

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛОВ ZnS-Mn, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

В. П. Гранкин^{1*}, Д. В. Гранкин¹, А. В. Коваленко², О. В. Хмеленко²

УДК 535.379;544.72

¹ Приазовский государственный технический университет, 87500, Мариуполь, Украина; e-mail: victor.grankin@gmail.com

² Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, 49010, Днепр, Украина; e-mail: kovalenko.dnu@gmail.com

(Поступила 29 октября 2020)

Исследована люминесценция нанокристаллического порошка ZnS-Mn, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, возбуждаемая за счет химической реакции рекомбинации атомов водорода на поверхности. Описана методика синтеза и характеристики ZnS-Mn, полученные с помощью рентгенодифракционного анализа и спектров ЭПР, а также нестационарные люминесцентные методы изучения элементарных актов взаимодействия водорода с поверхностью. Установлены механизмы реакции рекомбинации атомов H на поверхности и разработан механизм возбуждения гетерогенной хемилюминесценции нанокристаллического ZnS-Mn атомарным водородом. Определены критерии для сенсоров атомов в газах и показано, что синтезированные образцы ZnS-Mn могут быть использованы для построения высокочувствительных безынерционных хемилюминесцентных сенсоров для диагностики наличия атомов водорода в газах.

Ключевые слова: хемилюминесценция, химический сенсор, нанокристалл, атомарный водород.

The luminescence of nanocrystalline ZnS-Mn powder obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis is studied. The luminescence was excited by the chemical reaction of recombination of hydrogen atoms on the surface. There is described the technique of synthesis and ZnS-Mn characteristics obtained using X-ray diffraction analysis and EPR spectra, and also non-stationary luminescent methods for studying elementary acts of interaction of hydrogen with a surface. The mechanisms of reaction of recombination of H-atoms on the surface are established, and a mechanism is developed for the excitation of heterogeneous chemiluminescence of nanocrystalline ZnS-Mn by atomic hydrogen. Criteria for sensors of atoms in gases are determined. It is shown that the synthesized ZnS-Mn samples can be used to construct highly sensitive inertialess chemiluminescent sensors for detecting hydrogen atoms in gases.

Keywords: chemiluminescence, chemical sensors, nanocrystals, atomic hydrogen.

Введение. Нанокристаллический (НК) порошок ZnS, легированный ионами марганца, получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из смеси мелкодисперсных порошков цинка и серы [1—3]. Интерес к исследованию НК ZnS определяется возможностями его практического применения в качестве материалов для излучающих структур, фотоприемников, датчиков рентгеновского излучения и др. [4—6]. Известно, что кристаллы ZnS, легированные различными примесями (Cu, Mn, Al и др.), являются эффективными люминофорами в видимой области спектра при фото-, электро- и катодовозбуждении [7, 8]. Дополнительный интерес к соединениям

LUMINESCENT PROPERTIES OF THE SURFACE OF ZnS-Mn NANOCRYSTALS OBTAINED BY THE METHOD OF SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

V. P. Grankin^{1*}, D. V. Grankin¹, A. V. Kovalenko², O. V. Khmelenko² (¹ Pryazovskyi State Technical University, Mariupol, 87500, Ukraine; e-mail: victor.grankin@gmail.com; ² Oles Honchar Dnipro National University, Dnepr, 49010, Ukraine; e-mail: kovalenko.dnu@gmail.com)

* Автор, с которым следует вести переписку.

$A^{IV}B^{VI}$, в частности, к сульфиду цинка, обуславливает использование этого материала в оптоэлектронных наноструктурах и газовых сенсорах [9, 10]. Применение квантовых пленок, квантовых точек, сверхрешеток в излучающих структурах позволяет существенно повысить эффективность лазеров, светодиодов, разработать источники белого света. В [11] показано, что возбуждение люминесценции материалов соединений $A^{IV}B^{VI}$, в частности, сульфида цинка, возможно и в результате экзотермической химической реакции на поверхности кристалла (например, адсорбции и рекомбинации атомов водорода, кислорода, окисления водорода).

Тепловая скорость атомных частиц обуславливает возбуждение собственно поверхности материала в отличие от фото-, рентгено- или катодовозбуждения, при котором генерируется в основном электронное возбуждение объема твердого тела. Этот факт определяет уникальность хемовозбуждения. Поскольку гетерогенная хемилюминесценция (ГХЛ) является продуктом химической реакции на поверхности, она несет информацию о поверхности твердого тела, физико-химических процессах, а также газовом окружении. Оптические методы отличаются высокой чувствительностью, поэтому явление ГХЛ может быть положено в основу разработки и построения ХЛ-сенсоров нового типа для диагностики газов и плазмы с помощью образца твердотельного люминофора вследствие зависимости интенсивности I ГХЛ от концентрации атомных частиц в окружающей среде [12].

