 40–48; блок фотовозбуждения исследуемых образцов 39; центральный персональный компьютер 44 с периферийными устройствами 29, 37, 40, 41, 42, 43, 45 для сбора, хранения и первичной обработки экспериментальных данных.

Экспериментальная установка позволяет исследовать процессы взаимодействия твердых тел – фосфоров с неравновесными газовыми средами люминесцентными, фотометрическими, спектроскопическими, калориметрическими и кинетическими методами.

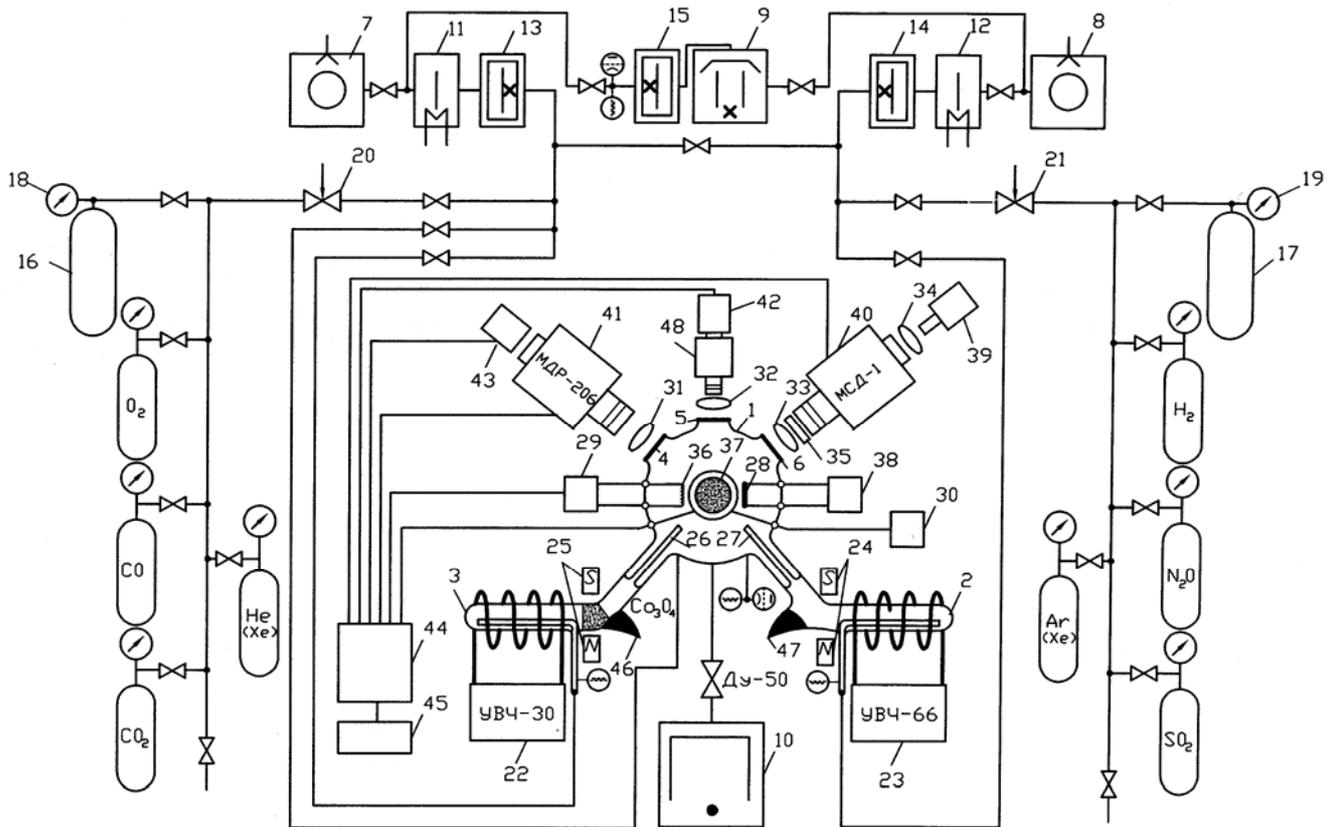


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Использовали высокочистые газы:  $O_2$ (99,999%),  $H_2$ (99,998%),  $CO_2$ (99,998%),  $SO_2$ (99,9%),  $CO$ (99,9%),  $N_2O$ (99,9%). Газы – носители  $Ar$ (99,998%),  $He$ (99,999%) или  $Xe$ (99,999%). Диссоциацию газов производили в ультравысокочастотном индуктивном разряде в основных контурах модернизированных генераторов УВЧ – 30 (40 МГц, 100 Вт) 22 и УВЧ – 66 (40 МГц, 200 Вт) 23, либо термолитически на нагретой металлической (родиевой *Rh*) ленте 28. Скрещенные атомно-молекулярные потоки (эффузионные пучки) интенсивностью до  $10^{16}$  атом·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> формировали в разрядных трубках 2, 3 с помощью сопел 26, 27. От ионизованных частиц и электронно-возбужденных молекул кислорода избавлялись с помощью магнитной 24, 25 и каталитической (слой  $Co_3O_4$  в «кислородной» разрядной трубке 3) сепарации. Откачку и доводку давлений газов до рабочих  $10^{-1}$ - $10^{-3}$  Торр в форвакуумных линиях осуществляли ротационными 7, 8 (*Alcatel* 2015-5л·с<sup>-1</sup>) и диффузионным 9 (*H1-C2-100*л·с<sup>-1</sup>) насосами

через систему охлаждаемых водой 11, 12 и жидким азотом 13, 14, 15 ловушек. Высокий вакуум до  $10^{-8}$  Торр в камере 1 поддерживался магнитоэлектрическим насосом 10 (НМД-04-1-400л·с<sup>-1</sup>).

Концентрацию атомов кислорода измеряли методом изотермического калориметра: по теплоте процесса рекомбинации на проволочном посеребренном датчике 36, а в сложных газовых смесях – люминесцентным методом, разработанным в нашей лаборатории [29, 30]. Концентрацию атомов водорода определяли калориметрически.

Исследуемые образцы, чаще всего мелкодисперсные, помещали на керамическую подложку–нагреватель люминесцентного детектора 37, содержащую встроенный платиновый (Pt) термометр, либо наносили тонким слоем на поверхность спиралевидного, защищенного пленкой SiO<sub>2</sub>, вольфрамового датчика 36. Последний способ нанесения использовали при синхронном измерении люминесценции и теплоты гетерогенных процессов на поверхности образца. Точную привязку показаний Pt-термометра детектора 37 или резистивного датчика 36 к температуре поверхности исследуемого образца производили с помощью прецизионного инфракрасного термометра M190 (MIKRON INSTRUM.COMP.) с погрешностью  $\leq 1\%$ . Регулирование температуры образца и нагрев по линейному закону при снятии кривых термостимулированной люминесценции проводили током накала детектора 37, задаваемым специальным источником (терморегулятором) 30.

Для фотовозбуждения (фотостимуляции) исследуемых образцов в качестве источника 39 использовалась дуговая ксеноновая лампа OSRAM XBO-150Вт (в области длин волн излучения 250–1500 нм) или дейтериевая лампа ДДС–30 Вт (в области длин волн менее 250 нм). Обе лампы питались постоянным стабилизированным током. Требуемая спектральная область в возбуждающем излучении выделялась монохроматором 40 (кварцевый призмный монохроматор СФ–26 либо решеточный монохроматор МСД-1– в зависимости от выделяемой спектральной области), снабженным фотозатвором с ирисовой диафрагмой 35 для быстрого перекрывания и регулировки выходного светового потока.

Спектры люминесценции образцов регистрировались фотоэлектрически в режиме счета фотонов с помощью высокоточного (воспроизводимость  $\leq 1\text{\AA}$ ) монохроматора 41 (МДР 206 ЛОМО), работающего под управлением внешней IBM – совместимой ЭВМ. К выходной щели монохроматора была пристыкована фотонно-счетная головка 43 (Н7467–01НАМАМАТСУ), управление осуществлялось с персонального компьютера 44 через последовательный интерфейс RS–232С. Записанные спектры программно исправлялись с учетом аппаратной функции измерительного тракта, снятой по излучению «черного тела» (лампа СИ 6,5–50,  $T_{\text{цвет}}=2854$  К).

Запись кинетик интенсивности люминесценции также производилась с помощью приборов с фотоэлектрической регистрацией 42: либо ФЭУ–84–3, сигнал с которого через вольтметр–электронметр В7–30 поступал на компьютерную измерительную систему ML–840 Power Lab 4/20 (ADInstruments), либо (при слабых интенсивностях) – фотосенсорного модуля (Н7468–01 НАМАМА -

TSU), также состыкованного с IBM PC. Оба прибора через кассету со светофильтрами 48 (или светосильный монохроматор ML-44SOLAR LS) могли поочередно присоединяться к кварцевому окну 5 камеры.

Сигналы от фотосенсорного модуля, фотонно-счетной головки и измерительной системы поступали на персональный компьютер 44 для регистрации и последующей обработки.

В связи с необходимостью одновременной регистрации нескольких сигналов, синхронизации считывания данных между различными приборами, преобразования фиксируемой цифровой информации в соответствующие физические величины в нашей лаборатории было разработано собственное программное обеспечение, позволившее автоматизировать запись и обработку данных [19]. Среда разработки – Borland C++ Builder 6. Программное обеспечение управлялось из-под Windows 98, 2000, XP. Запись данных осуществлялась в формате, позволявшем производить их дальнейшую обработку с помощью стандартных пакетов (MathCad, MathLab, Maple). При этом вся основная графическая и цифровая информация представлялась визуально на мониторе.

Объектами исследования служили мелкодисперсные, монокристаллические и тонкопленочные образцы. Поверхность образцов определялась хроматографическим методом тепловой десорбции (в ИХФ РАН). Использовались серийные (K-78, K-77, A-1 и др.) и опытные, производства ВНИИЛ, ГИПХ ( $Y_2O_3:Eu$ ,  $ZnS:Mn$ ,  $Zn_2SiO_4:Mn$ ,  $AlN:Eu$  и др.), кристаллофосфоры. Часть образцов изготовлена в нашей лаборатории ( $CaO:Bi$ ,  $CaCO_3:Bi$ ,  $Y_2O_3:Tb$  и др.) [1]. Всего на способность к возбуждению кислородными и кислородосодержащими частицами было испытано более 60 образцов кристаллофосфоров различных классов: оксидов, силикатов, нитридов, фосфатов, халькогенидов, карбонатов и др. Наиболее перспективными с точки зрения интенсивности свечения и воспроизводимости результатов оказались: оксиды и силикаты – при возбуждении атомами кислорода; карбонаты, силикаты, оксиды – при возбуждении частицами диссоциированных оксидов углерода; оксисульфиды – при возбуждении частицами диссоциированного диоксида серы.

В *третьей главе* изучаются атомно-молекулярные и электронные процессы при возбуждении радикалорекомбинационной люминесценции (РРЛ<sub>0</sub>) в системе «твердое тело – атомарный кислород» кинетическими, нестационарными люминесцентными, спектроскопическими и калориметрическими методами [5, 6, 7]; приводятся результаты исследования фотостимуляции РРЛ<sub>0</sub> в кислороде и термостимулированной люминесценции (ТСЛ) после возбуждения атомами кислорода. Методами температурно-временного и концентрационно-временного циклирования изучены временные эволюции РРЛ<sub>0</sub> в зависимости от температуры образца и концентрации (плотности потока) атомов кислорода.

