

Стимуляция десорбции аргона примесью кислорода

А. Г. Белов, Е. М. Юртаева, И. Я. Фуголь

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
Украина, 61164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: belov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 1 июля 1999 г., после переработки 13 сентября 1999 г.

Исследовано влияние примеси кислорода на эффективность десорбции возбужденных атомов и молекул с поверхности кристаллического аргона. Обнаружено значительное увеличение выхода десорбированных частиц при концентрации 1 ат.% O_2 в матрице аргона. Показано, что примесь ксенона не приводит к аналогичному эффекту. Предложены возможные механизмы стимуляции десорбции аргона примесью кислорода. Один из них может быть обусловлен образованием микрокластеров аргона вокруг иона O^- вблизи поверхности кристалла. Второй может быть связан с увеличением вероятности рекомбинации Ar_2^+ с электроном за счет перескока отрицательного заряда между ионами O_2^- и Ar_2^+ .

Вивчено вплив домішки кисню на ефективність десорбції збуджених атомів та молекул з поверхні кристалічного аргону. Виявлено значне посилення виходу десорбованих частинок при концентрації 1 ат.% O_2 у матриці аргону. Показано, що домішка ксенону не приводить до аналогічного ефекту. Запропоновано можливі механізми стимуляції десорбції аргону домішкою кисню. Один з них може бути обумовлений утворенням мікрокластерів аргону навколо іона O^- біля поверхні кристалу. Другий може бути зв'язаним із збільшенням імовірності рекомбінації Ar_2^+ з електроном за рахунок перескоку негативного заряду між іонами O_2^- та Ar_2^+ .

PACS: 31.50.+w, 82.20.Rp

Введение

Интерес к исследованию десорбции атомов и молекул с поверхности твердых тел в последние годы значительно расширился благодаря обнаружению новых механизмов десорбции, связанных с электронными возбуждениями кристаллов и возможностью селективного исследования этих процессов с помощью синхротронного излучения (СИ) [1–12]. Современные технологии позволяют проводить измерения абсолютной эффективности десорбции, для которых кристаллы инертных газов являются модельными объектами [13,14]. Особое внимание уделяется десорбции возбужденных частиц.

Спектры люминесценции десорбированных атомов Ar^* в состояниях 1P_1 и 3P_1 , а также «горячих» нерелаксированных молекул $Ar_2^*(v)$ в высоких колебательных состояниях вблизи поверхности кристаллического аргона регистрировались при различных способах возбуждения: тяжелыми ионами [3,9,15], электронами [2,5,9,10,16] и фотонами СИ [4,7,12,17]. В настоящее время

выделено несколько процессов, ответственных за десорбцию атомов благородных газов (R) из кристалла. Один из них вызван локализацией свободных экситонов вблизи поверхности с выделением значительной энергии E_{LR} в решетку. Последующая эжекция возбужденного атома Ar^* происходит в результате деформации решетки, вызванной процессом автолокализации. Второй процесс связан с диссоциативным распадом молекул аргона в высоковозбужденных колебательных состояниях $Ar_2^{*(v)}$ вблизи поверхности кристалла. Измерения, проведенные в [6], показывают, что при возбуждении электронами с энергией $E_e = 200$ эВ первый процесс почти на порядок более эффективен, чем второй.

Еще одним «стимулятором» десорбции является диссоциативная рекомбинация автолокализованной дырки и электрона на поверхности кристалла [3,17]. Избыточная кинетическая энергия, выделяющаяся в этом процессе, способствует выбросу возбужденного атома за пределы образца. Наряду с десорбцией нейтральных частиц R, находящихся в основном и возбужденном состоянии

ях, обнаружена также десорбция положительно заряженных ионов R^+ , что свидетельствует об участии зарядовых возбуждений в этом процессе [6].

Наличие примесных центров в кристаллах может в значительной степени изменять кинетику электронных возбуждений, поскольку они являются эффективными ловушками как для зарядовых, так и для экситонных возбуждений, контролирующих процесс десорбции. Исследования влияния примесей на эффективность десорбции аргона были проведены в работах [15,16]. В обоих случаях возбуждение кристаллов производилось частицами с высокой энергией: ионами He^+ [15] и электронами [16]. При измерении эффективности десорбции регистрировался суммарный выход нейтральных частиц ($Ar + Ar^*$) без выделения отдельных компонент. В [15] контролировалась также интенсивность люминесценции всего образца, но она соответствовала в основном наиболее сильному собственному излучению Ar_2^* из объема, а не десорбированным компонентам. Хотя общий результат обеих работ показывает уменьшение эффективности десорбции при добавлении примесей в кристаллический Ar, тем не менее в них отмечены и некоторые особенности влияния именно примеси кислорода. В частности, в [16] сообщалось об усилении сигнала от десорбированных димеров аргона при добавлении 5 ат.% O_2 , в то время как примесь азота не производила такого эффекта. В работе [15] упоминается о том, что выход десорбции в кристаллах, покрытых пленкой кислорода, иногда усиливался перед тем, как уменьшиться до нормальной величины при ее распылении. В обеих работах причины этих явлений не обсуждались. В дополнение отметим, что исследования [18] показали, что в составе частиц, десорбированных из кристаллов аргона с примесью кислорода, присутствуют также отрицательно заряженные атомные ионы O^- .

В данной работе обнаружено значительное усиление десорбции возбужденных атомов и молекул аргона, связанное с наличием в нем примеси кислорода. Примесь ксенона не вызывает такого же эффекта и даже способствует уменьшению десорбции в тройных смесях $Ar + O_2 + Xe$. Предложено несколько вариантов объяснения наблюдаемого эффекта в предположении формирования отрицательных ионов кислорода в матрице аргона.

Методика эксперимента

Исследования объемных и десорбированных компонент излучения чистых кристаллов Ar, а

также кристаллов Ar, содержащих кислород и ксенон, были выполнены методом люминесцентного анализа при возбуждении образцов монохроматическими электронами с энергией $E_e \approx 2$ кэВ. Плотность тока составляла $j = 0,04$ мА/см². При этих условиях образец не подвергался значительной эрозии в течение нескольких часов. Направление потока электронов совпадало с нормалью к поверхности образца. Регистрация оптического излучения производилась под углом 45°. Кристаллы выращивались методом напыления из газовой фазы при температуре конденсации $T_c = 30$ К, а затем медленно охлаждались до $T = 5$ К. Полученные поликристаллы были оптически прозрачны. Газообразный аргон подвергался предварительной очистке от примесей в специальной установке с использованием жидкого лития при $T = 200^\circ$ С. Концентрация кислорода в чистых кристаллах не превышала 10^{-4} ат.%. Предельное содержание кислорода составляло 1 ат.%. Концентрация ксенона изменялась в пределах от 10^{-3} до 1 ат.%. Оптические исследования проводились в проточном гелиевом криостате с регулируемой температурой подложки в диапазоне 2,5–78 К. Регистрация излучения осуществлялась в ВУФ области спектра с помощью монохроматора нормального падения ВМР-2 в режиме регистрации счета отдельных квантов. Спектральное разрешение составляло 0,05 нм. Рабочий вакуум в криостате поддерживался на уровне 10^{-10} бар.

