

Излучение молекулярного азота при бомбардировке электронами пиролитического аэрогеля SiO_2 и алюминия

М. В. Завертяев⁺, В. А. Козлов⁺, Н. В. Пестовский⁺¹⁾, А. А. Петров⁺, А. А. Родионов⁺, С. Ю. Савинов⁺,
С. Н. Цхай⁺, Ю. Д. Заварцев*, А. И. Загуменный*, С. А. Кутовой*

⁺ Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

* Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 августа 2019 г.

После переработки 1 октября 2019 г.

Принята к публикации 17 октября 2019 г.

Обнаружено, что при бомбардировке электронами пиролитического аэрогеля SiO_2 на воздухе при атмосферном давлении интенсивность излучения 2^+ системы полос молекулы N_2 (переход $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{V}^3\Pi_g$) выше на 40–70 %, чем при бомбардировке алюминия в тех же условиях. Зависимости спектральной плотности энергии излучения на длине волны 337 нм (колебательный переход 0-0 2^+ системы полос N_2) от температуры мишени в области 30–60° С для алюминия и SiO_2 отличаются между собой, что свидетельствует о различных механизмах возбуждения состояния $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$. Высказано предположение, что при бомбардировке мишени из SiO_2 возбуждение состояния $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$ осуществляется не только прямым ударом электронов первичного пучка и вторичных электронов, но и путем передачи энергии от экситонов и электронов проводимости, возникающих в SiO_2 в результате облучения, молекулам N_2 при их контакте с поверхностью SiO_2 .

DOI: 10.1134/S0370274X1922003X

Взаимодействие конденсированных сред и молекул газа в возбужденных состояниях, возникающее, в частности, при фотохимических процессах на границе раздела твердое тело–газ, представляет значительный интерес [1–4]. В этой связи SiO_2 – удобная модельная система, поскольку особенности электронных возбуждений в этом материале хорошо исследованы [5–8]. Недавно [9, 10] было обнаружено, что помещение в газы N_2 , O_2 , CO_2 и пары воды приводит к тушению фотолуминесценции (ФЛ) дефектов высокодисперсного SiO_2 , что свидетельствует о взаимодействии излучателей ФЛ с окружающим газом.

В настоящей работе представлены первые результаты исследования другого явления, возникающего при взаимодействии высокодисперсного SiO_2 , облучаемого импульсным электронным пучком, с окружающим воздухом, связанного с возбуждением излучения молекул N_2 .

Электронный пучок формировался ускорителем РАДАН-ЭКСПЕРТ [11, 12]. Каждый импульс генератора импульсного напряжения (ГИН), прикладываемого к вакуумному диоду ИМАЗ-150Э с частотой 1 Гц, приводил к последовательности из 6–7 импульсов электронов длительностью не более 1 нс и вре-

менем между импульсами ~ 5 нс. Энергия электронов в пучке – 120–300 кэВ, сила тока – до 50 А, диаметр пучка ~ 2 см. Пространство между электронной трубкой и образцом длиной 2 см заполнено воздухом при атмосферном давлении. Все измерения характеристик излучения, в которых не исследовалась зависимость энергии излучения от температуры, проводились при комнатной температуре.

Спектры излучения регистрировались аналогично [13] спектрометром OCEAN FLAME-S-XR1-ES, на входную щель которого излучение направлялось кварцевым оптоволоконном. Диапазон измерений – 200–1024 нм, спектральное разрешение ~ 1 –2 нм, время экспозиции – 65 с. Каждый измеренный спектр представляет собой спектральную плотность энергии излучения, испускаемого в течение 65 с при 65 импульсах ГИН. Все спектры, представленные в работе, представляют собой среднее арифметическое ~ 10 измерений. Спектральная чувствительность системы скорректирована при помощи эталонных дейтериевой и галогеновой ламп в диапазоне 210–1024 нм.

Для измерения зависимости интенсивности от времени излучение направлялось на входную щель шириной 1 мм монохроматора Solar TP MS2004 кварцевым оптоволоконном длиной 15 м. За выходной щелью шириной 1 мм размещался фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) Hamamatsu H3695-10. Сигнал с

¹⁾e-mail: pestovsky@phystech.edu

ФЭУ регистрировался осциллографом HP Infiniium 54835A с полосой пропускания 1.5 ГГц. Временное разрешение системы ~ 1 нс. Обратная линейная дисперсия монохроматора ~ 4 нм/мм, что соответствует спектральному интервалу шириной ~ 4 нм.