Наиболее яркая РРЛ<sub>0</sub> наблюдается у мелкодисперсных кристаллофосфоров  $Zn_2SiO_4:Mn$ ,  $CaO:Bi$ ,  $Al_2O_3:Mn$ ,  $AlN:Mn$ ,  $Ca_3(PO_4)_2:Mn$  в области малых парциальных давлений кислорода  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Торр в смеси 5–10%  $O_2$ +95–90%  $Ar$ . У всех перечисленных образцов обнаруживается люминесценция в полосе введенных ионов активатора и континуум в области 500–560 нм.

Кинетика люминесценции в обеих полосах сходная и имеет вид яркой вспышки в момент напуска атомов О на «чистую» поверхность (подготовка образца: «промывка» в плазме Ar 20 мин + прогрев в вакууме  $10^{-8}$  Торр 30 мин при  $T=925$  К) с медленным разгоранием свечения (рис. 2, кривая 1). Если же поверхность предварительно заполнена молекулами кислорода (при  $p_{O_2}=1-10$  Торр), то начальная вспышка отсутствует, а кинетика РРЛ<sub>О</sub> – плавная кривая с максимумом (рис. 2, кривые 2, 3). Начальная вспышка на очищенных образцах – адсорбolumинесцентного (АЛ) происхождения в процессах вида

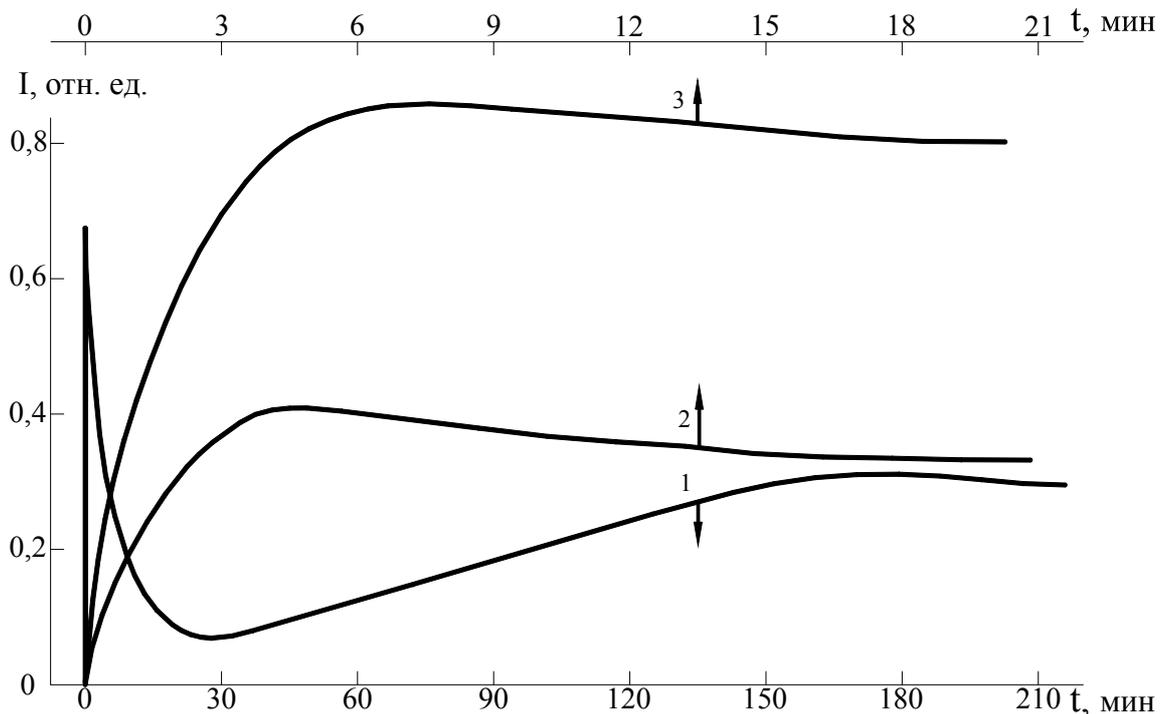
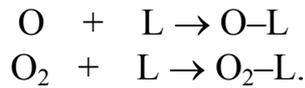


Рис. 2. Кинетика интенсивности  $I$  РРЛ<sub>О</sub> при напуске смеси  $O+O_2+90\%$  Ar ( $2 \cdot 10^{-2}$  Торр) на  $CaO:Bi$ :  $T = 400$  К,  $\lambda_{max} = 400$  нм (1,2) и  $Zn_2SiO_4:Mn$ :  $T = 500$  К,  $\lambda_{max} = 525$  нм (3): 1 – поверхность  $CaO:Bi$  – «чистая»; 2,3 – поверхность заполнена кислородом при  $p_{O_2} = 1$  Торр в течение 8 часов

Сегрегация центров L (ионов сверхстехиометричного металла  $Me^{n+}$  или  $F_s$ -центров) на поверхности стимулируется ионной бомбардировкой в плазме аргона и высокотемпературным прогревом в вакууме. Полный временной ход люминесценции фосфоров в атомарном кислороде определяют процессы адсорбции, десорбции, рекомбинации, заряжения и нейтрализации кислородных частиц на поверхности, а также диффузионного обмена объема и поверхности центрами L [5–7].

Полученные кинетические и стационарные зависимости люминесценции кристаллофосфоров в атомарном кислороде (линейность по времени разгорания люминесценции на участке за вспышкой, квадратичность по плотности потока возбуждающих атомов О) свидетельствуют о рекомбинационном механизме возбуждения РРЛ<sub>О</sub>: в актах ударной рекомбинации атомов О из газовой фазы

с адсорбированными на поверхности атомами кислорода (в нейтральной O-L и заряженной O<sup>-</sup>-L формах). О преимущественно ударном (Ридила–Или) механизме рекомбинации атомов кислорода на поверхности образцов исследованных классов говорит и факт быстрого, на несколько порядков, уменьшения РРЛ<sub>0</sub> при резком «отключении» атомов O над образцами с коротким собственным послесвечением. Так, на «безынерционном» катодолуминофоре α-виллемите Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> в зеленой полосе излучения λ<sub>max</sub>=523 нм (переход <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G) → <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S) в ионе Mn<sup>2+</sup>) РРЛ<sub>0</sub> спадает на три порядка за время порядка средней продолжительности жизни свободных атомов O в рабочем объеме (рис. 3, кривая 1).

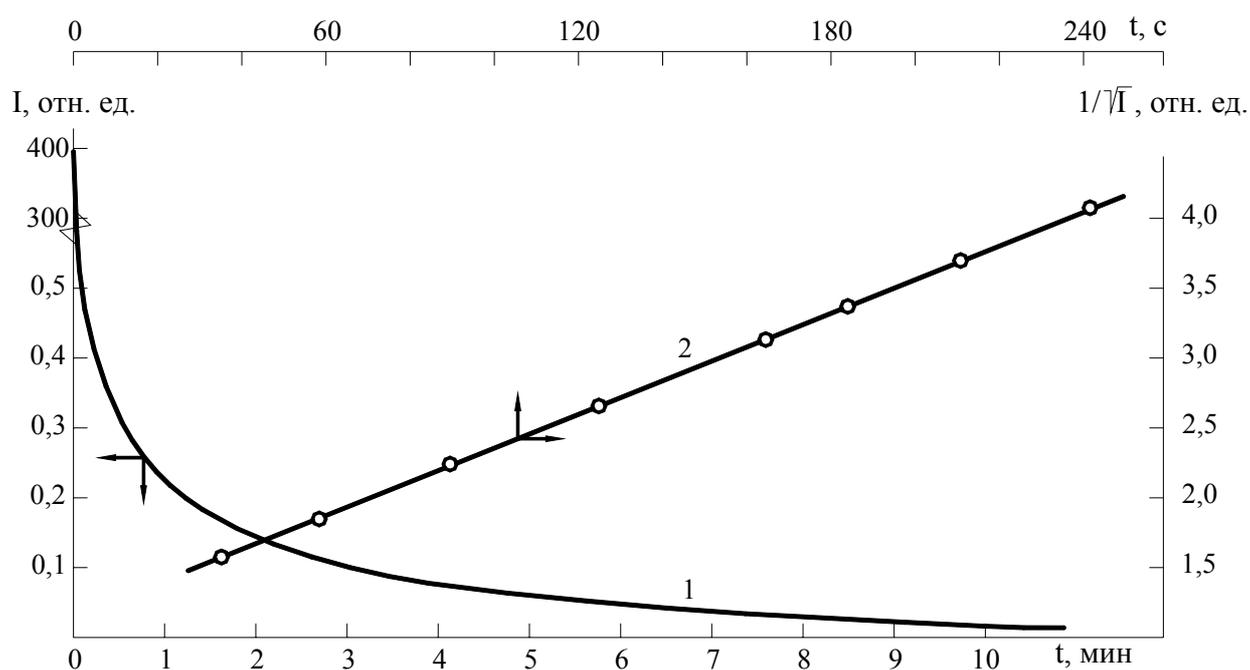


Рис. 3. Кинетика затухания интенсивности  $I$  РРЛ<sub>0</sub> после «отключения» потока атомов O плотностью  $j_0 = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  над образцом Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn ( $1$  – в осях  $t, I$ ;  $2$  – в осях  $t, 1/\sqrt{I}$ ). Температура образца 400 К. Полоса люминесценции  $\lambda_{\text{max}} = 523 \text{ нм}$ .

Вместе с тем, наличие долговременного (10 мин) участка затухания люминесценции на этой кривой, не лимитируемого электронными процессами в центре свечения, указывает на возможность возбуждения РРЛ<sub>0</sub> также по механизму поверхностной (Лэнгмюра–Хиншелвуда) рекомбинации между адсорбированными атомами кислорода.\* Аргументом в пользу этого является и характер временной зависимости интенсивности  $I(t)$  послесвечения РРЛ<sub>0</sub>  $I(t) \sim (1+ct)^{-2}$  (прямая 2 в осях  $(t, 1/\sqrt{I})$ ) при  $t > 40 \text{ с}$  на рис. 3). В работе произведена оценка констант затухания  $c = 6,45 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  РРЛ<sub>0</sub> и скорости рекомбинации между адсорбированными атомами кислорода  $k = 10^{-15} \text{ см}^2 \cdot \text{атом}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  на поверхности виллемита при  $T = 400 \text{ К}$ .

\* Затухание фосфоресценции α-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> подчиняется обычному гиперболическому закону Беккереля  $I \sim t^{-a}$ ,  $a = 1,11$ .

Поскольку ширина запрещенной зоны большинства изучавшихся образцов ( $\text{CaO:Bi}$ ,  $\text{CaO}$  – тонкая пленка,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – фосфоры,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  и др.) превышает максимальное энерговыведение в акте рекомбинации атомов кислорода (5, 12 эВ), то для РРЛ<sub>О</sub> характерно внутрицентровое элементарное возбуждение. В работе подтвержден адиабатический микромеханизм возбуждения РРЛ<sub>О</sub> применительно к изучавшимся объектам, т.е. механизм адиабатического захода образующихся при рекомбинации на поверхности комплексов  $(\text{O}+\text{O}-\text{L})$ ,  $(\text{O}+\text{O}^--\text{L})$  в электронно-возбужденные состояния  $(\text{O}_2^-)^e - \text{L}(\text{A}^3\Sigma_u^+, \text{C}'\Sigma_u^-)$ ,  $(\text{O}_2^-) - \text{L}(\text{A}^3\Sigma_u^+, \text{C}'\Sigma_u^-)$ . Далее возможны излучательные переходы в этих комплексах или безызлучательная релаксация с одновременным переносом энергии к поверхностным центрам активатора. Например, релаксация молекулярного иона на поверхности  $(\text{O}_2^-)^e - \text{L}$  в основное состояние  $x^2\Pi_g^1$  из возбужденных  $^4\Sigma_u^-, ^2\Pi_u, ^2\Pi_u^-$  может происходить совместно с переходами  $^1\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow ^3\text{T}_{1u}(\text{P}), ^1\text{T}_{1u}(\text{P})$  в ионе  $\text{Bi}^{3+}$  в  $\text{CaO:Bi}^{3+}$  с сохранением полного спина системы (активаторное излучение вблизи 400 нм). Сильно размытая зеленая полоса 500–560 нм в РРЛ<sub>О</sub> большинства образцов (в том числе неактивированных, типа  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) связана, вероятно, с разрешенным внутренним переходом  $^2\Pi_u \rightarrow x^2\Pi_g^1$  в ионе  $(\text{O}_2^-)^e - \text{L}$  и переходами  $\text{A}^3\Sigma_u^+ \rightarrow x^3\Sigma_g^-, \text{C}'\Sigma_u^- \rightarrow x^3\Sigma_g^-$  в молекуле  $(\text{O}_2^-)^e - \text{L}$  (адсорбционная связь с поверхностью может частично снимать запреты по мультиплетности и отражению).

