

Электронно-стимулированная десорбция возбужденных атомов из твердого азота

А.П. Барабашов, И.В. Хижный, С.А. Уютнов, М.А. Блудов, Е.В. Савченко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: apbarabashov@gmail.com*

Статья поступила в редакцию 15 сентября 2016 г., опубликована онлайн 24 октября 2016 г.

Десорбция частиц с поверхности твердого азота, стимулированная электронами подпороговых энергий, исследована в области атомных переходов с применением люминесцентной ВУФ спектроскопии. Варьирование энергии электронного пучка позволило разделить вклады объема образца и приповерхностной области. Впервые получено доказательство электронно-стимулированной десорбции возбужденных атомов азота и предложены ее механизмы.

Десорбцію частинок з поверхні твердого азоту, яка стимульована електронами підпорогових енергій, досліджено в області атомних переходів із застосуванням люмінесцентної ВУФ спектроскопії. Змінення енергії електронного пучка дозволило розділити вклади об'єму зразка та приповерхневої області. Вперше отримано доказ електронно-стимульованої десорбції збуджених атомів азоту та запропоновано її механізми.

PACS: 68.43.Rs. Электронно-стимулированная десорбция;
78.60.Nk. Катодолюминесценция;
29.30.Er. Спектроскопия заряженных частиц.

Ключевые слова: десорбция, люминесцентная спектроскопия, твердый азот, электронно-стимулированные процессы.

Введение

Электронное облучение является одним из перспективных способов модификации физических и химических свойств твердого тела. Электронно-стимулированные процессы — это, так называемые, подпороговые процессы, при которых управление свойствами вещества осуществляется посредством возбуждения электронной подсистемы кристалла, т.е. происходит изменение структуры образца, создание в нем дефектов и модификация поверхности под воздействием энергии более низкой, чем пороговая энергия образования дефектов при ударном механизме. Интерес к совокупности электронно-стимулированных процессов, вызванных взаимодействием электронного пучка с твердым телом, диктуется необходимостью понимания механизмов этих процессов как для решения фундаментальных вопросов физики и химии твердых тел, так и для развития многочисленных приложе-

ний. Возможность модификации твердых тел через электронную подсистему обнаружена в широком классе материалов [1–3]. Необходимыми критериями такого сценария модификации являются локализация энергии и заряда. Сценарий модификации может включать создание дефектов, изменение структуры и диффузию в объеме твердого тела, а также эмиссию (десорбцию) атомов или ионов и электронов с поверхности [1–3].

Одним из наиболее широко изучаемых процессов, стимулированных возбуждением электронной подсистемы, является десорбция [4,5]. Впервые явление десорбции было обнаружено более 30 лет назад. В первых экспериментальных работах изучалась десорбция чужеродных частиц (в основном молекул газов), адсорбированных на поверхностях твердых тел. Несколько позже было установлено, что под действием электронов с низкой энергией происходит изменение свойств твердого тела, а также распад молекул с де-

сорбцией отдельных компонентов (молекул и атомов вещества, которое подвергается облучению электронным пучком). Электронно-стимулированная десорбция твердого азота привлекает особое внимание астрофизиков, поскольку твердый азот является одним из наиболее широко распространенных веществ в космосе и солнечной системе. Сведения о десорбции с поверхности твердого азота важны также для обеспечения высокого вакуума в ускорителях, содержащих криогенные системы, которые в процессе работы подвергаются интенсивному облучению. Десорбция твердого азота изучалась при возбуждении образцов различными видами ионизирующего излучения, например, ионами [6–12] и фотонами [13,14]. Электроны использовались для облучения в работах [15–19]. Большая часть работ по электронно-стимулированной десорбции твердого азота была выполнена с использованием масс-спектрометрических методов, которые дают информацию о типе десорбирующихся частиц (их массе) и их кинетической энергии. Определение электронного состояния, в котором десорбируют частицы, требует применения спектроскопических методов. Десорбция возбужденных молекул азота в состоянии $C^3\Pi_u$ была обнаружена нами с применением люминесцентной и активационной спектроскопии [20]. В настоящей работе методы люминесцентной спектроскопии использованы для поиска десорбции возбужденных атомов, поскольку несмотря на широкие исследования десорбции этот вопрос остается открытым.