В связи с развитием водородной энергетики важно создание детекторов атомов водорода в газе. Образцы $ZnS-Mn$ обладают яркой люминесценцией в атмосфере атомов водорода. Рекомбинация атомов на поверхности твердого тела возможна как по ударному механизму Ридила—Или (РИ), так и по диффузионному механизму Ленгмюра—Хиншелвуда (ЛХ), когда рекомбинируют атомы, предварительно адсорбированные на поверхности полупроводника [13]. Для механизма рекомбинации РИ величина I пропорциональна потоку атомов j из газовой фазы на поверхность, и на основе таких образцов создается принципиальная возможность построения чувствительного безынерционного ХЛ-сенсора. При рекомбинации атомов на поверхности твердого тела по механизму ЛХ интенсивность I пропорциональна квадрату концентрации атомов на поверхности и в явном виде не связана с концентрацией атомов в газовой фазе, что исключает применение таких кристаллов для построения ХЛ-сенсоров. Возможно также протекание реакции по ударному и диффузионному механизмам одновременно. Например, экспериментально полученные сведения о вкладах механизмов рекомбинации атомов в возбуждении ГХЛ на поверхности минерала виллемита свидетельствуют о том, что даже для одного и того же образца при разных условиях (температурах, плотностях потоков атомов или молекул) механизмы возбуждения ГХЛ могут быть различными. Кроме того, активная среда может приводить к изменению характера реакции и механизма электронного возбуждения ГХЛ [13]. Поэтому актуально создание образца такого сенсора, который является катализатором реакции рекомбинации атомов водорода и возбуждение ГХЛ которого происходит только в реакции рекомбинации атомов водорода по ударному механизму РИ либо исключительно в актах адсорбции атомов.

Цель настоящей работы — синтез и исследование нанопорошков сульфида цинка как возможных образцов ХЛ-сенсоров для диагностики атомов водорода в газах.

Эксперимент. Синтез НК порошка ZnS проводили в кварцевой ампуле, помещенной в герметичный стальной реактор. В ампулу помещали механически смешанные порошки цинка и серы в соотношении 64:36 мас.%. Предварительное перемешивание шихты проводилось с добавлением этилового спирта. Легирование НК ZnS ионами марганца осуществлялось в результате добавления в исходную шихту соли $MnCl_2$ в количестве 10^{-2} мас.%. После сушки смеси инициация реакции СВС проводилась тепловым импульсом, который обеспечивала нихромовая спираль, расположенная в верхней части реактора. Синтез проводился при атмосферном давлении в среде газообразного азота. Полученные результаты указывают на то, что первоначальный температурный импульс при СВС влияет как на размеры НК, так и на их фазовый состав. По данным рентгенодифракционного анализа (РДА) при тепловом импульсе, который обеспечивает ток $i \sim 35$ А, получен НК порошок $ZnS-Mn$ без включения других фаз (рис. 1, а).

Размеры синтезированных НК 50 ± 5 нм определены по известной методике Шеррера [14]. НК обладали смешанной кристаллической структурой: доля гексагональной фазы 65 ± 5 %, кубической 35 ± 5 %. Параметр кристаллической решетки НК $ZnS-Mn$ в кубической фазе $a = 5.386$ Å; в гексагональной фазе $a = 3.811$ Å, $c = 6.243$ Å. Эти значения меньше параметров кубической и гексагональной решеток объемных монокристаллов ZnS ($a = 5.406$ Å для кубической и $a = 3.823$ Å, $c = 6.261$ Å для гексагональной решеток [15]). Полученные данные свидетельствуют о наличии деформационных

напряжений, характерных для НК материалов. Плотность дислокаций в синтезированных НК $\sim 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