В *четвертой главе* представлены и анализируются результаты первых исследований поверхностных процессов, приводящих к люминесценции кристаллофосфоров в диссоциированных кислородосодержащих газах: диоксиде и монооксиде углерода ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ), диоксиде серы  $\text{SO}_2$ , а также в дозированных потоках реагентов  $\text{CO}$  и  $\text{O}$  [9, 10, 15, 16]. Наиболее интенсивное и стабильное свечение в диссоциированных оксидах углерода и в смеси  $\text{CO} + \text{O}$  проявляют силикатные, карбонатные, оксидные образцы люминофоров, а в диссоциированном диоксиде серы – оксисульфиды металлов ( $\text{Me}_2\text{O}_2\text{S}$ ), активированные редкими землями ( $\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Sm}$  и др.).

Комплексный сравнительный анализ кинетических, стационарных, спектральных характеристик люминесценции различных образцов, возбуждаемой в диссоциированных ВЧ – разрядом диоксиде углерода и монооксиде углерода, привел к заключению, что в том и другом случаях люминесценция возникает преимущественно на поверхности фосфора в актах ударной рекомбинации молекул  $\text{CO}$  с атомами  $\text{O}$ . Интенсивность РРЛ в диссоциированном  $\text{CO}$  примерно на два порядка ниже, чем в диссоциированном  $\text{CO}_2$ , что связано с малой концентрацией образующегося при разряде в  $\text{CO}$  атомарного кислорода ( $\text{O}$  менее 0,1 %).

Для выяснения и разделения роли атомов  $\text{O}$  и молекул  $\text{CO}$  в возбуждении изучалась РРЛ в смесях потоков  $\text{CO}$  и  $\text{O}$ , а также при взаимодействии потока  $\text{CO}$  или  $\text{O}$  с предварительно адсорбированными на центрах  $\text{L}$  поверхности фосфора соответственно атомами  $\text{O}-\text{L}$  или молекулами  $\text{CO}-\text{L}$ . Эти исследования

показали, что наиболее интенсивная РРЛ наблюдается при взаимодействиях вида  $O + CO-L \rightarrow CO_2-L$ ;  $CO + O-L \rightarrow CO_2-L$ . Сечение рекомбинации  $O + CO-L$  равно  $6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ ; сечение рекомбинации  $CO + O-L$  составляет  $4 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$  (образец  $Zn_2SiO_4:Mn$   $T=550 \text{ K}$ ). Поскольку при напуске смеси потоков  $CO$  и  $O$ , а также диссоциированных оксидов углерода на очищенную прогревом в вакууме поверхность идет линейное по времени разгорание свечения, то необходимыми стадиями возбуждения РРЛ являются акты адсорбции:

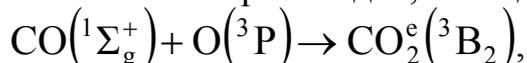


Люминесценция в диссоциированных кислороде и оксидах углерода существует стационарно, поэтому процессы адсорбции  $O_2$  и  $CO_2$  обратимы:

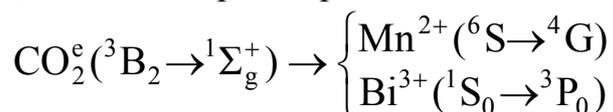


Как показано в работе, указанные шесть стадий (процессы рекомбинации и адсорбции–десорбции) позволяют правильно описать основные кинетические закономерности протекания РРЛ в диссоциированных оксидах углерода и в смеси потоков  $CO$  и  $O$ .

Элементарный механизм возбуждения РРЛ при гетерогенной рекомбинации  $CO$  и  $O$  связан, вероятно, с образованием электронно- и колебательно-возбужденных продуктов рекомбинации  $(CO_2)^e-L$  и  $(CO_2)^v-L$  на поверхности фосфора. Многочисленные литературные данные свидетельствуют о высокой вероятности образования таких продуктов на поверхности твердых тел. Заход в электронно-возбужденное состояние происходит, по-видимому, адиабатически:



затем адсорбированная электронно-возбужденная молекула  $(CO_2)^e$  может безызлучательно релаксировать на терм основного состояния  $CO_2(1\Sigma_g^+)$  с одновременным переносом энергии к активаторным центрам свечения ( $Mn^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ) в фосфорах  $Zn_2SiO_4:Mn$ ,  $CaCO_3:Bi$  при сохранении полного спина в системе:



В работе рассмотрен и иной механизм возбуждения центров свечения за счет передачи им энергии сразу нескольких колебательных квантов молекул  $(CO_2)^v$ , образующихся при гетерогенном окислении  $CO$  атомарным кислородом. Для разрешенного дипольного перехода в центре свечения вероятность возбуждения  $\eta$  в этом случае невелика ( $\eta \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ ), однако данный механизм может оказаться единственным, если отсутствует благоприятная для реализации адиабатического механизма корреляция электронных термов молекулы  $(CO_2)^e-L$  и центра свечения фосфора.

Характерной особенностью люминесценции образцов в диссоциированном (ВЧ-разряд) диоксиде серы является линейность зависимости интенсивности люминесценции от плотности потока  $j_O$  присутствующего атомарного кислорода. Линейным по времени является и начальный участок кинетики разгорания люминесценции. Эти факты свидетельствуют в пользу ударного рекомбинационного механизма возбуждения люминесценции при большом избытке взаимодействующего с атомарным кислородом реагента. Проведенный в работе

детальный анализ совокупности экспериментальных данных (кинетических, стационарных, спектральных) позволил заключить, что возбуждение РРЛ в диссоциированном диоксиде серы может быть описано следующим минимальным количеством стадий:

$\text{SO} + \text{L} \leftrightarrow \text{SO-L}$  – адсорбция–десорбция образующегося при диссоциации монооксида серы;

$\text{O} + \text{SO-L} \rightarrow \text{SO}_2\text{-L}$  – ударная рекомбинация атомов кислорода с адсорбтом (основная стадия в возбуждении РРЛ);

$\text{SO}_2 + \text{L} \leftrightarrow \text{SO}_2\text{-L}$  – адсорбция–десорбция диоксида серы;

$\text{O} + \text{SO}_2\text{-L} \leftrightarrow \text{SO-L} + \text{O}_2$  – атомно-молекулярный обмен кислорода.

Последний процесс в приведенной схеме обеспечивает избыток адсорбата  $\text{SO-L}$  на поверхности кристаллофосфора.

В *пятой главе* рассмотрены и обсуждаются результаты первых исследований люминесценции кристаллофосфоров, возбуждаемой в скрещенных атомизированных и молекулярных эффузионных пучках кислорода и водорода. В качестве образцов для изучения использовались силикат  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$  и оксид  $\text{CaO}:\text{Bi}^{3+}$ . Скрещенные пучки формировались в следующих комбинациях:

I. Атомизированный пучок кислорода  $\text{O}+\text{O}_2$  ( $j_{\text{O}} = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $j_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) с пучком молекул водорода  $\text{H}_2$  ( $j_{\text{H}_2} = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

II. Атомизированный пучок водорода  $\text{H}+\text{H}_2$  ( $j_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $j_{\text{H}_2} = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) с пучком молекул кислорода  $\text{O}_2$  ( $j_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

III. Атомизированный пучок кислорода  $\text{O}+\text{O}_2$  ( $j_{\text{O}} = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $j_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) с атомизированным пучком водорода  $\text{H}+\text{H}_2$  ( $j_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $j_{\text{H}_2} = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

Наиболее интенсивная люминесценция образцов  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  и  $\text{CaO}:\text{Bi}$  наблюдалась в комбинации III, т.е. в присутствии атомных частиц двух сортов  $\text{H}$  и  $\text{O}$ . В случае  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  по спектральной плотности излучения она более, чем на порядок превышала РРЛ<sub>Н</sub> в атомизированном пучке чистого водорода ( $j_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и почти на два порядка – РРЛ<sub>О</sub> в атомизированном пучке чистого кислорода ( $j_{\text{O}} = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , рис. 4, спектральные кривые 1, 4, 5).

Намного более эффективно, чем порознь РРЛ<sub>О</sub> и РРЛ<sub>Н</sub>, возбуждалась люминесценция образцов и в комбинациях I и II, т.е. в присутствии газовых атомов одного сорта ( $\text{O}$  либо  $\text{H}$ ) и молекул двух сортов ( $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ ), рис. 4, кривые 2,3. Сходные закономерности люминесценции в пучках газовых частиц наблюдались также на образце  $\text{CaO}:\text{Bi}^{3+}$ . В скрещенных пучках  $\text{O}+\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  люминесценция изучаемых образцов довольно быстро, за время  $\sim 100$  с, достигала максимума с последующим небольшим спадом интенсивности и выходом на стационарный уровень свечения (рис. 5, кривая 1). При возбуждении же скрещенными пучками  $\text{H}+\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  люминесценция образцов разгоралась гораздо медленнее – за  $\sim 1000$  с, без явно выраженного максимума в кинетике (рис. 5, кривая 2). В комбинации  $\text{O}+\text{O}_2$  и  $\text{H}+\text{H}_2$  кинетическая кривая люминесценции  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  представляет собой как бы наложение кинетики в комбинации  $\text{O}+\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  с кинетикой в комбинации  $\text{H}+\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  (рис. 5, кривая 3).

