

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б.І. Веркіна

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Барабашов Андрій Павлович

УДК 538.958

ДИСЕРТАЦІЯ
«ЕЛЕКТРОННО-СТИМУЛЬОВАНІ ПРОЦЕСИ В ТВЕРДОМУ АЗОТІ»

01.04.07 - фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А. П. Барабашов

(підпис здобувача)

Науковий керівник: Савченко Олена Володимирівна, доктор фізико-математичних наук, професор

Харків – 2019

АНОТАЦІЯ

Барабашов А.П. Електронно-стимульовані процеси в твердому азоті. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2019.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню електронно-стимульованих процесів у твердому азоті з акцентом на десорбцію частинок. Дослідження виконувались методами люмінесцентної і активаційної спектроскопії та із застосуванням розробленого у роботі метода нестационарної десорбції

У **вступі** коротко обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, визначені мета та основні завдання досліджень, об'єкти, предмет і методи досліджень. Сформульована та викладена наукова новизна і практична значимість отриманих результатів, наведені дані про особистий внесок дисертанта та апробацію роботи та публікації за темою дисертації, а також подається інформація про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

У **першому розділі «Азот: електронні стани та радіаційні процеси»** приведено літературні дані щодо досліджуваних об'єктів: явищ, що стимульовані електронними збудженнями у конденсованому азоті. Розглянуто особливості кристалічної та електронної структури твердого азоту, наведено основні дані про десорбцію частинок під дією пучка електронів. Представлені попередні результати, на основі яких було запропоновано механізми підпорогових явищ у кристалічному азоті.

У **другому розділі «Експериментальні методики»** описано застосовану для досліджень експериментальну установку. Приведено основні конструкційні характеристики використовуваного обладнання, що дозволяє

одночасно реєструвати декілька параметрів: спектральні характеристики у видимому діапазоні та в області вакуумного ультрафіолету, а також релаксаційні характеристики – термостимульований вихід електронів, фотонів та частинок в температурному діапазоні 4 - 45 К. Представлена нова, розроблена у роботі, методика нестационарної десорбції.

Третій розділ «Електронно-стимульована десорбція збуджених молекул з твердого азоту» присвячено дослідженню десорбції молекул з твердого азоту, який опромінювався у підпороговому режимі. Детально досліджений спектр люмінесценції твердого азоту у видимій та ВУФ областях. Отримано інформацію про формування та накопичення радіаційно-стимульованих зарядових центрів N_4^+ у конденсованому азоті. Спектральний аналіз смуг люмінесценції та експерименти із зондування зразків по глибині та дослідження тонких (< 100 нм) плівок азоту встановили факт десорбції збуджених молекул азоту. Було показано, що процесом, який лежить в основі десорбції збудженої молекули азоту, є рекомбінація електрона з позитивно зарядженим іонним центром N_4^+ .

У **четвертому розділі «Електронно-стимульована десорбція збуджених атомів з твердого азоту»** була детально досліджена короткохвильова ділянка спектру люмінесценції твердого азоту в області ВУФ. Збіг виявлених в даній роботі піків атомної люмінесценції азоту (120 та 113.4 нм) з їх розташуванням в спектрі світіння азоту в газовій фазі, а також збільшення відносної інтенсивності атомної люмінесценції щодо об'ємних молекулярних смуг при збудженні приповерхневого шару та в тонких зразках свідчать про десорбцію атомів азоту, що залишили приповерхневий шар зразка у збуджених станах. Було виявлено внесок реакцій нейтралізації в електронно-стимульовану десорбцію з твердого азоту за допомогою використання методів активаційної спектроскопії, нестационарної десорбції та люмінесценції.

У розділі п'ять **«Просторовий розподіл зарядових центрів у опромінених плівках азоту»** викладено отриману інформацію стосовно розподілу зарядових центрів, що формуються у зразку під час його опромінення електронним пучком. Аналіз та порівняння спектрально розділеної термостимульованої люмінесценції на довжині хвилі молекулярного переходу та термостимульованої екзоелектронної емісії надали інформацію про те, що радіаційно-стимульовані центри N_4^+ , що формуються при опромінюванні, залишаються найбільш радіаційно стійкими у шарах зразка близьких до межі поділу зразок-підкладка. Кореляція виходів нестационарної люмінесценції (НСЛ) та нестационарної десорбції (НСД) на довжині хвилі 120 нм атомного переходу та їх максимум біля 10 К вказує на рекомбінацію зарядових центрів з електронами, що були звільнені з пасток, пов'язаних з радіаційно-стимульованими дефектами. Найбільша інтенсивність виходів НСЛ і НСД у «високотемпературній» області також вказує на локалізацію цих позитивно заряджених центрів – захоплених дірок (N_3^+), переважно у шарах, близьких до інтерфейсу зразок-підкладка.

У шостому розділі **«Виявлення радіаційно сформованих нейтральних кластерів N_4 »** викладено результати досліджень донині не ідентифікованої смуги випромінювання на довжині хвилі 360 нм. Збільшення інтенсивності цієї смуги з часом опромінення виявляє її радіаційну природу і свідчить про накопичення відповідних радіаційно-стимульованих центрів у твердому азоті. Аналіз спектру термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) вказав на зв'язок цієї смуги з реакцією нейтралізації. Порівняння виходу ТСЛ та термостимульованої екзоелектронної емісії (ТСЕЕ) з виходом нестационарної люмінесценції, яка реєструвалась на довжині хвилі 360 нм та кореляція піків НСЛ та ТСЛ також вказує на суттєвий внесок процесу нейтралізації у катодолюмінесценцію. Було досліджено різницю між центрами N_2 в азотному середовищі та центрами N_2 ізольованими у матриці неону. Відсутність смуги поблизу 360 нм у ТСЛ матрично-ізольованих

центрів N_2 вказує на її зв'язок зі складним азотним центром, що містить більше двох атомів. Аналіз потенційних кривих кластеру $N_4(D_{2h})$ дозволив зробити припущення, що саме нейтральні центри N_4 є відповідальними за світіння на довжині хвилі 360 нм.

Ключові слова: твердий азот, електронно-стимульована десорбція, активаційна спектроскопія, нестаціонарна десорбція, нестаціонарна люмінесценція.

ABSTRACT

Barabashov A.P. Electron-stimulated processes in solid nitrogen. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics (PhD) by speciality 01.04.07 – solid state physics. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2019. The thesis presents the results of the research of electronically stimulated processes in solid nitrogen by activation spectroscopy methods with an emphasis on particle desorption.

The **introduction** substantiates the relevance of the chosen topic of the dissertation and its connection with the scientific programs. It declares the purpose, tasks and methods of the investigation. The scientific novelty and value of the obtained results are formulated. The applicant's personal contribution is evaluated. The structure and scope of dissertation, the main applicant's publication and approbation of the dissertation results are noted.

The **first chapter "Nitrogen: Electronic States and Radiation Processes"** presents the literature data about the subjects under study: processes stimulated by electronic excitations in solid nitrogen. The features of crystalline and electronic structures of solid nitrogen are specified, as well as a basic data on the desorption of particles under irradiation. The preliminary results are presented, on the basis of which the mechanisms of subthreshold phenomena in crystalline nitrogen are proposed.

The **second chapter "Experimental Methods"** gives the experimental setup description. The basic characteristics of the experimental equipment are presented. The experimental setup allows the simultaneous recording of several relaxation characteristics in a wide range of wavelengths (from the visible area to the vacuum ultraviolet) in the temperature range 4 - 45 K. The new method of non-stationary desorption, developed in the current work, is presented.

The **third chapter "Electron-stimulated desorption of excited molecules from solid nitrogen"** presents the study molecules desorption from solid nitrogen in the subthreshold mode. The luminescence spectra of solid nitrogen in the visible and VUV regions are studied. The information on the formation and accumulation of radiation-stimulated N_4^+ centers in the solid nitrogen was obtained. The experiments on the sample probing by depth and the study of thin (<100 nm) films confirmed the fact of desorption of excited nitrogen molecules. It was shown that the process underlying the desorption of the excited nitrogen molecule is the recombination of an electron with a positively charged ionic center N_4^+ .

In the **fourth chapter "Electron-stimulated desorption of excited atoms from solid nitrogen"** a short-wavelength VUV region of the luminescence spectrum of solid nitrogen was studied. The coincidence of the atomic luminescence peak (1200 Å) with its position in the spectrum of nitrogen in the gas phase, as well as the increase of the relative atomic luminescence intensity in comparison with the molecular bands in the thinner sample, confirmed the significant contribution of the nitrogen atoms leaving the surface layer of the sample into the total desorption yield. The contribution of neutralization reactions to electronically stimulated desorption from solid nitrogen using the method of non-stationary luminescence was confirmed.

In the **fifth chapter "Space distribution of charge centers in the pre-irradiated nitrogen films"** the information on the distribution of charge centers formed in the sample during its irradiation by the electron beam is obtained. The analysis and comparison of the thermostimulated luminescence spectra at the

wavelength of the molecular transition and the thermostimulated exo-electron emission presented that radiation-stimulated centers are formed near the sample-substrate interface. The correlation of non-stationary luminescence and non-stationary desorption at the wavelength of the atomic transition and their maximum at 10 K indicates the recombination of charge centers with electrons that were released from the traps associated with radiation-stimulated defects. The highest intensity of the NSL and NSD yields in the "high-temperature" region also indicates the localization of positively charged centers - captured holes (N_3^+), predominantly close to the sample-substrate interface.

In the **sixth chapter "Detection of radiation-formed neutral clusters N_4 "** the new data on previously unidentified band at a wavelength of 360 nm are presented. The increase of the intensity of this band with irradiation time reveals its radiation nature and indicates the accumulation of radiation-stimulated centers in the solid nitrogen. Analysis of the TSL spectrum indicated the connection of this band with the neutralization reactions. Comparison of the TSL and TSEE yields with the non-stationary luminescence yields(NSL), recorded at a wavelength of 360 nm, and the correlation of the peaks of NSL and TSL also indicate the significant contribution of the neutralization process in the cathodoluminescence yield. The difference between the N_2 centers in the nitrogen environment and the isolated N_2 centers was investigated. The absence of the 360 nm band in the TSL of matrix-isolated N_2 centers indicates on its connection with a complex nitrogen center containing more than two atoms. The analysis of the potential curves of the N_4 cluster has allowed us to assume that the N_4 neutral centers are responsible for the desorption at 360 nm.

Keywords: solid nitrogen, electron-stimulated desorption, activation spectroscopy, non-stationary desorption, non-stationary luminescence.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

- 1) Radiation effects in nitrogen and methane “ices” / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, M.A. Bludov, **A.P. Barabashov**, G.B. Gumenchuk, V.E. Bondybey // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2018. – V.435, – P.38–42.
- 2) Radiation effects in solid nitrogen / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, M.A. Bludov, **A.P. Barabashov**, G.B. Gumenchuk, V.E. Bondybey // J. Low Temp. Phys. – 2017. –V.187, – P. 62-70.
- 3) Excitation-induced processes in model molecular solid – N₂ / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, M.A. Bludov, **A.P. Barabashov**, G.B. Gumenchuk, V.E. Bondybey // J. Luminescence. – 2017. –V.191, – P. 73-77.
- 4) Электронно-стимулированная десорбция возбужденных атомов из твердого азота / **А.П. Барабашов**, И.В. Хижный, С.А. Уютнов, М.А. Блудов, Е.В. Савченко // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 12. – С. 1512-1515.
- 5) Charged defects and defect-induced processes in nitrogen films / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, M.A. Bludov, **A.P. Barabashov**, G.B. Gumenchuk, V.E. Bondybey // Phys. Status Solidi. – 2015. – V.12, – P. 49-54.
- 6) Radiation-induced defects, energy storage and release in nitrogen solids / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, M.A. Bludov, **A.P. Barabashov**, G.B. Gumenchuk, V.E. Bondybey // IOP Conf. Series: Material Science and Engineering. – 2017. – V.169, – P. 01200

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів:

- 7) Radiation-induced desorption of excited molecules from pre-irradiated nitrogen films / **A.P. Barabashov**, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, E.V. Savchenko, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // Third International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD 2015), June 8 – 12, 2015 : Book of abstr. – Montenegro, Budva. – P. 42.
- 8) Radiation effects in atomic and molecular cryocrystals / I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, E.V. Savchenko, **A.P. Barabashov**, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // Third International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD 2015), June 8 – 12, 2015 : Book of abstr. – Montenegro, Budva. – P. 46.
- 9) Charge accumulation and energy storage in solid nitrogen / I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, E.V. Savchenko, **A.P. Barabashov**, G.B. Gumenchuk, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2 – 5, 2015 : Book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 77.
- 10) Radiation-induced desorption of excited molecules from solid nitrogen / **A.P. Barabashov**, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, E.V. Savchenko, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2 – 5, 2015 : Book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2013. – P. 79.
- 11) Electron-stimulated desorption of excited atoms from solid nitrogen / **A.P. Barabashov**, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, E.V. Savchenko, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // 4th International Conference “Nanotechnologies” (Nano-2016), October 24 – 27, 2016 : Book of abstr.- Georgia, Tbilisi, 2016. – P.17.
- 12) Radiation-induced defects, energy storage and release in nitrogen solids / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, **A.P. Barabashov**,

- A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // 19th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC16), July 10–15, 2016 : Book of abstr.- France, Paris, 2016. – P.57.
- 13) Electron-stimulated desorption of excited atoms from nitrogen films / **A.P. Barabashov**, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, E.V. Savchenko, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 6 – 10, 2016 : Book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 114.
- 14) Super-strong low-temperature post-desorption from pre-irradiated solidified gases / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, **A.P. Barabashov**, G.B. Gumenchuk, V.E. Bondybey // 77-th IUVESTA Workshop, Fuefiki, Japan, 17-21 August, 2016. – P. 84.
- 15) Excitation-stimulated processes on the surface of solid N₂ / I.V. Khyzhniy, E.V. Savchenko, S.A. Uyutnov, **A.P. Barabashov**, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // VIII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 29 – June 2, 2017 : Book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 123.
- 16) Excitation-stimulated processes in the films of solid N₂ / **A.P. Barabashov**, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, E.V. Savchenko, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // XXXIX Max Born Symposium: 5th International Symposium on Optics & its applications (OPTICS-2017), July 3-7, 2017: Book of abstr. – Poland, Wroclaw, 2017 – P. 43.
- 17) The modification of solid nitrogen by an electron / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, **A.P. Barabashov**, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // Fifth International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD 2017), May 23 – 27, 2017 : Book of abstr. – Serbia, Nis. – P. 200.

ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1 АЗОТ: СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕЛЕКТРОННІ СТАНИ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД).....	18
1.1. Загальні відомості про криокристали. Структура і властивості твердого азоту	18
1.2. Електронні стани газоподібного азоту	24
1.2.1 Електронні стани атомарного азоту	24
1.2.2 Електронні стани молекулярного азоту	26
1.3. Електронні стани у твердому азоті.....	29
1.4. Утворення дефектів та десорбція під дією високоенергетичних часток	30
1.5. Десорбція криокристалів стимульована електронними збудженнями... 31	
1.6. Електронно-стимульована десорбція твердого азоту досліджена методом мас-спектроскопії.....	33
1.7. Активаційна спектроскопія (ТСЛ та ТСЕЕ)	36
1.8. Висновки до розділу 1	39
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ.....	40
2.1. Загальна схема експериментальної установки для дослідження спектрів катодолюмінесценції і релаксаційних емісій криокристалів.....	40
2.2. Вирощування зразків.....	42
2.3. Гелієвий оптичний криостат.....	43
2.4. Контроль температури підкладки.....	44
2.5. Техніка збудження криокристалів	45
2.6. Реєстрація спектрів люмінесценції у видимому та ВУФ діапазонах	47
2.7. Активаційна спектроскопія	48
2.8. Методика вимірювання екзоелектронної емісії.....	49
2.9. Нестационарна люмінесценція та нестационарна десорбція	51
2.10. Висновки до розділу 2	52
РОЗДІЛ 3 ЕЛЕКТРОННО-СТИМУЛЬОВАНА ДЕСОРБЦІЯ ЗБУДЖЕНИХ МОЛЕКУЛ З ТВЕРДОГО АЗОТУ	54
3.1. Висновки до розділу 3.....	78

РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОННО-СТИМУЛЬОВАНА ДЕСОРБЦІЯ ЗБУДЖЕНИХ АТОМІВ З ТВЕРДОГО АЗОТУ.....	79
4.1. Висновки до розділу 4.....	93
РОЗДІЛ 5 ПРОСТОРОВИЙ РОЗПОДІЛ ЗАРЯДОВИХ ЦЕНТРІВ У ОПРОМІНЕНИХ ПЛІВКАХ АЗОТУ.....	95
5.1. Висновки до розділу 5.....	98
РОЗДІЛ 6 ВИЯВЛЕННЯ РАДІАЦІЙНО СФОРМОВАНИХ НЕЙТРАЛЬНИХ КЛАСТЕРІВ	
N ₄	99
6.1. Висновки до розділу 6.....	109
ВИСНОВКИ.....	110
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	113

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- КЛ катодолюмінесценція
- ТСЛ термостимульована люмінесценція
- ТСЕЕ термостимульована екзоелектронна емісія
- ВУФ вакуумний ультрафіолет
- НСЛ нестационарна люмінесценція
- НСД нестационарна десорбція
- АНПД аномальна низькотемпературна пост-десорбція

ВСТУП

Актуальність теми дисертації. Динаміка збуджених електронних станів, зберігання та перетворення енергії у конденсованому азоті, привертають велику увагу в різних галузях науки. Електронне опромінення є одним з перспективних способів модифікації фізичних і хімічних властивостей твердих тіл. Електронно-стимульовані процеси – це підпорогові процеси, при яких управління властивостями речовини відбувається за допомогою збудження електронної підсистеми кристала, тобто відбувається зміна структури зразка, створення в ньому дефектів і модифікація поверхні під впливом енергії нижчої, ніж порогова енергія утворення дефектів при ударному механізмі. Інтерес до сукупності електронно-стимульованих процесів, викликаних взаємодією електронного пучка з твердим тілом, диктується необхідністю розуміння механізмів цих процесів, як для вирішення фундаментальних питань фізики і хімії твердих тіл, так і для розвитку численних застосувань.

Особливий інтерес до твердого азоту пов'язаний з потенційним використанням полімерного азоту в якості екологічно чистого матеріалу з високою щільністю енергії [1-3]. Інший важливий аспект пов'язаний з астрофізичними дослідженнями, оскільки азот є одним з найпоширеніших елементів Всесвіту [4]. Плівки твердого N_2 використовуються як модератори [5], джерела азотної плазми [6] та матриці в радіаційній фізиці та хімії [7]. Розуміння процесів, що лежать в основі електронно-стимульованої десорбції азоту має життєво важливе значення для забезпечення безаварійної експлуатації високоенергетичних прискорювачів частинок, елементи котрих працюють за температури рідкого гелію. В усіх цих галузях науки та прикладних задачах вирішальною є проблема збуджених електронних станів, їх динаміка та релаксація. Електронні збудження, індуковані фотонами або пучками електронів та іонів, можуть ефективно модифікувати властивості матеріалів [8-10]. Для твердих молекулярних речовин існує велика

різноманітність таких процесів, наприклад фрагментація молекули, зміна структури в об'ємі, модифікація поверхні, захоплення заряду, прискорена дифузія, твердотільні реакції, викид атомів і / або молекул (десорбція). Вперше явище десорбції було виявлено більше 30 років тому. У перших експериментальних роботах вивчалася десорбція чужорідних частинок (в основному молекул газів), адсорбованих на поверхнях твердих тіл. Трохи пізніше було встановлено, що під дією електронів з низькою енергією відбувається зміна властивостей твердого тіла, а також відбувається розпад молекул з десорбцією окремих компонент (молекул і атомів речовини, яка піддається опроміненню електронним пучком). Десорбція твердого азоту вивчалась при збудженні різними видами іонізуючого випромінювання, зокрема електронами [11-15], фотонами [16-18] та іонами [75-79, 91]. Більша частина досліджень проводилася за допомогою методів мас-спектроскопії, які надають інформацію про маси десорбованих частинок та їх кінетичні енергії, але не дають інформації щодо електронного стану десорбованих частинок. Визначення електронного стану десорбованих частинок вимагає застосування спектроскопічних методів. У даній роботі було використано високочутливі методи люмінесцентної спектроскопії для отримання інформації про процеси викликані електронними збудженнями у плівках твердого N_2 з акцентом на електронно-індуковану десорбцію [19]. Десорбція збуджених молекул азоту в стані $C^3\Pi_u$ була виявлена нами з застосуванням методів люмінесцентної і активаційної спектроскопії [20]. Вихід збуджених атомів з плівок твердого азоту під дією електронного бомбардування [21] також був виявлений за допомогою люмінесцентного методу. На основі аналізу отриманих даних був запропонований механізм радіаційно-стимульованої десорбції збуджених частинок, який базується на реакціях нейтралізації зарядових центрів з подальшою дисоціацією продуктів реакції. Експерименти, які було виконано у широкому інтервалі температур до повної сублимації зразків, дозволили зондувати зразки по глибині з'ясувати

просторовий розподіл зарядових центрів. Було використано комбінацію методів катодолюмінісценції (КЛ), спектрально розділеної термічно стимульованої люмінесценції, термічно стимульованої екзоелектронної емісії та метод нестационарної люмінесценції для отримання інформації про походження випромінювання на смузі 360 нм [22]. Метод НСЛ, розроблений нашою групою [23], був також втілений для дослідження різноманітних реакцій нейтралізації при опроміненні електронним пучком. На основі цього методу в роботі запропоновано та впроваджено моніторинг нестационарної десорбції (НСД) шляхом поступового нагрівання зразка, що містить попередньо сформовані радіаційно-стимульовані центри, під подальшим опроміненням пучком малої інтенсивності. При цьому електрони, що покроково звільнюються з пасток, рекомбінують з позитивно зарядженими центрами з формуванням нейтральних станів. Такий метод дозволяє виявити вклад реакцій нейтралізації у процеси електронно-стимульованої десорбції.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є виявлення механізмів електронно-стимульованих процесів в твердому азоті з акцентом на десорбції.

Об'єкт дослідження: явища, стимульовані електронними збудженнями.

Предмет дослідження: електронно-стимульована десорбція молекул і атомів з поверхні твердого азоту, пост-десорбція та нестационарна десорбція.

Методи дослідження: катодолюмінісцентна спектроскопія; активаційна спектроскопія – термолюмінесцентна спектроскопія, вимірювання термо- і фотостимульованої екзоелектронної емісії; нестационарна люмінесценція і розроблений у роботі метод нестационарної десорбції. Експерименти проводилися у відділі спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів ФТІНТ ім. Веркіна НАН України.

Наукова новизна отриманих результатів: Впроваджено новий підхід до дослідження десорбції - спостереження нестационарного виходу частинок

при поступовому нагріванні зразків, що опромінюються електронним пучком. За допомогою розробленої методики були досліджені реакції нейтралізації. Був підтверджений істотний внесок рекомбінації зарядів в електронну десорбцію на основі кореляції виходу нестационарної десорбції, виходу ТСЕЕ і виходу пост-десорбції, та були виявлені основні процеси які можуть бути за це відповідальні. Аналіз спектрів люмінесценції твердого азоту при його опроміненні електронами підпорогової енергії в комбінації з вивченням спектрів тонких плівок і зондуванням зразків по глибині виявив внесок збуджених атомів та молекул азоту в електронно-стимульовану десорбцію. Одержано нові дані про поведінку досі не ідентифікованої смуги випромінювання на довжині хвилі 360 нм. Був запропонований можливий сценарій нейтралізації N_4^+ через “клітинний ефект” та формування нейтрального кластеру N_4^* як центру, відповідального за випромінювання на довжині хвилі 360 нм.