В качестве мишеней использовались высокодисперсный порошок SiO_2 ORISIL-380 (удельная поверхность $- 380 \pm 40 \text{ м}^2/\text{г}$, массовая доля $\text{SiO}_2 - 99.9\%$) и алюминиевая фольга толщиной 10 мкм. Материалы имеют близкие (более 90 %) коэффициенты оптического отражения в области 300–450 нм [14, 15].

На рисунке 1 представлена схема измерений. Электронный пучок от электронной трубки направлялся сверху вниз на мишень. Порошок SiO_2 зал

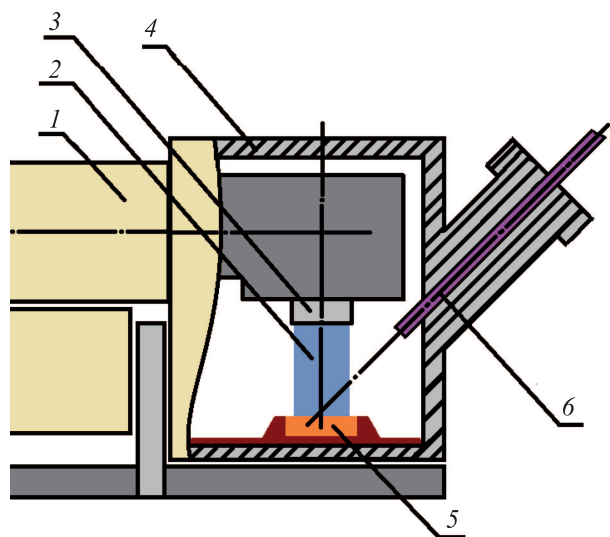


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема экспериментальной установки: 1 – ускоритель РАДАН-ЭКСПЕРТ; 2 – область свечения воздуха; 3 – вакуумный сильноточный диод ИМА3-150Э; 4 – свинцовая защитная камера; 5 – образец; 6 – кварцевый оптоволоконный кабель

сыпался в цилиндрический паз диаметром 28 мм и глубиной 5 мм в заземленном дюралевом столике. При бомбардировке алюминия этот паз заполнялся металлом. При сопоставлении интенсивностей излучения в рамках каждого измерения все геометрические параметры сохранялись равными. Так, диаметр области, засыпанной порошком SiO_2 , был равен диаметру алюминиевой фольги с точностью ~ 1 мм. С такой же точностью совпадали расстояния от электронной трубки до поверхностей мишеней. Положение оптоволокон не менялось. Таким образом, объемы воздуха между трубкой и мишенью, а также вклад в излучение отражения от поверхностей мишеней были одинаковы при бомбардировке SiO_2 и алюминия.

На рисунке 2 представлен спектр излучения при облучении электронами пиролитического аэрогеля SiO_2 на воздухе, исследованный в [13], состоящий из излучения молекул азота и катодолюминесценции (КЛ) SiO_2 . Полосы с максимумами на длинах волн 298, 316, 337, 354, 358, 371, 376, 380, 400 и 406 нм соответствуют 2-0, 1-0, 0-0, 1-2, 0-1, 2-4, 1-3, 0-2, 1-4 и 0-3 электронно-колебательным переходам между состояниями $\text{C}^3\Pi_u(v')$ и $\text{V}^3\Pi_g(v'')$ молекулы N_2 [16, 17] (вторая положительная (2^+ N_2) система полос N_2). Полосы с максимумами на длинах волн 391 и 428 нм – 0-0 и 0-1 электронно-колебательным переходам между состояниями $\text{B}^2\Sigma_u^+(v')$ и $\text{X}^2\Sigma_g^+(v'')$ молекулярного иона N_2^+ (первая отрицательная (1^- N_2^+) система полос N_2^+) [17].