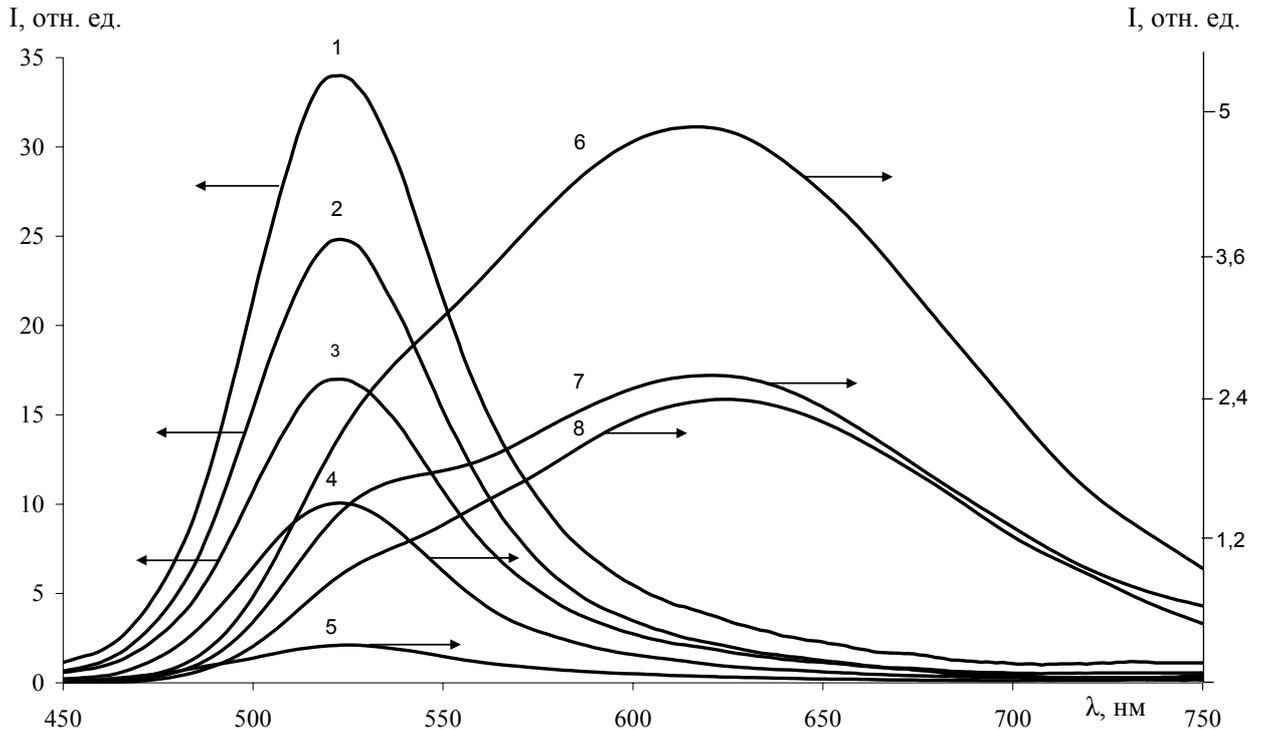


Рис. 4. Спектр РРЛ  $Zn_2SiO_4:Mn$  (2 мол. %) при возбуждении скрещенными и оди-  
ночными атомизированными пучками кислорода и водорода:

1 –  $O+O_2$  и  $H+H_2$ ,  $T_{образца}=625K$ ; 2 –  $O+O_2$  и  $H_2$ ,  $T_{образца}=625K$ ; 3 –  $H+H_2$  и  $O_2$ ,  
 $T_{образца}=625K$ ; 4 –  $H+H_2$ ,  $T_{образца}=625K$ ; 5 –  $O+O_2$ ,  $T_{образца}=625K$ ; 6 –  $O+O_2$  и  $H+H_2$   
(главный максимум при 615 нм),  $T_{образца}=360K$ ; 7 –  $O+O_2$  и  $H_2$  (главный максимум  
при 621 нм),  $T_{образца}=360K$ ; 8 –  $H+H_2$  и  $O_2$  (главный максимум при 625 нм,  
 $T_{образца}=360K$ . Плотности потоков атомов и молекул:  $j_O=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  
 $j_H=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $j_{O_2}=1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $j_{H_2}=2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

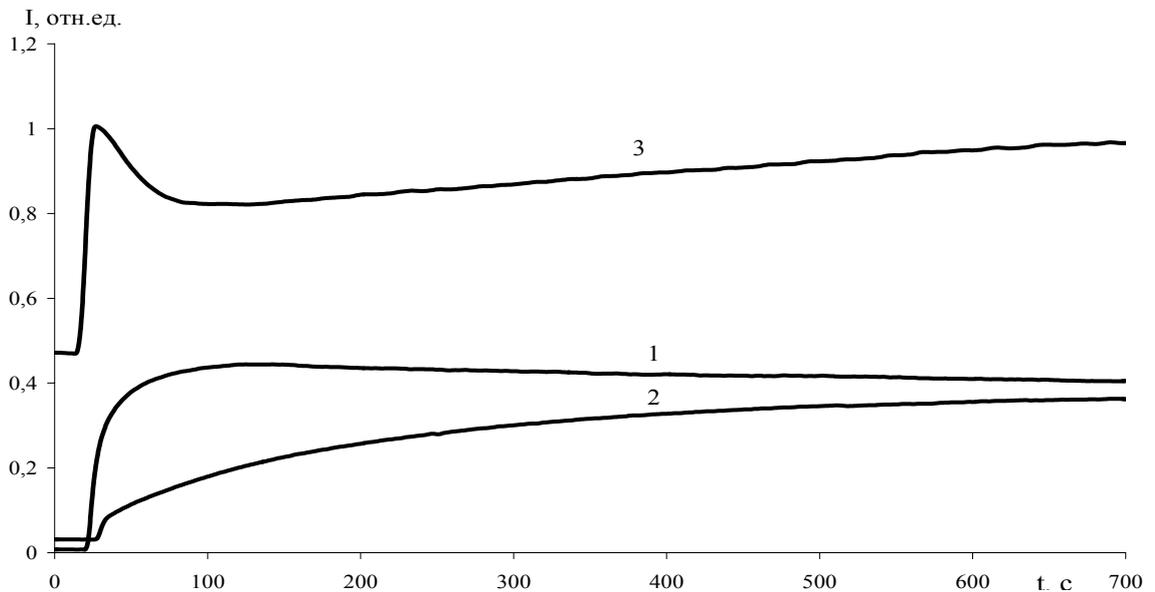


Рис. 5. Кинетика РРЛ образца  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  (2 мол. %) при  $T=360K$ : 1 – в скре-  
щенных пучках атомов-молекул  $O+O_2$  и молекул  $H_2$ ; 2 – в скрещенных пуч-  
ках атомов-молекул  $H+H_2$  и молекул  $O_2$ ; 3 – в скрещенных пучках атомов-  
молекул  $O+O_2$  и атомов-молекул  $H+H_2$ . Плотности потоков атомов и молекул:  
 $j_O=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $j_H=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $j_{O_2}=1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $j_{H_2}=2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Полоса излучения  $450 \text{ нм} < \lambda_{изл.} < 750 \text{ нм}$ .

Во всех случаях (I – III) при варьировании концентрации атомной компоненты в возбуждающих потоках газовых частиц интенсивность люминесценции исследованных образцов линейно зависела от плотности потока  $j_O$  и  $j_H$  атомов O и H. К этому надо добавить, что люминесценция быстро, с точностью времени жизни остаточных свободных атомов H и O в рабочем объеме, «откликнулась» на ступенчатое изменение потоков  $j_H$  или  $j_O$ . Перечисленные экспериментальные факты легли в основу предложенных в работе кинетической и элементарной моделей возбуждения в скрещенных атомно-молекулярных потоках кислородных и водородных частиц.

Люминесценция возбуждается, главным образом, в актах ударной рекомбинации (по механизму Ридила – Или) свободных атомов O и H с адсорбированными на центрах L поверхности частицами O-L, H-L, HO-L (в скобках – оценка выделяющейся энергии на единичный акт рекомбинации):



а также в актах поверхностной рекомбинации (по механизму Лэнгмюра-Хиншеллуда):  $HO-L + HO_2-L \rightarrow O_2-L + H_2O-L (\sim 3,1 \text{ эВ})$ .

Использование скрещенных атомизированных пучков кислорода и водорода позволило впервые детально проследить за элементарными процессами возбуждения кристаллофосфоров в неравновесных газовых средах, не осложнённых неконтролируемыми примесями.

Наиболее адекватно полученным данным отвечает многоквантовый колебательно-электронный механизм возбуждения люминесценции, позволивший описать наблюдавшиеся эффекты с единых позиций. При адсорбции и рекомбинации лёгких частиц (H, H<sub>2</sub>, O, HO) на поверхности становится вероятным образование высокоэнергетических колебательно-возбуждённых состояний, локализованных первоначально на самих частицах. Так как на верхних колебательных уровнях таких частиц значительны ангармонизм колебаний и дипольный момент связи, то появляется возможность передачи сразу нескольких колебательных квантов на электронные степени свободы центра свечения по диполь-дипольному (дальнодействующему) и (или) диполь-квадрольному (более короткодействующему) механизму. Реализации многоквантового механизма передачи энергии в наибольшей степени отвечает водородосодержащая поляризованная связь (H<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>-L) на поверхности (коэффициент ангармоничности 82,8 см<sup>-1</sup>, дипольный момент 1,5 D, квант локальной частоты 0,37 эВ). Проведенная в работе оценка скорости разрешённого дипольного перехода в центре свечения, вызванного релаксацией связи (H<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>-L), даёт величину 10<sup>8</sup>-10<sup>9</sup> с<sup>-1</sup>, что сопоставимо со скоростями безызлучательной релаксации связи с передачей энергии в адсорбционный слой (10<sup>10</sup> с<sup>-1</sup>) и фононам кристаллической решётки (10<sup>7</sup>-10<sup>9</sup> с<sup>-1</sup>).

С позиций многоквантового колебательно-электронного механизма находят объяснение спектральные особенности люминесценции виллемита

( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ) при возбуждении скрещенными атомно-молекулярными пучками кислорода и водорода. В спектре люминесценции данного образца при «низких» температурах ( $T < 400$  К), наряду с основной полосой с максимумом вблизи 523 нм, присутствующей и при фотовозбуждении, появляются длинноволновые широкие полосы с максимумами вблизи 615 нм и 625 нм (рис. 4, кривые 6, 7, 8). Возбуждение основной (523 нм) и «дополнительных» (615, 625 нм) полос люминесценции поверхности виллемита происходит, вероятно, за счёт энергии сильноэзотермических актов рекомбинации с участием атомов О, Н и радикалов  $\text{HO-L}$  вблизи излучающих центров поверхности или на самих центрах. Благодаря тому, что в отличие от других механизмов возбуждения для реализации многоквантового механизма не требуется благоприятной корреляции между электронными термами в образующихся при рекомбинации адсорбционных комплексах типа ( $\text{H}^+ - \text{O}^- - \text{Me}^{n+}$ ) с термами иона активатора, возможно возбуждение сразу нескольких сортов центров свечения на поверхности по многоквантовому колебательно-электронному механизму. В частности, в виллемите, по литературным данным, полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 523$  нм принадлежит центру  $\text{Mn}^{2+}$  (переход  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ ); полосы же при 615 нм и при 625 нм связываются с поверхностными излучающими структурами  $\text{SiO}_2:\text{Mn}$  и  $\text{MnSiO}_3$ .

В *шестой главе* исследуются новые виды люминесценции твердого тела [8, 13, 14], обнаруженные при выполнении работы:

- 1) люминесценция кристаллофосфоров при взаимодействии на поверхности между налетающими из газовой фазы нейтральными невозбужденными молекулами ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) с преадсорбированными поверхностью частицами ( $\text{O-L}$ ,  $\text{O}_2\text{-L}$ ,  $\text{CO-L}$ ,  $\text{N}_2\text{O-L}$ ) в различных комбинациях;
- 2) поверхностная долговременная люминесценция  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}$  – фосфора в атмосфере  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ .

При напуске потока молекулярного кислорода  $\text{O}_2$  на образец, поверхностью которого был преадсорбирован атомарный кислород  $\text{O-L}$ , возникает вспышка люминесценции образца в активаторной полосе ( $\lambda_{\text{max}} = 523$  нм,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ , рис. 6, кривая 2). Кинетика интенсивности свечения в данном случае описывается квадратичными зависимостями  $I(t) \sim t^2$  на участке роста,  $I(t) \sim t^2$  на участке спада, и резко отличается по виду от кинетики адсорбolumинесцентной вспышки на том же образце при напуске  $\text{O}_2$  на чистую (без  $\text{O-L}$ ) поверхность образца (рис. 6, кривая 1). Подобные изображенным на рис. 4, кривые 1, 2 кинетические зависимости люминесценции наблюдаются и при напуске потока молекул  $\text{N}_2\text{O}$  на поверхность образца (соответственно с адсорбатом  $\text{O-L}$  и без адсорбата). Проведенный в работе анализ позволил непротиворечиво описать закономерности наблюдавшейся люминесценции в рамках единой концепции ускорения поверхностной диффузии и, как следствие, рекомбинации атомов  $\text{O-L} + \text{O-L}$  в возникающем при напуске на поверхность адсорбционном слое молекул ( $\text{O}_2\text{-L}$  или  $\text{N}_2\text{O-L}$ ).