РОЗДІЛ 1

АЗОТ: СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕЛЕКТРОННІ СТАНИ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Загальні відомості про кріокристали. Структура і властивості твердого азоту

Кріокристали інертних і атмосферних газів є цікавими для фізики твердого тіла, в першу чергу тим, що вони є найпростішими твердими тілами, найбільш близькими до теоретичних моделей кристалічного стану. Визначальним фактором реалізації того чи іншого механізму впливу на кристалічну решітку є автолокалізація електронних збуджень або ж їх локалізація, стимульована різноманітними зовнішніми факторами. Ці процеси призводять зрештою до розриву міжатомних зв'язків або до десорбції атомів і молекул з поверхні. Радіаційні технології широко використовуються для обробки матеріалів. Останнім часом все більшу увагу дослідників привертають технології контрольованої модифікації властивостей матеріалів пучками частинок з енергією нижче порога створення дефекту кристалічної структури завдяки механізму пружного зіткнення з атомом зразка - так зване підпорогове збудження.

Кріокристали атмосферних газів (O_2 , H_2O , CO , CO_2 , N_2 , NO , CH_4 та ін.) та інертних елементів (тверді He , Kr , Ar , Ne) традиційно використовуються в якості модельних об'єктів у фізиці твердого тіла. В них поєднуються простота кристалічної решітки, слабкість міжатомних (міжмолекулярних) взаємодій в порівнянні з внутрішньоатомними (внутрішньомолекулярними) взаємодіями і наявність широкого і детально дослідженого спектра електронних збуджень, енергія яких значно перевищує енергію зв'язку, що, в свою чергу, обумовлює такі інтенсивні, стимульовані електронними збудженнями непружні процеси, як дефектоутворення та десорбція.

Твердий азот належить до типових представників класу найпростіших молекулярних кристалів і представляє класичний об'єкт для дослідження елементарних збуджень в твердому тілі. Твердий азот має три фази з високим ступенем симетрії ґраток. Надзвичайно велика різноманітність збуджених термів молекулярного азоту надає можливість всебічного дослідження резонансних взаємодій у кристалі. Наявність довгоживучих, метастабільних станів дозволяє порівняно легко отримувати високі концентрації збуджених квазічастинок. Ця особливість робить кристалічний азот перспективним об'єктом для вивчення різних багаточасткових взаємодій (екситон - екситонної взаємодії, процесів утворення і анігіляції біекситона). Всі ці властивості роблять кристал азоту надзвичайно привабливим і актуальним об'єктом, як для експериментального, так і теоретичного вивчення процесів формування електронних збуджень, їх релаксації і анігіляції як всередині зразка, так і на його поверхні. За нормальних умов азот є безбарвним газом, що не має запаху і мало розчинний у воді. У рідкому стані азот це безбарвна, рухома, як вода, рідина. При контакті з повітрям азот поглинає з нього кисень.

Вперше азот в твердому стані був отриманий Ольшевським в лабораторії Ягеллонського університету в Кракові в 1883 р, тобто дослідження найпростіших молекулярних кристалів вже мають столітню історію. В даний час в криогенних лабораторіях світу твердий азот є не менш популярним об'єктом досліджень, ніж твердий гелій і водень.

В конденсованій фазі азоту міжмолекулярні сили значно слабкіші від внутрішньо молекулярних, в результаті чого характеристики молекул в конденсованій фазі є дуже близькими до характеристик молекул в газі. Як правило, внутрішньо-молекулярні сили і пов'язані з ними частоти внутрішньомолекулярних коливань (1000 см^{-1}) на порядок перевершують міжмолекулярні (частоти відповідних до цих сил ґраткових мод мають величину менше 100 см^{-1}). Оскільки частоти внутрішньомолекулярних

коливань лежать істотно вище частот ґраткових мод, ці два види рухів з високим ступенем точності можна вважати незалежними. В результаті при дослідженні коливань решітки молекулу можна розглядати як таку, що не деформується. В простих молекулярних кристалах орієнтаційна структура і спектр лібраційних (малоамплітудних) збуджень визначається головним чином квадруполь-квадрупольною взаємодією. Твердий азот має кубічну решітку з чотирма молекулами в елементарній ґратці, осі яких спрямовані уздовж чотирьох просторових діагоналей куба. Відомі три кристалічні модифікації твердого азоту. За температури нижче 36,61 К існує α -фаза N_2 з ґранецентрованою кубічною ґраткою (рис. 1.2.). В інтервалі 36,61 - 63,29 К існує фаза β - N_2 з гексагональною щільною упаковкою (рис. 1.3.). Під тиском понад 3500 атмосфер і температурі нижче 83 К має місце тетрагональна γ -фаза N_2 (рис. 1.4.).

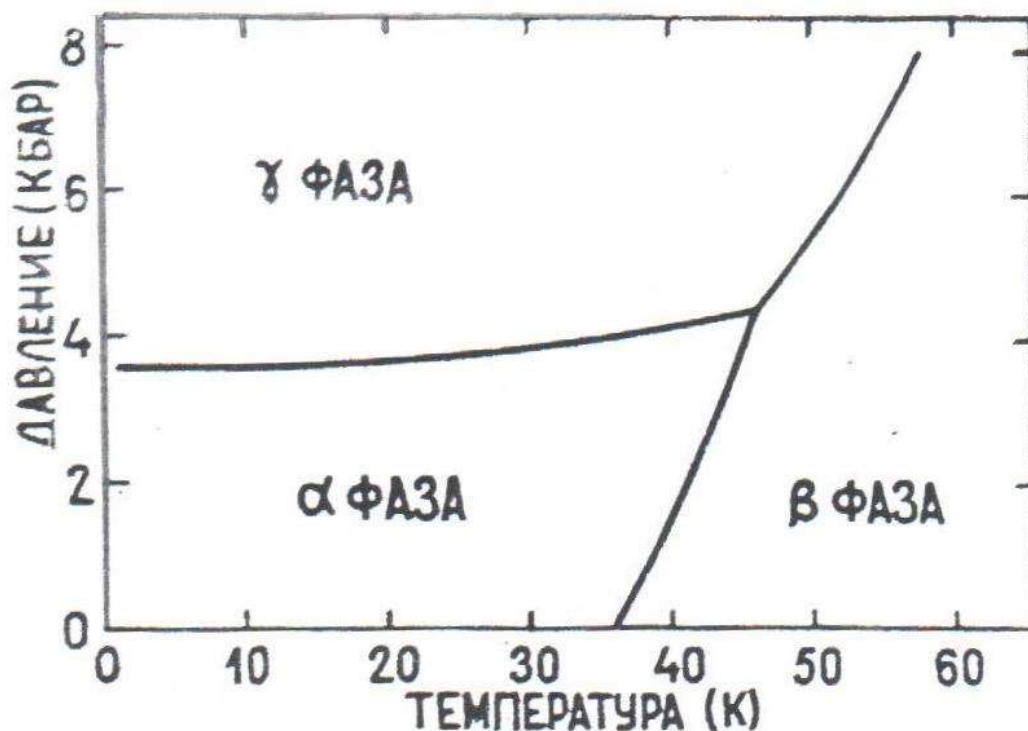


Рис. 1.1. Фазова діаграма твердого азоту [24]

Низькотемпературна α -фаза азоту має кубічну решітку з чотирма молекулами в елементарній ґратці, осі яких спрямовані уздовж просторових діагоналей куба [96]. Цьому розташуванню молекул можуть відповідати дві просторові групи: $Ra3$ і $P2_13$. З огляду на рентгенівські і електроннографічні дослідження, найбільш ймовірно, що ґратка α -азоту відноситься до просторової групи $Ra3$, для якої характерно центросиметричне розташування молекул в вузлах ГЦК решітки [97, 99].

Можливість утворення структури $P2_13$ у твердому азоті є досить проблематичною. Для цього необхідно передбачити, що центри ваги молекул зсунуті по відношенню до центросиметричних позицій, які вони займають в структурі $Ra3$, на деяку відстань δ , що внаслідок симетричності частинок позбавлене фізичних підстав.

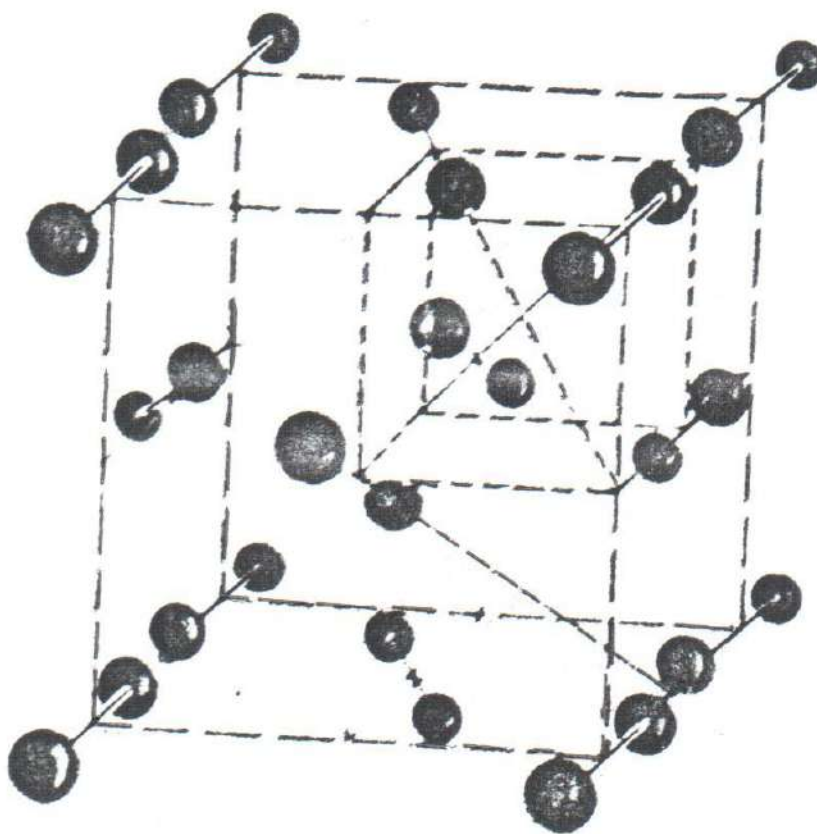


Рис. 1.2. α -фаза твердого азоту [24]

Для α -фази N_2 , взаємодія в якій визначається потенціалом, що має квадруполь-квадрупольне походження, мінімум енергії решітки досягається тоді, коли параметр, що характеризує зміщення молекул з центросиметричних позицій, дорівнює нулю [24]. Гексагональна структура високотемпературної β -фази азоту відноситься до просторової групи $R\bar{6}_3/mmc$ з двома молекулами в елементарній комірці. В β -фазі твердого N_2 молекули розташовані по відношенню до гексагональної осі з кутом $\Theta = 54,5 \pm 2,5^\circ$. При цьому вони або рівномірно прецесують, або розподілені між шістьма еквівалентними орієнтаціями, які можуть змінюватися довільним чином внаслідок теплових флуктуацій [24].

Кристалічна структура γ -азоту утворюється під тиском понад 3500 атм. і визначається, як тетрагональна з двома молекулами в елементарній комірці. Просторова група γ -азоту $R4_2/mmm$.

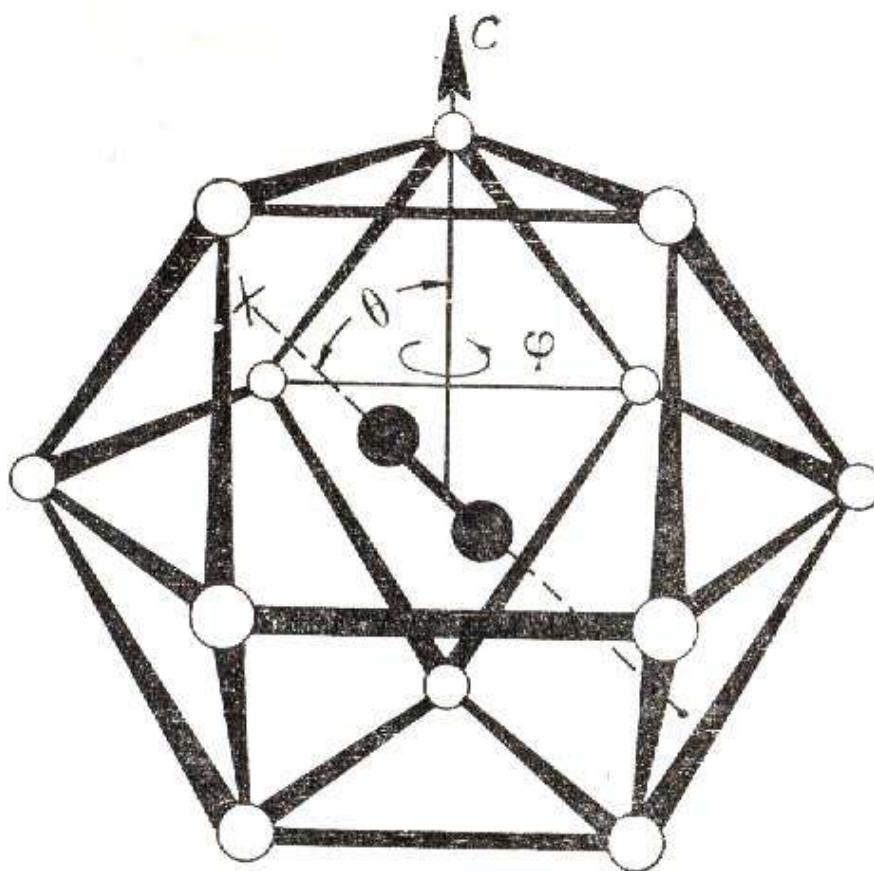


Рис. 1.3. β -фаза твердого азоту [24]

Молекули в цій фазі пов'язані в шари, розташовані перпендикулярно осі C . В межах шару всі молекули розташовані паралельно діагоналі, що лежить в площині (001) , а найближчий сусідній шар розташований уздовж іншої діагоналі грані. Відносно квадруполь-квадрупольної взаємодії γ -фаза N_2 поступається α -фазі. Програш в енергії електростатичної взаємодії з надлишком компенсується за рахунок більш щільної упаковки молекул в структурі. Стабільність γ -фази в значній мірі визначається особливостями валентної взаємодії частинок [24].

Надалі ми будемо розглядати тільки α -фазу азоту, яка існує в області низьких температур (до 35,6 К) за умов рівноважного тиску пари.

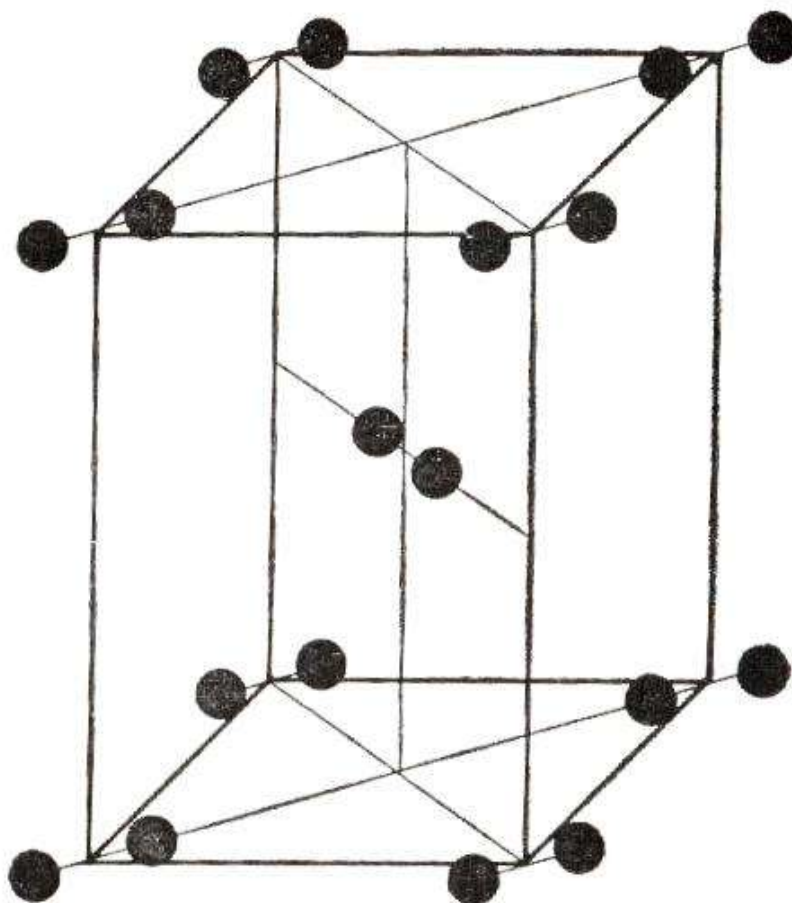


Рис. 1.4. γ -фаза твердого азоту [24]

1.2. Електронні стани газоподібного азоту

1.2.1 Електронні стани атомарного азоту

Для атома азоту, який містить 3 електрони на оболонці p ($2p^3$) є характерним наявність глибоко лежачої нормальної конфігурації $2p^k$ і високо лежачих збуджених конфігурацій $2p^{k-1}n^1$. Енергія іонізації атома азоту становить 14,53 еВ [25]. Нижче в таблиці наведено нижні терми та рівні атомарного азоту, а також їх енергія E у см^{-1} . Повну схему енергетичних рівнів нейтрального атома азоту N I подано на рис. 1.5, де вказані довжини хвиль оптичних переходів.

Табл. 1.1. Нижні рівні та терми для атома азоту [25]

Оболонка	$2p^2$	Енергія E (см^{-1} .)
Терм 4S	Рівень $^4S_{3/2}$	0
Терм 2D	Рівень $^2D_{3/2}$	19223
	Рівень $^2D_{5/2}$	19231
	Середнє	19228
Терм 2P	Рівень $^2P_{1/2}$	28840
	Рівень $^2P_{3/2}$	28840
	Середнє	28840
Відношення $(E(^2P) - E(^2D)) / (E(^2D) - E(^4S))$		0,50

Найглибшим збудженим термом атома азоту є терм 2D . Заборонений перехід з цього рівня $^2D \rightarrow ^4S$ лежить у видимому спектральному діапазоні і характеризується тривалим часом життя вільного атома ($\tau \sim 10^5$ с) [69]. У твердому азоті τ для цього рівня становить 37 с [26]. Тривалий час життя на

Для атома азоту існує найглибший терм 4P конфігурації $2s2p^4$ [102]. Зазначу, що перехід $^4P_{1/2-5/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ спостерігався нами під час електронно-стимульованої десорбції збуджених атомів з твердого азоту (див. розділ 4).

1.2.2 Електронні стани молекулярного азоту

Молекула азоту, що складається з двох однакових атомів, характеризується сильним зв'язком в основному стані (D_0 енергія дисоціації становить 9,76 еВ) і високим значенням потенціалу іонізації 15,6 еВ. Молекулярний азот характеризується потрійним зв'язком, який здійснюється за допомогою шістьох електронів $(\Pi_u)^4(3\Sigma_g)^2$ [98]. Потрійний зв'язок дає більшу величину енергії дисоціації молекули N_2 , яка, як було наведено вище, дорівнює 9.76 еВ. Збуджені електронні стани молекули азоту утворюються при переході електронів з молекулярних орбіталей $2\Sigma_u$, Π_u і $3\Sigma_g$ на вільну орбіталь Π_g . Виникнення шести збуджених молекулярних термів $A^3\Sigma_u^+$, $W^3\Delta_u$, $V^3\Sigma_u^-$, $a^1\Sigma_u^-$, $w^1\Delta_u$, $b^1\Sigma_u^+$ пов'язано з переходом електрона з Π_u на орбіталь Π_g . На рисунку 1.6 показано діаграму переходів між електронними станами для молекули азоту [27]. Поряд з синглетними рівнями, до яких належить і основний рівень $X^1\Sigma_g^+$, є триплетні рівні, які теж відіграють істотну роль.

Найбільш важливими системами смуг є синглетна система смуг Лайма-Бердж-Гопфільда (перехід з $a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$), триплетні перша, друга і четверта позитивні системи смуг (переходи $V^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$, $C^3\Pi_u - V^3\Pi_g$ і $D^3\Sigma_u - V^3\Pi_g$ відповідно) та інтеркомбінаційна система смуг Вегарда - Каплана (перехід $A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$) [100]. Перша і друга позитивні системи смуг N_2 і перша негативна система смуг N_2^+ спостерігаються в спектрі полярних сьйв. Перша позитивна і перша негативна системи спостерігаються і в спектрах власного світіння верхніх шарів атмосфери; в цьому світінні також спостерігається система смуг N_2 Вегарда-Каплана [25].

Відзначимо, що система $A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ відповідає забороненому синглет-триплетному переходу, і тому у спектрах поглинання вона відсутня

[93]. Проте, серія Вегарда-Каплана, яка представляє собою переходи з найнижчого збудженого електронного стану, проявляється в спектрах світіння молекулярного азоту, «замороженого» в матрицях інертних газів неону, аргону, криптону та ксенону (див., наприклад, [28]). Верхній стан переходу Вегарда - Каплана $A^3\Sigma_u^+$ формується атомами азоту N в основному стані 4S і має меншу енергію дисоціації D_0 , ніж основний стан молекулярного азоту.