В спектре ЭПР НК ZnS-Mn (рис. 1, б) наблюдается сверхтонкая структура, состоящая из шести эквидистантных линий, характерных для парамагнитных ионов Mn^{2+} , причем линии сдвоенные. Одна группа линий с константой сверхтонкой структуры $A = 6.88 \text{ мТ}$ принадлежит ионам марганца, которые находятся в кубическом локальном окружении (спектр Mn^{2+} (1) на рис. 1, б) [16]. Другая группа линий с константой сверхтонкой структуры $A = 7.15 \text{ мТ}$ принадлежит ионам марганца, которые находятся в гексагональном локальном окружении (спектр Mn^{2+} (2) на рис. 1, б). Полученный результат коррелирует с данными РДА, согласно которым имеет место смешанная кристаллическая структура в синтезированных НК. В исследуемом спектре ЭПР обнаружены слабые линии (штриховые стрелки на рис. 1, б), которые могут быть связаны с запрещенными переходами. Такие переходы наблюдались в НК ZnS [17]. Их появление обусловлено деформацией кристаллической решетки, а также многочисленными оборванными связями на поверхности, характерными для НК. В спектрах ЭПР зарегистрирована одиночная линия с $g = 1.9998$, связанная с ионами Cr^{3+} . Такая линия ЭПР обычно наблюдается в кристаллах ZnS при УФ-возбуждении. При этом осуществляется захват электронов на локальные уровни хрома, которые изовалентно замещают Zn в кристаллической решетке ZnS. Перезарядка ионов хрома обуславливает появление сигнала ЭПР ионов Cr^{3+} . Наличие этой линии ЭПР для НК ZnS-Mn без УФ-возбуждения может косвенно свидетельствовать о том, что синтезированные НК обладают n -типом проводимости.

Исследования ГХЛ полученного НК ZnS-Mn выполнены на высоковакуумной установке с безмасляной откачкой, аналогичной описанной в [18]. Спектрально чистый водород получен путем диффузии водорода через нагретую палладиевую мембрану очистителя. Очиститель одновременно является и натекателем H_2 , скорость подачи которого в реакционный объем регулируется путем изменения температуры мембраны из Pd. Диссоциация H_2 и получение атомарного водорода осуществляются с помощью безэлектродного ВЧ-разряда или пиролизного источника с Pt-нитью, возбуждение УФ-светом — с помощью ртутной лампы низкого давления через оптическое окно из кварца. Воздействие на образец в реакционной ячейке потока атомов H приводит к возбуждению ГХЛ, которая регистрируется с помощью ФЭУ-118, отградуированного в абсолютных единицах. Образец крепится

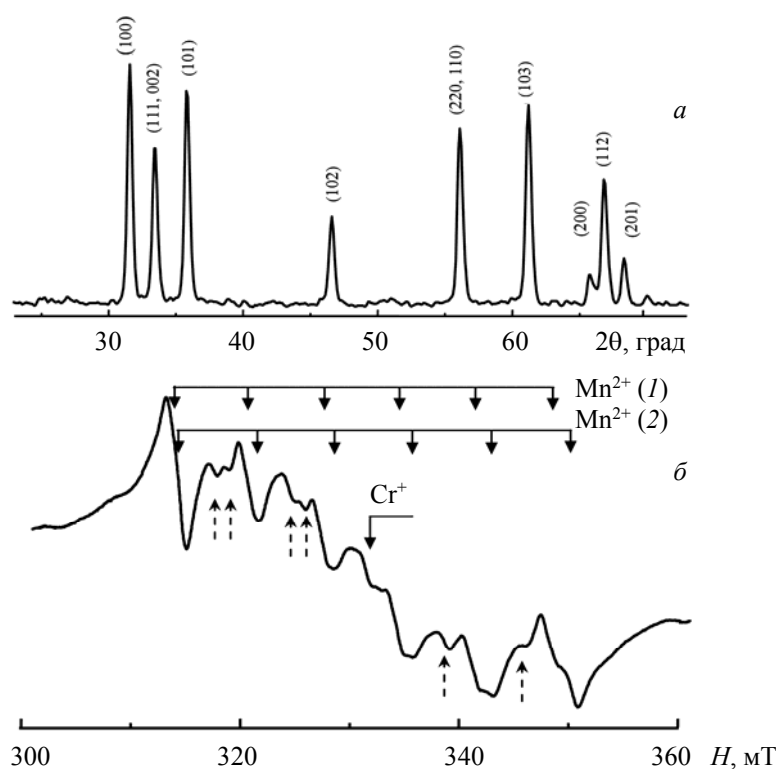


Рис.1. Данные РДА (а) и спектр ЭПР (б) НК ZnS-Mn; стрелками указаны линии, обусловленные парамагнитными ионами Mn^{2+} и Cr^{3+} , штриховые стрелки — запрещенные переходы

на хладопроводе азотного криостата. Температура образца определяется с помощью термопары. Измерение термолюминесценции (ТЛ) проводится в режиме линейного нагрева образца со скоростью 0.1 K/c.

Результаты и их обсуждение. Образец неравновесного ХЛ-сенсора должен отвечать следующим требованиям: обладать яркой люминесценцией в исследуемом газе; не иметь послесвечения, чтобы быть безынерционным; иметь явную зависимость интенсивности ГХЛ от концентрации исследуемого газа; обладать химической стойкостью к исследуемому газу.