Таким образом, в возбуждении люминесценции в потоке  $\text{O}_2$  или  $\text{N}_2\text{O}$  важную роль играют преадсорбированные поверхностью атомы кислорода  $\text{O-L}$ . Как показано в работе, с одной стороны, они «залечивают» дефекты  $\text{L}$  поверхности и тем самым исключают вспышку адсорбolumинесценции, с другой сто-

роны, их поверхностную, приводящую к люминесценции рекомбинацию стимулирует образующийся адсорбционный слой  $O_2$ -L либо  $N_2O$ -L.

Совсем другой тип кинетической кривой люминесценции наблюдается при напуске молекул CO на образец с преадсорбированным атомарным кислородом O-L (рис. 6, кривая 3). Кинетика свечения немонотонная, с двумя максимумами интенсивности. Установлено, что величина первого по времени максимума практически не зависит от температуры образца, а второго – резко возрастает с температурой. Сложный характер данной кинетической кривой люминесценции удалось обосновать почти одновременным протеканием двух типов процесса рекомбинации.

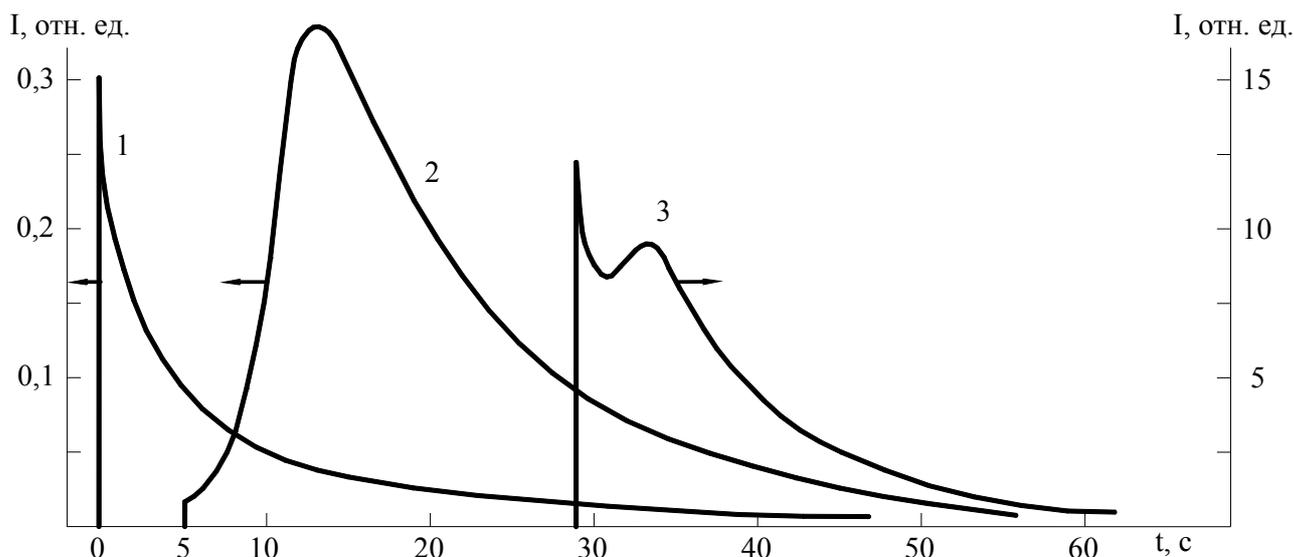
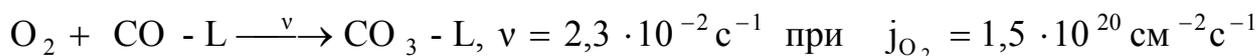
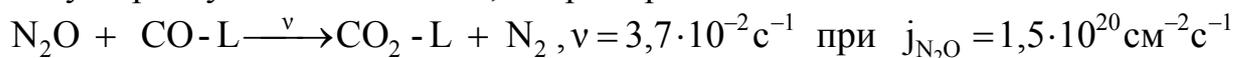


Рис. 6. Кинетика интенсивности  $I$  люминесценции (полоса 523 нм) при напуске потока молекул  $O_2$  (1, 2) и CO (3) на  $Zn_2SiO_4:Mn$ : 1 – без преадсорбции образцом атомов кислорода; 2, 3 – с преадсорбцией. Температура образца 550 К

За начальную вспышку ответственна, вероятно, ударная рекомбинация  $CO + O-L \rightarrow CO_2-L$ . Дальнейший ход кинетики люминесценции определяет, по-видимому, поверхностная рекомбинация между преадсорбированными атомами кислорода O-L в образующемся адсорбционном слое  $CO_2$ -L. Действительно, спад интенсивности люминесценции после второго максимума подчиняется закону  $I(t) \sim (1 + \beta t)^{-2}$ , характерному для процесса рекомбинации второго порядка.

Еще один новый и практически важный вид неравновесного свечения твердого тела, обнаруженный и исследованный в работе, связан с протеканием взаимодействий между невозбужденными молекулярными частицами: налетающими из газовой фазы и преадсорбированными образцом. В частности, напуск потока  $j_{N_2O}$  молекул  $N_2O$  или потока  $j_{O_2}$  молекул  $O_2$  на образец кристаллофосфора с преадсорбированным CO-L приводил к люминесценции кристаллофосфора в активаторной полосе ( $\lambda_{max}=523$  нм,  $Zn_2SiO_4:Mn$ ). Люминесценция фосфоров наблюдалась и в том случае, когда на их поверхности был преадсорбирован молекулярный кислород  $O_2$ -L или оксид азота  $N_2O$ -L, а напускался поток CO. Во всех перечисленных случаях характер кинетической

кривой свечения вспышечный, с последующим экспоненциальным спадом интенсивности  $I(t) = I_0 \exp(-vt)$ . Такому типу кинетик РРЛ в наибольшей степени отвечает механизм ударной рекомбинации взаимодействующих частиц по первому порядку взаимодействия, например:



(Образец  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ ,  $T=550 \text{ K}$ ).

Отметим, что обнаруженный эффект испускания квантов света твердыми телами при напуске различных кислородсодержащих газов на их поверхность, содержащую заранее преадсорбированные атомы или молекулы других газов, позволяет получить важную информацию о параметрах межмолекулярных взаимодействий газовых частиц на поверхности многих диэлектриков и полупроводников в одно- и двухкомпонентных газовых смесях (константы скорости, эффективные сечения, энергии активации), а также о механизмах их протекания. Это выдвигает данный люминесцентный метод в ряд наиболее перспективных для исследования атомно-молекулярных процессов на поверхности.

В работе описан еще один новый эффект – долговременная люминесценция  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Vi}$  – фосфора в атмосфере  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ . На рис. 7, кривая 1, показана кинетика разгорания люминесценции образца  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Vi}$  при напуске  $\text{N}_2\text{O}$  на поверхность (активаторная полоса  $\lambda_{\text{max}}=430 \text{ нм}$ ). Слабая начальная вспышка связана, вероятно, с адсорболоминесценцией при адсорбции  $\text{N}_2\text{O}$  на дефектах типа  $\text{F}_s$ - центров или атомах избыточного металла  $\text{Me}^{n+}$ .

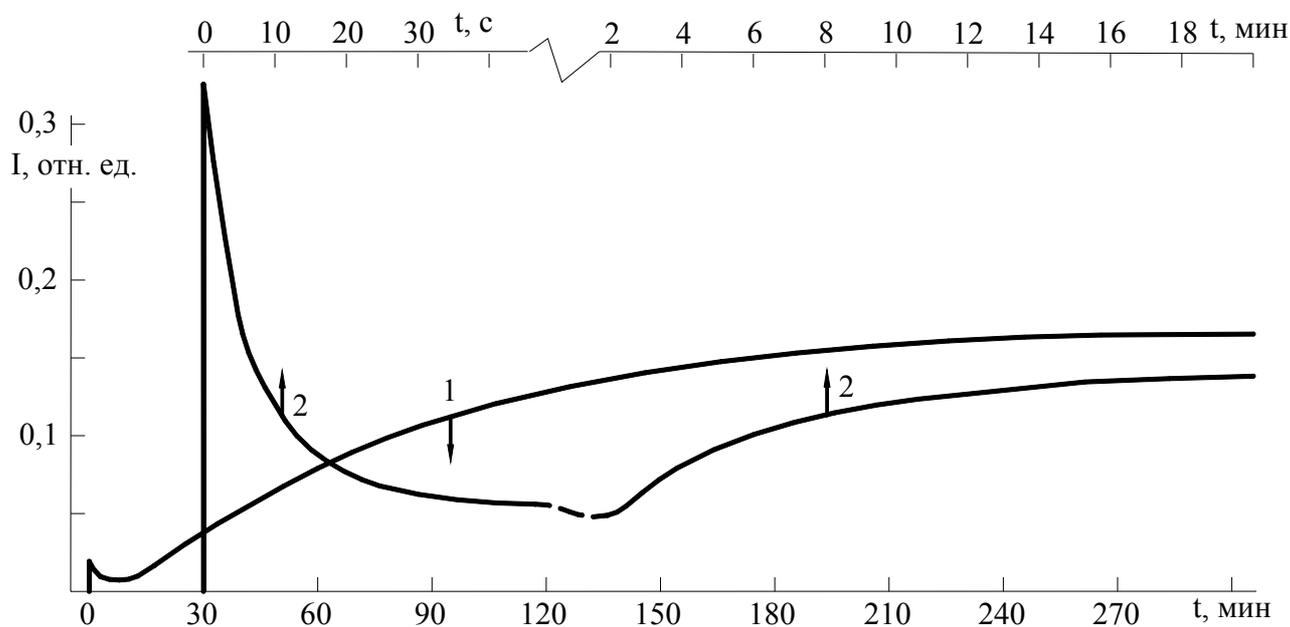


Рис. 7. Кинетика разгорания люминесценции  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Vi}$  (полоса при 430 нм) в потоке молекул  $\text{N}_2\text{O}$  (1 –  $j_{\text{N}_2\text{O}}=1,2 \cdot 10^{20} \text{см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ ) и  $\text{O}_2$  (2 –  $j_{\text{O}_2}=1,4 \cdot 10^{20} \text{см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ ). Температура образца 615 К (1) и 650 К (2)

При напуске  $O_2$  на данный образец начальная вспышка заметно больше по интенсивности (кривая 2 на рис. 7) и также имеет вид типичной адсорболоуминесценции. Однако вслед за вспышкой следует участок разгорания свечения, который определяется более медленной стадией, чем адсорбция  $N_2O$  или  $O_2$ . Такой стадией, как показали подробные исследования (зависимости интенсивности люминесценции от концентрации  $[N_2O]$  и  $[O_2]$ , температурно-временные и концентрационно-временные циклы, температурные паузы и др.), наиболее вероятно является стадия стехиометрической достройки поверхности  $Y_2O_3$ , а именно процесс окисления избыточного металла  $Y$  на поверхности  $Y_2O_3$ . Долговременность свечения (десятки часов) в рамках данной модели объясняется диффузией из объема на поверхность сверхстехиометрического иттрия, содержащегося в большом количестве в  $Y_2O_3$ .