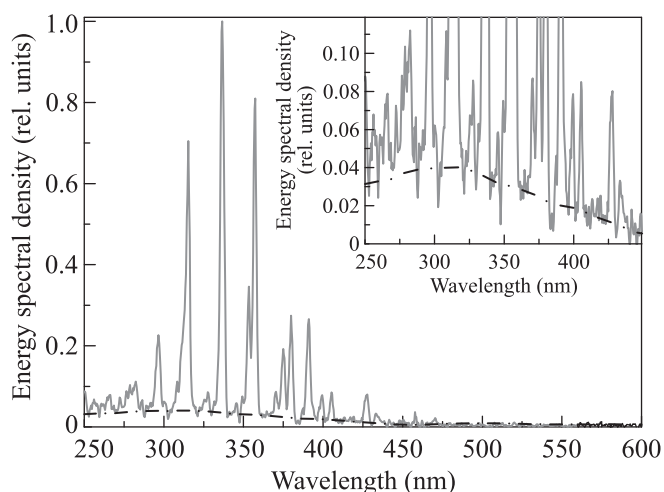


Рис. 2. Спектр излучения при бомбардировке электронами пиролитического аэрогеля SiO_2 на воздухе. Штрих-пунктирная линия – спектр КЛ SiO_2 . Вставка: тот же спектр, но в увеличенном масштабе

Люминесценция высокодисперсного SiO_2 характеризуется полосами шириной не менее 10 нм и при комнатной температуре связана с объемными и поверхностными дефектами [18–21]. При криогенных температурах наблюдается также собственная люминесценция при распаде автолокализованных экситонов (АЛЭ) [18, 19].

Узкие полосы (~ 1 нм) относятся к излучению свободных молекул N_2 и N_2^+ . Их выделение на фоне КЛ SiO_2 проводилось разработанным нами программным инструментом на основе метода Background класса TSppectrum [13, 22] пакета ROOT (CERN). Спектр КЛ представлен на рис. 2 штрих-пунктирной линией. Для установления характеристик излучения азота при бомбардировке SiO_2 спектр КЛ вычитается из общего спектра

излучения. Из рисунка 2 видно, что спектральная плотность энергии КЛ пиролитического аэрогеля SiO₂ не превышает 4% от спектральной плотности энергии излучения N₂ в области 337 нм.

Сопоставление спектров излучения молекул N₂ и N₂⁺ при облучении электронным пучком мишеней из алюминия и SiO₂ представлено на рис. 3. Спектральная плотность энергии излучения на дли-

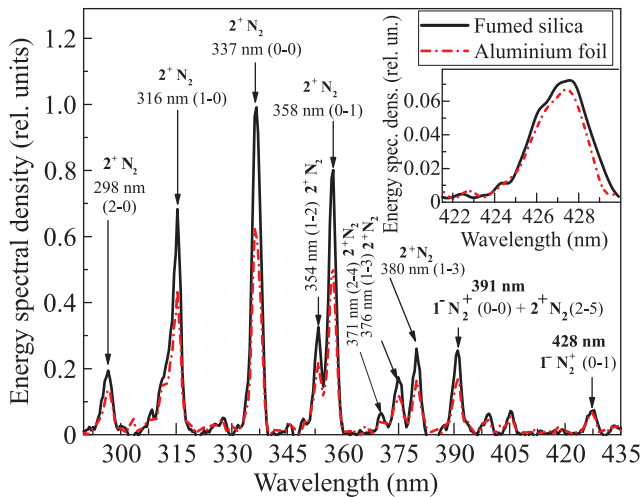


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектр излучения молекул N₂ и N₂⁺ при бомбардировке электронами мишени из алюминиевой фольги (штрих-пунктирная линия) и пиролитического аэрогеля SiO₂ (сплошная линия) – в диапазоне 250–430 нм. Вставка: в диапазоне 422–430 нм, соответствующем полосе 0-1 1⁻ N₂⁺

нах волн 298, 316, 337, 354, 358, 371, 376 и 380 нм – большинства наблюдаемых полос 2⁺ N₂, а также полосы 0-0 1⁻ N₂⁺ на длине волны 391 нм при бомбардировке SiO₂ на 40–70% выше, чем при бомбардировке алюминия. Так, полоса в области 337 нм (0-0 2⁺ N₂) при бомбардировке SiO₂ интенсивнее в ~1.7 раза, чем при бомбардировке алюминия. Как отмечено выше, обнаруженная разница спектральных плотностей энергии не может быть связана с КЛ пиролитического аэрогеля SiO₂. Поскольку объемы воздуха в обоих случаях одинаковы и минимизировано различие светового потока из-за отражения от поверхностей мишеней, наблюдаемая разница возникает из-за различия процессов взаимодействия электронного пучка и молекул N₂ с поверхностью мишеней.