Результаты

На рис. 1,а представлены спектры люминесценции в области собственного излучения Ar_2^* для чистого кристалла аргона и кристалла, содержащего 1 ат.% примеси кислорода. Спектр состоит из молекулярных и атомных полос излучения возбужденных центров, находящихся в объеме образца, на его поверхности, а также в газовой фазе вблизи нее. Люминесценции центров, расположенных в глубинных слоях кристалла аргона, соответствует хорошо известный переход $Ar_2^*(M) \ 1,3\Sigma_u^+ - 1\Sigma_g^-$ с максимумом энергии E_M вблизи 9,8 эВ. Узкая полоса люминесценции (с) энергетически наиболее близка к запрещенному переходу ${}^3P_2 - {}^1S_0$ ($E_c = 11,52$ эВ) и, вероятно, связана с дефектными узлами решетки [10]. Излучение десорбированных компонент *a*, *b* и *W* в увеличенном масштабе изображено на вставке. Десорбированные компоненты атомного происхождения Ar^* (*a* и *b*) соответствуют переходам ${}^1P_1 - {}^1S_0$ и ${}^3P_1 - {}^1S_0$ с энергией излучения $E_a = 11,83$ эВ и $E_b = 11,62$ эВ. Излучение десорбированной молекулы $Ar_2^{*(v)}(W)$ связано с перехо-

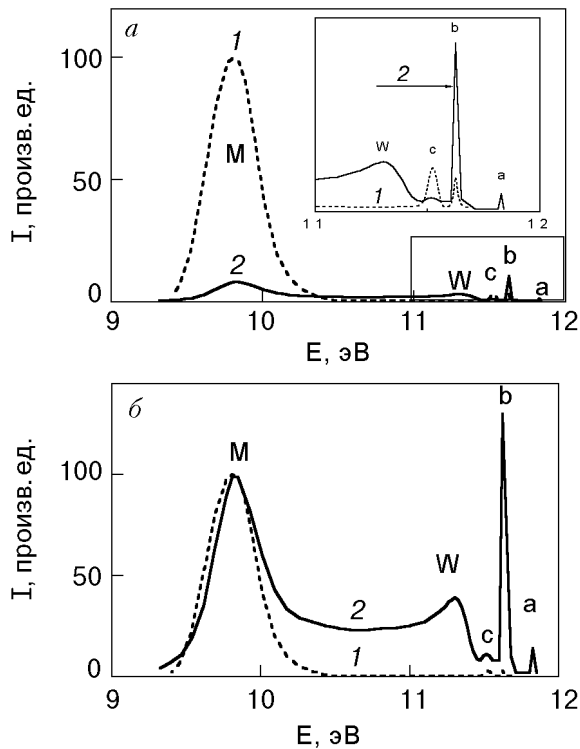


Рис. 1. *a* – Спектры люминесценции кристаллов чистого аргона (1) и аргона, содержащего 1 ат.% O_2 (2). На вставке в увеличенном масштабе изображена область излучения десорбированных компонент. *б* – Те же спектры, нормированные в максимуме интенсивности полосы M (Ar_2^*).

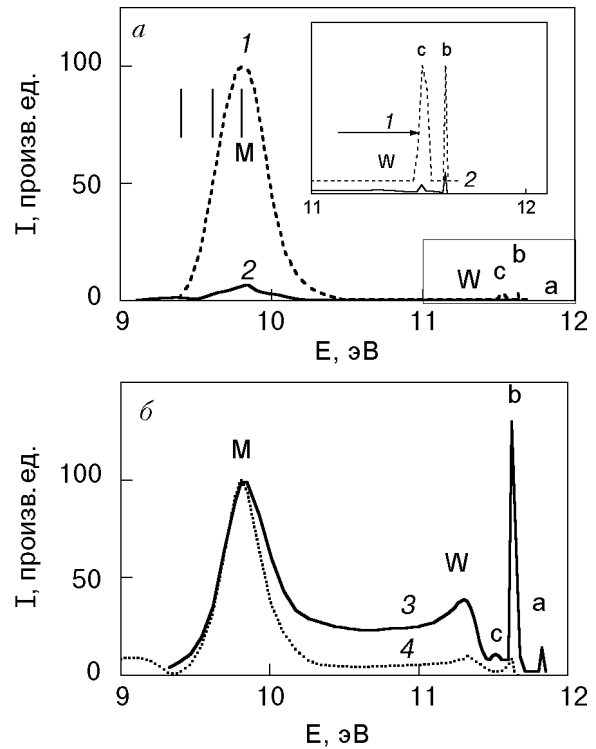


Рис. 2. Люминесценция кристаллов: *a* – чистого аргона (1) и $Ar + 0,1$ ат.% Xe (2); *б* – $Ar + 1$ ат.% O_2 (3) и $Ar + 1$ ат.% $O_2 + 1$ ат.% Xe (4). Вертикальными линиями отмечены положения полос излучения Xe в аргоне в области перехода $^1P_1 - ^1S_0$ [21]. Спектры *б* нормированы в максимуме интенсивности полосы M (Ar_2^*).

дами из высоких колебательных состояний $1,3\Sigma_u^{+(v)}$ с энергией $E_W = 11,52$ эВ. Спектры соответствуют одинаковым условиям возбуждения. Основное различие между ними заключается в относительной интенсивности между объемными и десорбированными компонентами (рис. 1,б). Влияние примеси кислорода на люминесценцию матрицы аргона проявляется в тушении объемного молекулярного излучения $Ar_2^*(M)$ и усилении интенсивности десорбированных компонент a, b, W . В области низких концентраций примеси кислорода наши данные находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными другими авторами [1,10,12]. При концентрации кислорода $C = 1$ ат.% отношения $\rho_b = I(b)/I(M)$ и $\rho_W = I(W)/I(M)$ значительно возрастают. При изменении концентрации примеси O_2 изменение относительных интенсивностей десорбированных и объемных компонент Ar_2^* $\chi_b = \rho_b(1\%)/\rho_b(10^{-4}\%) \approx 30$ и $\chi_W = \rho_W(1\%)/\rho_W(10^{-4}\%) \approx 80$. Для компонент c существенных изменений относительной интенсивности $I(c)/I(M)$ не наблюдается.