Эксперимент

Образцы твердого азота выращивали посредством осаждения из газовой фазы на поверхность металлической подложки, установленной в камере с вакуумом 10^{-8} мбар. Использовали азот чистотой 99,999%. Подложку охлаждали жидким гелием. Температура образца, которая контролировалась калиброванным кремниевым датчиком в течение всего эксперимента, составляла 4,7 К при осаждении. Нагрев образца под пучком не превышал 0,3 К. Толщину осаждаемого образца контролировали по изменению давления в камере напуска и варьировали от 100 до 100000 нм. Важно отметить, что поверхность образца является открытой, что позволяет напрямую облучать его электронным пучком и записывать спектр люминесценции как в видимой области, так и в области вакуумного ультрафиолета с помощью двух спектральных приборов. Для облучения образцов использовали электронный пучок с различной энергией (500 эВ и 1500 эВ). Меняя энергию облучения, можно было зондировать образец по глубине, т.е. варьировать глубину проникновения электронов в образец. Более подробно техника эксперимента описана в разд. 7 работы [21].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 изображен спектр люминесценции твердого азота в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ), состоящий из синглетной молекулярной серии $a^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$, а также интеркомбинационной серии Вегарда–Каплана $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$. В наиболее коротковолновой области зарегистрирован пик атомного излучения на переходах $^4P_{1/2-5/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$. Положение пика атомной люминесценции азота (1200 Å) на рис. 1, совпадает (в пределах точности эксперимента) с его положением в спектре свечения азота в газовой фазе в отличие от молекулярных эмиссий, которые сдвинуты в длинноволновую сторону по отношению к их положению в спектрах газовой фазы. Ширина атомной линии определяется разрешающей способностью прибора, которая не позволяет разрешить тонкую структуру линии.

Отсутствие сдвига дает основание предположить, что мы наблюдаем свечение частиц, покинувших поверхность образца. Если атом азота излучает из объема кристалла, наблюдается матричный сдвиг ΔE длины волны излучения L , который обусловлен взаимодействием атома азота с окружающими атомами. Так, в матрице неона сдвиг этой линии составляет $\Delta E = E_m - E_g = 0,04$ эВ [22]. Как видно на рис. 1, интенсивность атомной люминесценции относительно молекулярных полос в более тонком образце существенно выше, что свидетельствует о более значительном вкладе в эмиссию приповерхностного слоя образца. Для подтверждения данного предположения было проведено зондирование образца по глубине электронами с различной энергией.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции азота под воздействием электронного пучка с различной энергией (0,5 и 1,5 кэВ). Первое, что важно отме-

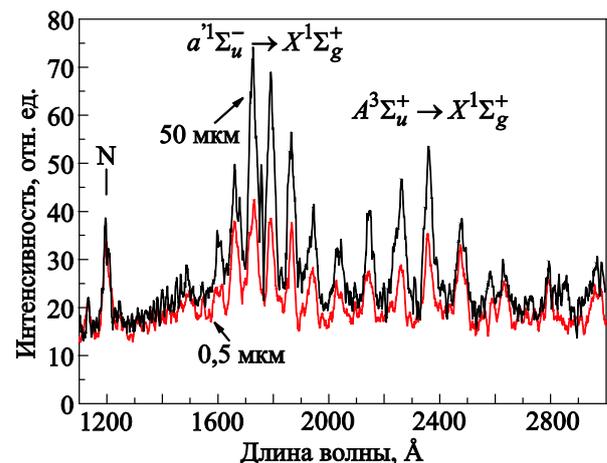


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Католюминесценция (CL) твердого азота для образцов различной толщины при возбуждении электронами с энергией 700 эВ. Положение атомной линии в газовой фазе отмечено вертикальной чертой.