Первое условие необходимо для обеспечения высокой чувствительности, что возможно при высоком выходе ГХЛ на акт столкновения атома (в нашем случае водорода) из газовой фазы с поверхностью образца сенсора. Второе условие выполняется, если образец не запасает светосумму и не имеет послесвечения, а также если после прекращения подачи исследуемого газа в реакционный объем оставшиеся на поверхности адсорбированные атомы Н не рекомбинируют по механизму ЛХ с возбуждением ХЛ (которая выглядит как послесвечение, обусловленное запасенной светосуммой).

Труднее всего реализовать третье условие. В зависимости от энергии испущенных квантов люминесценции $h\nu_{\text{ГХЛ}}$ и теплоты реакции возбуждение ГХЛ возможно в следующих реакциях: 1) адсорбция атомов Н (возбуждение адсорболоминесценции (АЛ), если теплота адсорбции атома Н на поверхность кристаллофосфора q_1 больше $h\nu_{\text{ГХЛ}}$); 2) рекомбинация атомов по механизму РИ; 3) рекомбинация атомов по механизму ЛХ (если теплота каждой из этих реакций q_2 и q_3 больше $h\nu_{\text{ГХЛ}}$); 4) рекомбинация атомов по механизму РИ и ЛХ одновременно (q_2 и q_3 больше $h\nu_{\text{ГХЛ}}$); 5) адсорбция и рекомбинация атомов по механизму РИ (если теплоты реакций больше $h\nu_{\text{ГХЛ}}$). Чтобы реализовать явную зависимость интенсивности ГХЛ от концентрации исследуемого газа возбуждение ГХЛ должно происходить непосредственно в акте столкновения частицы исследуемого газа с поверхностью сенсора. Этому отвечают первая, вторая и пятая реакции. Другими словами, невозможно использовать в качестве материала сенсора кристаллофосфоры, на которых протекают третья и четвертая реакции.

На рис. 2 (кривая 1) представлена кинетика ГХЛ НК ZnS-Mn, который после синтеза помещен в реакционную камеру установки, откачивался до 10^{-4} Па, напускался молекулярный водород до давления 5 Па и через 15 мин включался поток атомов Н плотностью $j = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}/\text{с}$. В момент включения потока атомов Н интенсивность ГХЛ равна нулю, а затем возрастает со временем до некоторого стационарного значения.

Выключение потока атомов приводит к практически мгновенному исчезновению свечения. Послесвечение НК ZnS-Mn не наблюдается и после прекращения воздействия на образец УФ-возбуждения. Линейный нагрев образца после УФ-облучения в течение 10 мин не приводит к возбуждению ТЛ, что свидетельствует о том, что образец не запасает светосумму. На рис. 3 представлена кинетика ГХЛ, полученная спустя 3.5 мин после эксперимента, представленного на рис. 2 (кривая 1), когда поверхность еще заполнена атомами Н.

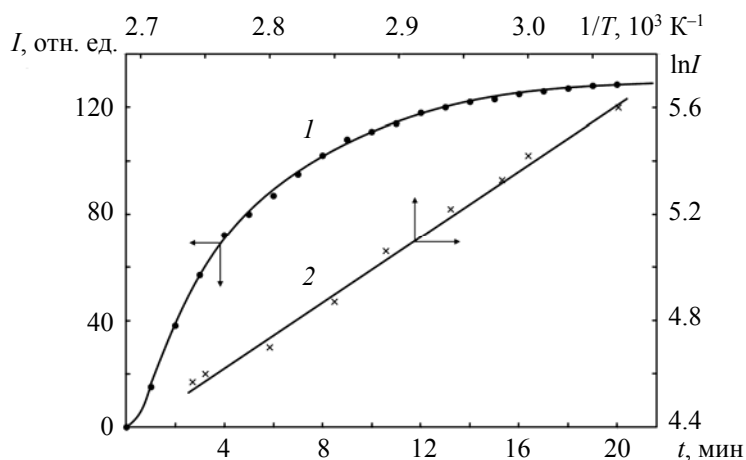


Рис. 2. Зависимости интенсивности ГХЛ НК ZnS-Mn при $T = 293 \text{ K}$ при включении потока атомов Н в момент $t = 0$ от времени (1) и логарифма стационарной интенсивности ГХЛ от $1/T$ (2); $j = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}/\text{с}$