В следующей серии экспериментов была исследована та же зависимость при добавлении примеси Xe в матрицу аргона. В чистом кристалле Ag не происходило заметных изменений отношения ρ_b

при увеличении концентрации Xe, несмотря на то что полоса M также тушится примесью Xe (даже более эффективно), чем в случае примеси O_2 . На рис. 2,а приведены спектры чистого аргона и аргона с примесью 0,1 ат.% Xe. Искажение формы полосы Ar_2^* связано, по-видимому, с наложением излучения $^1P_1 - ^1S_0$ атома ксенона в матрице. Более высокие концентрации Xe приводят к практически полному исчезновению излучения Ar_2^* . В кристаллах Ag, содержащих 1 ат.% O_2 , даже при небольшой концентрации примеси Xe наблюдается явное уменьшение относительных интенсивностей десорбированных и объемных компонент. В качестве иллюстрации сказанного выше на рис. 2,б представлены нормированные спектры аргона с примесью кислорода и аргона с примесью кислорода и ксенона в равных пропорциях.

Изменение относительных интенсивностей десорбированной компоненты b и компоненты c при увеличении концентрации ксенона представлены на рис. 3. Величина $I(b)/I(M)$ сначала быстро уменьшается при добавлении Xe, а затем выходит на насыщение, оставаясь все же выше, чем в чистом кристалле. Отношение $I(c)/I(M)$ практически не изменяется.

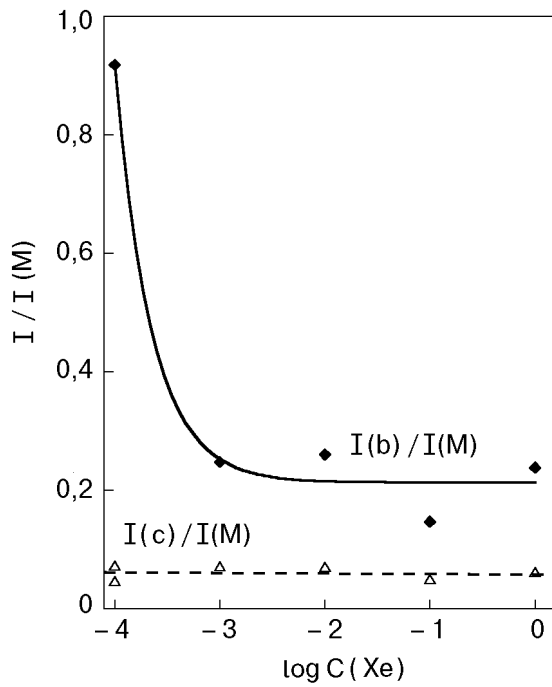


Рис. 3. Относительные интенсивности $I/I(M)$ десорбированной атомной люминесценции b и излучения атомного дефектного центра c в зависимости от концентрации ксенона в растворе $\text{Ag} + 1 \text{ ат.}\% \text{ O}_2 + \text{Xe}$.

На рис. 4 показана относительная интенсивность десорбированной W и объемной M молекулярной люминесценции $I(W)/I(M)$ в зависимости от концентрации Хе. Очевидно явное сходство в поведении десорбированных компонент атомного и молекулярного происхождения. Штриховой линией отмечено значение $I(W)/I(M)$ в чистом аргоне, которое остается заметно ниже, чем в кристаллах, содержащих примесь кислорода.

Были зарегистрированы также определенные расхождения в энергетическом положении максимумов излучения Ar_2^* в кристаллах с различным концентрационным составом. При $C = 1 \text{ ат.}\% \text{ O}_2$ максимум сдвигается в область больших энергий на величину $\Delta E_{\text{O}} \approx 0,04 \text{ эВ}$ относительно чистого кристалла. Напротив, при добавлении Хе наблюдается смещение максимума Ar_2^* в область меньших энергий $\Delta E_{\text{Xe}} \approx 0,07 \text{ эВ}$.

Для полноты картины отметим, что в спектре кристаллического аргона, содержащего кислород, присутствуют полосы, связанные с излучением эксимеров ArO^* и Ar^+O^- (2,2 и 6,25 эВ соответственно), а также серия полос молекулярного излучения O_2^* ($C^3\Delta_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) в области от 1,8 до 3 эВ. Добавление ксенона приводит к эффективному тушению этого излучения и появлению характерных полос XeO^* , интенсивность которых увеличивается с ростом содержания Хе и достига-

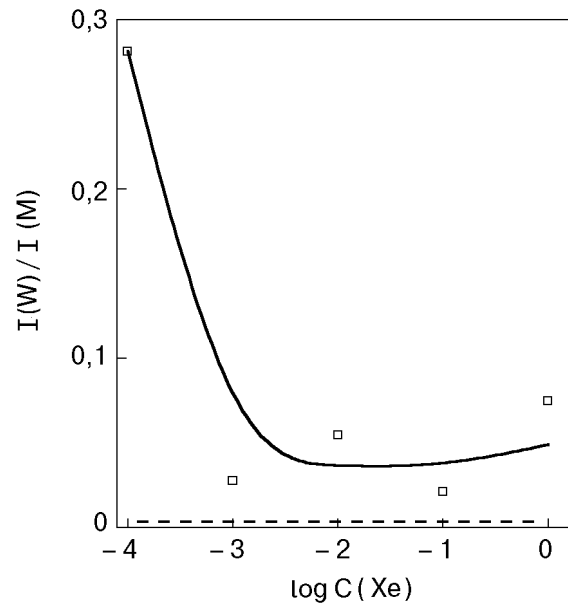


Рис. 4. Относительная интенсивность десорбированной молекулярной люминесценции $I(W)/I(M)$ в зависимости от концентрации Хе в растворе $\text{Ag} + 1 \text{ ат.}\% \text{ O}_2 + \text{Xe}$. Штриховой линией отмечено значение $I(W)/I(M)$ в чистом аргоне.

ет максимума при $C \approx 1 \text{ ат.}\% \text{ Хе}$. Более подробное описание этих спектров опубликовано в работе [19].