Микромеханизм возбуждения люминесценции за счет окисления избыточного  $Y$  включает, по предположению, следующие элементарные процессы:

- 1) адиабатический заход на терм электронного возбуждения  $Y_2O_3$ ;
- 2) последующую релаксацию на терм основного (ионного) состояния  $Y_2^{3+} O_3^{2-}$  с безызлучательным переносом энергии к иону активатора  $Bi^{3+}$ ;
- 3) акт люминесценции – излучательная релаксация  $Bi^{3+} (P_1 \rightarrow {}^1S_0 + h\nu)$ .

В *седьмой главе* приводятся результаты изучения нового и практически важного эффекта [29, 30], обнаруженного в ходе выполнения работы – тушения объемной люминесценции некоторых кислородосодержащих кристаллофосфоров в потоке атомарного кислорода (рис. 8, участок 1 кинетики).

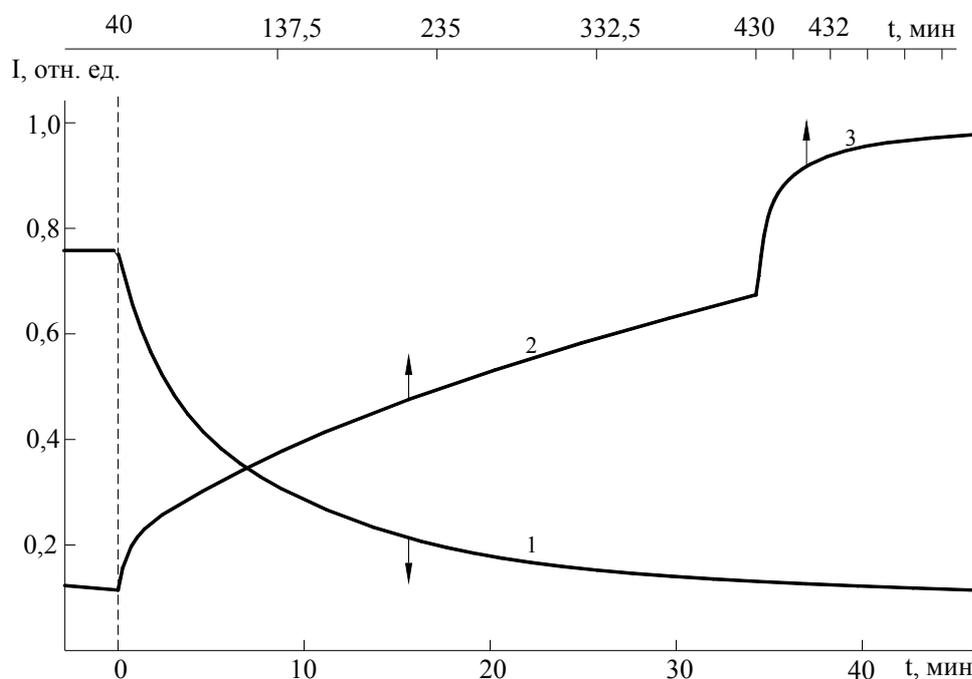


Рис. 8. Кинетика фотолюминесценции (ФЛ)  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (8 мол. %), возбуждаемой УФ-излучением 262 нм (4,75 эВ) при температуре образца 775К: 1 – тушение ФЛ атомами кислорода ( $j_O=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ), 2 – восстановление ФЛ в вакууме  $10^{-7}$  Торр; 3 – восстановление ФЛ атомами водорода, ( $j_H=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Полоса излучения образца  $460 \text{ нм} < \lambda_{\text{изл.}} < 640 \text{ нм}$ .

Как оказалось, эффект тушения особенно отчетливо проявляется на образцах с выраженным дефицитом решеточного кислорода, таких как  $Y_2O_3$  и  $Sc_2O_3$ , в элементарных ячейках которых лишь  $2/3$  атомных узлов заняты ионами  $O^{2-}$ . Спектроскопическими и кинетическими методами были исследованы фосфоры  $Y_2O_3:Tb^{3+}$ ,  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ,  $Y_2O_3:Bi^{3+}$ ,  $Sc_2O_3:Eu^{3+}$ . Всем перечисленным образцам присущи общие закономерности в тушении фотолюминесценции (ФЛ) потоком атомов кислорода [21, 22]:

1. Молекулярные и атомные частицы  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$ ,  $Xe$  совсем не влияют на интенсивность ФЛ. Заметное тушение наблюдается только в диссоциированных ВЧ-разрядом или термолизом кислородосодержащих газах  $O_2$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$ , воздухе.

2. Скорость тушения (падения интенсивности ФЛ) тем выше, чем выше температура образца, концентрация атомов  $O$  в газовой фазе и концентрация атомов активатора в образце.

3. Тушение происходит независимо от наличия или отсутствия фотовозбуждения образца.

4. Тушение обратимо. Полного восстановления уровня интенсивности ФЛ можно достигнуть при отсутствии атомов  $O$  в газовой фазе длительным (0,5 – 10 часов в зависимости от степени тушения) высокотемпературным прогревом при  $T > 600$  К.

Фосфоры  $Y_2O_3:Tb$  и  $Y_2O_3:Bi$  обладают эффектом «памяти» в отношении тушения: будучи охлажденными до комнатной температуры они способны длительно (более  $10^3$  часов при выдержке образцов на воздухе) сохранять информацию о полученной «дозе» атомов кислорода по величине уменьшения интенсивности ФЛ относительно первоначального уровня (рис. 9).

У фосфоров  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  и  $Sc_2O_3:Eu^{3+}$  в «холодном» состоянии эта способность выражена намного слабее: при охлаждении до начальной (комнатной) температуры после экспонирования атомами  $O$  в «горячем» состоянии, эти образцы обнаруживали лишь небольшое (на 15 – 30%) падение интенсивности ФЛ. Однако в нагретом (до  $T \geq 700$  К) состоянии активированные европием образцы также явно проявляют эффект тушения ФЛ, особенно это касается  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (рис. 10).

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что тушение ФЛ образцов происходит благодаря проникновению нейтральных атомов кислорода (диффузии по анионным вакансиям) внутрь кристаллической решетки к ионам активатора на расстояние порядка межатомного. Детальное изучение спектров фотовозбуждения и ФЛ образцов показало, что энергетические уровни иона активатора, находящегося в позициях  $C_2$  и  $S_6$  решетки  $Y_2O_3$  или  $Sc_2O_3$ , сильно коррелируют с термом введенного диффузией атома кислорода  $O(^3P)$ . При внутрицентровом возбуждении появляется эффективный канал для безызлучательной релаксации возбужденных состояний центра свечения (иона активатора) через терм атома  $O(^3P)$ .

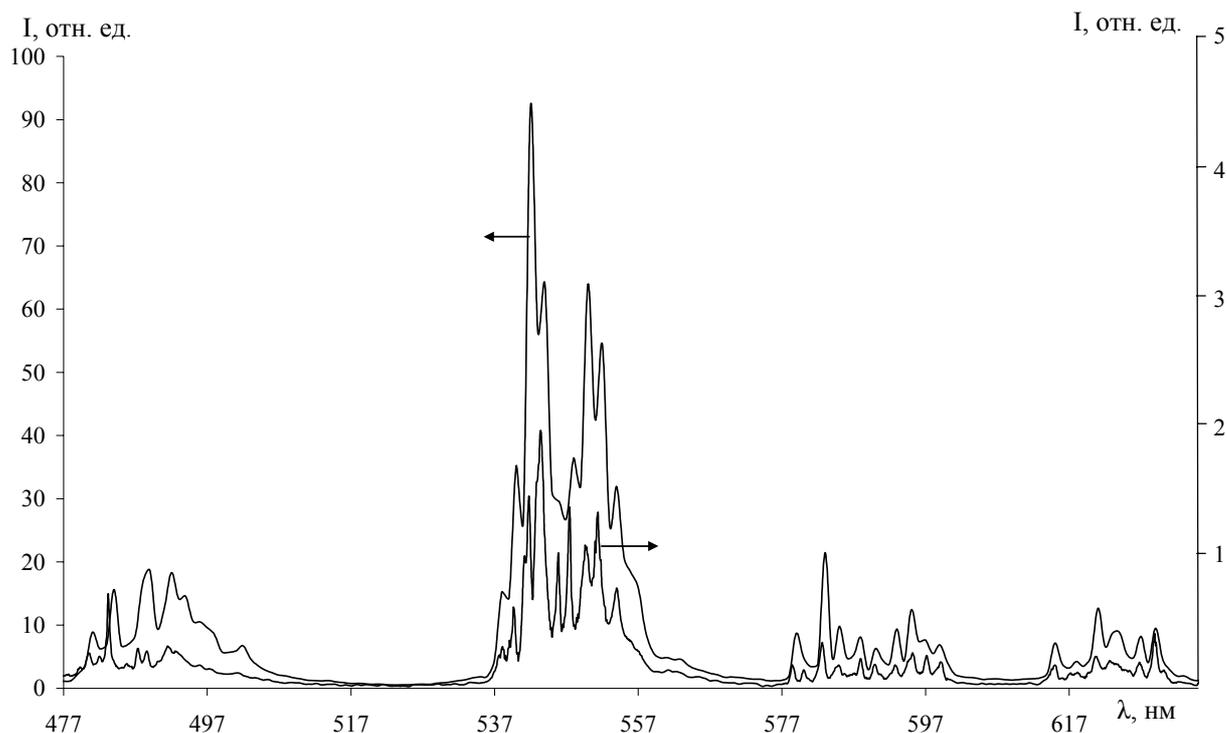


Рис. 9. Спектр фотолюминесценции (ФЛ)  $Y_2O_3:Tb$  (8 мол.%), возбуждаемой УФ-излучением 300 нм (4,14 эВ) при температуре образца  $T_0=293$  К:

1 – исходного образца; 2 – после экспонирования потоком атомов кислорода плотностью  $j_O=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  в течение 2 ч. 45 мин. при температуре образца  $T=700\text{К}$  с последующим охлаждением до начальной температуры  $T_0=293\text{К}$

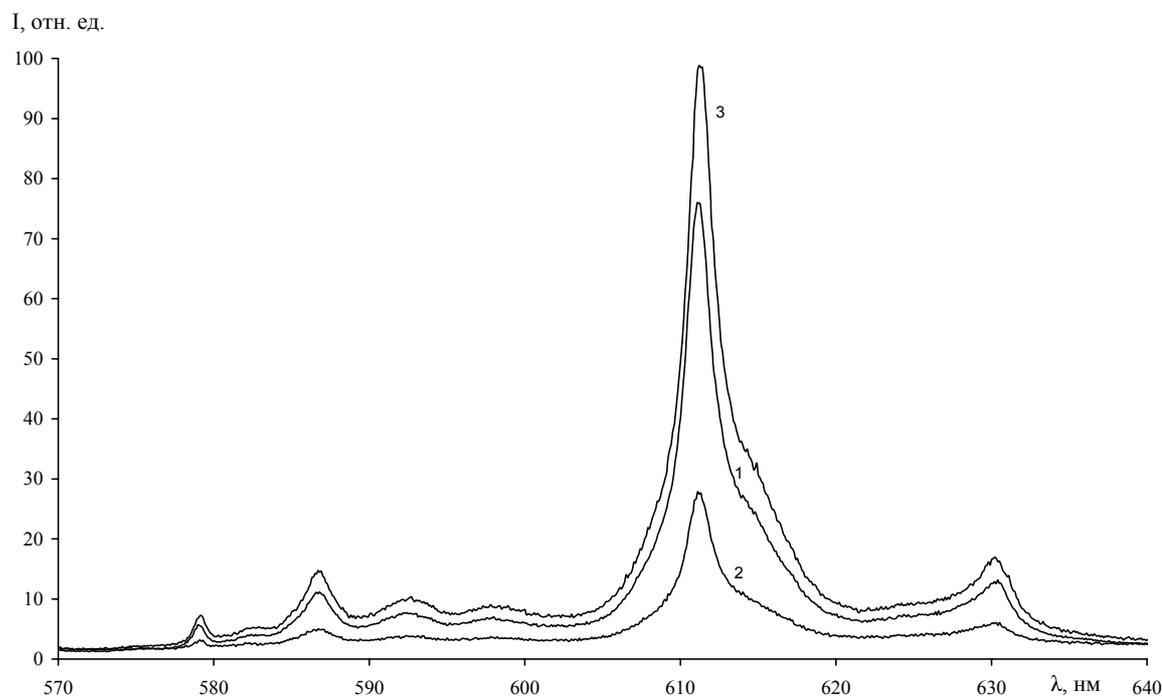


Рис. 10. Спектр фотолюминесценции (ФЛ)  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (8 мол. %) возбуждаемой УФ-излучением 262 нм (4,75 эВ) при температуре образца  $T_0=773$  К:

1 – исходного образца в вакууме  $10^{-7}$  Торр; 2 – после тушения ФЛ потоком атомарного кислорода плотностью  $j_O=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ; 3 – после восстановления ФЛ потоком атомарного водорода плотностью  $j_H=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

В спектре ФЛ иона  $Tb^{3+}$  в  $Y_2O_3$  (рис. 9) наиболее сильному тушению (в 50 – 70 раз) подвержены переходы с верхних штатковских компонент излучательного уровня  $^5D_4$  на компоненты основного мультиплета  $^7F_J$  ( $J = 3, 4, 5, 6$ ), а наименее сильному (в 20–25 раз) – с трех нижних компонент  $^5D_4$  на компоненты  $^7F_J$ .