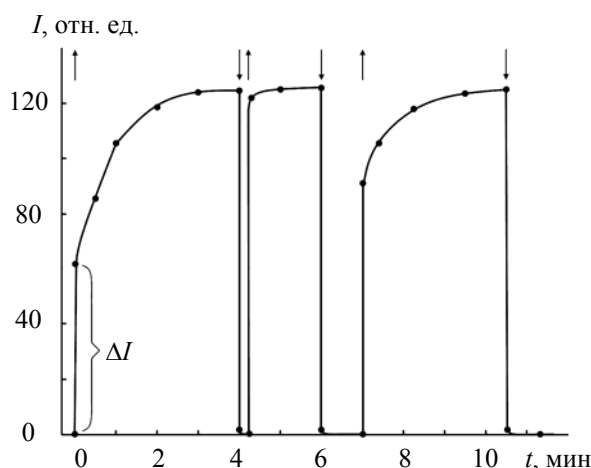


Рис. 3. Кинетика ГХЛ НК ZnS-Mn после паузы продолжительностью 3.5 мин в возбуждении атомами Н плотностью $j = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}/\text{с}$; $T = 293 \text{ К}$; стрелками отмечены моменты включения и выключения потока атомов Н

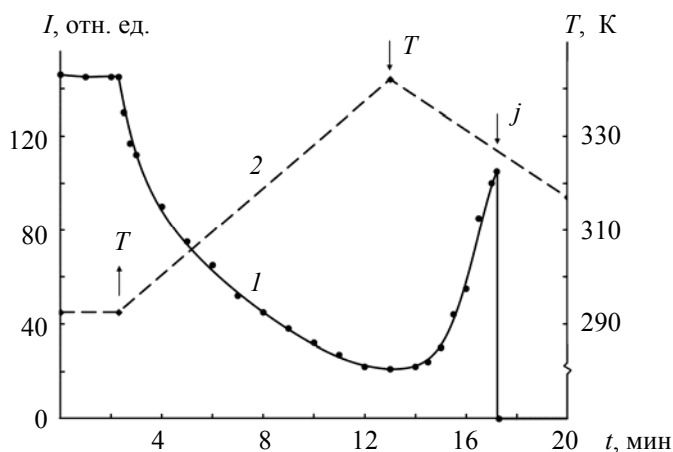


Рис. 4. Зависимость интенсивности ГХЛ (I) НК ZnS-Mn от времени при нагреве и охлаждении образца в потоке атомов Н; 2 — закон изменения T ; $j = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$; стрелками отмечены моменты включения и выключения нагрева образца и выключения потока атомов Н

Проводилось включение и выключение потока атомов Н в разные моменты времени. Включение приводило к скачку интенсивности ГХЛ (ΔI зависит от длительности паузы в возбуждении атомами) и последующему монотонному росту до стационарного значения I , а выключение потока атомов — к безынерционному исчезновению свечения. Такой характер кинетик указывает на то, что возбуждение ГХЛ НК ZnS-Mn атомами Н происходит в актах их взаимодействия из газовой фазы с атомами на поверхности (возможны механизмы первой, второй и пятой реакций), но не в реакциях по механизму ЛХ или ЛХ + РИ.

После достижения стационарного значения интенсивности ГХЛ НК ZnS-Mn в потоке атомов Н увеличение температуры образца приводит к уменьшению I . Зависимость I от времени при изменении T представлена на рис. 4. В рассматриваемом эксперименте в процессе возбуждения образца атомами Н на третьей минуте проводится нагрев НК ZnS-Mn по линейному закону, а на 13 минуте его охлаждение.

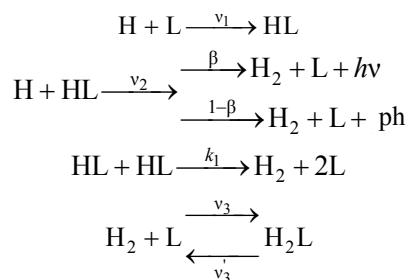
Наблюдается резкое падение I при нагреве образца и рост I при охлаждении. На рис. 2 (кривая 2) представлена зависимость логарифма стационарной интенсивности ГХЛ НК ZnS-Mn от обратной температуры образца. Уменьшение I с температурой происходит с кажущейся энергией активации $E_1 = 0.28 \text{ эВ}$, которая определяется по наклону прямой $\ln I(T^{-1})$ на рис. 2. Такой характер зависимости