Изменение относительных интенсивностей десорбированных и объемных компонент Ar_2^* $I(b)/I(M)$ при изменении концентрации O_2 сопоставимо с соответствующими характеристиками для относительной интенсивности эксимерной люминесценции $\text{Ar}_2^+\text{O}^-(H)$ и Ar_2^* (см. рис 5,а). При увеличении концентрации кислорода отношение $I(H)/I(M)$, так же как и $I(b)/I(M)$, значительно возрастает. Отметим, однако, что для атомных компонент c существенных изменений относительной интенсивности $I(c)/I(M)$ не наблюдается. С другой стороны, уменьшение $I(H)/I(M)$ при добавлении Хе, хотя и коррелирует с $I(b)/I(M)$, имеет все же гораздо более пологую зависимость (см. рис. 5,б). Более близкой к $I(b)/I(M)$ оказалась концентрационная зависимость $I(\text{O}_2^*)/I(M)$.

Помимо усиления десорбции аргона мы наблюдали также усиление десорбции примесных центров ксенона при добавлении кислорода. На рис. 6 представлены два спектра люминесценции атома Хе в чистой матрице Ag и в матрице, содержащей 1 ат. % O_2 . Узкий пик θ с $E = 8,44 \text{ эВ}$ отвечает $^3\text{P}_1 - ^1\text{S}_0$ переходу свободного атома Хе, более широкие полосы $1, 2$ и d соответствуют центрам с различной степенью деформации окружения [20].

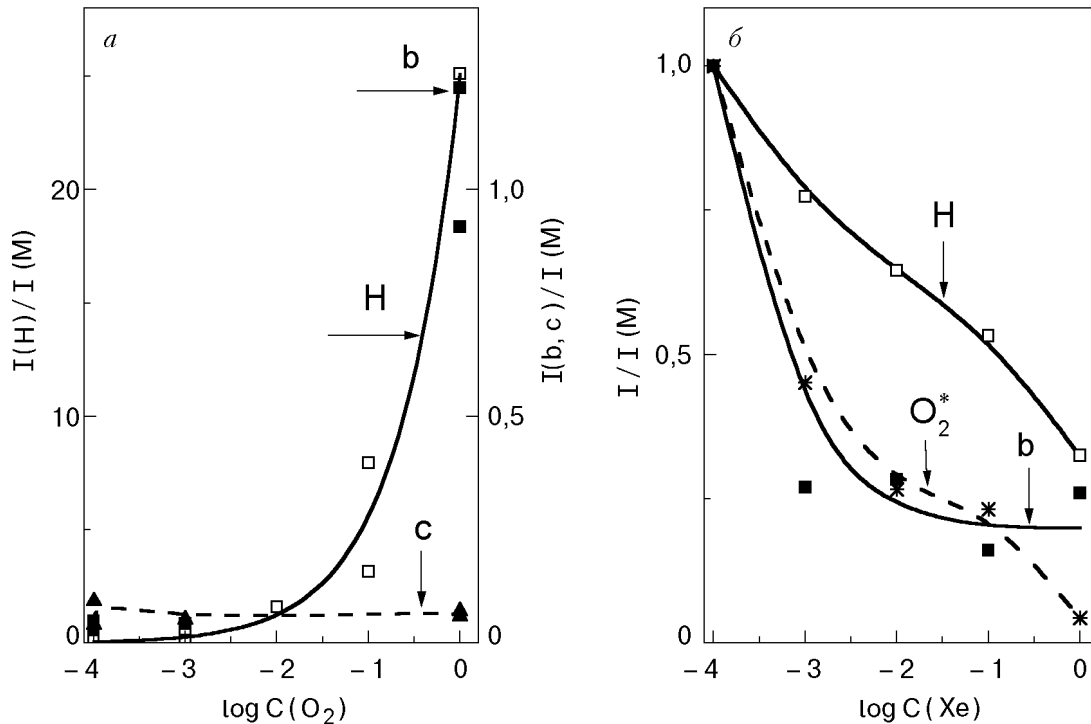


Рис. 5. *a* – Изменение относительных интенсивностей $I/I(M)$ десорбированных атомов b (■) дефектной атомной компоненты c (▲) и эксимеров $Ar_2^+O^-$ (H) (□) при увеличении концентрации кислорода. *б* – Зависимости $I(b)/I(M)$ (■), $I(H)/I(M)$ (□) и $I(O_2^*)/I(M)$ (*) (переход $C^3\Delta_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) от концентрации ксенона в кристаллах $Ar + 1 \text{ ат.}\% O_2$.

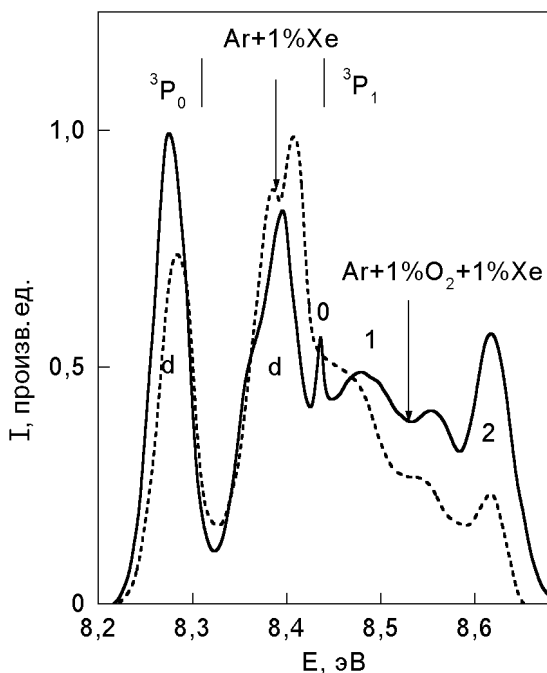


Рис. 6. Спектры люминесценции примесного атома Хе в чистой матрице Аг (штриховая линия) и в матрице, содержащей 1 ат. % O_2 (сплошная линия). Пик 0 – излучение десорбированного атома в состоянии 3P_1 , а более широкие полосы 1, 2 и d соответствуют центрам с пластической, упругой и дефектной деформацией окружения атома Хе в кристаллическом Аг. Спектры нормированы в максимуме интенсивности.