Спектральная плотность энергии излучения при переходе 0-1 1⁻ N₂⁺ в области 428 нм, напротив, при бомбардировке алюминия и SiO₂ отличается не более, чем на ~10% (рис. 3, вставка). В таком случае не может быть существенной разницы спектральных плотностей энергии и для полосы 0-0 1⁻ N₂⁺ в об-

ласти 391 нм при бомбардировке SiO₂ и алюминия, поскольку переходы 0-0 и 0-1 происходят из одного электронно-колебательного состояния, и соотношение интенсивностей полос определяется только соотношением факторов Франка–Кондона. Следовательно, рост энергии излучения в области 391 нм происходит в результате наложения полосы 2-5 2⁺ N₂.

Предмет дальнейших исследований – причина различия спектральных плотностей энергии излучения N₂ и N₂⁺ при бомбардировке электронами SiO₂ и алюминия. Временные характеристики интенсивности излучения 2⁺ N₂ на длине волны 337 нм при бомбардировке SiO₂ и алюминия представлены на рис. 4. Кривые получены усреднением 80 осцилло-

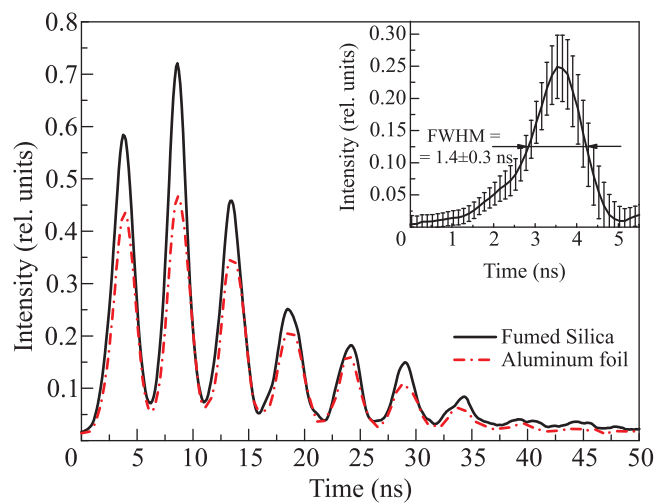


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость интенсивности излучения полосы 0-0 2⁺ N₂ на длине волны 337 нм от времени при бомбардировке электронами мишени из алюминиевой фольги (штрих-пунктирная линия) и пиролитического аэрогеля SiO₂ (сплошная линия). Вставка: разность интенсивностей полос 2⁺ N₂ на длине волны 337 нм при бомбардировке SiO₂ и алюминия (показан один импульс)

грамм. Импульсы излучения обладают шириной на полувысоте ~1.5 нс, как в случае алюминия, так и в случае SiO₂. Разность этих кривых представлена на рис. 4, вставка (показан один импульс). Ширина разностного импульса на полувысоте 1.4 ± 0.3 нс. Полученные значения – верхняя оценка длительности каждого импульса и времени протекания изучаемого процесса, поскольку они близки к пределу временного разрешения измерений.

Была измерена зависимость энергии излучения на длине волны 337 нм (0-0 2⁺ N₂) от температуры при бомбардировке SiO₂ и алюминия. Дюралевый столик, к которому вблизи мишеней был прикреплен

датчик температуры (платиновое термосопротивление), нагревался нихромовой проволокой под постоянным током. Температура варьировалась в диапазоне 30–60 °С. Перед измерением на каждом значении температуры (T) установление равновесия занимало 1 ч. Само измерение длилось также 1 ч. При каждом значении T записывалось по ~ 100 осциллограмм зависимости интенсивности излучения от времени. Интеграл по времени от такой зависимости пропорционален энергии излучения, испускаемого при приложении одного импульса ГИН к ускорительной трубке. Каждая осциллограмма численно интегрировалась по времени, далее вычислялось среднее значение энергии излучения. Ошибка измерений вычислялась как среднеквадратичная погрешность среднего арифметического.