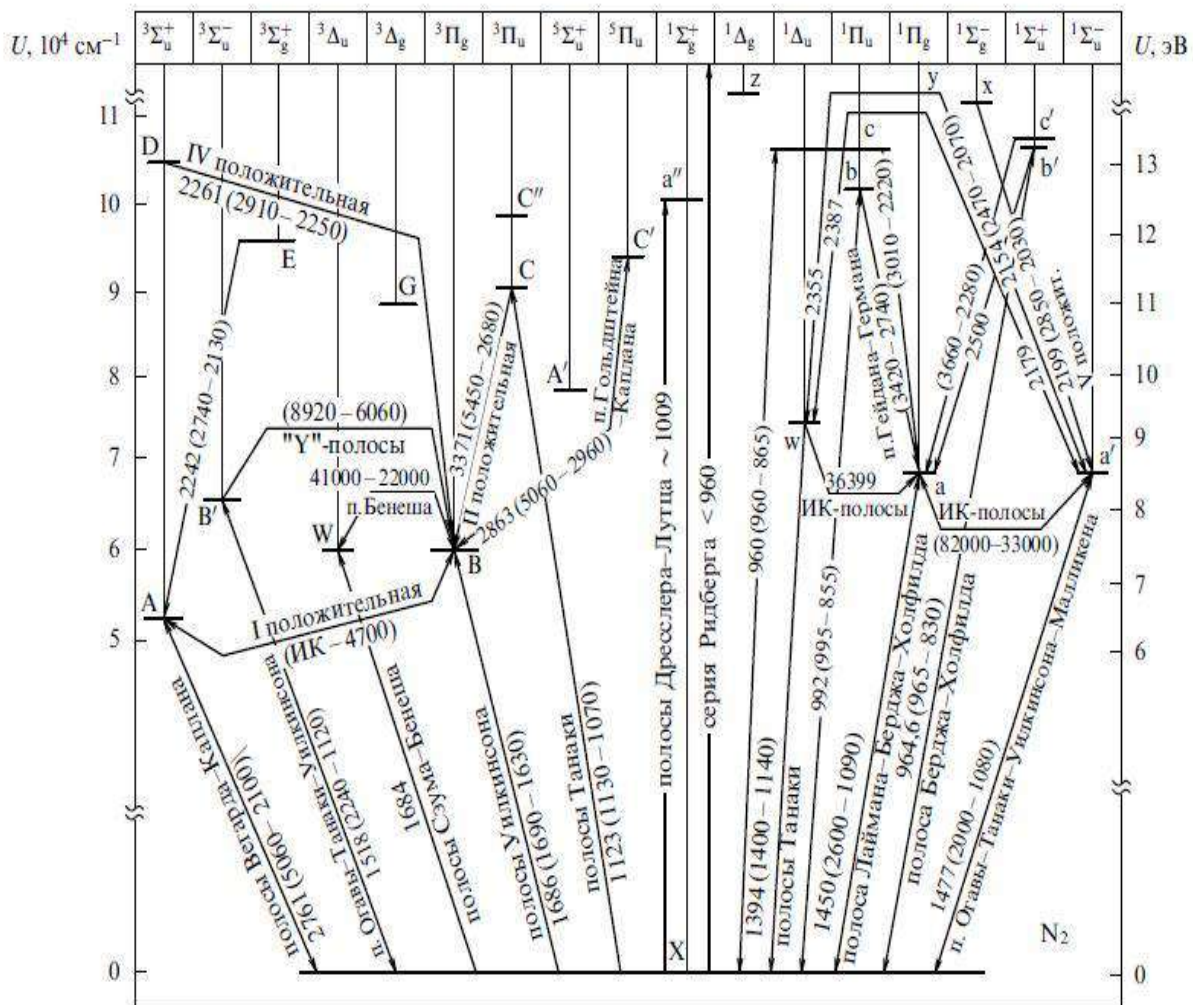


Рис. 1.6. Діаграма дозволених випромінювальних переходів між електронними станами димера азоту [27]. Поруч зі стрілками вказано (в ангстремах) спектральну область, в якій спостерігаються переходи зазначених систем.

належать заборонені молекулярні переходи $a'^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ та $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ [102]. Найбільш повна характеристика молекулярних електронних переходів димера азоту наведена у обзорі [70].

1.3. Електронні стани у твердому азоті

Спектри поглинання надали першу інформацію стосовно електронних станів у кристалічному азоті в роботі [67]. Було з'ясовано, що система a складається з відносно широких смуг, у той час як система w містить більш вузькі смуги. Обидва переходи $a'^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ та $w^1\Delta_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ є забороненими у газовій фазі. Вони стають частково дозволеними для збуджених молекулярних станів у кристалі азоту.

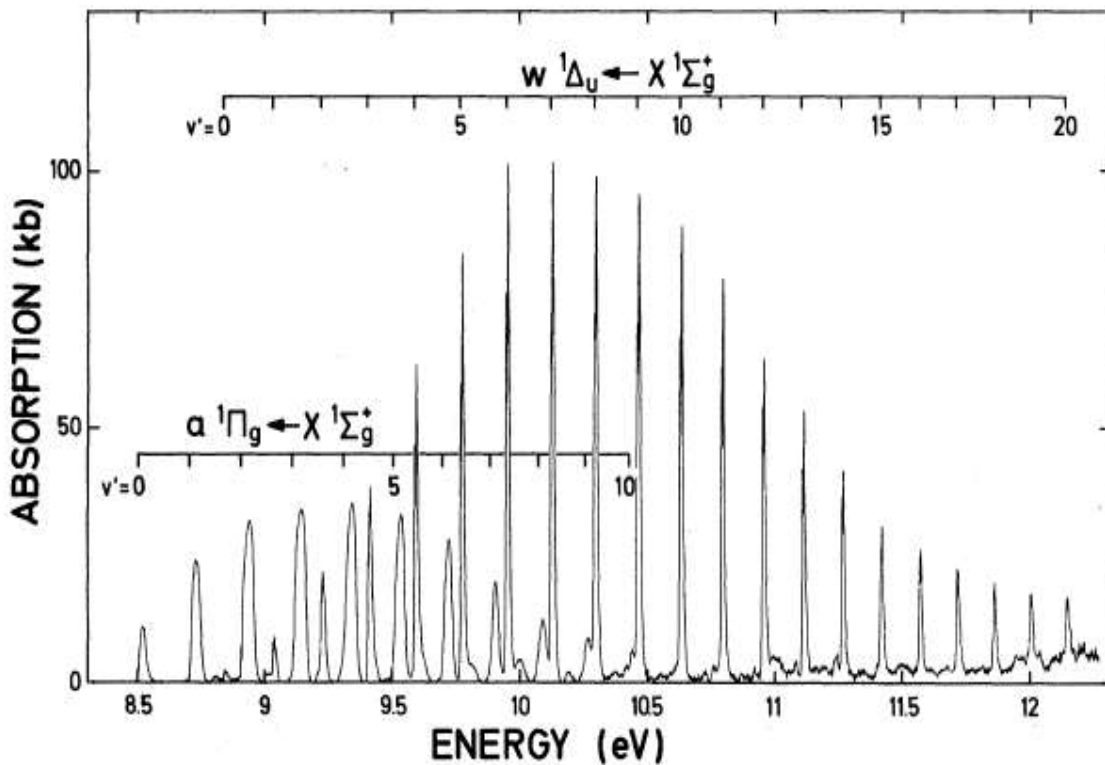


Рис 1.8. Спектр поглинання твердого азоту в діапазоні переходів

$a'^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ та $w^1\Delta_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ [67].

Електронне збудження призводить до сильної локалізованої деформації кристалу. Було зроблене припущення, що переходи $E_g \leftarrow A_g$ та $E_u \leftarrow A_g$ відповідають системам a та w . Переходи $g \leftarrow g$ є забороненими у кристалі, тоді як переходи до станів F_u стають дозволенними. Це означало, що перехід $w^1 \Delta_u \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ ставав дипольно дозволеним, тоді як механізм більш слабого переходу $a^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ є магнітно-дипольним та електронно-квадрупольним, як у газовій фазі. Детальний аналіз тонкої структури коливальних смуг дозволив авторам зробити висновок про сильний екситон-фононний зв'язок. Подальші дослідження оптичних властивостей твердого азоту призвели до висновку, що у твердому азоті автолокалізовані екситони співіснують із сінглетними зонними екситонами [71–73]. Триплетні ж збудження, згідно з результатами [74] мають локальний характер. Проте всі проведені дослідження обминали проблему зарядових станів.

1.4. Утворення дефектів та десорбція під дією високоенергетичних часток

Значна частина фізичних властивостей твердих тіл визначається наявністю дефектів структури і присутністю домішкових центрів. Стабільні граткові дефекти, до яких відносяться вакансії, інтерстиції і заряджені центри в твердих ізоляторах можуть утворюватися під дією опромінення високоенергетичним іонізуючим випромінюванням [29, 30]. Таке випромінювання може також впливати на домішкові центри, викликаючи фрагментацію молекул, утворення радикалів, їх дифузії і кластеризацію.

Під час бомбардування кристалу частинками з масою m , порогова енергія, яку повинна мати частинка для того, щоб вибити атом речовини з вузла решітки в результаті пружного зіткнення може бути оцінена за формулою [30]

$$E^{thr} = \varepsilon_c \frac{(m+M_A)^2}{4m \cdot M_A}, \quad (1.4.1)$$

де M_A та ε_c – маса атому речовини та енергія зв'язку, відповідно.

Порогова енергія електронного пучка E^{thr} для утворення дефектів в твердому азоті за допомогою ударного механізму становить близько 1,5 кеВ [88], тому в наших експериментах ми використовували електронні пучки з енергіями в діапазоні 500–1500 еВ, щоб уникнути розпилення атомів пружним ударом.

1.5. Десорбція кристалів стимульована електронними збудженнями

Окремим напрямком в області дослідження десорбції і атомів і молекул з поверхні твердих тіл є дослідження десорбції, що викликана електронними збудженнями, при якій виключена ударна десорбція за рахунок передачі кінетичної енергії від налітаючих частинок до атомів досліджуваної поверхні. Вивчення механізмів десорбції внаслідок розриву ван-дер-ваальсового кристалічного зв'язку традиційно проводиться на прикладі кристалів інертних елементів, як це, наприклад, показано на рисунку 1.9. Десорбція конденсованих молекулярних плівок атмосферних газів, таких як N_2 , O_2 , CO вивчена менш детально. Сутність десорбції, викликаної збудженням електронної підсистеми, полягає в перетворенні енергії електронного збудження в кінетичну енергію руху атомів. Необхідною умовою такого процесу є локалізація збудження в приповерхневій області з виділенням енергії, що перевищує енергію зв'язку.

Тобто існують енергетичний та часовий критерії електронно-індукованих процесів:

$$\Delta E > E_b \text{ and } \tau_1 \gg \tau_D = \omega_D^{-1}$$

ω_D - Дебаєвська частота, ΔE - енергія, яка виділяється в процесі локалізації електронного збудження, E_b – енергія зв'язку; τ_1 – час життя електронного збудження, τ_D - характерний час атомних зсувів.

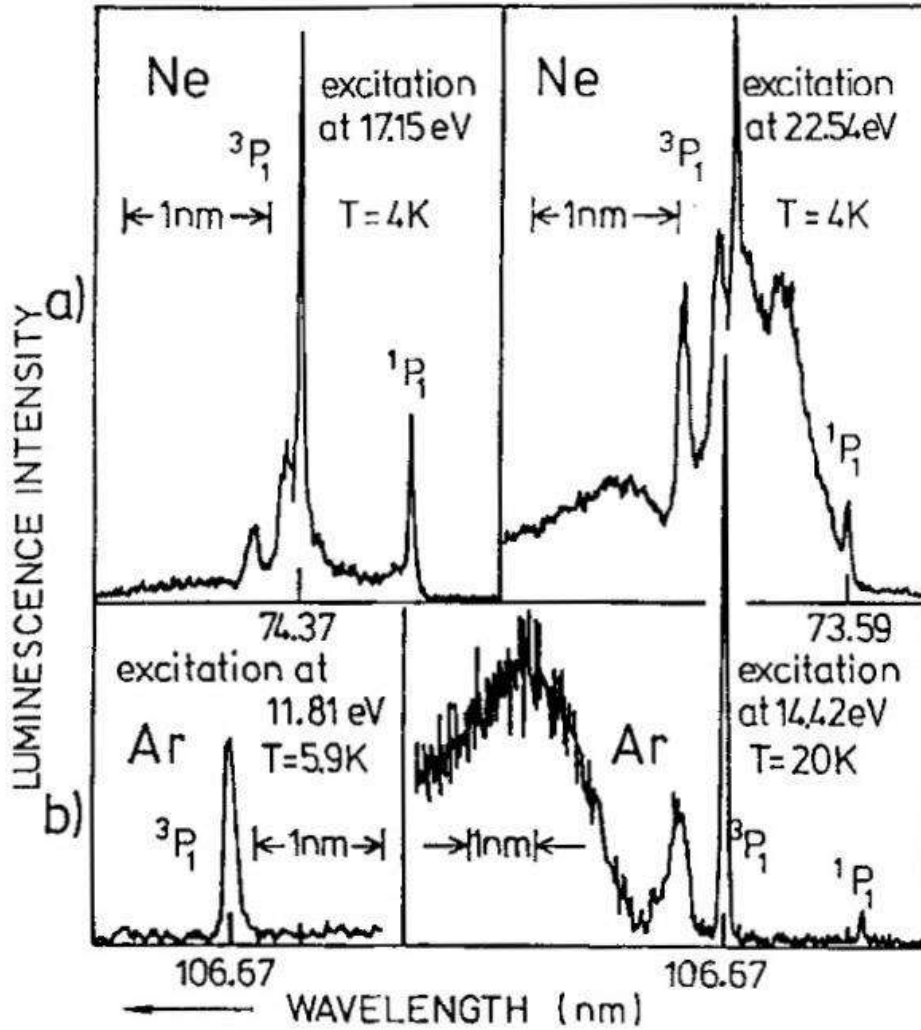


Рис. 1.9. Люмінесценція твердого Ne та Ar під дією фотонів з енергіями 17.15 eV для Ne та 11.82 eV для Ar. Люмінесценція десорбуючих 3P_1 та 1P_1 атомів позначена на графіках [31].

Зонні, тобто вільні електронні збудження (екситони, дірки, електрони) не можуть викликати дисторсію решітки, тому що їх час життя на вузлі решітки τ_f дуже короткий ($\tau_f \sim B^{-1}$, де B є напівширина зони відповідного вільного збудження). Звідси впливає необхідність локалізації електронного збудження, яка призводить до істотного збільшення його часу життя на вузлі решітки, як зазначено вище. Процеси десорбції суттєво залежать від структури поверхні. Наявність на поверхні кристалу сходинок чи інших дефектів знижує кількість сусідніх частинок та знижує енергію, необхідну

для відриву атома з поверхні зразка. Ці дефекти також є поверхневими пастками для електронів та дірок і проявляють себе у спектрах термостимульованої люмінесценції та термостимульованої екзоелектронної емісії або термостимульованого струму.

1.6. Електронно-стимульована десорбція твердого азоту досліджена методом мас-спектроскопії

Електронно-стимульована десорбція молекулярного азоту досліджувалася за допомогою методу мас-спектрометрії. Було виміряно розподіли кінетичних енергій нейтральних частинок, десорбованих з поверхні твердого азоту під дією електронного пучка. На основі аналізу кривих розподілу енергії було визначено відносний інтегральний вихід десорбції і найбільш ймовірну кінетичну енергію десорбованих частинок. Було показано, що спектр десорбованих частинок містить атоми азоту N, молекули N₂, і кластери N₃, N₄ [32]. Основну частину потоку частинок становили атоми і молекули азоту, причому кількість молекул на порядок перевищувала кількість атомів в потоці (вихід атомарного азоту становив всього 16% від виходу нейтральних молекул). Однак, кінетична енергія десорбованих атомів азоту виявилася істотно нижчою, ніж кінетична енергія N₂, що можна побачити на рисунку 1.10.

Основну частину потоку молекул становили частинки з малими кінетичними енергіями (рис. 1.11.) [32, 33].

Було з'ясовано, що для електронно-збуджених станів є очевидним існування сильної міжмолекулярної взаємодії всередині твердого тіла [33].

Пізніше [15, 34] було зроблено спробу визначення механізмів виходу частинок з поверхні зразка. Було виміряно точні порогові значення енергії збуджуючих електронів для електронно-стимульованої десорбції нейтральних частинок, що вилетіли з поверхні конденсованого азоту.

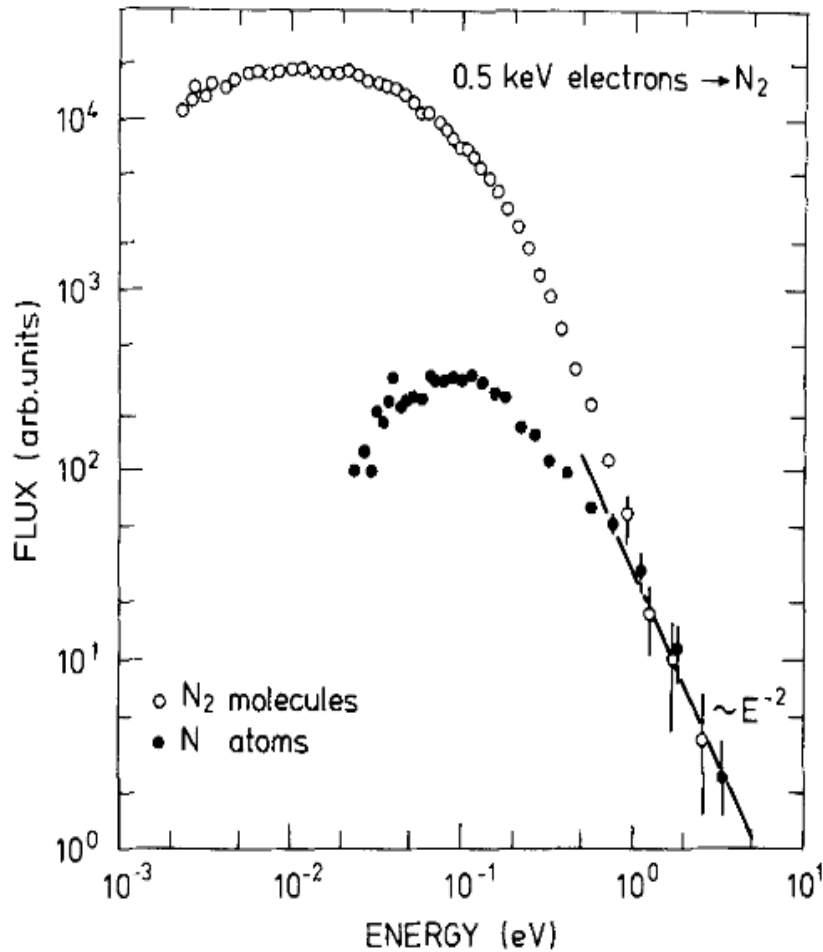


Рис. 1.10. Розподіл кінетичної енергії N_2 та N, що десорбують з поверхні твердого азоту під дією електронного пучка з енергією 500 eV [32].

Було зроблено спробу пов'язати ці значення з електронними переходами [15, 34]. В результаті було запропоновано кілька механізмів. Одним з них є десорбція молекул внаслідок відштовхування між збудженою молекулою і поверхнею (через негативну спорідненість до електрону) [15]. Інший механізм передбачає участь коливальних збуджень, а саме, безвипромінювальну конверсію електронних збуджень з подальшою десорбцією [34].

Було зазначено, що експериментальна база на той час є недостатньою для однозначного визначення домінуючих процесів десорбції. Суттєвими для перевірки справедливості цих припущень є експерименти по люмінесценції

твердого азоту при збудженні пучком електронів, які були відсутні на час початку наших досліджень.

Загалом, мас-спектроскопія надає інформацію тільки про загальний вихід частинок та їх кінетичну енергію, але не дає інформації стосовно електронного стану, в якому частки вилітають з поверхні зразка під час десорбції.

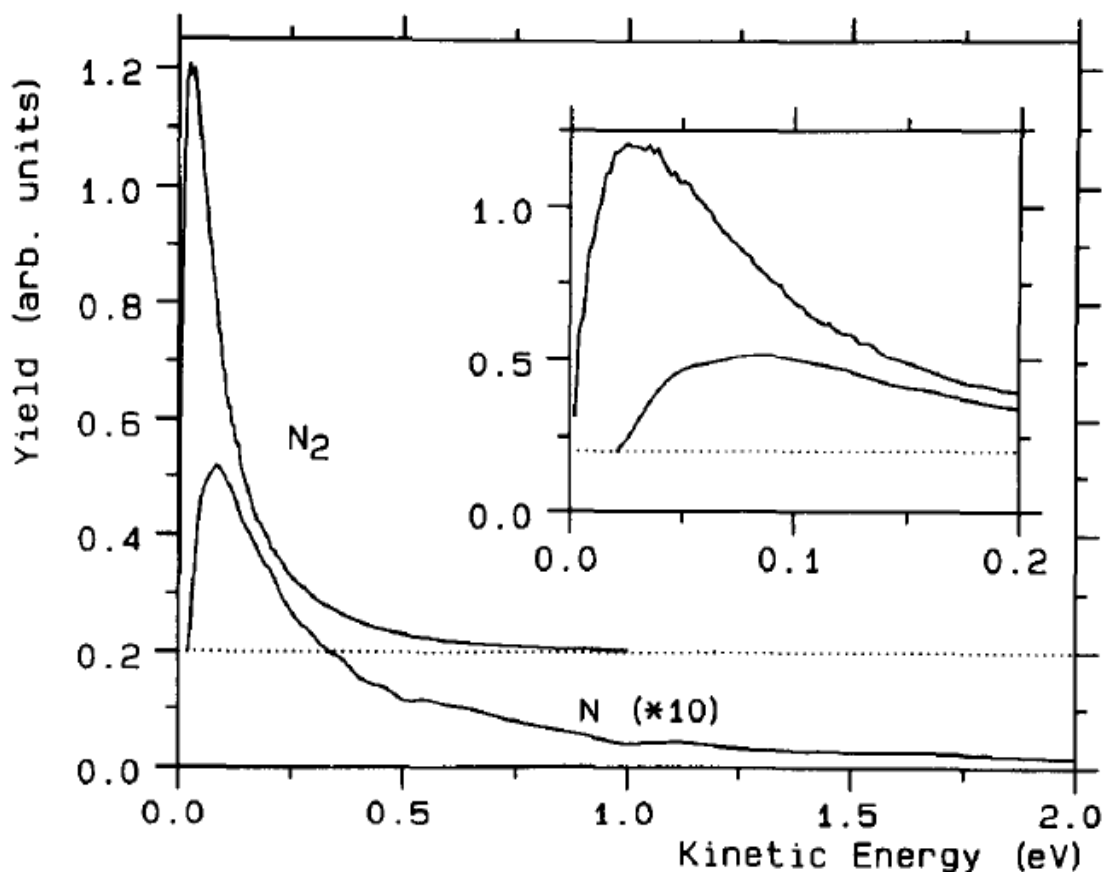


Рис. 1.11. Розподіл кінетичної енергії молекул та атомів азоту, що десорбують з поверхні твердого азоту під дією електронного пучка з енергією 200 еВ. На вставці в більшому масштабі показана область малих енергій [33].

Для того щоб отримати дані стосовно електронних станів частинок, що десорбують, нами були використані методи люмінесцентної спектроскопії, зокрема метод катодолюмінесценції [35], метод нестационарної

люмінесценції [23] та розроблений у роботі метод нестационарної десорбції. Ці методи було доповнено вивченням релаксаційних емісій – термостимульованої люмінесценції та термостимульованої екзоелектронної емісії [36]. Методику експериментів подано в розділі 2.

1.7. Активаційна спектроскопія (ТСЛ та ТСЕЕ)

Активаційна спектроскопія активно використовується при вивченні локалізованих станів в кристалах [30, 36]. Одним із основних методів активаційної спектроскопії є термолюмінесценція. Термостимульована люмінесценція (ТСЛ) у твердих тілах - це світіння (головним чином видиме), яке відбувається при нагріванні твердого тіла після попереднього його опромінення. Фактично це вихід енергії, яка була попередньо поглиненою, у ході опромінення, і це суттєво відрізняється від випромінювання світла при накалюванні речовини під дією високих температур. Необхідною умовою для термостимульованої люмінесценції є попереднє опромінення твердого тіла. Після спостереження ТСЛ з попередньо опроміненого зразка, її вже неможливо буде побачити після його охолодження та повторного нагріву. Щоб знов зареєструвати ТСЛ, потрібно ще раз провести опромінення зразка.

Урбах [80] першим зробив припущення, що термостимульована люмінесценція є потенційно корисною методикою для вивчення дефектів у твердих тілах. Основне математичне трактування ТСЛ було вперше дано Рендалом і Уілкінсом [81], після чого цей метод почав активно використовуватись у різноманітних сферах науки.