В фосфоре  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  эффективное тушение становится возможным только при высоких температурах, благодаря снижению полосы переноса заряда  $Eu^{3+} \leftrightarrow O^{2-}$  (через которую осуществляется возбуждение образца) к области энергий терма введенного диффузией атома  $O(^3P)$  и, как следствие, появлению дополнительного канала безызлучательной релаксации возбуждений, наряду с излучательными переходами  $^5D_0 \rightarrow ^5F_{0,1,2}$  в ионе  $Eu^{3+}$ .

В работе предложен кинетический механизм тушения люминесценции на основе диффузионной модели. В случае «малых» потоков атомов кислорода (плотностью  $j_O < 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) наилучшая аппроксимация экспериментальных данных достигается зависимостью интенсивности  $I$  ФЛ от времени  $t$  тушения  $Y_2O_3$ -фосфоров вида  $I(t) = I_0 / (1 + a\sqrt{t} (1 - e^{-\nu}))$ , где  $I_0$  – начальная интенсивность;  $a$  и  $\nu$  – параметры, зависящие от температуры  $T$  образца, концентрации  $c$  активатора в нем и плотности потока  $j_O$  атомов  $O$ . При больших  $j_O > 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  диффузионная модель приводит к зависимости  $I(t) = I_0 / (1 + a\sqrt{t})$ .

Энергия активации  $E_a$  процесса диффузии атомов кислорода в решетке поликристаллического  $Y_2O_3$ , найденная из температурной зависимости скорости тушения ФЛ, составляет  $E_a = 0,70 \pm 0,05$  эВ. После «отключения» атомов  $O$  над образцом при повышенных  $T > 600$  К происходит рост (восстановление) уровня интенсивности люминесценции до начального уровня  $I_0$ , со скоростью тем большей, чем выше  $T$ .

Энергия активации данного процесса в пределах погрешности эксперимента (0,05 эВ) также равна 0,7 эВ. Это подтверждает обратимый характер диффузии атомов  $O$ .

Восстановление уровня интенсивности ФЛ после тушения атомами  $O$  (рис. 8, участок 2) можно резко ускорить, экспонируя образцы потоком атомов водорода (рис. 8, участок 3 кинетики). Кинетический и спектроскопический анализ показал, что последний процесс наиболее вероятно связан с диффузией атомов  $H$  в решетку, образованием слабосвязанных с ионным остовом гидроксильных радикалов  $OH$  и ускоренной диффузией радикалов  $OH$  по анионным узлам решетки с общей энергией активации около 2 эВ.

Эффекты тушения и восстановления интенсивности люминесценции легкими атомными частицами  $O$  и  $H$  открывают новые возможности в создании высокоселективных сенсоров на атомарные компоненты кислорода и водорода.

**Восьмая глава** посвящена примерам практического применения результатов работы [12, 24–33]. Показано, что люминесценция на поверхности является эффективным методом изучения процессов адсорбции, десорбции и рекомбинации газовых частиц. Так, используя быстрые возмущения потока  $j_O$  атомов кислорода, удастся найти сумму констант скоростей  $\nu_1 + \nu_2$ , сечений  $\sigma_1 + \sigma_2$  процессов адсорбции и рекомбинации и константу скорости десорбции  $\nu_1'$

атомарного кислорода на поверхности твердого тела  $v_1+v_2=0,4 \text{ с}^{-1}$ ,  $\sigma_1+\sigma_2=4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-2}$  при  $T=473 \text{ К}$ ; ( $v_1' = 3,6 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$  при  $T=873 \text{ К}$ ; образец  $\text{CaO:Bi}$ ).

По кинетическим кривым затухания РРЛ возможно определение констант скоростей  $\nu$  и эффективных сечений  $\sigma$  взаимодействия монооксида углерода  $\text{CO}$  адсорбированным кислородом  $\text{O}_2\text{-L}$  и оксидом азота  $\text{N}_2\text{O-L}$  ( $\nu_2' = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $\sigma = 2 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$  для  $\text{O}_2\text{-L}$ ;  $\nu = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $\sigma = 7 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$  для  $\text{N}_2\text{O-L}$ ; образец  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}$ ,  $T=550 \text{ К}$ ).

Новым приложением люминесцентного метода является определение константы скорости адсорбции  $\nu_1$  атомов кислорода на поверхности по эффекту тушения люминесценции атомарным кислородом. При малых потоках натекающих атомов  $\text{O}$  ( $j_{\text{O}}=10^{14}\text{-}10^{15} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ) найденное значение  $\nu_1$  имеет порядок  $10^{-1}\text{-}10^{-2} \text{ с}^{-1}$  (образец  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}$ ,  $T=550\text{ - }600 \text{ К}$ ). Кроме того, эффект тушения люминесценции позволяет изучать кинетику объемной диффузии атомов кислорода в образцах с основанием  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , определять энергию активации  $E_a$  процесса диффузии ( $E_a = 0,70 \pm 0,05 \text{ эВ}$  на  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}$ ).

Могут быть использованы для аналитических целей предложенные и апробированные в работе принципиально новые способы определения примесей в газах (получены три авторских свидетельства и два патента на изобретения). В частности, разработаны аналитические методики для определения  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$  в различных газах, базирующиеся на высокоизбирательной люминесценции, соответственно,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$  и  $\text{CaCO}_3:\text{Bi}$  в диссоциированных диоксидах серы и углерода.

В качестве основного аналитического признака принят уровень интенсивности люминесценции данных кристаллофосфоров. Способы обладают высокой чувствительностью (до  $10^{-4}$  мол. %) и точностью (3–5 %) анализа.

Важным является и разработанный способ определения примеси в инертных газах и в азоте, основанный на эффекте долговременной люминесценции фосфора  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}$  в молекулярном кислороде. Преимуществами способа являются его простота и довольно высокая ( $10^{-4}\text{-}10^{-3}$  мол. %) чувствительность.

Практическое значение имеет также предложенный и использованный в работе метод определения концентрации атомарного кислорода в газах. В основу положено новое свойство, не проявляющееся в известных технических решениях – тушение фотолюминесценции  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -фосфоров диффундирующими в объем атомами кислорода. Главные преимущества метода перед известными – высокая селективность и способность сенсора ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ -фосфора) фиксировать и длительное время (более  $10^3$  часов) сохранять информацию об определяемой концентрации атомов  $\text{O}$  в газах. Высокая чувствительность ( $10^{-8}\text{-}10^{-9}$  Торр по парциальному давлению), возможность избирательного анализа в многокомпонентных газах (включая сложные диссоциированные) делают данный метод определения атомарного кислорода перспективным для широкого применения (анализ атомов  $\text{O}$  в верхних слоях атмосферы и околоземном космосе, в зоне газового разряда, в электровакуумных магистралях и т.п.).

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Спроектирована и построена экспериментальная установка для исследования атомно-молекулярных и электронных 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. Впервые применен метод скрещенных атомно-молекулярных пучков для возбуждения, стимуляции и тушения люминесценции кристаллофосфоров.

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

Измерены: стационарные, кинетические и спектральные характеристики радикалорекомбинационной люминесценции в потоке атомарного кислорода-РРЛ<sub>О</sub>, на примере РРЛ<sub>О</sub> отработаны нестационарные методы исследования, в частности, температурно-временного и концентрационно-временного циклирования, «темновых» пауз, фотостимуляции РРЛ<sub>О</sub>. Показано, что атомарный кислород обладает как возбуждающими, так и тушащими свойствами в отношении РРЛ<sub>О</sub>. Получили дальнейшее развитие кинетический и элементарный механизмы возбуждения РРЛ<sub>О</sub>.

3. Впервые исследовались поверхностные процессы, приводящие к люминесценции кристаллофосфоров в потоках диссоциированных кислородосодержащих газов: диоксида и монооксида углерода (СО<sub>2</sub> и СО), диоксида серы (SO<sub>2</sub>), а также в дозированных потоках радикальных частиц СО и О. Показано, что люминесценция твердого тела – кристаллофосфора в указанных потоках происходит преимущественно в актах ударной рекомбинации кислородосодержащих частиц. Предложены кинетический и микроскопический механизмы возникающей люминесценции. Найдены селективно возбуждающиеся в диссоциированных газах определенного сорта кристаллофосфоры.

4. Проведены первые исследования атомно-молекулярных и электронных процессов на поверхности твердых тел – кристаллофосфоров, инициируемых скрещенными эффузионными атомизированными пучками кислорода и водорода, люминесцентным, спектральным и кинетическим методами.

Показано, что люминесценция поверхности образца в скрещенных пучках атомов водорода Н и кислорода О возбуждается намного эффективнее (на один–два порядка величины интенсивности), чем отдельно в пучках атомов водорода или кислорода.

Выявлено, что люминесценция в скрещенных пучках возбуждается, в основном, за счет энергии ударной рекомбинации свободных атомов Н и О с адсорбированными на центрах L поверхности атомами соответственно кислорода О–L и водорода Н–L, а также с частицами гидроксила НО–L.

Предложены кинетические механизмы поверхностных атомно-молекулярных процессов и механизм электронного возбуждения центров свечения. Сформулированы возможные механизмы возникновения приповерхностно-

стных свечений при полетах низкоорбитальных космических летательных аппаратов.

5. Впервые наблюдалась и исследовалась люминесценция поверхности кристаллофосфоров, возникающая в актах взаимодействия налетающих из газовой фазы молекул  $O_2$ ,  $CO$ ,  $N_2O$  с преадсорбированными на поверхности фосфора кислородосодержащими частицами и атомами кислорода.

6. Зарегистрирована долговременная люминесценция фосфора  $Y_2O_3:Bi$  при нагревании в атмосфере  $N_2O$  либо  $O_2$ . Дана интерпретация явления в модели окисления избыточного металла на поверхности кристаллофосфора.