I от T не связан с температурным тушением люминесценции, так как при возбуждении НК ZnS-Mn УФ-светом интенсивность ФЛ не изменяется в данном интервале температур. Характер химических реакций адсорбции и рекомбинации атомов активационный, поэтому рост T должен приводить к увеличению скорости химической реакции и, как следствие, росту интенсивности ГХЛ с ростом T . Например, если за ГХЛ ответственна адсорбция атомов Н, то нагрев увеличивает скорость адсорбции, а также число мест адсорбции на поверхности за счет увеличения скорости десорбции молекул водорода с поверхности. Это указывает на то, что реакция адсорбции атомов Н на НК ZnS-Mn не приводит к возбуждению АЛ. Если за возбуждение ГХЛ ответственна реакция рекомбинации атомов по механизму ЛХ, то нагрев образца также должен приводить к увеличению ее скорости и, соответственно, I . Данная реакция, очевидно, также не приводит к возбуждению ГХЛ исследуемого образца.

Скорости реакций рекомбинации атомов по механизмам РИ и ЛХ зависят от концентрации адсорбированных атомов Н на поверхности и повышаются с ростом заполнения поверхности атомами Н. Падение I с ростом T свидетельствует об уменьшении концентрации адсорбированных атомов на поверхности. Это возможно при условии, что они исчезают в реакции ЛХ, скорость которой растет с T , но возбуждение ГХЛ в которой не происходит вследствие того, что энерговыделение q_3 на элементарный акт в этой реакции на данном образце относительно мало и недостаточно для возбуждения центра свечения (Mn^{2+}). Энерговыделение в акте реакции можно определить на основе термодинамического закона Гесса, рассматривая воображаемые круговые процессы, подобные известным циклам Борна—Габер в физике твердого тела. Согласно циклу Борна—Габер, величина $q_3 = Q - 2q_1 + q_4$ (где $Q = 4.48$ эВ — энергия связи атомов Н в H_2 , q_4 — теплота адсорбции молекулы H_2 на поверхности) меньше $h\nu_{ГХЛ}$ при относительно большой теплоте адсорбции атомов Н на поверхности НК ZnS-Mn, хотя не достаточна для возбуждения АЛ (возбуждения центра свечения Mn^{2+}). Кроме того, энерговыделение в акте рекомбинации атомов Н по механизму РИ $q_2 = Q - q_1 + q_4$ на поверхности НК ZnS-Mn достаточно для возбуждения ГХЛ, так как q_2 больше q_3 на величину q_1 .

Таким образом, к возбуждению ГХЛ НК ZnS-Mn приводит реакция рекомбинации атомов Н по механизму РИ, одновременно с которой протекает реакция рекомбинации атомов Н и по механизму ЛХ, которая не приводит к возбуждению ГХЛ вследствие энергетических ограничений.

В условиях, когда преобладает уменьшение атомов Н на поверхности вследствие их рекомбинации по механизму ЛХ десорбцией атомов в вакуум можно пренебречь. Из полученных экспериментальных результатов следует, что атомы Н на поверхности НК ZnS-Mn рекомбинируют по механизмам РИ и ЛХ одновременно, адсорбция атомов Н не приводит к возбуждению АЛ, к возбуждению ГХЛ приводит реакция рекомбинации атомов Н по ударному механизму РИ. Исходя из этого, кинетический механизм возбуждения ГХЛ НК ZnS-Mn атомами Н имеет вид:



Здесь L — свободный от адсорбированных атомов и молекул регулярный центр поверхности; HL , H_2L — адсорбированный атом Н и молекула H_2 на поверхности; $v_1 = j\sigma_1$ и $v_2 = j\sigma_2$ — отнесенные к единице времени вероятности адсорбции атомов и рекомбинации атомов на поверхности по механизму РИ; j — плотность потока атомов на поверхность; σ_1 , σ_2 — сечения соответствующих процессов; k_1 — константа скорости рекомбинации атомов Н на поверхности по механизму ЛХ; v_3 — вероятность адсорбции, v_3' — вероятность десорбции молекул H_2 ; $h\nu$ — испускаемый квант люминесцентного излучения; ph — фон, генерируемый в твердом теле; β — выход квантов ГХЛ на акт рекомбинации атомов Н по механизму РИ.