На рисунке 5 представлены зависимости энергии излучения на длине волны 337 нм от температуры при облучении электронами SiO₂ и алюминия. Зависимости нормированы на значение энергии излучения при 30 °С. Видно, что их характер различается: при бомбардировке алюминия нагрев мишени приводит к увеличению энергии излучения. В то же время, при нагреве SiO₂ энергия излучения падает – при 60 °С она составляет $\sim 70\%$ от своего значения при 30 °С.

Возбуждение излучения молекул N₂ и ионов N₂⁺ при бомбардировке алюминия осуществляется прямым ударом электронов исходного пучка, а также ударами вторичных электронов, рождающихся в газе и эмитируемых с поверхности мишени – алюминиевой фольги. Характеристики вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) с поверхностей металлов слабо зависят от температуры [23]. Следовательно, изменения при незначительном нагреве могут происходить только за счет процессов в газе. Запишем уравнение для плотности $n_C(t)$ молекул N₂ в состоянии C³Π_u

$$\frac{dn_C(t)}{dt} = - (A + (0.8k_{N_2} + 0.2k_{O_2})n_0(T))n_C(t) + n_0(T)f(t). \quad (1)$$

Здесь $A = 2.5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ – коэффициент Эйнштейна [17, 24] радиационного распада состояния N₂(C³Π_u); $n_0(T)$ – концентрация молекул воздуха, зависящая от температуры, $k_{N_2} = 0.11 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и $k_{O_2} = 2.7 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ – константы скорости тушения состояния C³Π_u при столкновении с молекулами N₂ и O₂ при температуре газа 300 К [24], $f(t)$ – зависимость скорости возбуждения состояния C³Π_u от времени, пропорциональная интенсивности электронного пучка. При 300 К и давлении воздуха 1 атм

$(0.8k_{N_2} + 0.2k_{O_2})n_0(T) = 1.5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Тогда при условии $n_C(0) = 0$ и $t \geq 0$ решение (1) имеет вид

$$n_C(t) = n_0(T) \int_0^t dt' f(t') e^{-(0.8k_{N_2} + 0.2k_{O_2})n_0(T)(t-t')}. \quad (2)$$

Энергия излучения $E \propto \int_0^\infty n_C(t) dt$. Если считать, что импульс электронов имеет прямоугольную форму и длительность τ , т.е. $f(t) = \begin{cases} f_0, & 0 \leq t \leq \tau; \\ 0, & t > \tau, \end{cases}$

то $E \propto \frac{\tau f_0}{0.8k_{N_2} + 0.2k_{O_2}}$ – не зависит от $n_0(T)$ при любой длительности электронного импульса. В то же время известно, что константы скоростей тушения излучающих состояний молекул уменьшаются с ростом температуры [25]. Таким образом, при возбуждении прямым ударом свободных электронов энергия излучения 2⁺ N₂ должна возрастать, что и наблюдается при бомбардировке электронами алюминия (рис. 5).

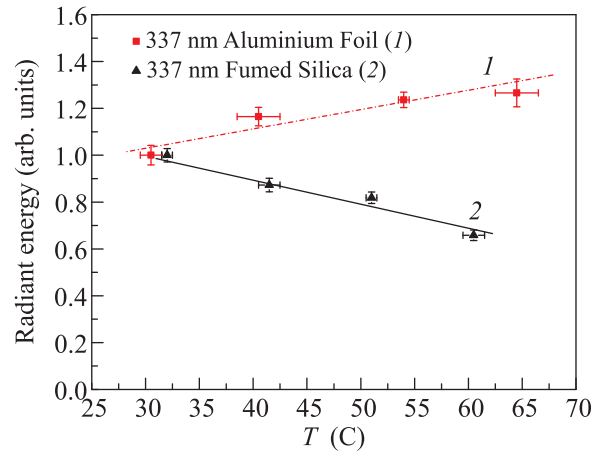


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимость энергии излучения на длине волны 337 нм (0-0 2⁺ N₂) от температуры мишеней: 1 – алюминий, 2 – пиролитический аэрогель SiO₂

Мы предполагаем, что нагрев SiO₂ на 30 °С также не приводит к сильным изменениям параметров ВЭЭ, так как энергия связи электронов в SiO₂ ~ 10 эВ, а характерные тепловые энергии меньше на 2 порядка. Так, при нагреве кристалла MgO до 740 °С выход вторичных электронов падает лишь на $\sim 15\%$ [26]. Следовательно, только на основе перечисленных процессов (возбуждение молекул N₂ прямым ударом первичных электронов пучка, а также вторичных электронов газа и мишени) объяснить полученную температурную зависимость не удастся. Обнаруженный нами разный характер зависимостей энергии излучения от температуры указывает на различия в механизмах возбуждения излучения

$2^+ N_2$ при бомбардировке электронами SiO_2 и алюминия.