Звільнення носіїв заряду з пасток за допомогою теплового процесу залежить від ймовірності їх втечі p :

$$P = 1 / \tau = s \times \exp(-E/kT) \quad (1.7.1)$$

Носії заряду (електрони та дірки), що вивільняються з пасток при нагріванні, рекомбінують через зону провідності або через валентну зону

(рис. 1.7.2.), породжуючи термостимульовану люмінесценцію, інтенсивність якої визначається за формулою:

$$I_t = I_0 \times \exp(-pt) \quad (1.7.3)$$

де I_0 – це початкова інтенсивність при $t = t_0$ та $p = s \times \exp(-E/kT)$. Частотний коефіцієнт s повільно змінюється з температурою, а також може бути постійним для певної пастки. Термічно стимульована екзоелектронна емісія (ТСЕЕ) також є ефективною методикою для дослідження ефектів, що є відповідальними за розподіл зарядових станів у опроміненому зразку під час нагрівання. Коли під час опромінення люмінесцентний центр C (рис. 1.12) переходить до збудженого стану C' без переміщення до зони провідності, його повернення до основного стану буде супроводжуватись флуоресценцією (перехід 1 відповідає поглинанню, перехід 2 відповідає емісії). З іншого боку, якщо електрон переходить до зони провідності з валентної зони (перехід 3), або з люмінесцентного центру C через перехід 4, електрон буде пересуватись та з більшою ймовірністю потрапить до пастки T (перехід 5). Електрон може провести деякий час у пастці до того як буде звільнений до зони провідності (перехід 6), де він рекомбінує з люмінесцентним центром C , викликаючи світіння. Дірки грають таку ж роль як електрони коли потрапляють у пастку (перехід 7) та звільнюються (перехід 8) щоб рекомбінувати (перехід 9) з центрами C . Під час опромінення кристалу будь-яким видом іонізуючого випромінювання з енергіями більшими ніж ширина забороненої зони відбувається створення електрон-діркових пар в зоні провідності та у валентній зоні. Утворені електрони і дірки мігрують по кристалу і захоплюються пастками (локалізуються), що призводить до появи в решітці стабільних заряджених центрів, які існують в кристалі і після припинення опромінення.

Оскільки рекомбінаційні процеси за участю локалізованих на пастках зарядових носіїв визначають особливості термічно стимульованих ефектів, то

переміщуючись по кристалу, можуть досягти підкладки, що може бути зареєстровано як термічно стимульований струм.

Треба відзначити, що ТСЛ може також виникати в системі нейтральних частинок. Нейтральні частинки (атоми), при нагріванні зразка починають мігрувати по кристалу і у процесі атом-атомної рекомбінації створюють нові більш складні частинки (молекули) у збудженому стані. Радіаційний розпад збуджених станів таких молекул теж дає ТСЛ. Щоб відрізнити ТСЛ, яка походить від рекомбінації зарядових частинок від ТСЛ, що походить від рекомбінації нейтральних частинок, необхідно крім методу ТСЛ застосовувати методи токової активаційної спектроскопії – вимірювання ТСЕЕ або термостимульованого струму (ТСТ). Ця обставина була взята до уваги при розробці експериментального підходу до вирішення поставлених завдань.

1.8. Висновки до розділу 1

Аналіз літературних даних продемонстрував недостатню вивченість електронно-стимульованих процесів в твердому азоті, зокрема десорбції. Мало що відомо про динаміку збуджених електронних станів, накопичення та перетворення енергії у кристалічному азоті під дією електронного пучка. Відсутні дані про стани десорбуючих молекул та атомів з поверхні кристалічного азоту. Майже відсутні були дані стосовно просторового розподілу зарядових центрів, які накопичуються у зразку під час його опромінення. Для отримання цих даних були використані експериментальні методи, розглянуті у розділі 2.

РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Інформацію про елементарні електронні збудження в кріокристалах вдається отримати за допомогою оптичних методів, заснованих на взаємному перетворенні внутрішньої енергії і енергії електромагнітного випромінювання. Традиційними оптичними методами досліджень є абсорбційна і відбивна спектроскопія, а також метод люмінесцентного аналізу. Формування спектрів поглинання (відбивання) відбувається за час порядку 10^{-15} с ($\tau_{\text{пор}} \sim \hbar / E_0$) й характеризує стан електронного збудження в момент його народження. В результаті взаємодії з частинками і полями електронні збудження в кристалі можуть істотно змінюватися. Кінцеву стадію еволюції збуджень відображає спектр люмінесценції, що виникає при радіаційному розпаді збудженого стану.

2.1. Загальна схема експериментальної установки для дослідження спектрів катодолюмінесценції і релаксаційних емісій кріокристалів.

Постановка експерименту з дослідження оптичних характеристик кріокристалів пов'язана з подоланням технічних труднощів, обумовлених незвичайними фізичними властивостями досліджуваних об'єктів і спектральної області вимірювань. Через велику ширину забороненої зони (~ 10 eV) цих кріокристалів спектри їх елементарних електронних збуджень лежать в області вакуумного ультрафіолету, де коефіцієнти пропускання і відбиття більшості матеріалів дуже малі, і майже не існує інтенсивних, досить доступних джерел суцільного спектра, придатних для абсорбційної спектроскопії. Через низькі температури плавлення і сублимації цих речовин,

виращування зразків і їх дослідження вимагають поєднання в експериментальній установці криогенної та високовакуумної техніки.

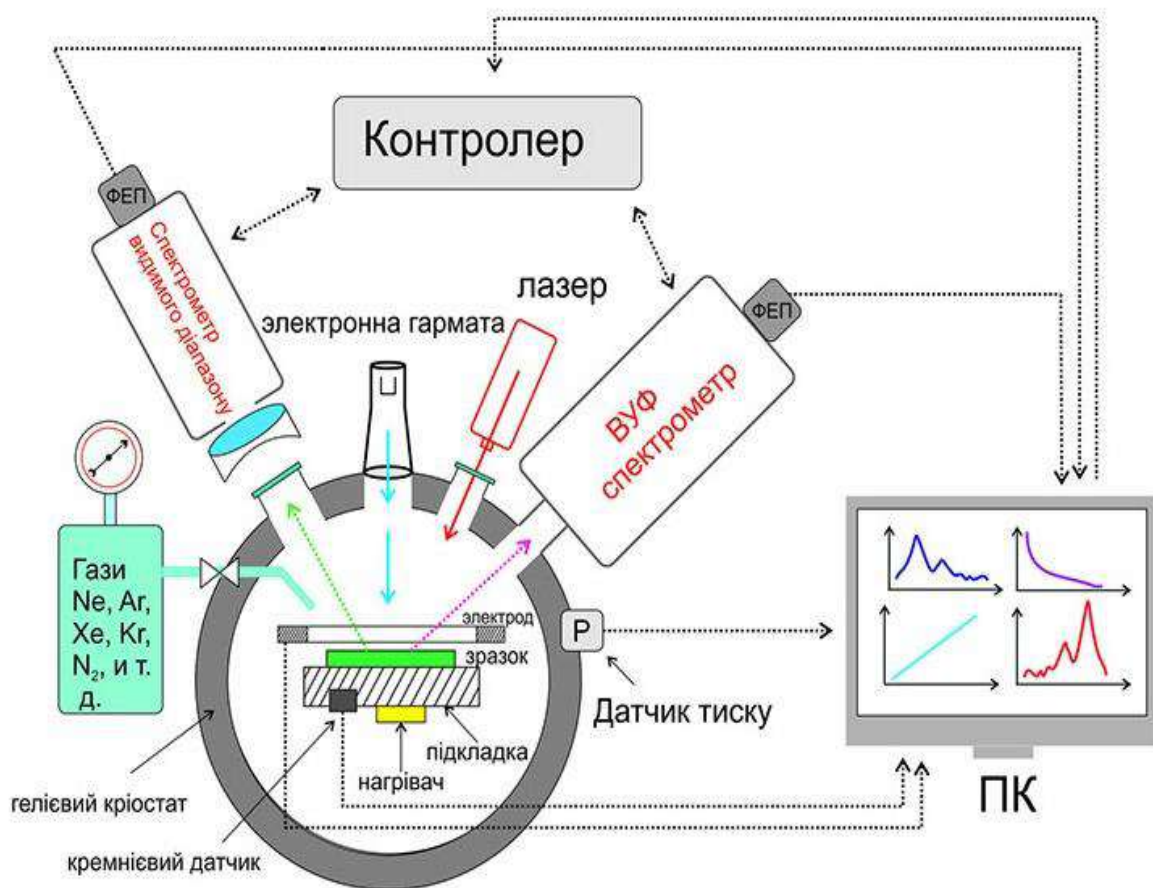


Рис 2.1. Схема установки для досліджень радіаційних ефектів в криоцисталах.

Експериментальна установка для проведення оптичних досліджень криоцисталів повинна бути єдиним вакуумним комплексом і включати в себе:

- 1) криогенну апаратуру, яка дозволяє вирощувати криоцистали і регулювати їх температуру;
- 2) джерело збудження люмінесценції кристалів;

- 3) спектральний вакуумний прилад;
- 4) приймач для реєстрації слабких потоків вакуумного ультрафіолетового випромінювання.

В залежності від конкретного завдання в експерименті і конструктивних особливостей застосованої апаратури, загальна схема експериментальної установки може змінюватися. Блок-схема установки, яка використовувалась в даній роботі, показана на малюнку 2.1. Відмічені всі суттєві вузли, показана їх конфігурація та зв'язок з автоматизованою схемою одночасної реєстрації емісії фотонів у видимій та ВУФ ділянках спектру, електронів та частинок. Підкладка, на якій вирощувались зразки, монтувалася на пальці гелієвого кріостату.

2.2. Вирощування зразків

Для вивчення оптичних властивостей кріоцисталів необхідно вирощувати зразки, які добре очищені від домішок і мають досить досконалу структуру. Особливо чутливим до наявності всіляких дефектів структури є люмінесцентний метод. Чистота газу, що застосовується в експерименті, зазвичай становить 99,995%. В оптичних експериментах чистоту використовуваного газу зручно контролювати за допомогою спектрального аналізу.

Встановлено, що зразки, вирощені з газової фази, мають досить досконалу структуру і, як правило, містять меншу кількість домішок, ніж вирощені з рідини. З газової фази зразки можна виростити шляхом спрямованої конденсації газу на охолоджену підкладку. Цей спосіб дозволяє легко отримувати зразки необхідної товщини. Ступінь досконалості зразків залежить також від товщини плівки — зі збільшенням товщини щільність дефектів упаковки знижується як в високотемпературних, так і в низькотемпературних конденсатах. Іншим фактором, що визначає структуру конденсатів, є швидкість осадження зразків. Відомо, що кристалічні зразки,

отримані осадженням з газової фази, мають більш упорядковану структуру, якщо напилення плівок проводиться з досить великими швидкостями. Оптимальна швидкість конденсації становить $100 \text{ \AA} / \text{s}$.

Важливо зазначити, що в усіх експериментах поверхня зразка була відкрита, що дозволяло створювати зразки різної товщини, проводити збудження відносно повільними електронами, а також вимірювати емісію різних частинок (атомів, молекул, електронів та фотонів не тільки у видимій області, а і у області вакуумного ультрафіолету, де, як було відмічено у розділі 1.3, лежать переходи атомарного і молекулярного азоту).

2.3. Гелієвий оптичний кріостат

Схему кріостату для вирощування та оптичних досліджень зразків твердих інертних газів показано на рисунку 2.2. Відмінними особливостями конструкції цього металевого кріостату є наявність двох гелієвих ємностей і можливість проводити дослідження в широкому діапазоні температур (від 2 до 100 K).

Верхня гелієва ємність (7) слугує ефективним кріонасосом і дає можливість зберігати високий вакуум всередині експериментальної камери незалежно від температури підкладки. Гелій заливається в кріостат при закритому конічному затворі. Залишкові гази в камері зразка конденсуються при цьому не на підкладці, а на поверхні верхньої гелієвої ємності і сполученого з нею екрану. Рівень гелію контролюється рівнеміром (13) з точністю $\pm 0,5 \text{ см}$. Отримання температури вище 4,2 K забезпечується нагрівом підкладки зі зразком. Такий кріостат забезпечує необхідний температурний режим і вакуумно-чисті умови для вирощування і оптичних досліджень зразків кріокристалів.

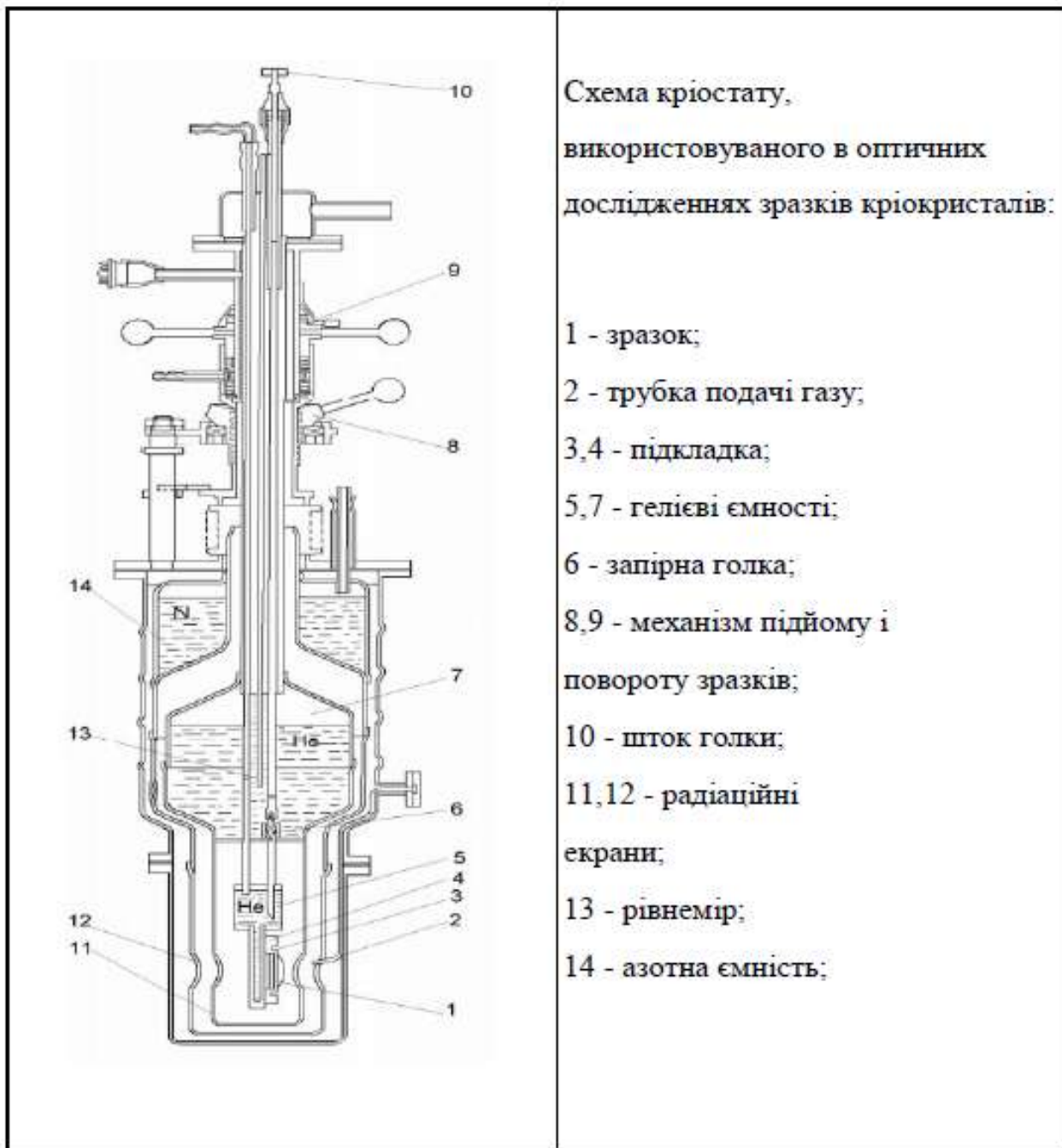


Рис. 2.2. Схема гелієвого оптичного криостату

2.4. Контроль температури підкладки

Основним інструментом для вимірювання температури підкладки при дослідженні температурних залежностей є датчик температури. Важливо, щоб він мав невеликі розміри і масу, а також мав малу інерційність. Для контролю температури в процесі експерименту служать вимірювальні діоди

Lake Shore Cryotronics DT-471, закріплені на підкладці. Дуже невеликі за розміром, з масою 37 мг, вони практично миттєво реагують на зміну температури, змінюючи свою провідність. Вони надійно і стабільно працюють в області температур 1,4 - 475 К. Вимірюється падіння напруги на діоді при протіканні через нього постійного струму 10 мкА. Вимірювальні діоди кріпляться до підкладки механічним притиском. Щоб уникнути попадання на датчики електронного пучка, що використовується для опромінювання зразків, діоди, що вимірювали температуру як при реєстрації спектрів, так і у процесі нагріву зразків з вимірюванням релаксаційної емісії, були захищені екранами.

2.5. Техніка збудження кріокристалів

Вибір електронів для збудження зразків твердого азоту обумовлений декількома причинами. По-перше, електрони мають високий перетин іонізації, що забезпечує ефективну генерацію носіїв заряду і високий рівень інтенсивності люмінесценції. По-друге, унікальною властивістю електронних пучків є можливість проводити зондування досліджуваного зразка по глибині, змінюючи енергію пучка, таким чином варіюючи глибину проникнення електронів. При збудженні зразка електронами можна приблизно оцінити порогову величину енергії електронів, починаючи з якої відбувається утворення найпростіших точкових дефектів в решітці шляхом пружних зіткнень. Порогова енергія ($E_{\text{пор}}$) електронного пучка для утворення точкових дефектів в кріокристалах азоту дорівнює 1500 еВ. Повільні електрони з енергією $E < E_{\text{пор}}$ не можуть викликати в решітці додаткових дефектів шляхом зіткнення. Це забезпечує можливість дослідження процесів, стимульованих збудженням електронної підсистеми без накладення пружних зіткнень. Крім того, електрони середніх та малих енергій є вторинними частками при збудженні зразка будь-яким видом іонізуючого випромінювання, тобто, отримані дані мають досить загальний характер.

Для збудження світіння зразків в даній роботі використовувалися повільні електрони з енергіями нижче порогових $E = 0.5 - 1.5$ кеВ. Опромінювання проводилось у стаціонарному режимі. Важливо відмітити, що глибина проникнення електронів з енергією 0,5 кеВ становить 10 нм, а для електронів 1,5 кеВ - 100 нм [41]. Пучок електронів формувався гарматою Пірса, яка зображена на рисунку 2.3.

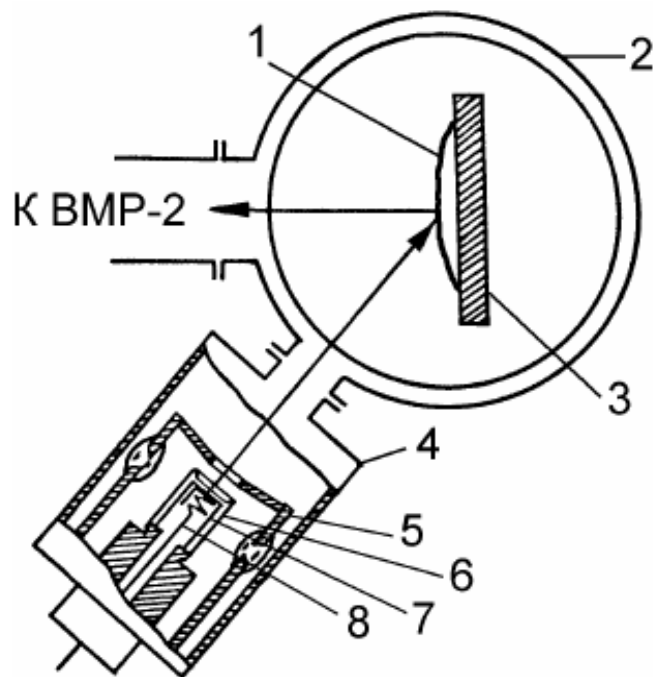


Рис. 2.3. Схема джерела збудження катодолюмінесценції.

1 – зразок; 2 – експериментальна камера; 3 – підкладка гелієвого кріостату;
4 – електронна гармата; 5 – анод; 6 – прикатодний електрод; 7 – катод; 8 –
нагрівач катоду

В якості джерела електронів використовувався ВаNi-катод VN3, що має низьку робочу температуру (950°C) і високу щільність струму катода. Перед експериментом катод активувався в вакуумі. Відкачування всієї системи проводилося за допомогою кріогенних та іонізаційних насосів. Робочий вакуум в системі становив 10^{-7} мм. рт. ст.

2.6. Реєстрація спектрів люмінесценції у видимому та ВУФ діапазонах

2.6.1. Спектральні прилади

Спектри люмінесценції записувалися одночасно у видимій області та в області вакуумного ультрафіолету за допомогою двох спектральних приладів: вакуумного монохроматора ВМР-2 та монохроматора МДР-23. Робоча спектральна область у ВМР-2 становить 500-2500 Å, а зворотна лінійна дисперсія становить 16,6 Å/мм. Диспергуючим елементом у приладі є алюмінізована дифракційна решітка з покриттям з MgF₂. Число штрихів становить 600 штрихів/мм, а радіус кривизни — 1 метр. Ґратка встановлена за схемою нормального падіння. Монохроматор оснащений автоматичною системою сканування і запису спектрів. Запис розподілу інтенсивності в спектрах проводився за допомогою комп'ютера. Монохроматор МДР-23 призначений для виділення монохроматичного випромінювання в широкому спектральному діапазоні.

Технічні дані МДР-23:

- Діапазон роботи, нм: від 200 до 2000
- Дифракційні решітки:
 - Робоча ділянка, нм: 200-500, 350-1000, 700-2000
- Щілини:
 - Границі розкриття, мм: от 0 до 2.2
- Швидкості сканування для решітки 1200 штрихів/мм, нм/хв: от 0.2 до 80.

2.6.2. Реєстрація світлових потоків в люмінесцентних експериментах

Малі значення коефіцієнтів відбиття дифракційних решіток в області вакуумного ультрафіолету призводять до того, що світлові потоки на виході спектрального приладу є дуже малими. Для реєстрації таких потоків ВУФ-випромінювання необхідно використання високочутливих фотоприймачів і

вимірювальних схем. У зв'язку з цим в експерименті застосовується схема реєстрації випромінювання, що працює в режимі підрахунку окремих фотонів. Світло з вихідної щілини монохроматора потрапляло на фотоприймач — ФЕУ-79 (електронний помножувач) з нанесеним на фотокатод шаром саліцилата натрію, який забезпечував перетворення вакуумного ультрафіолетового випромінювання в видиме світло. Помножувач працює при тиску не вище, ніж 10^{-4} - 10^{-5} мм. рт. ст. Для зменшення числа темнових імпульсів передбачено охолодження приймача в спеціальному кріостаті до температури 70 К, яка забезпечує максимальне відношення сигнал-шум.