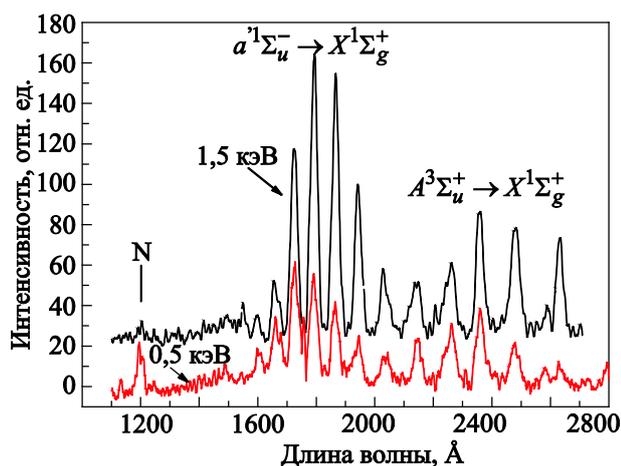


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Зондирование образцов по глубине электронным пучком с различной энергией. Положение атомной линии в газовой фазе отмечено вертикальной чертой.

тить, это совпадение пика атомного свечения со спектром газовой фазы, как и наблюдалось в спектрах образцов различной толщины. На графике также видно, что при облучении образца более медленными электронами с меньшей глубиной проникновения (10 нм для электронов с энергией 0,5 кэВ, тогда как для электронов с энергией 1,5 кэВ — 100 нм) относительная интенсивность атомного свечения значительно выше. Это является подтверждением того, что наблюдаемое нами свечение (${}^4P_{1/2-5/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ переходы) соответствует излучению атомов, десорбировавших с поверхности твердого азота в возбужденном состоянии.

Облучение электронами может приводить к диссоциации молекул азота с последующим появлением атомов азота в возбужденном состоянии. Другим возможным каналом генерации возбужденных атомов является диссоциативная рекомбинация центров N_3^+ , которые возникают при облучении твердого азота электронами [23]. В результате рекомбинации N_3^+ с электроном, согласно данным [24], наиболее вероятным каналом диссоциации является следующая реакция: $N_3^+ + e^- \rightarrow N_2 + N + \Delta E_3$. В процессе данной реакции выделяется энергия, которая, согласно теоретическим расчетам, равна 10,5 эВ. Часть этой энергии уходит на то, чтобы перевести атом азота в возбужденное состояние (10,3 эВ), а часть превращается в кинетическую энергию, которая позволяет возбужденному атому десорбировать с поверхности образца.

Выводы

Анализ спектров люминесценции твердого азота при возбуждении электронами подпороговой энергии наряду с изучением спектров тонких пленок и зондированием образцов по глубине выявил вклад возбужденных атомов азота в электронно-стимулированную

десорбцию. Было показано, что атомы десорбируют с поверхности в состоянии 4P . Предложено два возможных канала десорбции возбужденных атомов — диссоциация молекул азота с последующим возбуждением атомов азота и генерация атомов азота в результате диссоциативной рекомбинации центров N_3^+ с электронами.