Обсуждение результатов

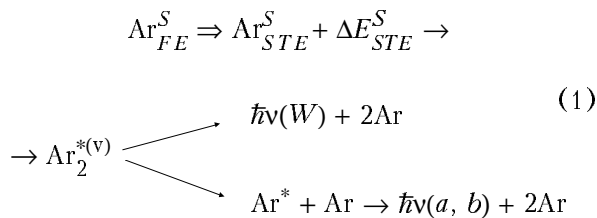
Совокупность экспериментальных данных свидетельствует об усилении десорбции возбужденных атомов и молекул с поверхности кристаллического аргона при содержании в нем 1 ат. % кислорода. Это усиление носит как абсолютный, так и относительный характер, что проявляется в значительном увеличении отношений $I(b)/I(M)$ и $I(W)/I(M)$. Оно не распространяется на излучение атомной компоненты c , относительная интенсивность которой $I(c)/I(M)$ остается практически неизменной. Добавление ксенона в кристалл аргона, содержащий кислород, приводит не только к абсолютному тушению молекулярного излучения, но и к относительному уменьшению десорбции $I(b)/I(M)$ и $I(W)/I(M)$.

Наблюдаемые эффекты не находят аналогов в рамках обсуждаемых до настоящего времени механизмов десорбции. Процессы термического стимулирования в данном случае не могут давать большой вклад в выход десорбции, поскольку эксперимент проводился при $T = 5 \text{ К}$. Десорбция, вызываемая неупругим рассеянием высокоэнергетичных электронов, может давать некоторый вклад в наблюдаемое излучение, однако он должен быть постоянным при любой концентрации

примеси, так как энергия возбуждающих электронов не меняется во всей серии экспериментов. Таким образом, можно заключить, что в данном случае основную роль в процессе эжекции возбужденных частиц с поверхности образца играют электронные возбуждения кристалла.

В настоящее время установлены несколько каналов осуществления такой десорбции: 1) возбуждение поверхностных экситонов, 2) миграция объемных экситонов к поверхности образца, 3) рекомбинационные процессы зарядовых центров Ar_2^+ и электронов на поверхности образца [2,3,12].

При локализации поверхностных экситонов Ar_{FE}^S на поверхности вокруг локализованного экситона Ar_{STE}^S в результате отталкивательного взаимодействия образуется полость и выделяется избыточная энергия ΔE_{STE}^S . Последующая десорбция возбужденной молекулы (или атома) дает большой вклад в излучение тонких образцов [12]:



Однако даже при самых малых толщинах образцов, используемых в эксперименте ($d \approx 5$ нм), отношение $I(b)/I(M) = 0,3$, т.е. увеличивается в 3 раза по сравнению с массивными образцами с $d \geq 100$ нм [12]. Как видно на рис. 1, относительное усиление десорбции в присутствии кислорода гораздо выше: $I(b)/I(M) \approx 1$, т.е. увеличивается приблизительно в 20 раз по сравнению с чистыми кристаллами. Отметим, что в условиях нашего эксперимента при энергии возбуждающих электронов $E_e = 2$ кэВ и $d \approx 5$ мкм величина $I(b)/I(M) = 0,05$ для чистых кристаллов. Это несколько меньше значения $I(b)/I(M) = 0,1$, полученного в других работах при возбуждении массивных образцов электронами с меньшей энергией или синхротронным излучением [1,10,12]. Таким образом, следует заключить, что возбуждение поверхностных экситонов не играет заметной роли в данных условиях эксперимента и поэтому в дальнейшем рассматриваться не будет.

Возбуждение объемных экситонов приводит к десорбции возбужденных атомов лишь в том случае, если они в процессе миграции достигают поверхности образца. Спектры возбуждения полосы W показывают, что наибольший вклад дают экситоны с $n = 1, 1'$ [12]. Расчет, проведенный в этой же работе, соответствует диффузионной длине $l_0 = 20$ нм для возбуждений, ответственных

за полосу излучения десорбированных молекул W . Кроме того, в приповерхностных слоях (при энергиях $E_e \sim 0,5$ кэВ) дополнительный вклад дают также подвижные возбуждения с малой диффузионной длиной $l_0 = 2$ нм. Эта величина сравнима с диффузионной длиной пробега экситона $\Gamma(3/2, 1/2)$ $n = 1$ для выхода его на границу кристалла ($l = 5-10$ нм) [21]. Длина свободного пробега $l_0 = 20$ нм характерна для «горячих» экситонов с кинетической энергией больше величины барьера к автолокализации Γ -экситонов $n = 1, 1'$ или для экситонов $n \geq 2$.

Рассмотрим теперь более подробно процессы формирования возбуждений, ответственных за десорбцию. Длина свободного пробега высокоэнергетичного возбуждающего электрона с энергией $E_e = 2$ кэВ составляет $l \approx 5,5$ нм [21], а полная глубина его проникновения в кристалл $L \approx 50$ нм [22]. Из сопоставления величин l_0, l и L можно сделать вывод, что первые возбужденные центры, образующиеся при электронном облучении кристалла, в среднем будут сформированы в глубине образца на расстоянии приблизительно 5 нм от поверхности. По-видимому, экситоны с $n = 1, 1'$ именно из этой области кристалла с наибольшей вероятностью будут выходить на его поверхность и впоследствии приводить к десорбции образца. Возбуждения, образованные на больших глубинах, могут выйти на поверхность, если будут обладать достаточно большим запасом кинетической энергии. Вероятность формирования таких высокоэнергетичных экситонов при облучении электронами достаточно велика, поскольку спектр энергетических потерь электрона в аргоне имеет максимум 17,3 эВ, т.е. при энергии на 3 эВ выше дна зоны проводимости кристалла [23]. В отличие от фотовозбуждения при возбуждении кристалла высокоэнергетичными электронами рождение электронно-дырочной пары является гораздо более вероятным процессом, чем непосредственное формирование экситона. С другой стороны, энергия 17 эВ недостаточна велика для образования генетически несвязанной электронно-дырочной пары, для которой необходимо 24–27 эВ [21]. Следовательно, быстрые рекомбинационные процессы генетически связанных пар будут приводить к формированию высокоэнергетичных экситонов. Из сказанного выше можно заключить, что в формировании десорбированных возбужденных частиц могут принимать участие как низкоэнергетичные экситоны вблизи поверхности, так и высокоэнергетичные экситоны, образующиеся далеко в глубине образца.