Как одну из возможных, мы предлагаем гипотезу, объясняющую полученные результаты. Порог возбуждения $N_2(C^3\Pi_u)$ из основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ – 11.03 эВ [17]. Эта энергия близка к энергиям экситонов и электронов проводимости в SiO_2 [5, 8]. Ширина запрещенной зоны различных модификаций SiO_2 составляет 8–11 эВ [5, 8], а энергетический зазор между дном зоны проводимости и энергией свободного электрона ~ 3 эВ [27]. Мы предполагаем, что при контакте молекулы N_2 в основном электронном состоянии с поверхностью SiO_2 , в котором в результате облучения электронами возникли электронные возбуждения – экситоны и электроны проводимости – возможна передача энергии от них молекулам окружающего газа с возвращением электрона SiO_2 в валентную зону и переходом молекулы в состояние $C^3\Pi_u$. Схема процесса представлена на рис. 6. За нулевой уровень принята энергия свободного электрона. Так, перенос электронного возбуждения от нанопористого кремния приводит к фотодесорбции молекул I_2 [2] и генерации синглетного кислорода [28].

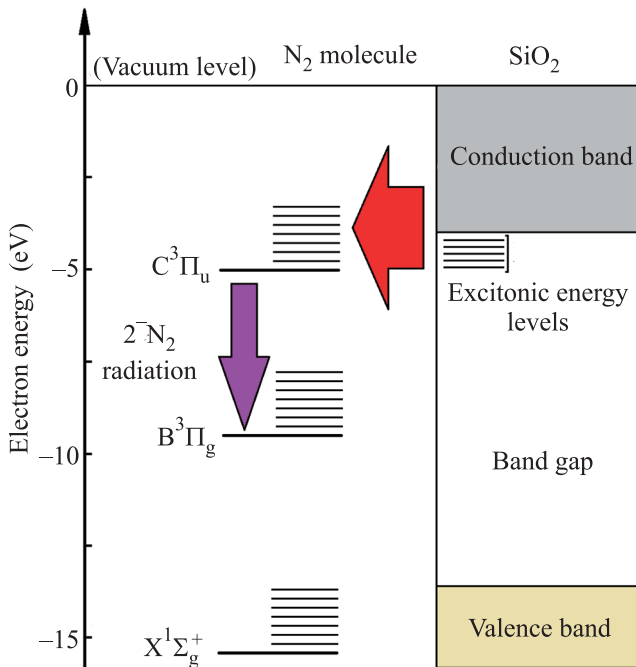


Рис. 6. (Цветной онлайн) Предположительная схема процесса столкновительной передачи электронного возбуждения от электронных возбуждений SiO_2 молекулам N_2

В предложенном процессе передача энергии более ~ 14 эВ невозможна. Ее достаточно для возбуждения $N_2(C^3\Pi_u)$ из $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, но недостаточно – для

$N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, порог возбуждения которого – 18.75 эВ [17]. Этим можно объяснить, почему энергии излучения полос $1^- N_2^+$ практически одинаковы при бомбардировке SiO_2 и алюминия, в отличие от энергий излучения $2^+ N_2$. Интенсивность излучения при распаде АЛЭ в α -кварце, пропорциональная их концентрации, резко падает при росте температуры [5, 29]. Аналогичный процесс происходит и в высокодисперсном SiO_2 [18]. Следовательно, обнаруженная зависимость от температуры характерна именно для электронных возбуждений в SiO_2 .

Таким образом, учет передачи энергии от электронных возбуждений SiO_2 молекулам азота, по крайней мере качественно объясняет полученные результаты.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант # 19-79-30086).