1. N. Itoh and A.M. Stoneham, *Materials Modification by Electronic Excitation*, Cambridge University Press, Cambridge (2000), p. 523.
2. K.S. Song and R.T. Williams, *Self-Trapped Excitons*, Springer-Verlag, Berlin (1996), p. 404.
3. Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик, *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах*, Наука, Москва (1989), с. 263.
4. R.E. Johnson and J. Schou, *Mat. Fys. Medd. Kgl. Dan. Vid. Selsk.* **43**, 403 (1993).
5. R.E. Johnson, R.W. Carlson, T.A. Cassidy, and M. Fama, in: *The Science of Solar System Ices*, M.S. Gudipati and J. Castillo-Rogez (eds.), Astrophysics and Space Science Library, Springer Science and Business Media, New York (2012), Vol. 356, chap. 17.
6. M. Caron, H. Rothard, and A. Clouvas, *Surf. Sci.* **528**, 103 (2003).
7. F.L. Rook, R.E. Johnson, and W.L. Brown, *Surf. Sci.* **164**, 625 (1985).
8. W.L. Brown and R.E. Johnson, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **13**, 295 (1986).
9. O. Ellegard, J. Schou, B. Stenum, H. Sørensen, R. Pedrys, B. Warczak, D.J. Oostra, A. Haring, and A.E. Devries, *Surf. Sci.* **302**, 371 (1994).
10. O. Ellegard, J. Schou, H. Sørensen, R. Pedrys, and B. Warczak, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **78**, 192 (1993).
11. V. Balaji, D.E. David, R. Tian, J. Michl, and H.M. Urbassek, *J. Phys. Chem.* **99**, 15565 (1995).
12. B. Stenum, O. Ellegaard, J. Schou, H. Sørensen, and R. Pedrys, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **58**, 399 (1991).
13. R. Zehr, C. French, B.C. Haynie, A. Solodukhin, and I. Harrison, *Surf. Sci.* **451**, 76 (2000).
14. K.I. Öberg, E.F. van Dishoeck, and H. Linnartz, *Astron. Astrophys.* **496**, 281 (2009).
15. O. Ellegard, J. Schou, H. Sørensen, and P. Børgeesen, *Surf. Sci.* **167**, 474 (1986).
16. R. Pedrys, D.J. Oostra, A. Haring, A.E. Devries, and J. Schou, *Radiat. Eff. Defects Solids* **109**, 239 (1989).
17. E. Hudel, E. Steinacker, and P. Feulner, *Surf. Sci.* **273**, 405 (1992).
18. O. Rakhovskaia, P. Wiethoff, and P. Feulner, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **101**, 169 (1995).
19. H. Shi, P. Cloutier, and L. Sanche, *Phys. Rev. B* **52**, 5385 (1995).
20. E. Savchenko, I. Khyzhniy, S. Uytunov, A. Barabashov, G. Gumenchuk, A. Ponomaryov, and V. Bondybey, *Phys. Status Solidi C* **12**, 49 (2015).

21. M.A. Allodi, R.A. Baragiola, G.A. Baratta, M.A. Barucci, G.A. Blake, J.R. Brucato, C. Contreras, S.H. Cuyllé, Ph. Boduch, D. Fulvio, M.S. Gudipati, S. Ioppolo, Z. Kaňuchová, A. Lignell, H. Linnartz, M.E. Palumbo, U. Raut, H. Rothard, F. Salama, E.V. Savchenko, E. Sciamma-O'Brien, and G. Strazzulla, *Space Sci. Rev.* **180**, 101 (2013).
22. E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, A.P. Barabashov, G.B. Gumenchuk, M.K. Beyer, A.N. Ponomaryov, and V.E. Bondybey, *J. Phys. Chem. A* **119** (2015) 2475.
23. Y-J. Wu, H-F. Chen, S-J. Chuang, and T-P. Huang, *Astrophys. J.* **768**, 83 (2013).
24. V. Zhaunerchyk, W.D. Geppert, E. Vigren, M. Hamberg, M. Danielsson, M. Larsson, R.D. Thomas, M. Kaminska, and F. Österdahl, *J. Chem. Phys.* **127**, 014305 (2007).

Electron-stimulated desorption of excited atoms from solid nitrogen

A.P. Barabashov, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov,
M.A. Bludov, and E.V. Savchenko

The desorption of particles from the surface of solid nitrogen stimulated by the electrons with subthreshold energies was studied in the range of atomic transitions using VUV fluorescent spectroscopy. Varying the electron beam energy allowed us to discriminate the yields from the bulk and from the sub-surface region. The evidence of electron-stimulated desorption of excited nitrogen atoms was obtained for the first time and its mechanisms were suggested.

PACS: 68.43.Rs Electron stimulated desorption;
78.60.Hk Cathodoluminescence,
ionoluminescence;
29.30.Ep Charged-particle spectroscopy.

Keywords: desorption, luminescence spectroscopy, solid nitrogen, electron-stimulated processes.