Після фотоприймача імпульси потрапляли в підсилювач потужності (істоковий повторювач), а потім оброблялися за допомогою блоку реєстрації з виводом на ПК. Експеримент керувався ПК за допомогою комп'ютерної програми, яка була спеціально розроблена для досліджень радіаційних ефектів у кріокристалах. Оптимальна температура фотокатода становить 100 К. Граничний світловий потік, який міг бути зареєстрований такою схемою, становив 10^{-17} Вт. Наведена схема використовувалася як для реєстрації спектрального розподілу катодолюмінесценції, так і для вимірювання інтегрального і парціальних виходів термостимульованої люмінесценції на певних довжинах хвиль.

2.7. Активаційна спектроскопія

Основа методики активаційної спектроскопії складається зі стимуляції процесів вивільнення енергії, накопиченої під дією опромінення, за допомогою контрольованого нагрівання зразка або через оптичну стимуляцію. Існує декілька методів активаційної спектроскопії: оптичний (термічно стимульована люмінесценція ТСЛ), та струмовий (термічно стимульована провідність ТСП та термічно стимульована екзоелектронна емісія ТСЕЕ). Використання цих методів дає інформацію стосовно дози

опромінення, дефектів у опромінених зразках, а також релаксації радіаційно-стимульованих центрів. Як було зауважено, ТСЛ походить не тільки від рекомбінації заряджених частинок (реакція нейтралізації), а також від рекомбінації нейтральних центрів. Перші частинки, які мобілізуються - це електрони, які вступають у взаємодію з позитивними зарядженими центрами. При більш високій температурі атоми починають дифузувати і їх реакції можуть стати причиною виникнення емісії фотонів. Для того щоб розділити ці процеси ми використовували комбінація методів оптичної та струмової активаційної спектроскопії. Механізм, що стоїть в основі термічно стимульованої екзоелектронної емісії передбачає вивільнення електронів з пасток з подальшим їх просуванням до зони провідності. Потім електрони можуть або рекомбінувати з позитивно зарядженими іонами, викликаючи термостимульовану люмінесценцію, або втекти з поверхні зразка і бути зрештрованими як ток ТСЕЕ.

2.8. Методика вимірювання екзоелектронної емісії

Емісія електронів з опромінених зразків вимірюється за допомогою пластинки Фарадея – мідного електрода, в центрі якого є отвір для проходження світла. Підкладка, на якій вирощується досліджуваний кристал твердого азоту, заземлена.

В якості підкладки використовувалась масивна пластина з безкисневої міді, яка закріплювалась на нижньому гелієвому бачку. На детектуючий електрод подається невеликий позитивний потенціал +9 (вольт). Струм від пластинки Фарадея посилюється підсилювачем струму (FEMTO DLPCA 100). Потім полярність сигналу змінюється на протилежну. Перетворена напруга переводиться у цифрову форму на ПК. У тих випадках, коли після закінчення опромінення зразка електронним пучком спостерігається післяемісія, в першу чергу знімається залежність сили струму післяемісії від часу.

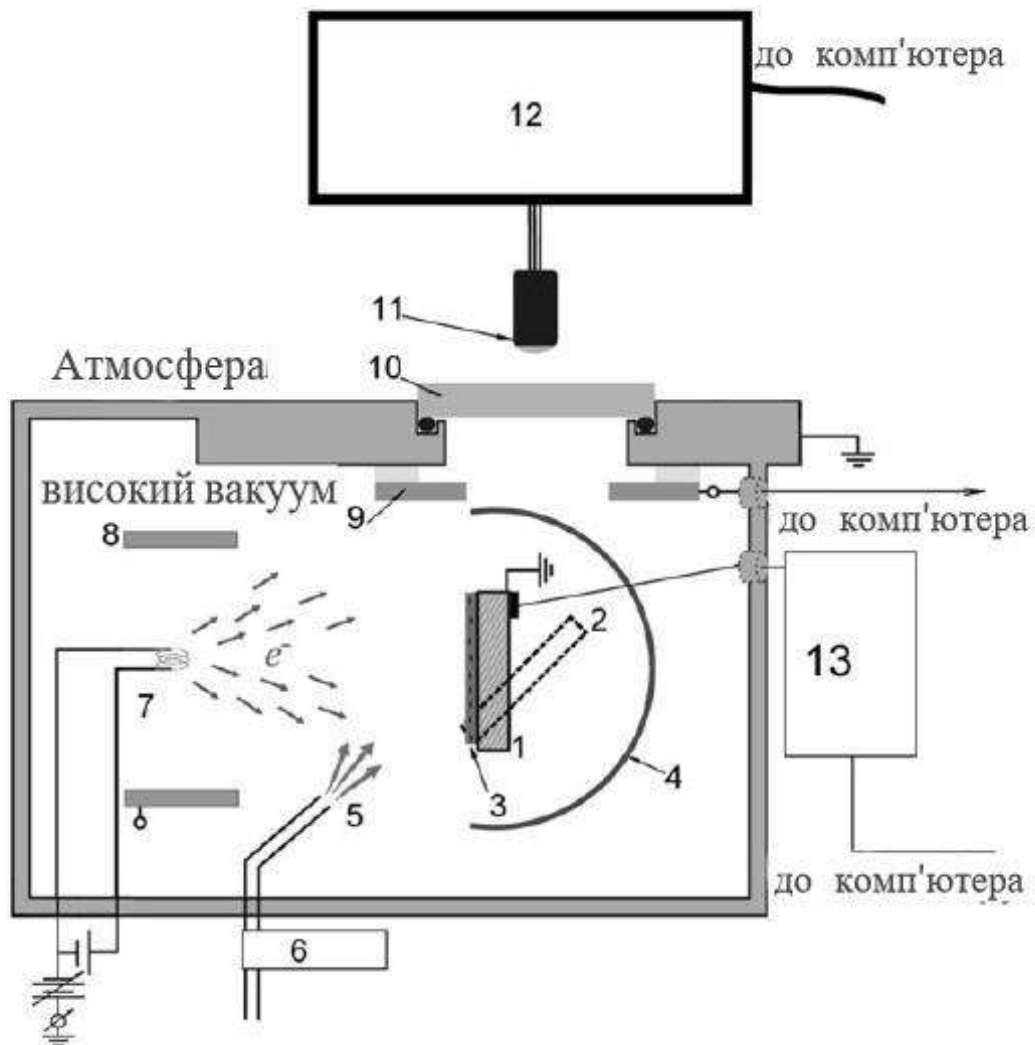


Рис. 2.4. Блок для виміру екзоелектронної емісії: 1,2 – підкладка; 3 – зразок; 4 – екран; 5 – трубка напуску газу; 6 – система напуску; 7 – джерело електронів; 8 – датчик тиску; 9 – пластина Фарадея; 10 – оптичне вікно; 11 – світловод; 12 – спектрометр; 13 – термоконтроллер

При цьому зразки витримувалися при постійній (низькій) температурі. Після того, як післяемісія завершувалася, (сила струму виходила на деяке постійне значення), ми починали нагрівати зразок. Температура зростала за лінійним законом. При цьому знімалася залежність сили струму термостимульованої екзоелектронної емісії від температури. Нагрів

виконувався з постійною швидкістю. У більшості експериментів швидкість нагріву становила $6 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$.

2.9. Нестационарна люмінесценція та нестационарна десорбція

Основною метою методу нестационарної люмінесценції НСЛ є виявлення заряджених центрів у опромінених зразках. У цьому випадку електрони розглядаються як мобільні носії заряду. У той час коли електрони, отримані в результаті опромінення, захоплені на дефектах решітки, позитивно заряджені іонні центри, що пережили швидку рекомбінацію, залишаються стабільними при низьких температурах. Основна ідея методу НСЛ полягає у висвітленні внеску реакцій нейтралізації у спектри катодолюмінесценції КЛ. На першому етапі заряджені центри генеруються за допомогою інтенсивного електронного пучка з високою щільністю струму. В різних експериментах використовувався струм зі щільністю від $0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ до $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Температура зразків постійно контролювалася, щоб уникнути значного нагрівання. Як правило, зростання температури під променем не перевищувало $0,3 \text{ K}$. Тривалість опромінення встановлювалася таким чином, щоб досягти насичення. Зазвичай цей час складав близько 10 хв і цього було достатньо для того, щоб заповнити доступні електронні пастки. Потім утворені іонні центри були досліджені за допомогою електронного пучка з низькою щільністю під час рівномірного контрольованого нагрівання. Швидкість нагрівання складала $6 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$. Інтенсивність зондуєчого електронного пучка встановлювалася на порядок нижче, ніж під час утворення нових заряджених центрів щоб звести до мінімуму ймовірність генерації нових іонів. Електрони, що покроково вивільняються з пасток рекомбінують з позитивно зарядженими центрами, роблячи внесок до спектру нестационарної люмінесценції. Цей внесок до спектра НСЛ призводить до немонотонного росту інтенсивності спектру, що визначається

структурою дефектів у зразку. При охолодженні зразка, інтенсивність НСЛ залишається постійною [42]. Спираючись на цей метод, в роботі було розроблено техніку нестационарної десорбції. Плівка N_2 спочатку опромінювалась інтенсивним пучком електронів для створення високої концентрації зарядових центрів, а потім тиск у комірці, що вказує на вихід десорбції, вимірювали під час нагрівання плівки під дією пучка малої інтенсивності щоб мінімізувати створення нових радіаційно-стимульованих центрів. За цих умов внесок електронів, що поступово звільнювались з пасток, у процеси нейтралізації позитивно заряджених центрів був чітко виражений. На відміну від зміни тиску при нагріванні неопромінених плівок, немонотонна поведінка нестационарної десорбції НСД була виявлена при низьких температурах з чітко вираженими максимумами. Як і у методі нестационарної люмінесценції, немонотонна поведінка нестационарної десорбції НСД виявила вклад процесів нейтралізації у електронно-стимульовану десорбцію частинок з твердого азоту.

2.10. Висновки до розділу 2

Для успішного вирішення завдань, поставлених в дисертації, був впроваджений новий підхід до вивчення електронно-стимульованих процесів, який базується на використанні комплексу методів емісійної спектроскопії і включає в себе емісію фотонів, електронів та частинок речовини, яка досліджується. Для реалізації цього підходу використовувався спектральний багатофункціональний комплекс, що складається з криогенної системи, вакуумної системи, системи приготування криогенних зразків, системи збудження зразків (електронна гармата, джерела фотонів), спектрометрів на область від ближньої ІЧ до вакуумного ультрафіолету (ВУФ), оптичної системи реєстрації, системи вимірювання релаксаційних струмів, системи реєстрації емісії власних частинок і програмного забезпечення. Конструкція установки дозволяє проводити одночасну

реєстрацію оптично і термостимульованої люмінесценції , емісії електронів і емісії власних частинок. На додаток до методу нестаціонарної люмінесценції було розроблено новий метод нестаціонарної десорбції. Застосування цих методів дає можливість дослідження внеску реакцій нейтралізації у електронно-стимульовані процеси під час опромінення зразків.

РОЗДІЛ 3

ЕЛЕКТРОННО-СТИМУЛЬОВАНА ДЕСОРБЦІЯ ЗБУДЖЕНИХ МОЛЕКУЛ З ТВЕРДОГО АЗОТУ

Електронно-стимульовані дефекти являють собою особливий клас структурних дефектів, що проявляють себе через електронну підсистему кристала. З фізичної точки зору, передумовою для їх утворення є концентрація енергії електронного збудження в локальній області кристалу, яка має об'єм, близький до об'єму елементарної комірки, з подальшим її вивільненням. Експерименти проводилися з застосуванням комбінації методів катодолюмінесценції КЛ, термостимульованої люмінесценції ТСЛ та термостимульованої екзоелектронної емісії ТСЕЕ, а також методів нестационарної люмінесценції НСЛ і нестационарної десорбції НСД.

Важливу інформацію про збуджені стани в кристалі дають спектри люмінесценції. Особливістю люмінесценції кристалічного азоту є велика різноманітність смуг випромінювання. Щоб виявити в спектрах люмінесценції особливості, пов'язані зі світінням десорбуючих частинок, та вибрати відомі смуги випромінювання з об'єму зразка в якості опорних емісій треба було провести вимірювання у всій доступній області спектра. З огляду на значну ширину забороненої зони твердого N_2 (15,6 еВ) ми провели вимірювання спектрів люмінесценції в широкому діапазоні довжин хвиль - від видимої області до області вакуумного ультрафіолету ВУФ.

У люмінесцентному спектрі, розташованому у видимій області, ми спостерігали добре відому атомну азотну смугу, так звану α -групу, пов'язану з переходом $^2D \rightarrow ^4S$ [43]. Дослідження [104-106] виявили взаємодію N радикалів з навколишніми молекулами в решітці і утворення слабо пов'язаної триатомної молекули, $N_2 - N$. Це інтенсивне світіння з об'єму зразка було обрано в якості опорної емісії у видимій області спектру.

У ВУФ області люмінесценція твердого азоту була вперше зареєстрована в роботі [83], де спостерігались дві синглетні системи: Огави-Танаки-Уільямсона-Малликена $a^1\Sigma_u^-$ і Лаймана-Берджа-Хопфілда $a^1\Pi_g$. Найбільш інтенсивною виявилась система електронно-коливальних переходів $a^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$, яка пізніше була зареєстрована в роботі [44]. При наступних дослідженнях спектра ВУФ люмінесценції твердого азоту, що збуджувався пучком повільних електронів високої щільності, спостерігалось одночасне світіння з трьох збуджених синглетних термів молекулярного азоту $a^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$ та $w^1\Delta_u$ (смуги Танаки) [45, 85]. Згідно всім попереднім дослідженням всі ці емісії мали помітний зсув по відношенню до спектрів газової фази, що свідчить про їх об'ємний характер. З огляду на це ми обрали в якості опорної емісії у Вуф діапазоні серію Огави-Танаки-Уільямсона-Малликена $a^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$.

У ВУФ- та ближньому УФ-діапазонах розташовані також молекулярні серії, що відповідають переходам з триплетних станів $A^3\Sigma_u^+$ та $C^3\Pi_u$ (так звана, друга позитивна система, яка буде розглянута нижче). В спектрі молекулярного азоту в області дальнього ультрафіолету спостерігається серія інтеркомбінаційних переходів Вегарда-Каплана $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$. Вперше ця серія була зареєстрована в люмінесценції конденсованого азоту Вегардом [81], а згодом в газовій фазі Капланом [82]. Згідно [86] заселення гарячих коливальних рівнів стану $A^3\Sigma_u^+$ відбувається через нижні рівні $v' = 0$ триплетних станів $V^3\Pi_g$ та $W^3\Delta_u$, які є енергетично близькими до збудженого коливального рівня $v' = 7$ стану $A^3\Sigma_u^+$. Незважаючи на те, що всі інтеркомбінаційні переходи є забороненими в дипольному наближенні по спину ($\Delta S = 1$), перехід Вегарда-Каплана зареєстрований як у світінні чистого твердого азоту [81, 86], так і у матрицях інертних газів [86, 100].

Типовий спектр люмінесценції твердого азоту в діапазоні ВУФ показаний на малюнку 3.1. Спектр складається з синглетної прогресії $a^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ (найбільш інтенсивна прогресія, обумовлена електронно-

коливальними переходами з найнижчого збудженого стану на основний терм молекули азоту) та інтеркомбінаційної прогресії $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ Вегарда-Каплана [89].

В основу ідентифікації смуг був покладений порівняльний аналіз отриманих спектрів з відомими спектрами газової фази. Детальна характеристика смуг обох прогресій наведена у таблиці 3.1. Спектр складається з одиночних вібронних смуг системи $a' \rightarrow X$, де кожна окрема смуга відповідає переходу з найнижчого коливального рівня $v' = 0$ терма $a'^1\Sigma_u^-$ на різні коливальні рівні терма основного стану $N_2 X^1\Sigma_g^+$ [89]. Ми спостерігали переходи на рівні ($v'' = 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7$ і 8).

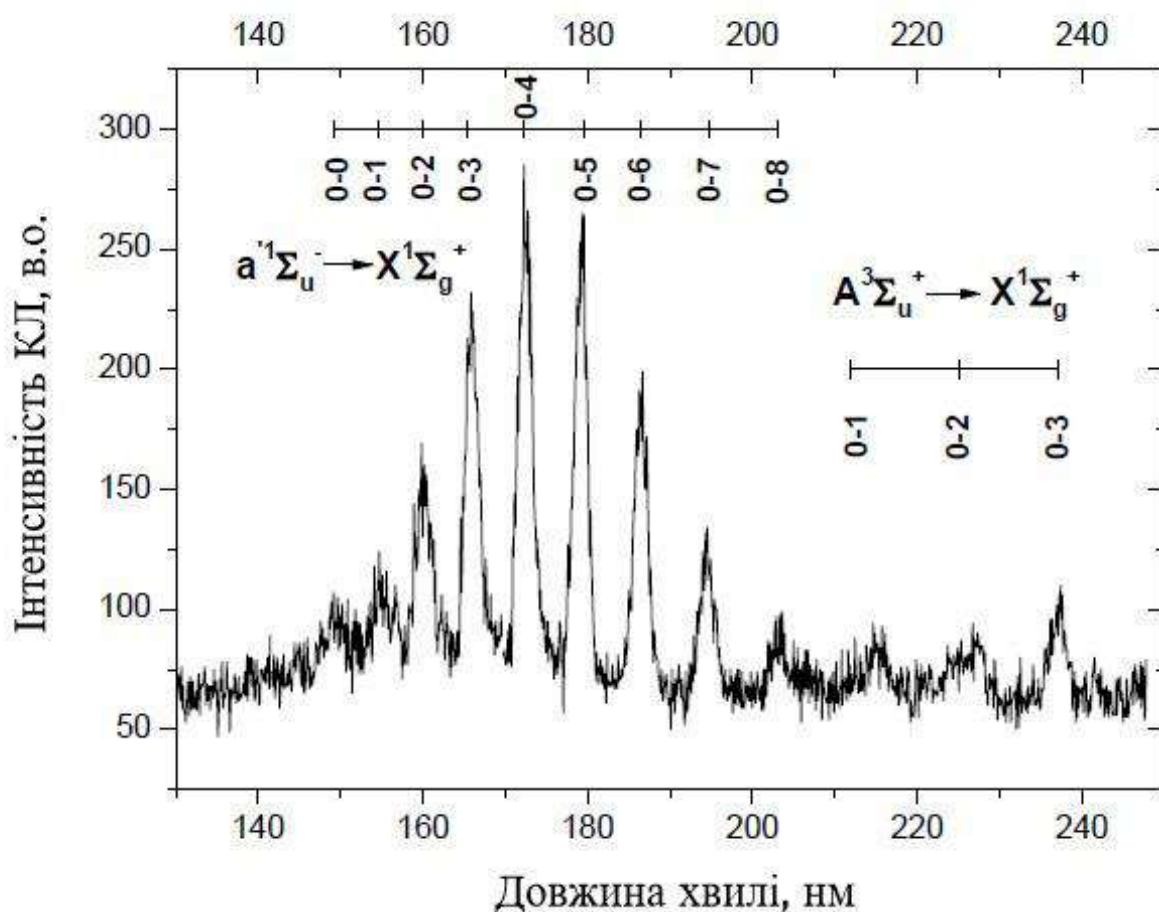


Рис. 3.1. Люмінесценція твердого азоту в діапазоні ВУФ.

Коливальні інтервали серії $a' - X$ в твердому α - азоті добре описуються параметрами коливальної серії газової фази N_2 ($\omega_e = 2358 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e x_e = 14,3 \text{ см}^{-1}$). У порівнянні з газом, в твердому азоті відбувається зсув усієї серії $a' - X$ в червону сторону на 540 см^{-1} . В спектрі поглинання твердого α - азоту серія $a' - X$ не спостерігається в зв'язку з малою силою осцилятора цього переходу.

Енергетичні рівні коливальних смуг обох прогресії співпадають з тими, що спостерігалися при попередніх дослідженнях люмінесценції твердого N_2 в області ВУФ [44, 45]. Важливо звернути увагу, що обидві прогресії належать до емісії об'ємних збуджень, як це видно з порівняння спектрів, отриманих при низьких та високих енергіях електронного пучка. Обидві прогресії зміщені в бік більш низьких енергій відносно спектрів газової фази. Зміщення для прогресії $a'^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ становить 450 см^{-1} , та 330 см^{-1} для $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ (табл. 3.1).

Смути прогресії $a'^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$				
$v' - v''$	Енергія переходу, $v \text{ (см}^{-1}\text{)}$	Інтенсивність, в.о.	ΔE $v(v'') - v(v''+1)$ $\text{(см}^{-1}\text{)}$	$\Delta = v_{\text{ТВ}} - v_{\text{газ}}$ $\text{(см}^{-1}\text{)}$
0 - 0	67300	0,3	2340	- 439
0 - 1	64960	1	2310	-451
0 - 2	62650	2	2270	-460
0 - 3	60380	6	2250	-450
0 - 4	58130	9	2210	-452
0 - 5	55920	10	2180	-449
0 - 6	53740	9	2160	-442

0 – 7	51580	6	2130	-446
0 - 8	49450	3		-440
Смуги прогресії $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$				
0 – 1	47100	0,2	2300	-344
0 – 2	44800	1	2270	-344
0 – 3	42530	2		-337

Таблиця 3.1. Основні характеристики електронно-коливальних смуг, спостережуваних в спектрі люмінесценції α – азоту в діапазоні ВУФ [83–86].

Спектр, отриманий у видимому та близькому УФ-діапазонах наведений на рис. 3.2. Ми бачимо, що спектр переважно складається з α -групи, яка відповідає випромінюванню атомів азоту, ініційованого за допомогою матричних фононів. α -лінія являє собою одночасне коливальне збудження молекули N_2 ($v = 0 \rightarrow v = 1$) з атомним переходом $^2D \rightarrow ^4S$ [43] β -група виникає з кисневої домішки і відповідає переходу атома $O(^1S) \rightarrow O(^3P)$.

У близькому УФ-діапазоні ми зареєстрували емісію другої позитивної системи (позначеної на мал. 2 як 2PS) – переходи між збудженими молекулярними станами $C^3\Pi_u$ і $B^3\Pi_g$. Ця емісія була виявлена раніше в роботі [46]. У цій роботі емісію другої позитивної системи було віднесено до молекул, що вільно обертаються у твердому азоті, але відомо, що в α -фазі твердого N_2 обертання молекул заморожується, а бар'єр для обертання становить близько 35 К [47] (в той час як ми проводили експеримент за температури 4.7 К). Відмінною рисою цієї емісії є збіг (у межах точності вимірювань) всіх спостережуваних смуг з тими, що були зареєстровані в спектрі газової фази.