Выход экситона на поверхность контролируется временем его жизни по отношению к автолокализации и вероятностью захвата структурными нарушениями или примесными центрами. В общем виде этот процесс при стационарных условиях возбуждения можно представить в рамках кинетического уравнения диффузии свободного экситона:

$$\frac{dn_{FE}}{dt} = I_{FE} - n_{FE} \left(\frac{1}{\tau_{STE}} + \frac{1}{\beta_O N_O} \right) - (k_O N_O + k_S N_S + k_d N_d) = 0, \quad (2)$$

где n_{FE} — концентрация свободных экситонов (FE) в объеме образца; I_{FE} — количество FE, создаваемых в единичном объеме за единицу времени; τ_{STE} — время жизни FE по отношению к автолокализации; $1/\beta_O N_O$ — параметр, определяющий время жизни FE по отношению к образованию Ag_2^* , стимулированного примесью кислорода; N_O , N_S и N_d — концентрации примесных центров кислорода, поверхностных атомов и дефектов, а k_O , k_S и k_d — константы скорости захвата свободного экситона этими центрами соответственно.

Расчет этих процессов, вообще говоря, является сложной задачей. Однако в предельном случае достаточно высокой концентрации кислорода захват экситона и передача его энергии к примеси являются преобладающими. При 1 ат.% O_2 интенсивность излучения автолокализованных центров $Ag_2^*(M)$ уменьшается более чем на порядок. При этом значительно возрастает интенсивность примесной люминесценции [19]. Соответственно пропорционально должна была уменьшиться вероятность выхода экситона на поверхность, границы зерен и к дефектным узлам решетки. Полоса c , которая, возможно, связана с излучением атомов непосредственно вблизи дефектов, границ зерен или поверхности образца, ведет себя именно таким образом, коррелируя с изменением интенсивности полосы M . Следовательно, при введении примеси кислорода включаются некоторые дополнительные механизмы, стимулирующие десорбцию. Поскольку примесь ксенона в матрице Ag не вызывает радикальных изменений относительной интенсивности $I(b)/I(M)$, можно предположить, что кислород обладает специфическим воздействием на эффективность десорбции.

На наш взгляд, этой особенностью может быть положительное сродство кислорода к электрону. Напомним, что для атома кислорода энергия сродства к электрону $E_a = 1,465$ эВ, а для моле-

кулы кислорода $E_a = 0,44$ эВ. Кристаллический аргон, напротив, обладает отрицательным сродством к электрону, определяемым как $V_0 \equiv E_g - E_{th} = 0,3$ эВ. (Здесь E_g и E_{th} есть ширина энергетической щели и пороговая энергия для выхода фотоэлектронов соответственно.) Поэтому вопрос о возможной стабилизации отрицательно заряженных ионов O^- или O_2^- внутри объема образца требует тщательного анализа и дополнительных экспериментальных исследований. Отметим, что в ксеноне обнаружена возможность образования стабильных комплексов $Xe^+ + F^-$ [24], однако в случае аргона возможность их существования проблематична. Это связано с тем, что сродство к электрону у фтора ($E_a = 3,4$ эВ) значительно выше, чем у кислорода, а V_0 для кристаллического ксенона имеет противоположный знак: $V_0 = -0,4$ эВ. С другой стороны, в аргоне существует достаточно эффективный путь связывания отрицательных ионов путем образования трехатомных комплексов с переносом заряда типа $Ar_2^+ O^-$ [19]. После излучения в основное состояние комплекс $Ar_2^+ O^-$ распадается на нейтральные компоненты.

В приповерхностном слое свойства матрицы Ag изменяются. В этой области кристалла, как показали исследования [25], знак сродства Ag к электрону изменяется на противоположный, что может способствовать образованию устойчивого ионного комплекса $Ag_n O^-$. Недавние исследования показали возможность существования стабильных кластеров $Ag_n O^-$ [26]. Наиболее вероятным оказалось формирование кластеров с $n = 12$. Полная энергия стабилизации O^- в таком кластере составляет 0,63 эВ. Кластеры $Ag_{12} O^-$ обладают повышенной температурой колебательной подсистемы T_i . Выполненный в [26] расчет для $n = 12$ показывает $T_i \approx 20$ К, в то время как для $n \geq 15$ $T_i \approx 4$ К. Если подобный комплекс образуется на поверхности кристалла, то он может оказаться зоной с ослабленной внутренней связью атомов. Возбуждение такого комплекса экситоном, вышедшим на поверхность, может привести к повышению вероятности десорбции в этой области. Кластеры $Ag_{12} O^-$ имеют форму икосаэдра с атомом кислорода, расположенным в центре [26]. На поверхности макроскопического кристалла форма такого образования может несколько измениться. Однако в любом случае она отличается от ГЦК структуры, находясь, возможно, ближе к ГПУ, которая является более предпочтительной при введении примеси кислорода [27].

Отметим также, что компьютерное моделирование смещений, вызванных примесью нейтрального атома кислорода в матрице аргона, указыва-

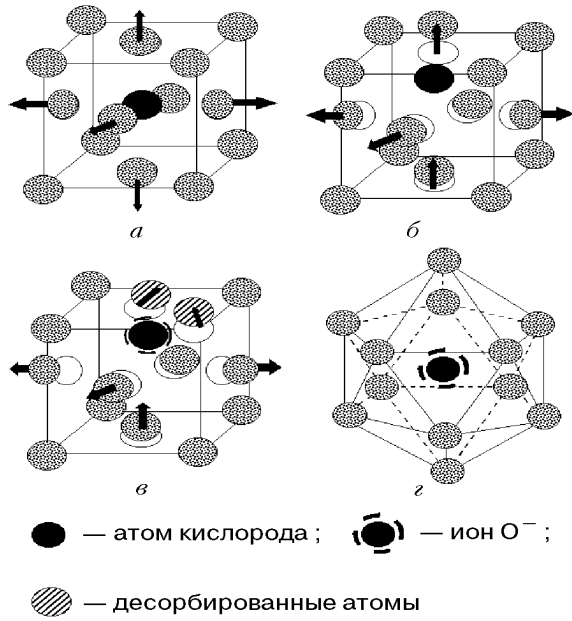


Рис. 7. Структура ближайшего окружения нейтрального атома кислорода в матрице аргона с ГЦК структурой в возмущенном (а) и невозмущенном (б) состояниях, и иона O^- в ГЦК решетке (в) и в кластере $Ar_{12}O^-$ (г) [26].

ет на возможность подобной перестройки [28]. Расчет показывает, что атом кислорода в основном состоянии, находящийся в узле замещения, очень слабо искажает окружающую решетку. Нарушения структуры вокруг атома О, находящегося в узле внедрения, имеют симметрию D_{4h} и образуют тетраэдр со смещением наиболее близко расположенных атомов Ar приблизительно на $0,4 \text{ \AA}$ вдоль вертикальной оси, проходящей через атом кислорода, и всего на $0,08 \text{ \AA}$ в направлении, перпендикулярном к ней. Поскольку ион O^- имеет близкую конфигурацию 2P , а дополнительный электрон усиливает взаимодействие, деформация может оказаться более значительной.