7. Обнаружен и изучен эффект тушения объемной люминесценции кислородосодержащих кристаллофосфоров потоком атомов кислорода. Выяснено, что эффект наиболее выражен на образцах с дефицитом решеточного кислорода типа  $Y_2O_3$ - или  $Sc_2O_3$ -фосфоров. Показано, что тушение носит обратимый характер. По данным детальных спектрометрических и кинетических измерений построена диффузионная модель механизма данного вида тушения люминесценции. Люминесцентным способом определена энергия активации процесса диффузии атомов кислорода в решетке оксида иттрия ( $E_a = 0,70 \pm 0,05$  эВ). Установлено, что процесс восстановления интенсивности люминесценции предварительно «потушенных» образцов можно резко ускорить, экспонируя образцы потоком атомов водорода. Показано, что последний эффект лимитируется скоростью образования объемных гидроксильных радикалов  $OH$  внутри решетки  $Y_2O_3$ .

8. На основе выполненных исследований возбуждения люминесценции твердых тел в кислороде и кислородосодержащих газах определено большое число констант и параметров взаимодействия атомов и молекул с поверхностью (сечения, частотные факторы, константы скоростей процессов, энергии активации и др.).

9. Исходя из полученных результатов, предложено новое практическое применение люминесценции в качестве чувствительного и избирательного аналитического метода, а именно разработаны способы определения: примеси  $CO_2$  в азоте и инертных газах (А.С. на изобретение); примеси  $SO_2$  в различных газах (А.С. на изобретение); примеси кислорода  $O_2$  в газах (А.С. на изобретение); концентрации атомарного кислорода (получены А.С. и патент РФ).

10. Разработан способ синтеза тонкоплёночного кристаллофосфора, эффективного к поверхностным видам возбуждения (А.С. на изобретение). Сформулированы рекомендации по критериям выбора люминофоров для газоплазменных индикаторных приборов и панелей, стойких к воздействию неконтролируемых кислородосодержащих примесей в газовом наполнении.

### Основные результаты работы отражены в следующих публикациях:

1. Шигалугов, С.Х. Оптимальные условия синтеза CaO и CaO:Bi-фосфоров для гетерогенной хемилюминесценции [Текст] / С.Х. Шигалугов, Ю.В. Кротов, В.М. Черноок // Гетерогенная хемилюминесценция и другие неравновесные эффекты на границе газ-твердое тело: Межвуз. и межвед. сб. науч. тр.; НВИИ. – Норильск, 1984. – С. 91–95.
2. Стыров, В.В. Нестационарные методы изучения радикалорекombинационной люминесценции в атомарном кислороде [Текст] / В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалугов // II Всесоюзное совещание по хемилюминесценции: Тезисы докл. – Уфа, 1986. – С. 39.
3. Стыров, В.В. Автоколебания интенсивности ГХЛ поверхности CaO:Bi с напылённой углеродной плёнкой при взаимодействии с атомарным кислородом [Текст] / В.В. Стыров, С.Х. Шигалугов // II Всесоюз. совещание по хемилюминесценции: Тезисы докл. – Уфа, 1986. – С. 35.
4. Нестационарные процессы на поверхности оксидов в атмосфере атомарного кислорода / В.И. Потапов, В.В. Спесивцев, Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалугов // Нестационарные процессы в катализе: Тезисы докл. III Всесоюзной конференции. – Новосибирск, 1986. – С. 126–127.
5. Шигалугов, С.Х. Люминесценция в гетерогенных реакциях с участием атомов кислорода на поверхности виллемита [Текст] / С.Х. Шигалугов, В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин // Диагностика поверхности ионными пучками: Тезисы докл. Всесоюзн. совещания. – Донецк, 1988. – С. 19–195.
6. Стыров, В.В. Люминесценция кристаллофосфоров в атомарном кислороде [Текст]: I. ч. Экспериментальные данные / В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалугов // Кинетика и катализ. – 1989. – Т.30, вып. 2. – С. 382–388.
7. Стыров, В.В. Люминесценция кристаллофосфоров в атомарном кислороде [Текст]: II ч. Механизмы возбуждения / В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалугов // Кинетика и катализ. – 1989. – Т.30, вып. 2. – С. 389–395.
8. Гетерогенная хемилюминесценция с участием преадсорбированных атомов и молекул [Текст] / С.Х. Шигалугов, В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин, Ю.В. Кротов // III Всесоюзное совещание по хемилюминесценции: Тезисы докл. – Рига, 1990. – С. 147.
9. Механизм люминесценции кристаллофосфоров, возбуждаемых в гетерогенной реакции окисления CO+O [Текст] / С.Х. Шигалугов, В.П. Гранкин, В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин // III Всесоюзное совещание по хемилюминесценции: Тезисы докл. – Рига, 1990. – С. 146.
10. Шигалугов, С.Х. Гетерогенная хемилюминесценция кристаллофосфоров, возбуждаемая продуктами диссоциации SO<sub>2</sub> [Текст] / С.Х. Шигалугов, В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин // III Всесоюзное совещание по хемилюминесценции: Тезисы докл. – Рига, 1990. – С. 148.
11. Потапов, В.И. Исследование кинетических моделей гетерогенной хемилюминесценции [Текст] / В.И. Потапов, С.Х. Шигалугов // Математические методы в химической кинетике и теории горения: Тезисы докл. Всесоюз. конф. – Кызыл, 1991. – С. 25

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

13. Люминесценция в реакциях с участием преадсорбированных атомов кислорода [Текст] / С.Х. Шигалугов, Ю.И. Тюрин, В.В. Стыров, Е.Н. Фигуровский // 8-я Конференция по радиационной физике и химии неорганических материалов: Тезисы докл. – Томск, 1993. – С. 131.

14. Определение кислорода в газах методом гетерогенной хемилюминесценции [Текст] / С.Х. Шигалугов, Ю.И. Тюрин, В.В. Стыров, В.П. Бровка // Методы и средства измерений физических величин: Тезисы докл. IV Всесоюз. науч.-техн. конф. – Нижний Новгород, 1999. – С. 57.

15. Гетерогенная хемилюминесценция кристаллофосфоров в продуктах диссоциации диоксида серы [Текст] / В.В. Стыров, Н.Д. Толмачева, Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалугов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2000. – № 4. – С. 68–74.

16. Гетерогенная хемилюминесценция кристаллофосфоров – катализаторов смеси  $\text{CO} + \text{O}$  [Текст] / С.Х. Шигалугов, Ю.И. Тюрин, В.В. Стыров, Н.Д. Толмачева // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41, № 4. – С. 586–592.

17. Тушение люминесценции фосфоров в атмосфере кислородосодержащих газов [Текст] / В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалугов, Т.В. Смекалина // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2000. – № 6. – С. 49–54.

18. Тушение люминесценции  $\text{Y}_2\text{O}_3$  атомарным кислородом [Текст] / С.Х. Шигалугов, В.Н. Емельянов, А.Н. Катаев, Ю.И. Тюрин // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Тр. IV Международной науч. конф. – Томск, 2004. – С. 313–315.

19. Установка для изучения неравновесных атомно-молекулярных и электронных процессов на поверхности твердых тел [Текст] / С.Х. Шигалугов, В.Н. Емельянов, А.Н. Катаев, Ю.И. Тюрин // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Тр. IV Междунар. науч. конф. – Томск, 2004. – С. 316–320.

20. Шигалугов, С.Х. Установка для исследования взаимодействия твердых тел с неравновесными кислородосодержащими газовыми средами люминесцентными методами [Текст] / С.Х. Шигалугов // Известия Томского политехн. ун-та. – Т. 308, №3. – 2005. – С. 57–64.

21. Шигалугов, С.Х. Тушение люминесценции кристаллофосфоров атомарным кислородом. [Текст]: 1 ч. Экспериментальные результаты / С.Х. Шигалугов, Ю.И. Тюрин // Известия Томского политехн. ун-та. – Т. 308, №3. – 2005. – С. 87–94.

22. Тюрин, Ю.И. Тушение люминесценции кристаллофосфоров атомарным кислородом [Текст]: 2 ч. Модель механизма тушения / Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалугов // Известия Томского политехн. ун-та. – Т. 308, №6. – 2005. – С. 34–51.

23. Аккумулирующие свойства водорода в металлах и сплавах [Текст] / Ю.И. Тюрин, Н.Д. Толмачева, С.Х. Шигалугов, И.П. Чернов // Тезисы докл.

IX междунар. семинара «Российские технологии для индустрии»; ФТИ РАН. – СПб., 2005. – С. 89.

24. Перспективы применения и моделирования взаимодействия атомов тепловой энергии с поверхностью твердых тел для совершенствования тепловых процессов [Текст] / Ю.А. Сивов, Ю.И. Тюрин, В.Д. Хорунжий, С.Х. Шигалугов // Тезисы докл. междунар. науч.-метод. конф. «Математические методы и информационные технологии в управлении, образовании, науке и производстве». – Мариуполь, 2005. – С. 135–136.

25. Модель возбуждения вторичных атомов поверхностными плазмонами [Текст]/Н.Н.Никитенков, Ю.И. Тюрин, Д.Ю. Колоколов, С.Х. Шигалугов// Известия Томского политехн. ун-та. – Т. 308. – №6. – 2005. – С. 18-23.

26. Novel chemical sensor concept for neutral radical detection in gas phase [Текст] / Vladislav V. Styrov, Alex Y. Kabansky, Victor P. Grankin, Stanislav Kh. Shigalugov, and Yuri I. Tyurin // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 876E, Nanoporous and nanostructured materials for catalysis, sensor, and gas separation applications, edited by S.W. Lu, H. Hahn, J. Weissmuller, and J.L. Gole, Warrendale, PA, 2005, R8.64.

27. **А.с. 1434954 СССР, МКИ G 01 N 21/64, 21/76.** Способ определения примеси диоксида углерода в газах [Текст] / С.Х. Шигалугов, В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин (СССР). – № 4194428/31 – 25; заявл. 13.02.87; опубл. 01.07.88. – 4 с.: ил.

28. **А.с. 1614639 СССР, МКИ G 01 N 21/76.** Способ определения диоксида неметалла в газе [Текст] / С.Х. Шигалугов, В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин, Ю.В. Кротов (СССР). № 4698541/21 – 25; заявл. 31.05.89; опубл. 15.08.90. – 4 с.: ил.

29. **А.с. 1650684 СССР, МКИ СО9К 11/55.** Способ формирования тонкопленочного люминофора из оксида кальция [Текст] / С.Х. Шигалугов, Ю.И. Тюрин, Л.И. Семкина (СССР). № 4439077/26; заявл. 10.06.88; опубл. 23.05.91, – 8 с.

30. **А.с. 1686922 СССР, МКИ G 01 N 21/76.** Способ определения молекулярного кислорода в газах [Текст] / С.Х. Шигалугов, В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин, Е.Н. Фигуровский (СССР). № 4821513/25/026683/; заявл. 05.03.90; опубл. 22.06.91. – 5 с.

31. **А.с. 1702768 СССР, МКИ G 01 N 21/64.** Способ определения атомарного кислорода в газах [Текст] / С.Х. Шигалугов, В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин (СССР). № 1702768 –заявл. 05.03.90; опубл. 01.09.91. – 6 с.

32. **Пат. 2065152 Российская Федерация МПК G 01 N 21/64.** Способ определения атомарного кислорода в газах [Текст] / С.Х. Шигалугов, В.В. Стыров, Ю.И. Тюрин, Е.Н. Фигуровский. – Заявл. 07.12.93; опубл. 10.08.96, Бюл. № 22.– 9 с.

33. **Пат. 2137707 Российская Федерация МПК С 01 В 17/60, В 01D 53/14, 53/50** Способ извлечения диоксида серы из газов [Текст] / В.М. Черноок, А.И. Оружейников, В.Б. Митрофанов, Г.А. Кропачев, С.Х. Шигалугов. – Заявл. 22.06.98; опубл. 20.09.99, Бюл. №26. – 8 с.