

**ИЗУЧЕНИЕ IN SITU ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ
ТВЕРДЫХ ТЕЛ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ МЕТОДАМИ**

Ван Яомин, Н.Д. Толмачева, Н.Н. Никитенков

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 HYDROGEN WITH A SOLID SURFACE BY
LUMINESCENCE METHODS**

Wang Yaoming, N.D. Tolmacheva, N.N. Nikitenkov

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

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

E-mail: 601811411@qq.com

***Abstract.** The low-energy excited electronic states on nonmetal surface under influence of the hydrogen atoms are described using several possible mechanisms. The study results of the luminescence excited surface of the phosphor ZnS-Tm during interaction with H atoms are reported. Nonstationary with time the light intensity from ZnS-Tm is detected. This phenomenon interpreted on basis of the exchange-associative mechanism taking into account the acceleration of the surface recombination of hydrogen atoms in the adsorbed layer of the vibrationally excited hydrogen molecules. The rates of the absorption and recombination of hydrogen atoms and the desorption rate of the hydrogen molecules are defined.*

Введение. Успехи на каждом этапе развития науки о поверхности отражали появление новых методов изучения поверхности, адсорбатов, границ раздела. Явления гетерогенной хемилюминесценции – процесс высокоэнергетической электронной аккомодации твердым телом энергии гетерогенных химических реакций, протекающих на его поверхности, перенос этой энергии к центрам свечения твердого тела или локализация её непосредственно в адсорбционном комплексе с последующей излучательной релаксацией ГХЛ заложены разнообразные возможности осуществления экспресс-методов анализа [1].

Методы исследования: Исследования люминесценции ZnS-Tm³⁺ в атомарном водороде проводили на высоковакуумной автоматизированной установке, подробно описанной в [25,26]. Использовали газы: H₂ (99,999 %), Свободные атомы водорода H получали диссоциацией полученного электролитически и очищенного молекулярного водорода в безэлектродной плазме ВЧ разряда.

Результат: При напуске атомов H на поверхность ZnS-Tm предварительно очищенную прогревом образца в вакууме 1,30.10⁻⁶ Па при 675 К в течение 2 ч и охлажденную до 310 К наблюдается слабая люминесцентная вспышка свечения (полоса 478 нм) с последующим немонотонным ростом интенсивности

люминесценции $I(t)$, рис. 1, кривая 2 Начальный участок кинетической кривой разгорания описывается зависимостью

$$I(t)=2562705\exp(-0.00010874t)-2563626\exp(-0.00010879t)+950; (I - \text{отн. ед., } t - \text{в с}).$$

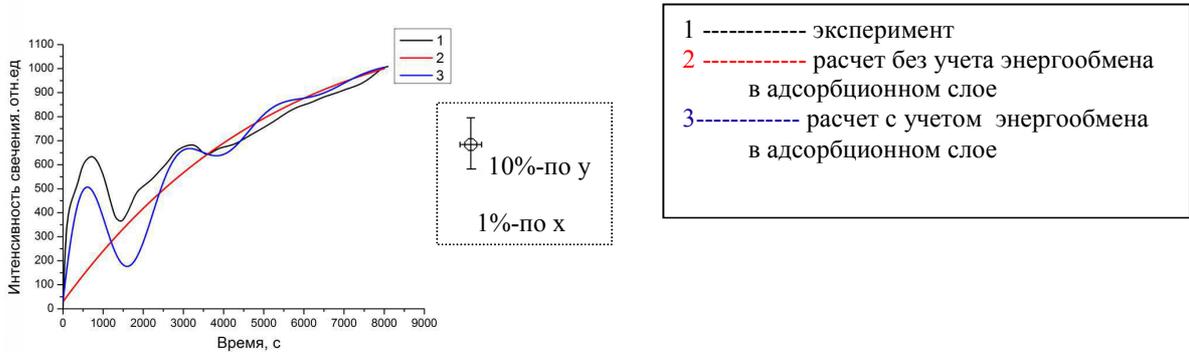


Рис. 1. Кинетическая кривая люминесценции ZnS-Tm в атомарном. Поверхность ZnS-Tm предварительно очищена прогревом образца в вакууме. 1-эксперимент, 2- простейшая аппроксимация кинетической кривой люминесценции модельной зависимостью, 3- аппроксимация кинетической кривой люминесценции с учетом энергообмена в адсорбционном слое. Давление в разрядной трубке $2.2 \cdot 10^{-1}$ торр, температуре образца 318 K

Была изучена люминесценция после предварительной адсорбции атомов Н на поверхности ZnS-Tm. Предадсорбция атомов Н продолжалась 120 мин. из смеси H_2+N при $P_{H_2+N} = 2,2 \cdot 10^{-1}$ торр, при постоянной для всех опытов температуре образца 306 K, рис.2