На рис. 7 показано ближайшее окружение нейтрального атома кислорода в матрице ГЦК аргона в возмущенном и невозмущенном состояниях, а также иона O^- в кластере. Такая структурная перестройка способствует ослаблению связи и отрыву поверхностного атома Ar при его возбуждении. Кислород при этом может оставаться в более низко лежащем слое, что объясняет отсутствие люминесценции свободных атомов О. В согласии с предложенной моделью находятся результаты работы [18] по наблюдению десорбции отрицательно заряженных атомов O^- из кристаллов аргона, содержащих примесь кислорода.

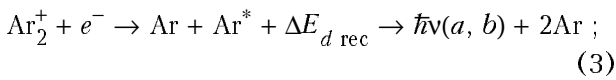
При концентрации кислорода в матрице аргона менее 1 ат. % мы не наблюдали люминесценцию

молекул кислорода O_2 , что связано с их эффективной диссоциацией при взаимодействии с высокоэнергетичными экситонами матрицы аргона [29]. Не наблюдается также и излучение отдельных атомов О, а только их соединения с аргоном: ArO^* и $Ar_2^+O^-$. Это свидетельствует о достаточной степени стабилизации атомов О в междоузлиях решетки и высокой эффективности их взаимодействия с соседними атомами аргона. Максимум интенсивности излучения окислов аргона достигается при концентрации кислорода $C \approx 0,1 \text{ ат. \%}$. При $C = 1 \text{ ат. \% } O_2$ происходит тушение излучения ArO^* и $Ar_2^+O^-$ за счет разгорания молекулярной люминесценции O_2^* , т.е. появление «свободных» центров кислорода. Как видно на рис. 5, б, даже малые дозы ксенона быстро гасят активность десорбции. При этом также быстро уменьшается люминесценция «свободных» молекул кислорода, которые могут захватывать электрон. Одновременно возрастает интенсивность нейтральных «связанных» эксимеров кислорода с ксеноном: XeO^* и Xe^+O^- . Все эти изменения могут быть обусловлены локализацией избыточных кислородных центров вблизи примесных атомов Хе, обладающих большей химической активностью, чем Ar. В свою очередь, кислород усиливает десорбцию близлежащего атома Хе, оказавшегося на поверхности (см. рис. 6).

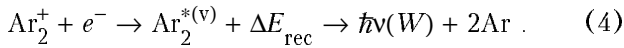
Спектр фотовозбуждения полосы W , полученный в работе [12], в основных чертах совпадает со спектром фотовозбуждения объемной люминесценции Ar_2^* , но с явным перераспределением интенсивности в пользу поверхностных экситонов и нижайших объемных экситонов с $n = 1$ [17]. Эти состояния, по-видимому, вносят основной вклад в формирование состояний, ответственных за излучение полосы W . Помимо этого, максимум вблизи $2E_g$ свидетельствует о важной роли положительных ионов в заселении возбужденных молекулярных состояний $Ar_2^{*(v)}(W)$. Как показано в [12], он связан с диссоциативной рекомбинацией автолокализованной дырки с электроном вблизи поверхности образца. Отметим, что такой же максимум, соответствующий формированию дырочных состояний, присутствует и в спектре возбуждения молекулы Ar_2^* в объеме образца.

В отличие от фотовозбуждения возбуждение кристаллов аргона высокоэнергетичными электронами имеет наибольшую эффективность в области энергий между описанными максимумами, приблизительно на 3 эВ выше E_g и соответствует наиболее вероятному рождению электронно-дырочных пар [23]. Поскольку время автолокализации дырки очень мало ($\tau \sim 10^{-12} \text{ с}$ [21]), перенос

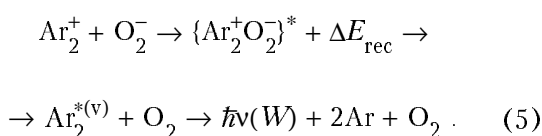
энергии к поверхности осуществляется через автолокализованные молекулярные ионы Ar_2^+ . Поэтому далее мы рассмотрим влияние примеси кислорода на рекомбинационный механизм десорбции:



или



Подвижность автолокализованных дырок мала по сравнению со свободными экситонами и вероятность выхода их на поверхность определяется временем жизни Ar_2^+ до рекомбинации с электроном τ_{rec} . В свою очередь, τ_{rec} зависит от двух факторов: начальной концентрации зарядовых состояний и вероятности захвата их на примеси. Начальная концентрация положительных ионов и электронов в кристалле определяется, по существу, условиями возбуждения образца, которые поддерживались одинаковыми как в чистых кристаллах, так и в кристаллах с примесями. С другой стороны, захват Ar_2^+ на примеси внутри объема образца должен приводить к одновременному уменьшению интенсивности обеих полос M и W . Это, очевидно, следует из спектров фотовозбуждения этих полос, поскольку вклад ионной части, расположенной выше E_g , в общую интенсивность спектра для них практически одинаков. Аналогичный вывод был сделан на основе кинетической модели захвата дырок на примесных центрах в работе [15]. Таким образом, два эти фактора не могли бы привести к усилению десорбции с поверхности образца. Третьим фактором, который может способствовать увеличению вероятности выхода положительных ионов Ar_2^+ на поверхность, может оказаться накопление вблизи нее неравновесной концентрации отрицательных зарядов за счет ионов O^- или O_2^- . Возникновение локального электрического поля между разноименными ионами может значительно увеличить подвижность Ar_2^+ в направлении к поверхности. Последующая рекомбинация через образование промежуточных нестабильных эксиплексных соединений с переносом заряда может привести к образованию возбужденных молекул $\text{Ar}_2^{*(v)}$ вблизи поверхности кристалла:



Энергия, выделяющаяся в процессе рекомбинации ΔE_{rec} , способствует выходу возбужденных атомов и молекул за пределы поверхности кристалла. Такой механизм стимуляции может давать дополнительный вклад в усиление десорбции эксимеров $\text{Ar}_2^{*(v)}$. Отметим, что рекомбинация Ar_2^+ с электроном может осуществляться и без непосредственного участия кислорода в этом процессе — за счет перескока электрона на достаточно большие расстояния между двумя разноименными ионами. Как показано в [30], такой процесс может происходить даже на расстояниях $r \approx 1,5$ нм, что в три раза превышает параметр решетки Ar . Кислород в этом случае будет служить лишь временной ловушкой для стабилизации электрона. Очевидно, наиболее важную роль здесь будут играть отрицательно заряженные молекулы, поскольку энергия связи электрона с O_2^- на 1 эВ меньше, чем с O^- .