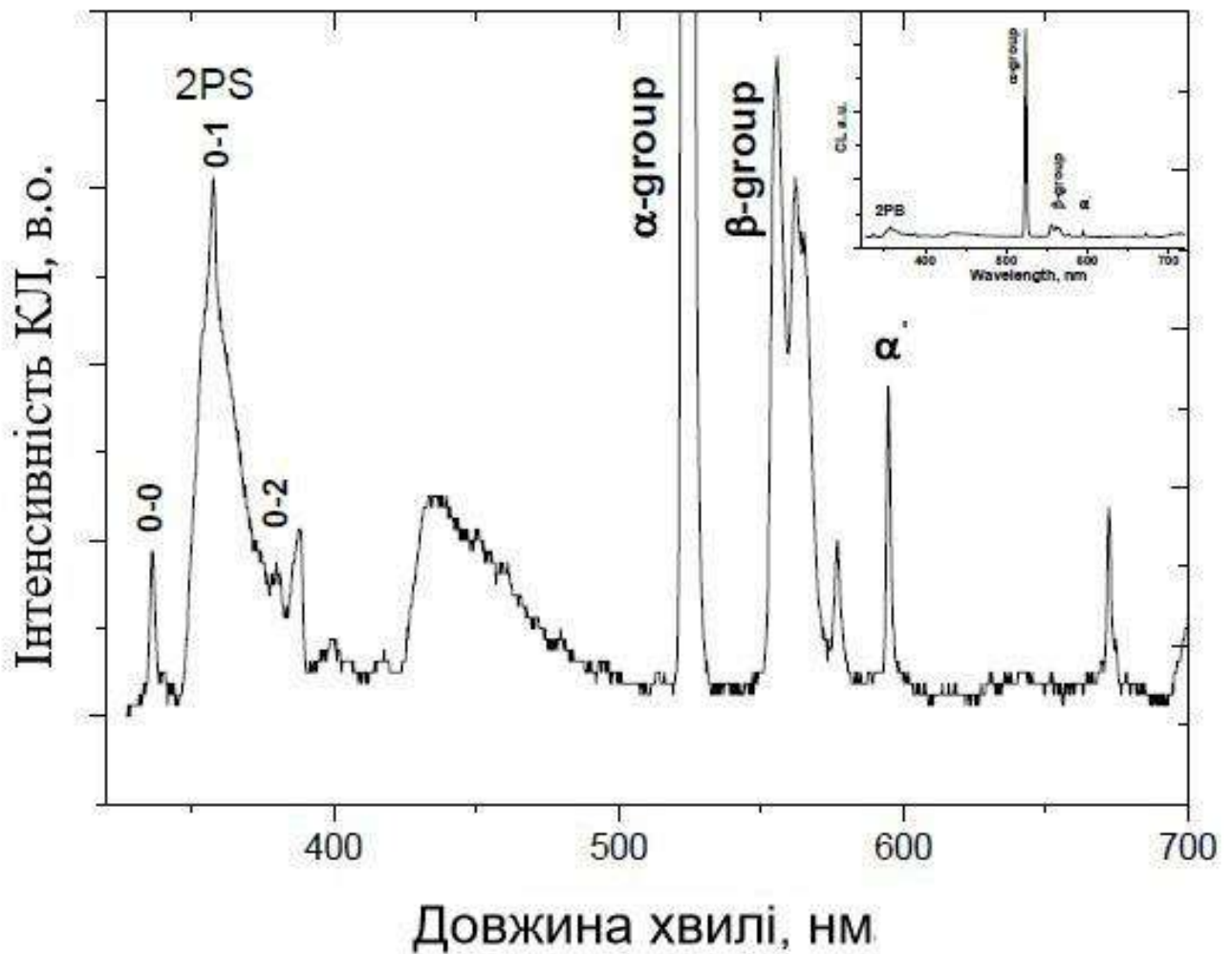


Рис. 3.2. Люмінесценція твердого N_2 , збудженого електронним пучком з енергією 1 кеВ, у видимому та близькому УФ-діапазонах. Загальний вигляд спектру наведений на вставці.

Рисунок 3.3. більш детально показує люмінесценцію твердого N_2 у діапазоні другої позитивної системи, записаної при температурі 5 К. Було виявлено не тільки коливально релаксовану емісію, тобто переходи з рівня $v' = 0$, а і так звану "гарячу" люмінесценцію – переходи з більш високих коливальних рівнів ($v' = 1, 2$) стану $C^3\Pi_u$ на коливальні рівні нижнього стану $B^3\Pi_g$ з $v'' = 1$ до $v'' = 5$. (див. табл. 3.2).

Смуги прогресії $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$				
$v' - v''$	Енергія переходу, ν (cm^{-1})	Інтенсивність, в.о.	ΔE $\nu(v'') - \nu(v''+1)$ (cm^{-1})	$\Delta = \nu_{\text{ТВ}} - \nu_{\text{газ}}$ (cm^{-1})
0 – 0	29660	4	1700	-11
0 – 1	27960	3,8	1680	3
0 – 2	26280	2	1640	-1
0 – 3	24640	0,8		-2
1 – 2	28280	0,8	1650	5
1 – 3	26630	0,5	1620	-6
1 – 4	25010	0,4		-8
2 – 4	26950	0,4	1590	-8
2 – 5	25360			-5

Таблиця 3.2. Основні характеристики електронно-коливальних смуг, спостережуваних в спектрі люмінесценції α – азоту у видимому та близькому УФ-діапазонах [83-86].

Форму наведених на рисунку 3.3. смуг досить важко проаналізувати через їх перекриття. Єдиною смугою, вільною від перекриття, є смуга, яка відповідає переходу 0-0. Її форма характеризується вузькою смугою, що збігається з термом 0-0 переходу $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ у спектрі газової фази збудженої електронним пучком [48].

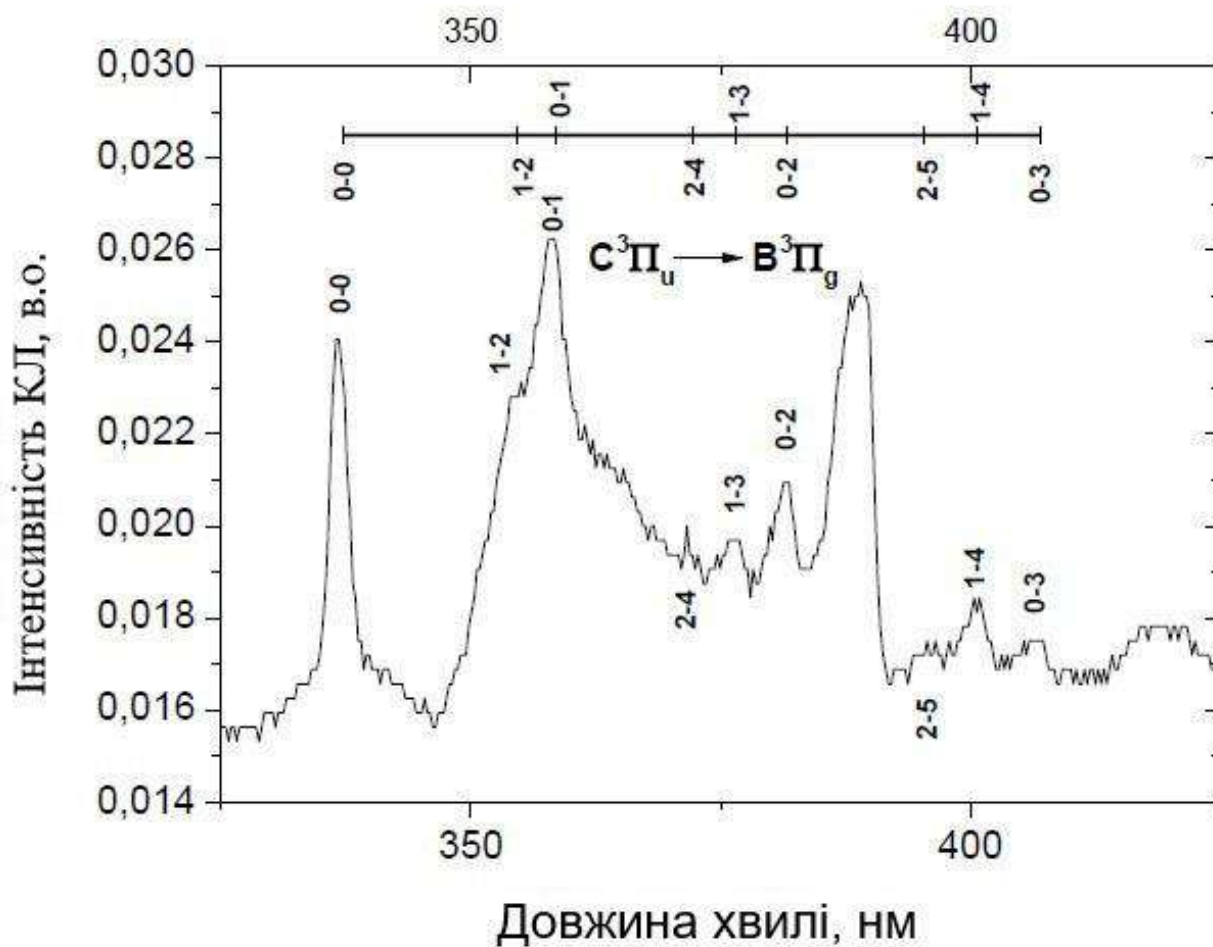


Рис. 3.3. Друга позитивна система у спектрі люмінесценції твердого азоту опроміненого електронним пучком з енергією 500 еВ.

Як вже було відмічено, всі електронно-коливальні смуги другої позитивної системи співпадають в межах точності вимірювань з їх розташуванням в спектрі азоту в газовій фазі.

Також на електронно-коливальні смуги накладається широкий континуум біля довжини хвилі 360 нм. Природа цього континуума буде детальніше розглянута в розділі 6. Синє крило смуги знаходиться поруч з обертальною гілкою R [90]. Важливо, також, звернути увагу, що синя ділянка смуги також знаходиться близько емісій (N₂)₂, які спостерігаються у розряді високого тиску [49]. Також було зареєстровано червоне крило смуги, яка не була виявлена у роботі [46] через перекриття з деякими неідентифікованими домішками. Інтенсивність червоного крила смуги зростає зі збільшенням

енергії електронного пучка, що вказує на її об'ємне походження. Нами було зроблено припущення, що вузькі смуги, які є ідентичними смугам в спектрі газової фази, пов'язані з емісією молекул азоту, які десорбують у збудженому стані $C^3\Pi_u$.

Додаткові експерименти з зондування зразків по глибині за допомогою зміни енергії пучка електронів та експерименти з тонкими плівками (<100 нм) підтверджують це припущення. На рисунку 3.4. показано перетворення спектра зі зміною глибини проникнення збуджувачих електронів. Дані, представлені в роботі [41] показують, що глибина проникнення відрізняється на порядок (від ~ 10 нм до ~ 100 нм) коли енергія електронного пучка змінюється від 0,5 кеВ до 1,2 кеВ.

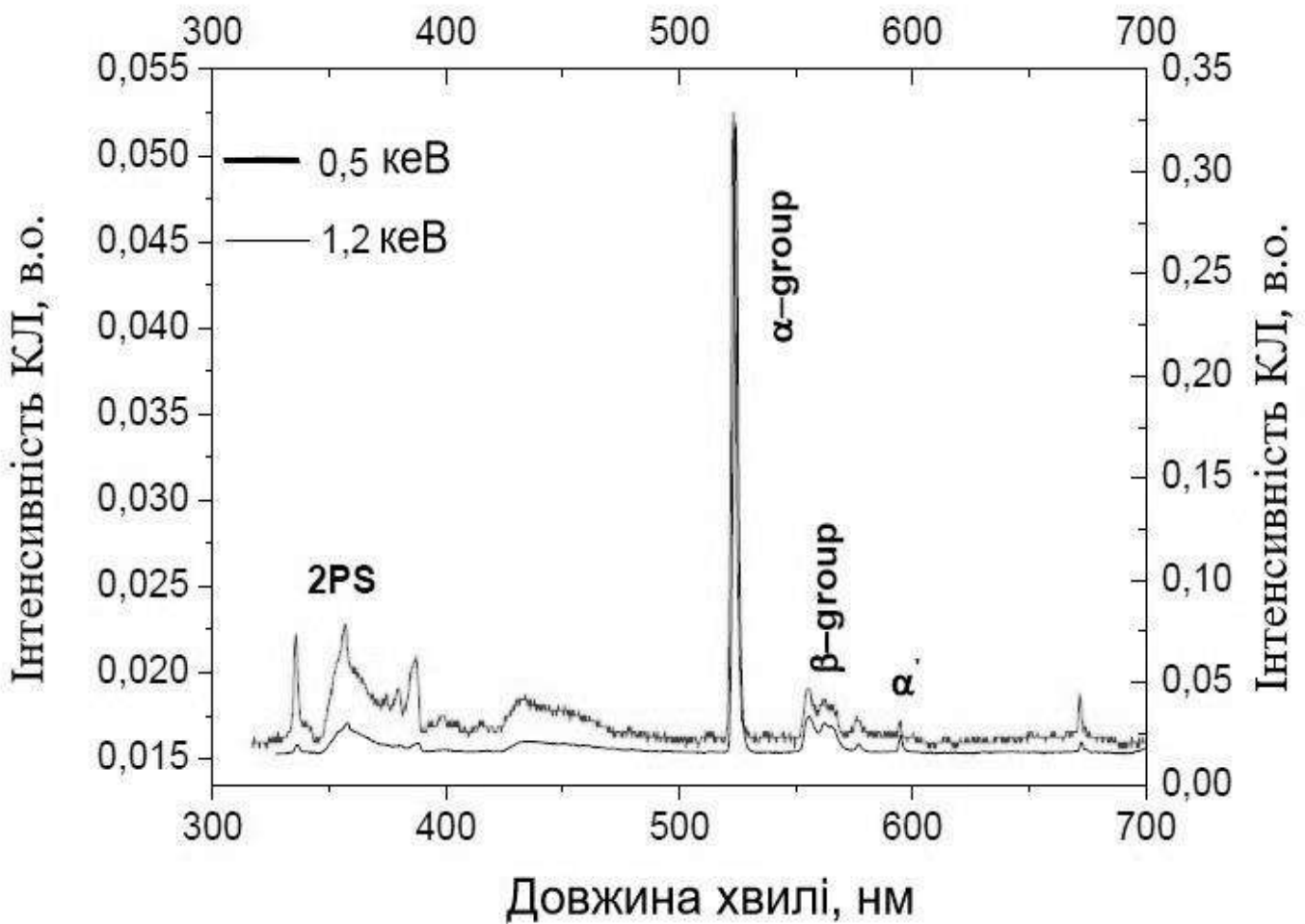


Рис. 3.4. Спектри люмінесценції твердого N_2 , збудженого електронним пучком з енергією 0,5 кеВ та 1,2 кеВ.

Для більшої наочності спектри були нормалізовані по відношенню до інтенсивності α -смуги, пов'язаної з емісією об'ємних центрів. Чітко видно збільшення співвідношення інтенсивності другої позитивної системи до інтенсивності α -смуги при більш низькій енергії електронного пучка. Подібний ефект росту молекулярного випромінювання спостерігався у тонких плівках, що показано на рисунку 3.5.

Для прикладу на рис. 3.5 показаний спектр люмінесценції тонкого зразка товщиною біля 90 нм.

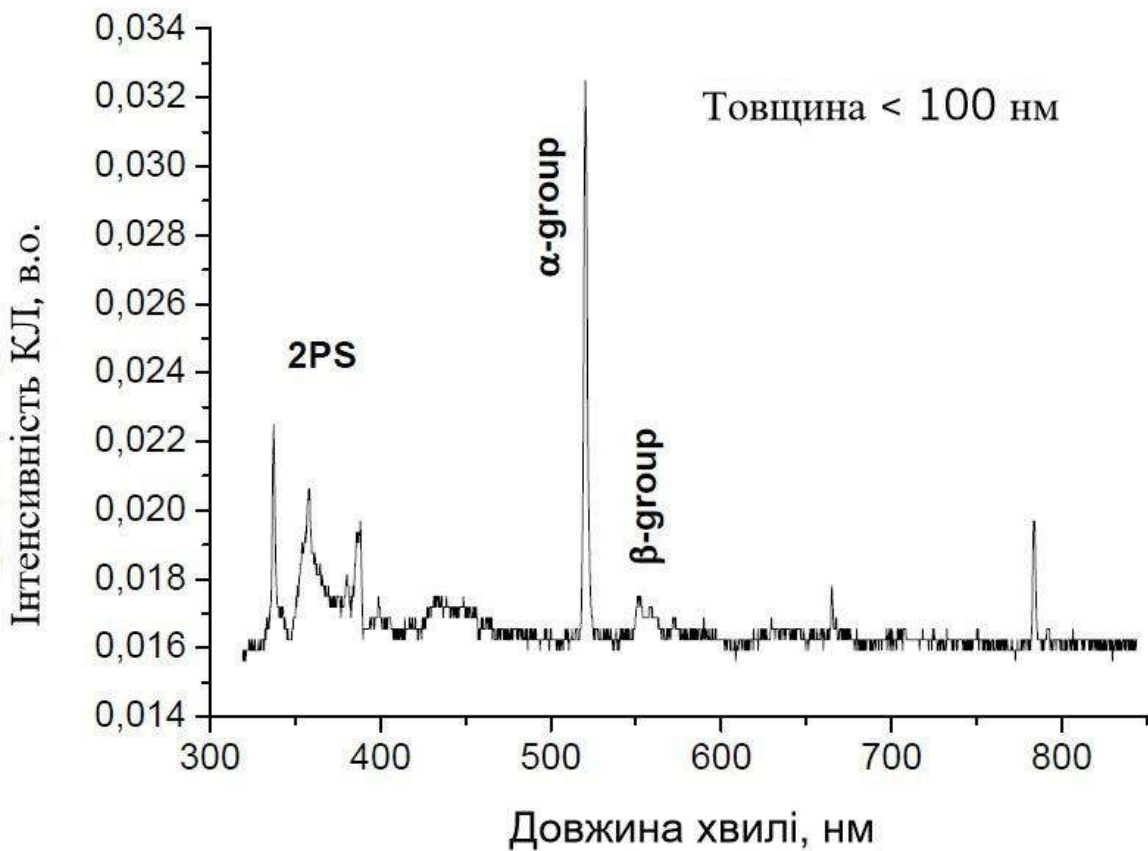


Рис. 3.5. Спектр люмінесценції тонкої плівки N_2 (<100 нм).

Збільшення відносної інтенсивності молекулярного випромінювання в тонкій плівці та при більш низькій енергії електронного пучка підтверджує його зв'язок з частками, які залишили поверхневий шар зразка.

Беручи до уваги різні канали, що призводять до дисоціації та їх залежність від енергії електронів, була проведена серія експериментів із ідентичною енергією збудження (0,5 кеВ) на плівках різної товщини.

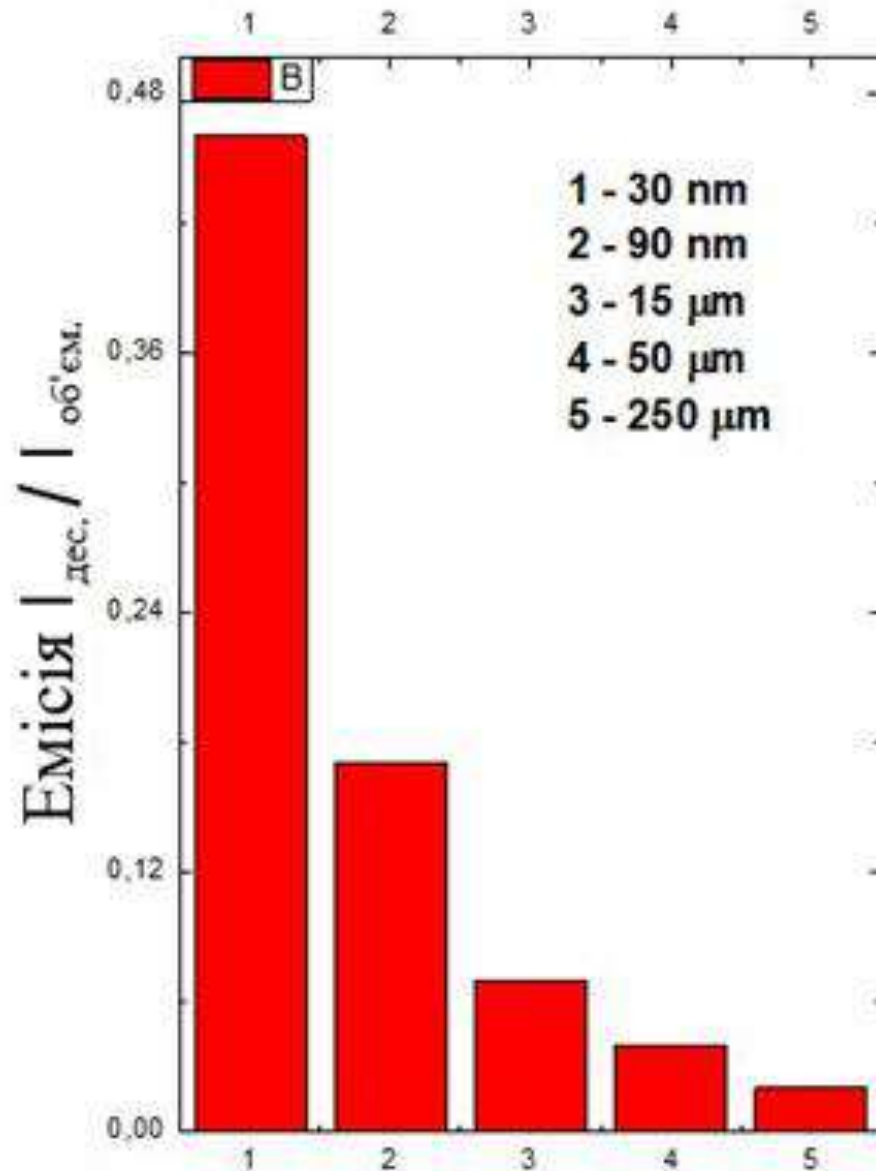


Рис. 3.6. Відносні інтенсивності виходу люмінесценції десорбуючих частинок та виходу люмінесценції об'ємних центрів для молекулярного світіння (0-0 смуги другої позитивної системи при 337 нм) відносно атомного переходу $^2D \rightarrow ^4S$ при 523 нм.

Плівки вирощувались за однакових умов, щоб забезпечити аналогічну структуру зразків, що впливає на локалізацію електронних збуджень та

зарядових станів. При цьому зберігається постійний внесок електронно-стимульованих процесів в підповерхневий і поверхневий шари, змінюючи внесок цих процесів в об'єм зразка. Порівняння відносної інтенсивності десорбційних та об'ємних характеристик $I_{\text{дес}}/I_{\text{об'єм}}$ в спектрах КЛ при зміні товщини плівки показано на рисунку 3.6. Як можна побачити з рисунка, зі зменшенням товщини зразка, відносна інтенсивність світіння, що відповідає десорбуючим молекулам, сильно зростає. Схожий ефект спостерігається і для десорбуючих атомів, що буде розглянуто у розділі 4.