$$I(t)=3980\exp(-0.00893t) -3473\exp(-0.00791t)+507$$

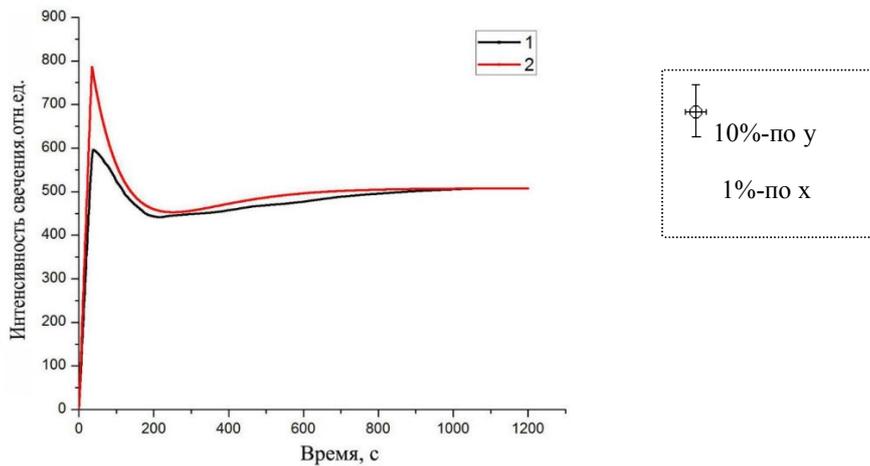
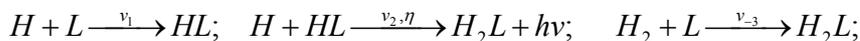


Рис. 2. Аппроксимация кинетической кривой люминесценции (1) расчетной зависимостью (2) при возбуждении атомами Н поверхности ZnS-Tm с предварительно адсорбированными атомами водорода. После темновой паузы (смесь H_2+N при $P_{H_2+N} = 2,20 \cdot 10^{-1}$ торр, при постоянной для всех опытов температуре образца 306 K, Время снятия точек ФЭУ на графике -через 7,5с)

Модель возбуждения ГХЛ с участием нейтральных форм адсорбции:

Кинетический механизм прямого возбуждения ГХЛ включает следующий минимальный набор элементарных стадий[2]:



Над стрелками указаны, отнесенные к единице времени, вероятности соответствующих реакций.

$$\nu_i = j\sigma_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \sigma_i j, \quad i=1,2; \quad \nu_{-3} = \nu_{-30} \exp\left(-\frac{q_3 + E_3}{kT}\right);$$

Здесь σ_i , E_i – сечение и энергия активации i -ой реакции; q_3 – теплота адсорбции; ν_{-30} – частотный факторы десорбции молекулы; j_1 - плотность потока атомов, η -квантовый выход ГХЛ.

Введем обозначения для поверхностных концентраций в момент времени t : $L \rightarrow N(t)$, $HL \rightarrow N_1(t)$, $H_2L \rightarrow N_2(t)$. Интенсивность РПЛ согласно I–V равна: $I(t) = \eta \nu_2 N_1(t)$

Система кинетических уравнений с наименьшим необходимым числом параметров для описания ГХЛ без учета колебательно-колебательного обмена имеет вид:

$$\frac{dN_1}{dt} = \nu_1 N - \nu_2 N_1, \quad \frac{dN_2}{dt} = \nu_2 N_1 - \nu_{-3} N_2.$$

Интенсивность люминесценции для произвольных начальных заполнений поверхности атомами и молекулами $N_1(0) = N_{10}$, $N_2(0) = N_{20}$, $N(0) = N_0 - N_{10} - N_{20}$, равна:

$$I(t) = \eta \nu_2 N_1(t) = \eta \nu_2 \frac{\nu_1 N_0}{r_1 - r_2} \left[\left(1 + \frac{\nu_{-3}}{r_1} + \frac{(r_1 + \nu_{-3})N_{10}}{\nu_1 N_0} - \frac{N_{20}}{N_0}\right)(e^{r_1 t} - 1) - \left(1 + \frac{\nu_{-3}}{r_2} + \frac{(r_2 + \nu_{-3})N_{10}}{\nu_1 N_0} - \frac{N_{20}}{N_0}\right)(e^{r_2 t} - 1) \right],$$

Таблица 1

Рассчитанные параметры ν_1 , ν_2 и ν_{-3} кинетических кривых 2 рис.1 и 2 рис.2

Относительные вероятности, с ⁻¹	ν_1	ν_2	ν_{-3}
	$H + L \xrightarrow{\nu_1} HL$	$H + HL \xrightarrow{\nu_2} H_2L$	$H_2 + L \xrightarrow{\nu_{-3}} H_2L$
кривая 2, рис.3.2	$2.62 \cdot 10^{-5}$	$1.44 \cdot 10^{-4}$	$4.73 \cdot 10^{-5}$
кривая 2, рис.3.3	$1.40 \cdot 10^{-3}$	$1.10 \cdot 10^{-2}$	$4.40 \cdot 10^{-3}$

Методы, основанные на явлении ГХЛ, дают в руки исследователей чувствительный инструмент изучения химического состава поверхности, эффективности электронных излучательных процессов на поверхности, механизмов переноса энергии и процессов деградации поверхности. На основе явления ГХЛ удастся проследить за быстропротекающими процессами в газовой фазе и измерить время жизни свободных атомов и радикалов [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюрии Ю.И. Хемовозбуждение поверхности твердых тел.//Томск: Изд-во Том.ун-та,2001.381с
2. V. P. Grankin, V. V. Styrov A Luminescence Characterization of Adsorbed Hydrogen Atoms on Plasma Facing Materials, Physica Scripta Vol.T.108,33-37,2004
3. Shigalugov, S.Kh., Luminescence of Solids Surface Excited in Heterogeneous Reactions with Oxygen and Oxygen-Containing Particles, Doctoral Sci.(Phys.–Math.) Dissertation, Tomsk, 2005.