Введем обозначения для концентраций в момент времени t : $[RL] \rightarrow N_1(t)$; $[R_2L] \rightarrow N_2(t)$; $[L] \rightarrow N(t)$. Из модели механизма возбуждения ГХЛ НК ZnS-Mn атомами Н для интенсивности ГХЛ имеем:

$$I(t) = \beta v_2(t) N_1(t) = \beta j(t) \sigma_2 N_1(t), \quad (1)$$

$$I(T) = \beta v_2 N_1(T) = \beta j \sigma_2 N_1(T). \quad (2)$$

В (2) учтено, что в рассматриваемом интервале температур образца температурное тушение ФЛ не наблюдается ($\beta(T) = \text{const}$) и активация рекомбинации атомов на поверхности по механизму ЛХ с температурой сильнее выражена по сравнению с рекомбинацией атомов по механизму РИ. Из выражений (1) и (2) видно, что I исследуемого образца определяется концентрацией атомов Н на поверхности и прямо пропорциональна N_1 . При условии преимущественной адсорбции атомов по сравнению с молекулами ($v_1 > v_3$) рассматриваемой модели соответствует система кинетических уравнений, позволяющая определить N_1 :

$$\begin{cases} \dot{N}_1 = v_1 N - v_2 N_1 - k_1 N_1^2, \\ N_0 = N + N_1, \end{cases} \quad (3)$$

где $N_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ — полное число центров поверхности.

Скорость рекомбинации атомов Н на поверхности по механизму РИ, согласно (1) и (2), в явном виде зависит от концентрации исследуемых атомов в газе и прямо пропорциональна потоку атомов Н на поверхность. Величину N_1 определим из (3) и подставим в (1), (2). Для стационарного случая $k_1 N_1^2 + (v_1 + v_2) N_1 - v_1 N_0 = 0$. С учетом того что из эксперимента $4N_0 k_1 > v_1 + v_2$ имеем $N_1(T) = (v_1 N_0 / k_1(T))^{1/2}$, где $k_1(T) = k_{10} e^{-\Delta E / kT}$, k_{10} — предэкспоненциальный множитель, ΔE — энергия активации реакции рекомбинации атомов Н на поверхности по механизму ЛХ, k — постоянная Больцмана. Подставим $N_1(T)$ в (2): $I(T) = \beta v_2 (v_1 N_0 / k_1(T))^{1/2}$. Отсюда $\Delta E = 2k \frac{\ln I(T_1) - \ln I(T_2)}{1/T_1 - 1/T_2} = 2E_1 = 0.56 \text{ эВ}$,

где $E_1 = 0.28 \text{ эВ}$ — кажущаяся энергия активации реакции рекомбинации атомов на поверхности по механизму ЛХ, полученная из экспериментальной зависимости (рис. 2). Теплота адсорбции атомов Н на НК ZnS-Mn не может быть меньше ΔE ($q_1 > 0.56 \text{ эВ}$, так как атомы Н исчезают в результате рекомбинации по механизму ЛХ, а не десорбции) и не совсем большой ($< 1.5 \text{ эВ}$), чтобы АЛ в актах адсорбции и ГХЛ в актах рекомбинации атомов по механизму ЛХ не возбуждались, а энергосодержание в реакции по механизму РИ было достаточным для возбуждения ГХЛ.

Согласно (1), изменение в некоторый момент времени плотности потока атомов Н в n раз должно привести к соответствующему изменению интенсивности I ГХЛ НК ZnS-Mn. На основании этого к данному образцу можно применить метод определения абсолютных концентраций атомов в газовой фазе с помощью ГХЛ [10, 12]. Метод основан на возбуждении образца люминофора двумя потоками атомов. Один из них должен быть импульсным нормированной известной интенсивности. Для нормированного импульсного потока атомов плотностью $j_e = \text{const}$ интенсивность ГХЛ, согласно (1), в момент времени t включения потока атомов запишем в виде

$$I_e(t) = \beta(t) \sigma_2(t) j_e N_1(t). \quad (4)$$

Поток атомов с неизвестной плотностью j_x , включенный непрерывно, приводит к возбуждению люминесценции интенсивностью

$$I_x(t) = \beta(t) \sigma_2(t) j_x(t) N_1(t). \quad (5)$$

В момент времени t включения импульсного эталонного потока атомов Н параметры поверхности за время $\Delta t \rightarrow 0$ действия этого потока не успевают измениться, поэтому согласно (4) и (5) $j_x(t) / j_e(t) = I_x(t) / I_e(t)$, откуда искомая плотность потока $j_x(t_i) = I_x(t_i) j_e / I_e(t_i)$.

Таким образом, синтезированный образец ZnS-Mn в полной мере отвечает требованиям, предъявляемым к образцу сенсора для регистрации атомов в газах, и может использоваться для определения абсолютных значений парциального давления атомов Н. Современными фотоэлектронными умножителями можно уверенно зарегистрировать интенсивность свечения 10^2 — 10^3 квантов/см²·с. При квантовом выходе люминесценции $\beta = 10^{-2}$ — 10^{-4} (кристаллофосфоры на основе полупроводников ZnS-Mn, Zn₂SiO₄-Mn и др.), сечении рекомбинации $\sigma_2 = 10^{-17} \text{ см}^2$ и заполнении поверхности полупроводника атомами $N_1 = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ для регистрации доступны потоки атомов $j = 10^8$ — $10^9 \text{ см}^{-2}/\text{с}$ (концентрация атомов 10^4 — 10^5 см^{-3}).