1. Г. Е. Котковский, Ю. А. Кузицин, И. Л. Мартынов, И. Р. Набиев, А. А. Чистяков, Ядерная физика и инжиниринг **4**(2), 174 (2013).
2. К. В. Захарченко, В. А. Караванский, Г. Е. Котковский, М. Б. Кузнецов, А. А. Чистяков, Письма в ЖЭТФ **73**(10), 578 (2001).
3. Ю. А. Быковский, Д. В. Ключков, Г. Е. Котковский, А. А. Чистяков, Е. Н. Лопухина, Письма в ЖЭТФ **62**(5), 389 (1995).
4. K. W. Kolasinski, J. Phys. Condens. Matter **18**, S1655 (2006).
5. A. N. Trukhin, J. Non-Cryst. Solids. **149**, 32 (1992).
6. A. M. Stoneham, J. Gavartin, A. L. Shluger, A. V. Kimmel, D. Munoz Ramo, H. M. Ronnow, G. Aeppli, and C. Renner, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 255208 (2007).
7. D. L. Griscom, J. Non-Cryst. Solids. **357**, 1945 (2011).
8. С. С. Некрашевич, В. А. Гриценко, ФТТ **56**(2), 209 (2014).
9. L. Spallino, L. Vaccaro, S. Agnello, F. M. Gelardi, A. F. Zatsepin, and M. Cannas, RSC Adv. **6**, 93010 (2016).
10. L. Spallino, M. Spera, L. Vaccaro, S. Agnello, F. M. Gelardi, A. F. Zatsepin, and M. Cannas, Appl. Surf. Sci. **420**, 94 (2017).
11. В. Н. Афанасьев, В. Б. Бычков, В. Д. Ларцев, В. П. Пудов, В. И. Соломонов, С. А. Шунайлов, В. В. Генералова, А. А. Громов, ПТЭ **5**, 88 (2005).
12. V. I. Solomonov, S. G. Michailov, A. I. Lipchak, V. V. Osipov, V. G. Shpak, S. A. Shunailov, M. I. Yalandin, and M. R. Ulmaskulov, Laser Phys. **16**(1), 126 (2006).
13. V. A. Kozlov, S. A. Kutovoi, V. V. Mislavskii, N. V. Pestovskii, A. A. Petrov, A. A. Rodionov, S. Yu. Savinov, S. N. Tskhai, A. I. Zagumennyi,

- Yu. D. Zavartsev, and M. V. Zavertyaev, *Journ. Rus. Las. Res.* **40**(1), 42 (2019).
14. M. T. Cone, J. A. Musser, E. Figueroa, J. D. Mason, and E. S. Fry, *Appl. Opt.* **54**(2), 334 (2015).
15. В. В. Лебедева, *Экспериментальная оптика*, МГУ, М. (2005).
16. G. H. Diecke and F. Heath, *Johns Hopkins Spectrosc. Rep. # 17*, The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland (1959).
17. A. Lofthus and P. H. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6**(1), 113 (1977).
18. Y. D. Glinka, S.-H. Lin, L.-P. Hwang, and Y.-T. Chen, *J. Phys. Chem B* **104**, 8652 (2000).
19. Y. D. Glinka, S.-H. Lin, and Y.-T. Chen, *Phys. Rev. B* **66**, 035404 (2002).
20. A. Aboshi, N. Kuromoto, T. Yamada, and T. Uchino, *J. Phys. Chem. C* **111**, 8483 (2007).
21. C. M. Carbonaro, R. Corpino, P. C. Ricci, and D. Chiriu, *AIP Conf. Proc.* **1624**, 15 (2014).
22. <https://root.cern.ch/doc/v608/classTSpectrum.html>.
23. H. Bruining, *Physics and applications of secondary electron emission*, McGraw Hill Book Co, inc. London: Pergamon Press LTD., N.Y. (1954).
24. F. Valk, M. Aints, P. Paris, T. Plank, J. Maksimov, and A. Tamm, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 385202 (2010).
25. Д. И. Словецкий, *Механизмы химических реакций в неравновесной плазме*, Наука, М. (1980).
26. J. B. Johnson and K. G. McKay, *Phys. Rev.* **91**(3), 582 (1953).
27. J. Robertson, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28**, 265 (2004).
28. В. Ю. Тимошенко, А. А. Кудрявцев, Л. А. Осминкина, А. С. Воронцов, Ю. В. Рябчиков, И. А. Белогорохов, Д. Ю. Ковалев, П. К. Кашкаров, *Письма в ЖЭТФ* **83**(9), 492 (2006).
29. А. Н. Трухин, *ФТТ* **33**(10), 2888 (1991).