Для проверки предложенных гипотез необходимы дополнительные исследования, включающие одновременные измерения оптических и электрических характеристик кристалла. Необходимо также более подробные теоретические исследования эффективности десорбции на основе кинетики нейтральных и ионных возбуждений.

Заключение

Исследована десорбция возбужденных атомов и молекул с поверхности кристаллического аргона под воздействием электронного облучения. В кристаллах, содержащих примесь кислорода около 1 ат.%, происходит значительное усиление десорбции возбужденных атомов и молекул аргона по сравнению с кристаллами чистого аргона. Наличие примеси ксенона в матрице аргона не вызывает подобного эффекта, однако наблюдается усиление десорбции примесных атомов Xe в присутствии примеси кислорода. Рассмотрены возможные причины увеличения выхода десорбции, стимулированной примесью O_2 . Предложены два возможных механизма, связанных с захватом электронов на примесных центрах кислорода и образованием ионов O^- и O_2^- . Один из них, возможно, обусловлен структурной перестройкой решетки аргона вблизи иона O^- и соответствующим уменьшением энергии связи поверхностных атомов Ar . Второй может быть связан с увеличением вероятности рекомбинации Ar_2^+ с электроном за счет переброса отрицательного заряда между ионами O_2^- и Ar_2^+ , стабилизированными вблизи поверхности кристалла.

1. E. Roick, R. Gaethke, P. Gurtler, T. O. Woodruff, and G. Zimmerer, *J. Phys.* **C17**, 945 (1984).
2. F. Coletti, J. M. Debever, and G. Zimmerer, *J. Phys. Lett.* **45**, L467 (1984).
3. C. T. Reinmann, R. E. Jonson, and W. L. Brown, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 600 (1984), C. T. Reinmann, W. L. Brown, D. E. Grosjen, M. J. Nowakowski, and W. T. Buller, *Phys. Rev.* **B45**, 43 (1992).
4. P. Feulner, T. Muller, A. Puschmann, and D. Menzel, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 791 (1987).
5. O. Ellegaard, R. Pedris, J. Schou, et. al., *Appl. Phys.* **A46**, 305, (1988).
6. I. Arakawa, M. Takahashi, and K. Takeuchi, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 2090 (1989).
7. T. Kloiber and G. Zimmerer, *Phys. Scripta* **41**, 962 (1990).
8. M. Joppien, F. Grotelushen, T. Kloiber, M. Lengen, T. Moller, J. Wormer, G. Zimmerer, J. Keto, M. Kykta, and M. C. Castex, *J. Luminesc.* **48–49**, 601 (1991).
9. А. Г. Белов, В. Н. Свищев, И. Я. Фуголь, *ФНТ* **15**, 61 (1989).
10. E. V. Savchenko, I. Ya. Fugol', O. N. Grigorashchenko, S. A. Gubin, and A. N. Ogurtsov, *Low Temp. Phys.* **19**, 418 (1993).
11. R. E. Jonson and J. Schou, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **43**, 403 (1993).
12. O. N. Grigorashchenko, A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, J. Becker, M. Runne, and G. Zimmerer, *Surface Science* **390**, 277 (1997).
13. J. Schow, P. Borgesen, O. Ellegaard, and H. Sorensen, *Phys. Rev.* **B34**, 93 (1986).
14. T. Hirayama, A. Hayama, T. Koike, T. Kuninobu, I. Arakawa, K. Mitsuke, M. Sakurai, and E. V. Savchenko, *Surface Science* **390**, 266 (1997); E. V. Savchenko, T. Hirayama, A. Hayama, T. Koike, T. Kuninobu, I. Arakawa, K. Mitsuke, and M. Sakurai, *ibid.* **390**, 261 (1997).
15. C. T. Reimann, W. L. Brown, and R. E. Johnson, *Phys. Rev.* **B37**, 1455 (1988).
16. E. Hudel, E. Steinacker, and P. Feulner, *Phys. Rev.* **B44**, 8972 (1991).
17. A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, J. Becker, M. Runne, and G. Zimmerer, *J. Luminesc.* **76–79**, 478 (1998).
18. L. Sanche, L. Parenteau, and P. Cloutier, *J. Chem. Phys.* **91**, 2664 (1989).
19. A. G. Belov, I. Ya. Fugol', and E. M. Yurtaeva, *Low Temp. Phys.* **24**, 440 (1998).
20. I. Ya. Fugol' and A. G. Belov, *Solid State Commun.* **17**, 1125 (1975).
21. N. Schwentner, E. E. Koch, and J. Jortner, *Electronic Excitations in Condensed Rare Gases*, Springer-Verlag, Berlin (1985).
22. A. Adams and P. K. Hausma, *Phys. Rev.* **B22**, 4258 (1980).
23. B. Sonntag, *Dielectric and optical properties in book Rare Gas Solids*, M. L. Klein and J. A. Venables (eds.), vol. 2, Academic Press, New York (1977).
24. M. E. Fajardo and V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **89**, 4124 (1988).
25. M. Michaud and L. Sanche, *Phys. Rev.* **B50**, 4725 (1994).
26. S. T. Arnold, J. U. Hendricks, and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **102**, 39 (1995).
27. H. Kiefte, M. J. Clouter, and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **81**, 1419 (1984).
28. D. Maillard, J. Fournier, H. H. Mohammed, and C. Girardet, *J. Chem. Phys.* **78**, 5480 (1983).
29. Е. М. Юртаева, И. Я. Фуголь, А. Г. Белов, *ФНТ* **16**, 101 (1990).
30. D. Paillard and J. M. Mestdagh, *J. Chem. Phys.* **91**, 6866 (1989).

Stimulation of argon desorption by oxygen impurity

A. G. Belov, E. M. Yurtaeva, and I. Ya. Fugol'

The effect of oxygen impurity on desorption of excited atoms and molecules from the argon crystal surface is investigated. It is found that the desorbed particle yield increases considerable for a 1 at.% O₂ content in the argon matrix. Xenon impurity is shown to produce no similar effect. Some possible models of argon desorption stimulation by oxygen impurity are considered. One of the mechanisms is supposed to be due to the formation of argon micro-clusters round a O⁻ ion near the crystal surface. Another mechanism may be associated with the increase in the probability of Ar₂⁺ electron recombination due to the negative charge jump between the O₂⁻ and Ar₂⁺ ions.