Закключение. Люминесцентные методы изучения взаимодействия атомов водорода с твердыми телами показывают высокую чувствительность и малую инерционность и позволяют исследовать элементарные стадии физико-химических процессов на поверхности. Атомы водорода тепловой

энергии взаимодействуют исключительно с первым атомным слоем люминофора, поэтому этот вид возбуждения особенно актуален для исследования нанокристаллических образцов, где велика роль поверхности, так как гетерогенная хемилюминесценция очень чувствительна к изменению свойств поверхности. Переход от обычных цинксульфидных кристаллофосфоров к синтезированному нанокристаллическому ZnS-Mn приводит к изменению каталитических свойств и механизмов реакций на поверхности, а также энерговыделению в элементарном акте химического взаимодействия. Используемые нестационарные люминесцентные методы позволили идентифицировать механизмы реакций рекомбинации атомов Н на поверхности нанокристаллического ZnS-Mn и показать, что возбуждение гетерогенной хемилюминесценции образца происходит исключительно в реакции Ридила—Или. Последнее является определяющим для построения высокочувствительных безынерционных хемилюминесцентных сенсоров для диагностики атомов водорода в газах, а синтезированные образцы ZnS-Mn могут выступать в качестве хемилюминесцентного сенсора.

- [1] V. S. Trofimov, E. V. Petrov. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **23** (2014) 187—191
- [2] С. В. Козицкий, В. П. Писарский, Д. Д. Поліщук. *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**, № 4 (2003) 749—753
- [3] Н. Е. Корсунская, Ю. Ю. Бачериков, Т. Р. Стара, В. П. Кладько, Н. П. Баран, А. В. Жук, Ю. О. Полищук, А. В. Кучук, Е. Ф. Венгер. *ФТП*, **47**, № 5 (2013) 702—709
- [4] P. Prathap, N. Revathi, Y. P. Venkata Subbaiah, K. T. Ramakrishna Reddy. *J. Phys.: Condensed Matter*, **20**, N 3 (2007) 27—30
- [5] S. M. Mosavi, H. Kafashan. *Superlattices and Microstructures*, **126** (2019) 139—149
- [6] В. Я. Дегода, А. А. Софиенко. *ФТП*, **44**, № 5 (2009) 594—599
- [7] S. S. Kumar, M. A. Khadar, K. G. M. Nair. *J. Lumin.*, **131** (2011) 786—789
- [8] А. Н. Георгобиани, М. К. Шейнкман. *Физика соединений A^2B^6* , Москва, Наука (1986)
- [9] Д. В. Корбутяк, О. В. Коваленко, С. І. Будзуляк, С. М. Калитчук, І. М. Купчак. *УФЖ*, **1** (2012) 48—95
- [10] В. П. Гранкин, С. А. Волощук, Д. В. Гранкин. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **6** (2010) 92—98
- [11] Yu. I. Tyurin, N. N. Nikitenkov, I. T. Sigfusson, A. Hashhash, Van Yaomin, N. D. Tolmacheva. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42** (2017) 12448
- [12] V. P. Grankin, V. V. Styrov, E. G. Karpov. *J. Chem. Phys.*, **127** (2007) 134709(1—6)
- [13] V. P. Grankin, V. V. Styrov. *Phys. Scr.*, **T108** (2004) 33—37
- [14] A. Patterson. *J. Phys. Rev.*, **56**, N 10 (1939) 978—982
- [15] M. F. Bulaniy, A. V. Kovalenko, A. S. Morozov, O. V. Khmelenko. *J. Nano Electron. Phys.*, **9**, N 2 (2017) 02007(1—4)
- [16] A. V. Kovalenko, Ye. G. Plakhtii, O. V. Khmelenko. *Funct. Mater.*, **25**, N 4 (2018) 665—669
- [17] P. A. Gonzales Beermann, B. R. McGarvey, S. Muralidharan, R. C. Sung. *Chem. Mater.*, **16**, N 5 (2004) 915—918
- [18] В. П. Гранкин, В. Ю. Шаламов. *Журн. прикл. спектр.*, **66**, № 6 (1999) 809—813 [V. P. Grankin, V. Yu. Shalamov. *J. Appl. Spectr.*, **66** (1999) 940—946]