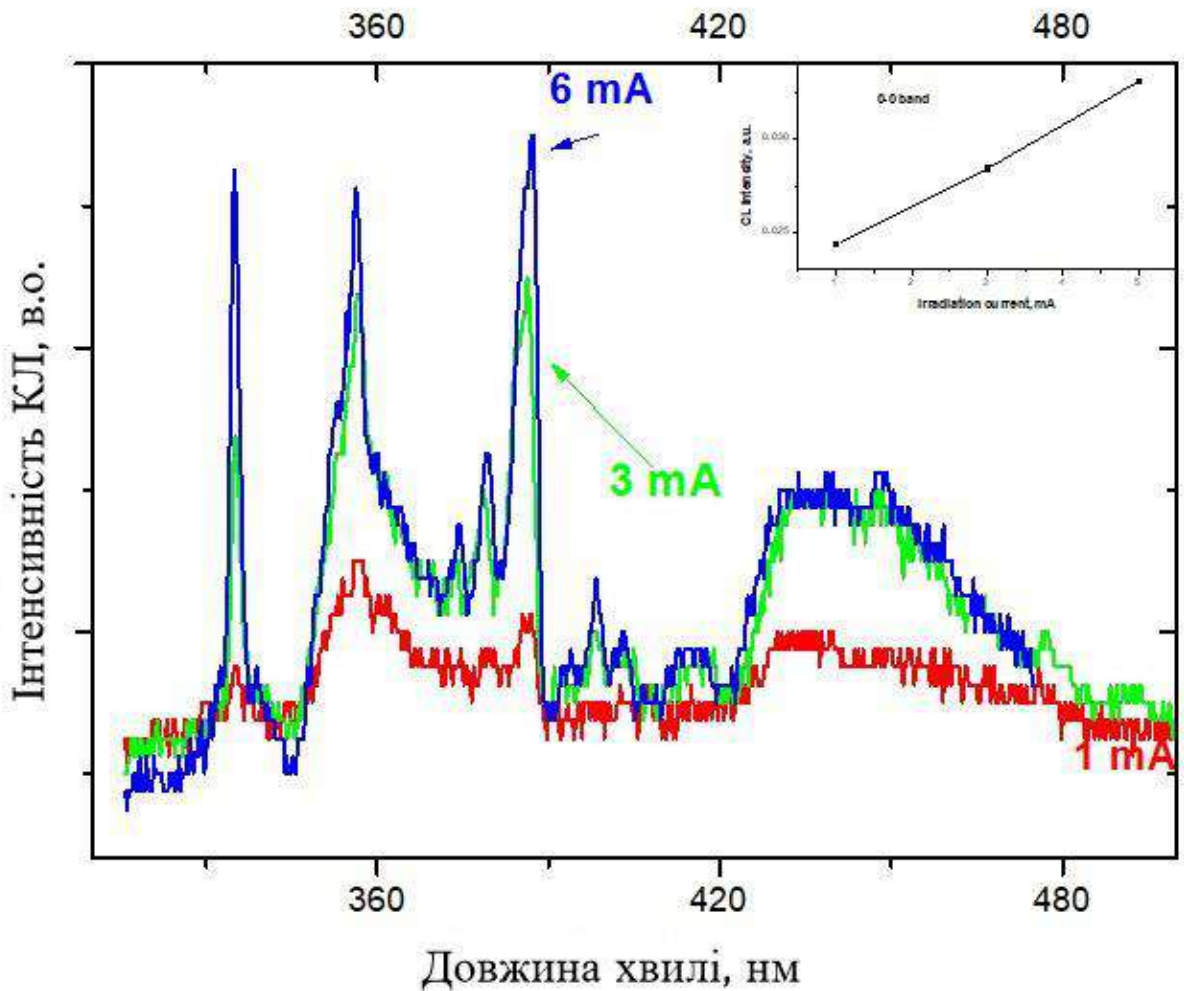


Рис. 3.7 Еволюція спектру другої позитивної системи зі збільшенням щільності струма пучка електронів. Залежність для 0-0 смуги при 337 нм показана на вставці.

Ці висновки суперечать тлумаченню цієї емісії як емісії молекул, що вільно обертаються в твердому азоті, як це було запропоновано раніше в роботі [46]. Крім того, спостерігалось блакитний матричний зсув смуг у матриці Ne відповідно до [28, 92]. Сукупність наших результатів йде у супереч з ідентифікацією прогресії $C^3\Pi_u \rightarrow V^3\Pi_g$ у спектрі низькотемпературної люмінесценції твердого азоту як емісії молекули N_2 , що вільно обертається у твердій фазі.

Парціальний вихід десорбції збуджених молекул азоту (що спостерігався за допомогою люмінесценції) корелює із інтегральним виходом десорбції (що реєструвався за допомогою вимірювання тиску у камері зі зразком).

Рис. 3.7 показує зміну спектра люмінесценції при збільшенні щільності струма пучка електронів від 1 mA cm^{-2} до 6 mA cm^{-2} . Опромінювання проводилось при постійній енергії бомбардуючих електронів 0.5 keV .

Запис спектрів катодолюмінесценції в залежності від часу опромінення виявив накопичення радіаційно-стимульованих центрів відповідальних за емісії, що спостерігались раніше. На рисунку 3.8 показана дозова залежність інтенсивності переходу $C^3\Pi_u \rightarrow V^3\Pi_g$ на прикладі смуги випромінювання 0-1. Схожа залежність спостерігалась і для смуги 0-0. Можна побачити, що інтенсивність світіння зростає з часом опромінення, та згодом виходить на насичення. Така поведінка є типовою для процесів накопичення заряду. Було зроблено припущення, що це явище є саме результатом формування і накопичення позитивно заряджених центрів N_4^+ , які є стабільними, особливо при низьких температурах, коли електрони, яких було згенеровано у ході іонізації (створення електрон-діркових пар у зразку) виявляються захопленими в пастках. Енергія дисоціації D для центра N_4^+ становить $D = 1.09 \text{ eV}$ [1].

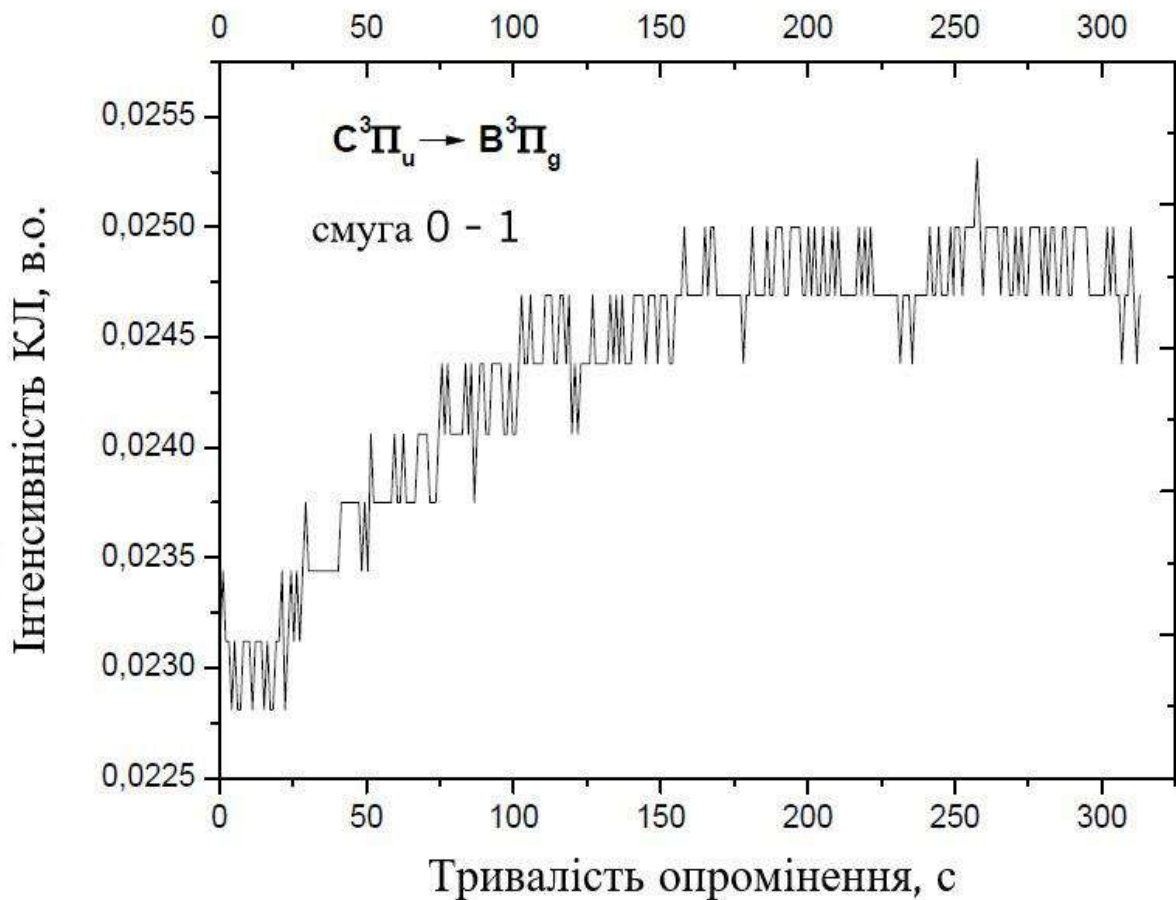
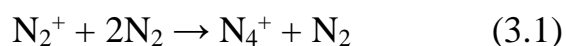
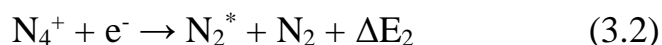


Рис. 3.8 Дозова залежність другої позитивної системи (смуга 0-1).

Реакція димеризації добре відома за низкою матеріалів, наприклад, у твердих інертних газах [9, 87] та щільних інертних газах [50]. Формування молекулярного кластеру N_4^+ у газовій фазі під тиском за допомогою реакції:



спостерігалось у роботі [51]. Рекомбінація N_4^+ з електроном відбувається за допомогою реакції дисоціативної рекомбінації [52, 53]:



Емісія другої позитивної системи, яка виникає внаслідок реакції (3.2) вперше спостерігалась в [53] в газі при імпульсному радіолізі молекулярного азоту N_2 під високим тиском. Експеримент із застосування імпульсної

лазерної резонансно-посиленої мультифотонної іонізації REMPI [54], виконаний під тиском близьким до атмосферного, також продемонстрував стан $S^3\Pi_u$ після електронно-іонної рекомбінації N_4^+ .

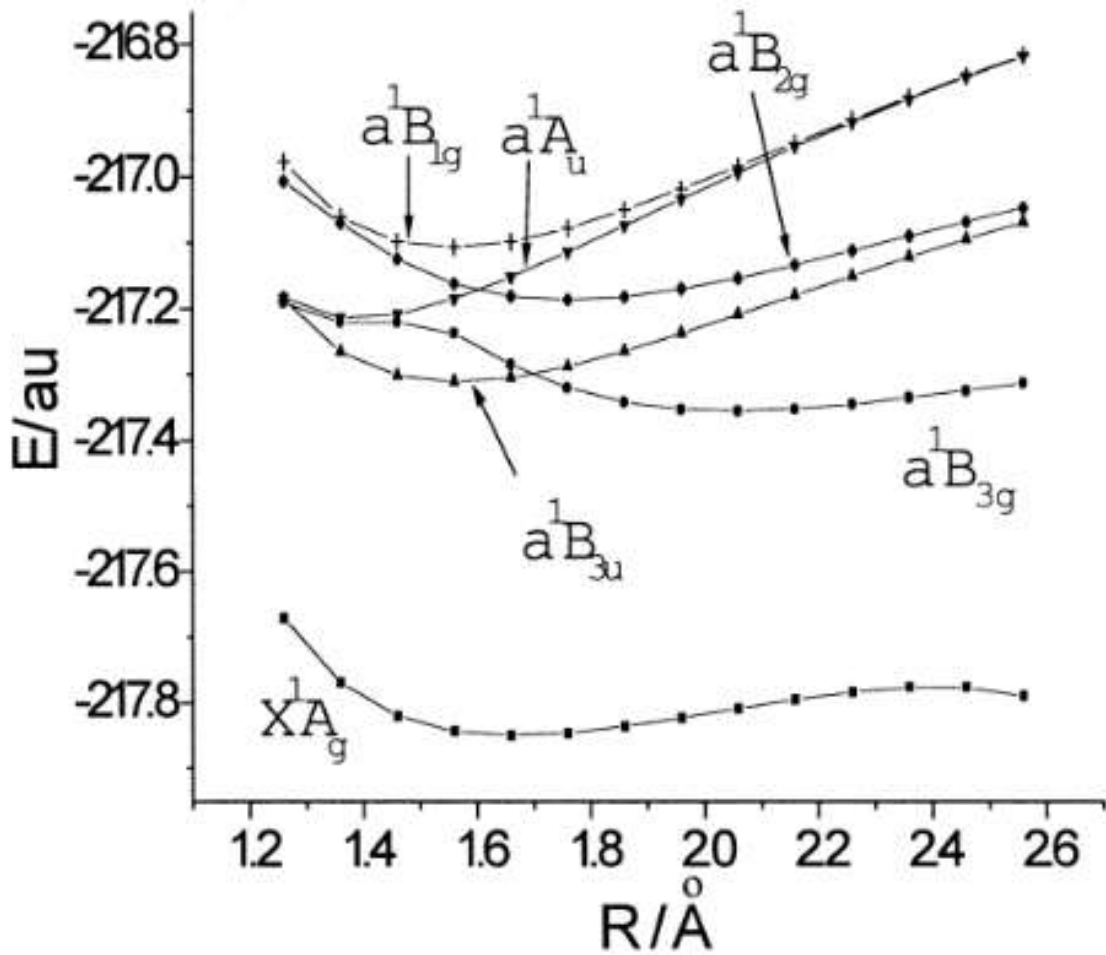
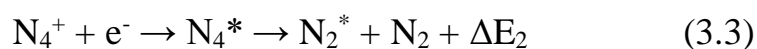


Рис. 3.9. Потенційні криві димеру $(N_2)_2$ для основного стану та найнижчого збудженого стану у випадку симетрії D_{2h} [103].

Отже, дисоціативна рекомбінація N_4^+ , сформованих у приповерхневих шарах твердого азоту при опромінюванні пучком електронів, з електроном є джерелом появи збуджених молекул азоту у потоці частинок, що десорбують із зразка при опроміненні електронами підпорогової енергії, тобто при електронно-стимульованій десорбції з поверхні твердого азоту.

Варто відзначити, що реакція (3.2) протікає з появою проміжних кластерів N_4^* у збуджених станах, тобто



Теоретично розраховані потенційні криві для $(N_2)_2$ представлені на рисунку 3.9.

Існує шість груп симетрії для димеру $(N_2)_2$: C_{2vz} , $C_{\infty h}$, C_{2vx} , C_{2h} , D_{2d} та D_{2h} , схематичні зображення яких представлені на рис. 3.10 [103].

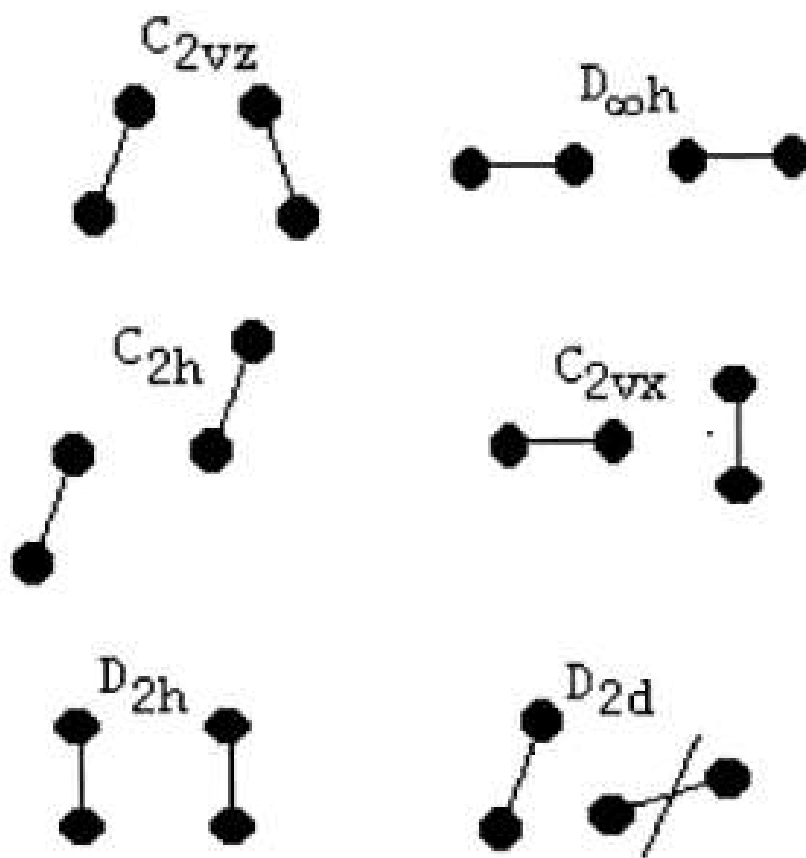


Рис. 3.10. Групи симетрій для димера $(N_2)_2$.

Автори [103] дійшли до висновку, що найбільш стабільним є димер симетрії D_{2h} . Виходячі з цього були розраховані емісійні спектри такого димеру. Вони склали серію смуг, розташованих поблизу другої позитивної системи, і зміщених в бік коротких хвиль відносно неї приблизно на 1 нм.

Розраховане положення $(N_2)_2$ смуги, що відповідає 0-0 переходу другої позитивної системи, співпадає з зареєстрованою нами в спектрі люмінесценції твердого азоту синього крила переходу 0-0. Це дає підставу припустити, що в твердому азоті формуються перехідні стани кластеру $(N_2)_2^*$.

Щоб перевірити участь реакції іон-електронної рекомбінації, тобто реакції нейтралізації, ми впровадили методику токової активаційної спектроскопії у доповнення до ТСЛ. Це стало можливим завдяки виявленню термостимульованої емісії екзоелектронів ТСЕЕ з твердого азоту, попередньо опроміненого пучком електронів [40].

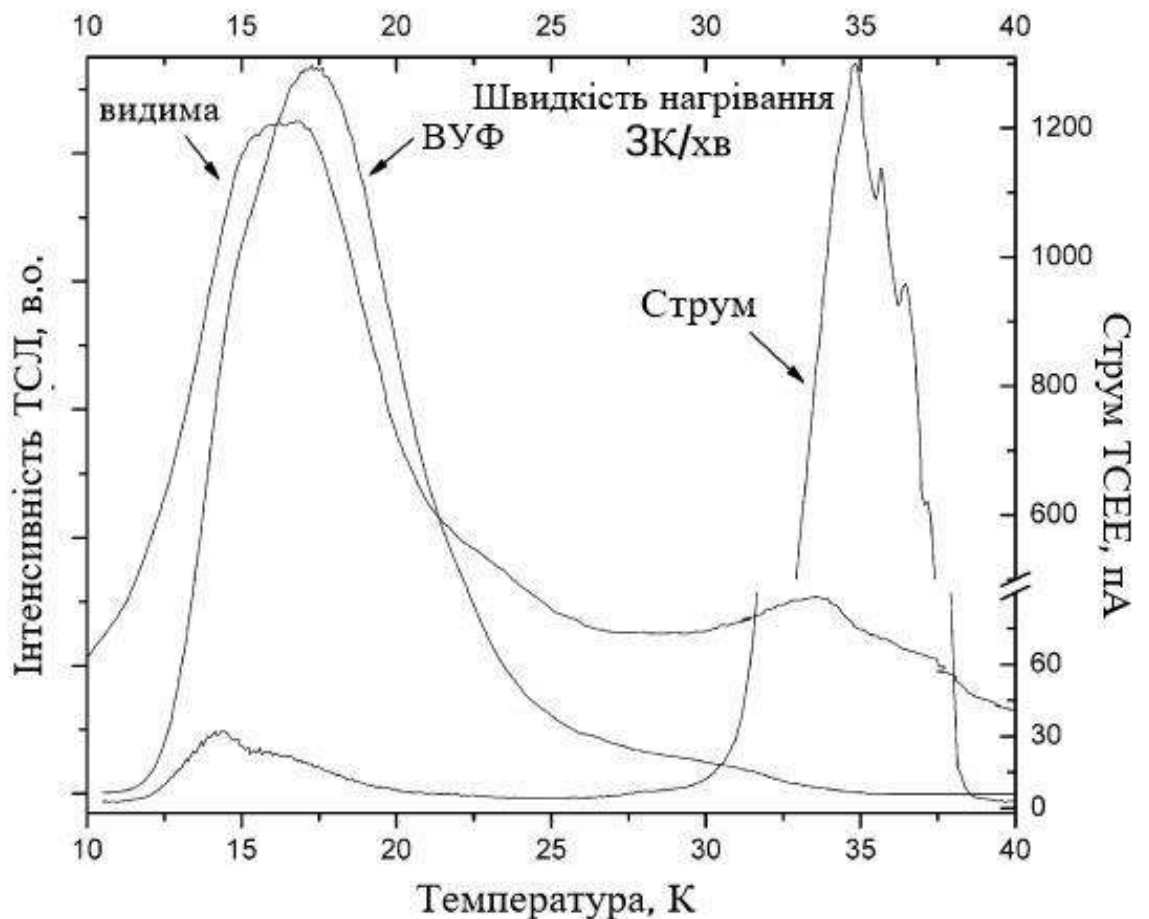


Рис. 3.11. Термостимульована екзоелектронна емісія (ТСЕЕ) з твердого азоту у порівнянні з виходами ТСЛ у видимій області та з урахуванням ВУФ випромінювання [40].

Одним з найефективніших підходів до дослідження релаксаційних процесів у твердих тілах, що містять заряджені та нейтральні центри, є комбінація методів спектрально розділеної термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) та струмової спектроскопії, зокрема, термостимульованої екзоелектронної емісії (ТСЕЕ).

Одночасне вимірювання термостимульованої люмінесценції та термостимульованої екзоелектронної емісії дає можливість спостерігати одразу декілька каналів релаксаційних процесів та відстежувати їх зв'язок.

На рис. 3.11 подані криві виходів ТСЕЕ, інтегральної ТСЛ у видимій області та ТСЛ з урахуванням ВУФ випромінювання згідно з результатами роботи [40]. Було встановлено, що розташування основних піків ТСЛ та ТСЕЕ майже співпадають (рис. 3.11). Було зроблене припущення, що це явище можна пояснити спільним початковим процесом у твердому азоті, попередньо опроміненому пучком електронів – термостимульованим звільненням електронів з пасток однакового типу з подальшою їх рекомбінацією з позитивно зарядженими центрами та випромінюванням фотонів. Треба зазначити, що у роботі [40] вихід ТСЛ у ВУФ діапазоні реєструвався через оптичне вікно з нанесеним на нього саліцилатом натрію. Такий засіб дає не дуже надійну інформацію. Пізніше нами були виміряні ці виходи з прямою реєстрацією спектрально розділеної ВУФ ТСЛ. Відповідні результати буде подано нижче у розділі 5.

Повертаючись до обговорення механізму, який призводить до десорбції збуджених молекул у стані $S^3\Pi$ наведемо результати одночасного вимірювання ТСЛ на довжині хвилі 0-1 переходу другої позитивної системи, ТСЕЕ та термостимульований вихід частинок з попередньо опроміненого зразка, який реєструвався шляхом вимірювання тиску. Відповідні криві подано на рис. 3.12. Корельовані в реальному часі виміри релаксаційних емісій забезпечують надійність результатів – йде реєстрація емісій від одного й того ж зразка, який опромінювався у фіксованому режимі і показання

знімаються в один і той же час. Температурна залежність рекомбінаційної люмінесценції на смузі переходу $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ чітко корелює зі струмом термостимульованої екзоелектронної емісії, що вказує на те, що процесом, який лежить в основі десорбції збудженої молекули азоту, є рекомбінація електрона з позитивно зарядженим іонним центром N_4^+ (реакція 3.3). Збуджена молекула на поверхні вступає у відштовхуючу взаємодію з сусідніми молекулами через негативну електронну спорідненість азоту [55], що призводить до десорбції.

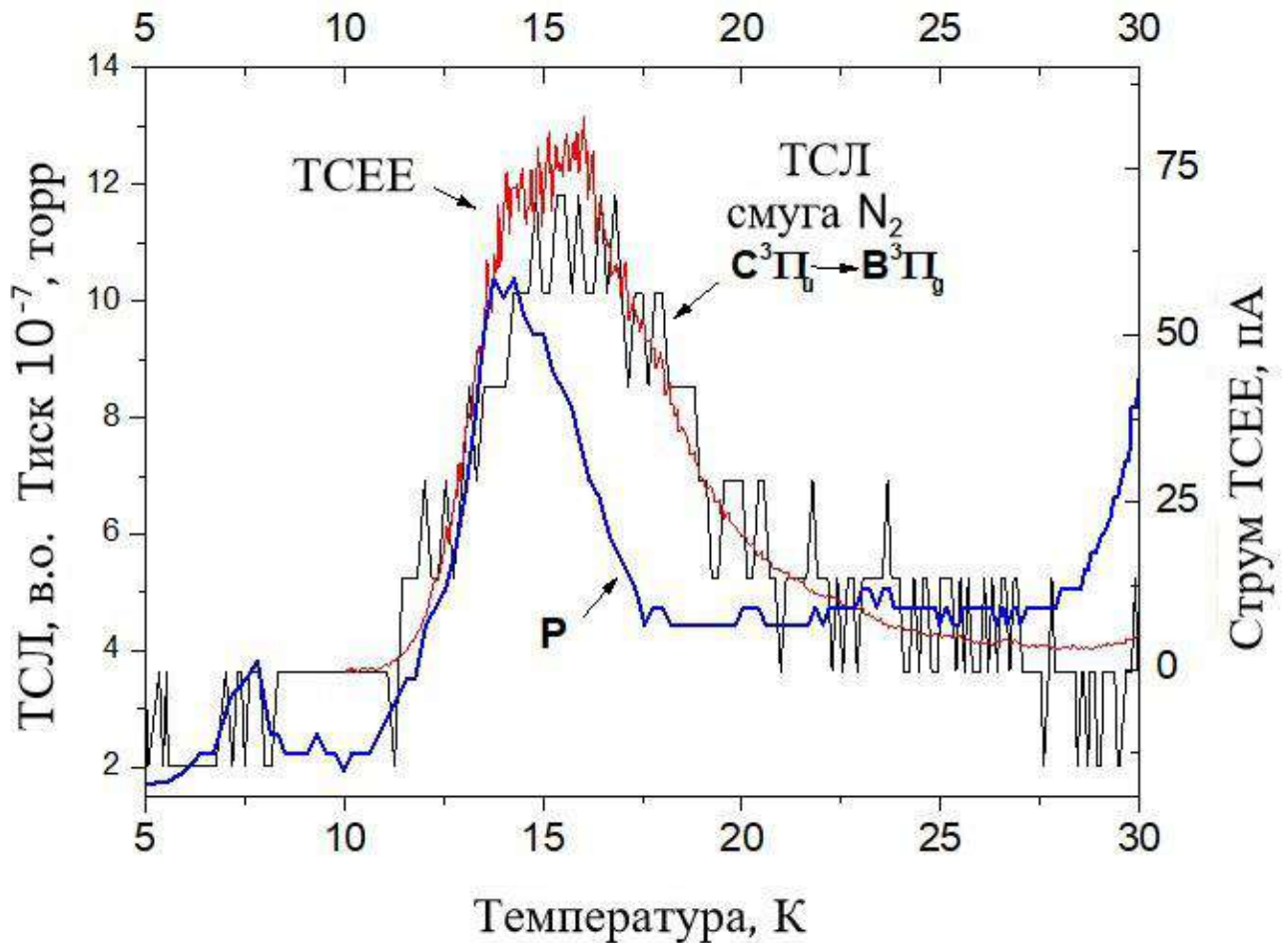


Рис. 3.12. Виходи термічно стимульованої люмінесценції, виміряної на смузі 0-1 другої позитивної системи, термічно стимульованої екзоелектронної емісії та пост-десорбції (P).

Широка смуга ТСЕЕ відображає спектр пасток електронів, які відповідають дефектним рівням у забороненій зоні. Приймаючи до уваги негативну спорідненість до електронів твердого азоту [55] цими дефектами можуть бути вакансії, кластери вакансій, або навіть пори. Велика ширина смуги термостимульованої екзоелектронної емісії вказує на те, що в азоті утворюється набір пасток з майже безперервним спектром, електрони з яких вивільняються в області температур 12 – 20 К. Ми визначили усереднену енергію активації за методом півширини, використовуючи наростаючу частину кривої ТСЕЕ [36]. У цьому випадку енергія активації описується простим виразом:

$$E_{act}=1.51kT_mT_1/(T_m-T_1) \quad (3.4)$$

Тут k - постійна Больцмана, T_m – температура, відповідна максимуму кривої, T_1 – температура, відповідна інтенсивності наростаючої частини термостимульованої екзоелектронної емісії кривої на половині висоти максимуму. Оцінка дає $E_{act} = 0.012$ еВ. Спираючись на вимірний вихід термостимульованої екзоелектронної емісії у всій області існування зразка твердого азоту можливо також отримати нижню межу кількості накопичених електронів шляхом інтегрування струму ТСЕЕ протягом його вимірювання при нагріванні опроміненого зразка. На рис. 3.13 наведений для прикладу термічно стимульований вихід електронів, тобто ТСЕЕ з попередньо опроміненого зразка твердого азоту. Товщина плівки дорівнювала 100 мкм, опромінювання здійснювалось 1.2 кеВ електронами протягом 40 мін. В невідпалених плівках це становило б близько $3 \cdot 10^{14}$ електронів. Треба відзначити, що частина електронів йде в металеву підкладку, яка заземлена, і цей ток не вимірювався. Крім того, більша частина електронів бере участь в рекомбінації зарядових центрів. На жаль в даний час ми не можемо кількісно оцінити цю частину, оскільки це вимагає

вимірювання абсолютних інтенсивностей як у видимій області спектра, так і в області ВУФ.

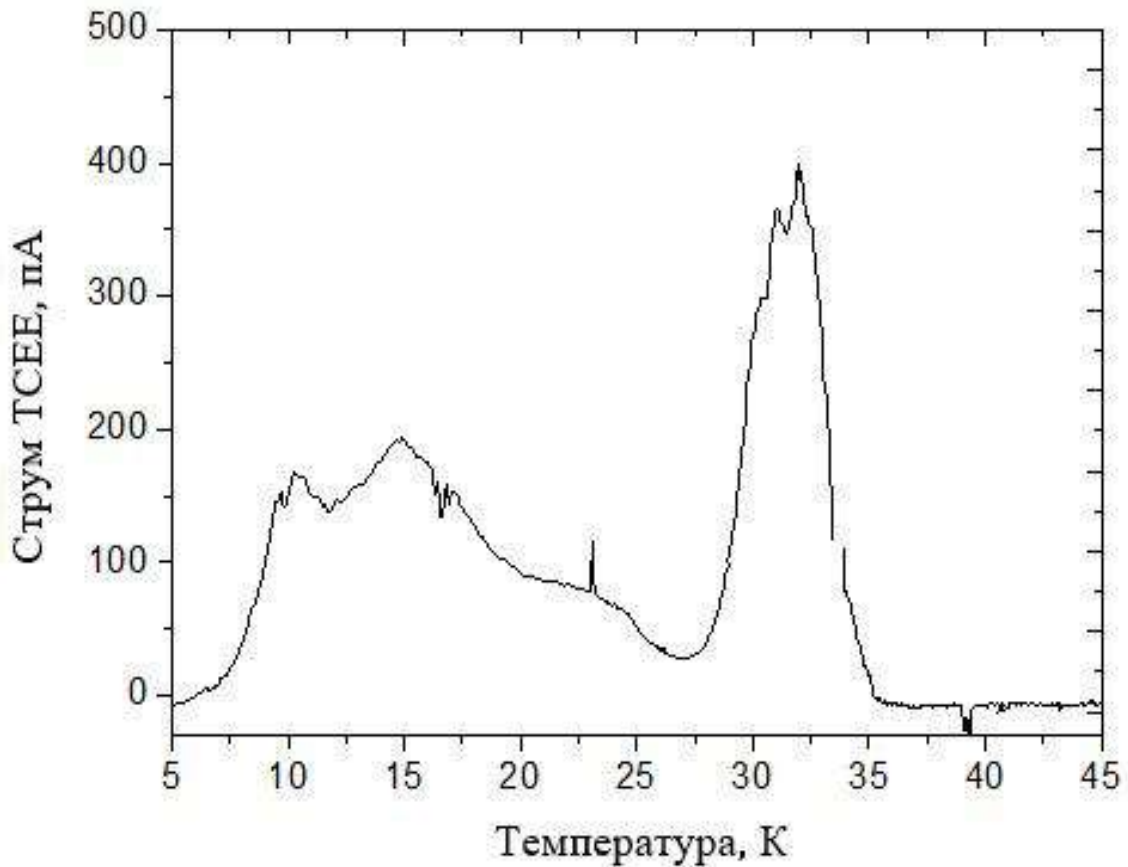


Рис. 3.13. Вихід TSEE з невідпаленої плівки азоту. Вихід вимірювався при $V_F=+9$ В.

Також не можна виключити внесок безвипромінювальних переходів. Наведемо основні характерні риси явища пост-десорбції, яке спостерігається при нагріві попередньо опромінених зразків. Головною особливістю пост-десорбції є її немонотонна поведінка, як можна побачити з рис. 3.14 (верхня крива). Плівки твердого азоту товщиною 100000 нм вирощувались у однакових умовах. Важливо відзначити, що обидва зразка не були відпалені перед експериментом. Для неопроміненого зразка практично відсутні зміни в тиску до температури 20К, а потім при температурі близько 28К поступово починається процес сублимації зразка.

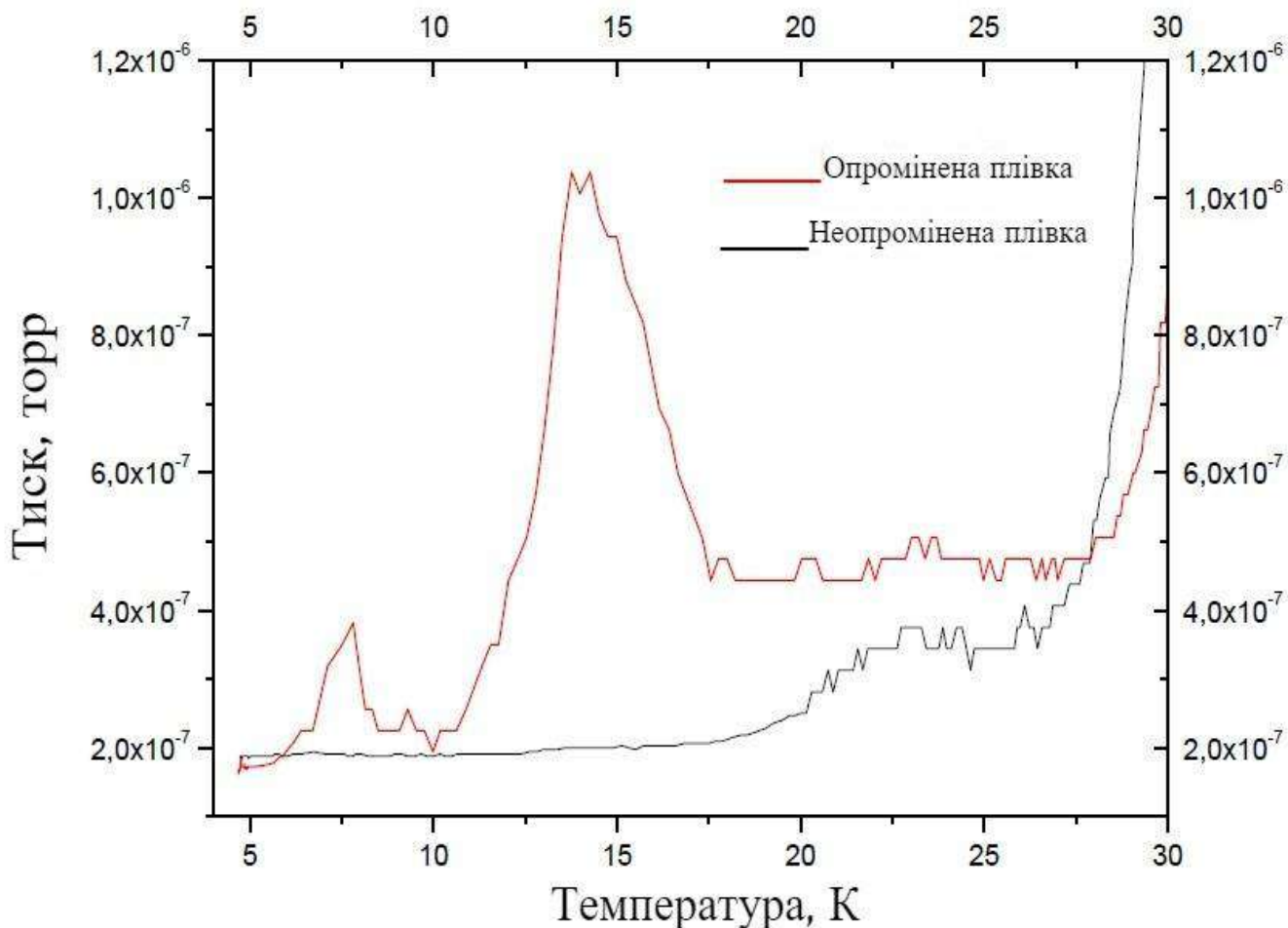


Рис. 3.14. Поведінка тиску при нагріванні неопроміненої і попередньо опроміненої електронним пучком плівок твердого азоту.

Для опроміненого зразка, навпаки, має місце різке підвищення тиску, яке супроводжується його зниженням при подальшому нагріванні. Сильний сплеск виходу частинок спостерігається при низьких температурах (поблизу 15 К) набагато нижчих, ніж характерна температура сублимації твердого азоту, яка становить 37 К. Через цю особливість це явище назвали аномальною низькотемпературною постдесорбцією АНТПД [66]. В наступних експериментах було проведено одночасне вимірювання термостимульованої екзоелектронної емісії та тиску в процесі нагрівання попередньо опромінених зразків.

Кореляція термостимульованого виходу частинок з виходом екзоелектронної емісії (рис. 3.15) доводить, що явище АНПД пов'язано з рекомбінацією позитивно заряджених центрів з електронами.

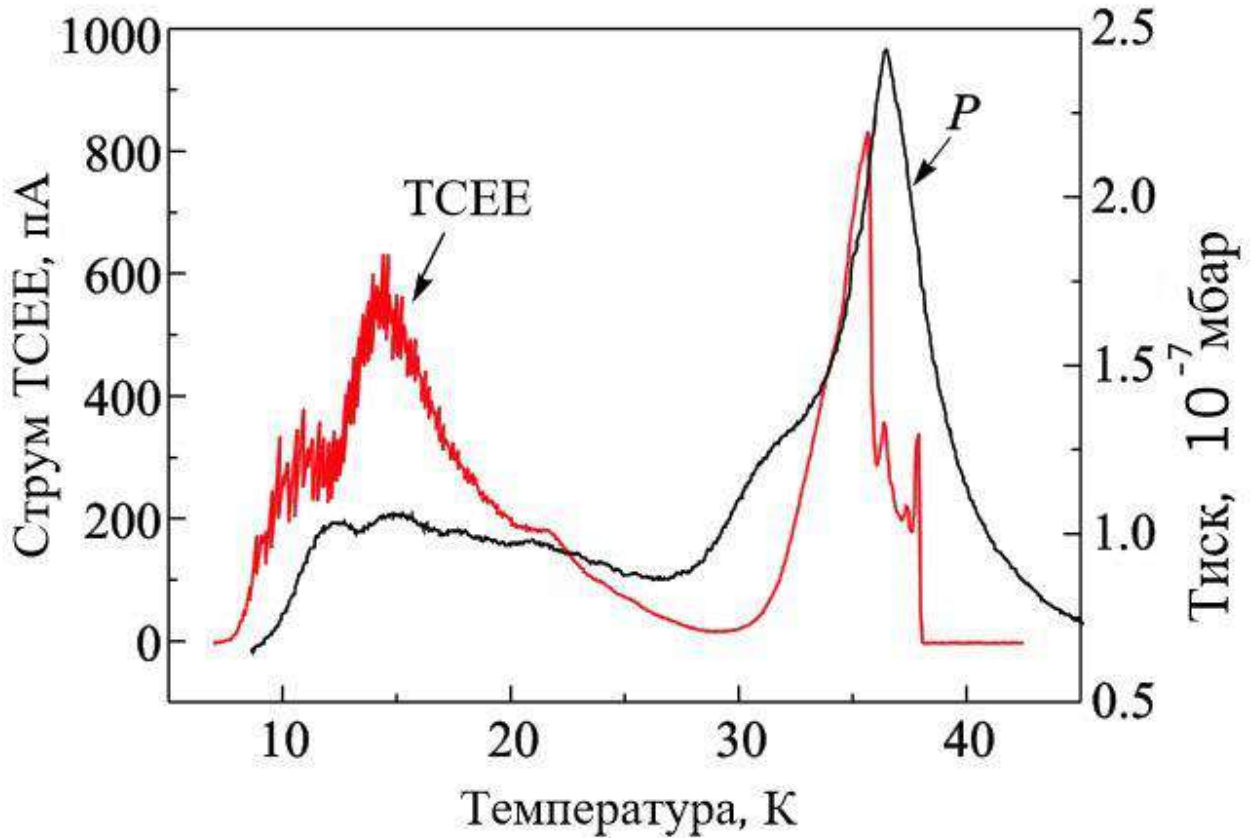


Рис. 3.15. Порівняння спектру ТСЕЕ та тиску при нагріванні попередньо-опроміненого зразка твердого азоту [66].

Ці результати чітко продемонстрували важливість врахування зарядових центрів та їх взаємодії при дослідженні електронно-стимульованих процесів, пов'язаних з викидом частинок з поверхні, тобто десорбцією.

Для того, щоб визначити які пастки є джерелами електронів для рекомбінації з позитивно зарядженими центрами, були проведені експерименти з різними періодами опромінення зразка твердого азоту.

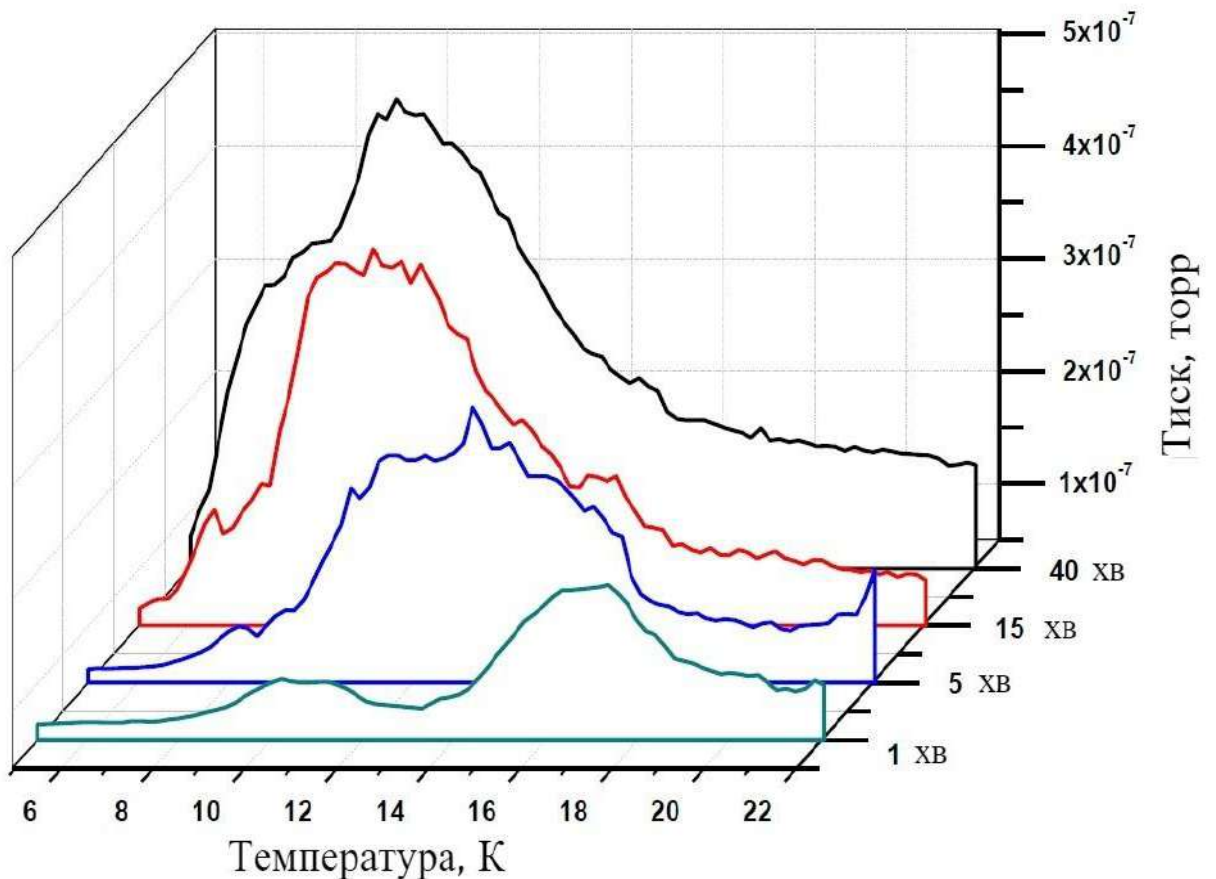


Рис. 3.16. Вихід аномальної низькотемпературної пост-десорбції вимірювань протягом різних періодів опромінювання зразка.

Відпалені плівки твердого азоту товщиною 10000 нм спочатку опромінювали пучком електронів з енергією 1.4 кеВ, а потім поступово нагрівали до температури 25К (одночасно реєстрували тиск у камері зі зразком). Перед наступним циклом опромінювання зразок охолоджували до температури 5К. На кожному подальшому етапі експерименту зразок опромінювали протягом більшого періоду часу (див. рис. 3.16). При опроміненні протягом невеликого проміжку часу перш за все заповнювалися пастки, що вже існували у зразку до початку опромінювання (так звані, дефекти росту). При опромінюванні зразка протягом однієї хвилини були зареєстровані максимуми при температурах 11 та 16 К. Зі збільшенням часу опромінення заповнюються пастки, пов'язані з радіаційно-стимульованими дефектами, які виникають у зразку саме під час його опромінення

електронним пучком. Крива тиску вказує на цілий набір таких дефектів. Беручи до уваги, що у підпороговому режимі дефекти можуть утворюватись тільки за допомогою електронної підсистеми, ці дефекти швидше за все пов'язані з дисторсією решітки при дисоціації молекул з формуванням атомних центрів N, та центрів, що містять більше ніж два атоми азоту. Не виключена також радіаційно стимульована трансформація дефектів росту.

3.1. Висновки до розділу 3

Проведені детальні дослідження спектрів катодолюмінесценції твердого азоту у видимій та ВУФ областях, який опромінювався електронним пучком у підпороговому режимі. Спектральний аналіз смуг люмінесценції та їх поведінки виявив десорбцію молекул з поверхні твердого азоту у стані $S_3\Pi_u$. Експерименти із зондуванням зразків по глибині та дослідження тонких (< 100 нм) плівок азоту підтвердили факт десорбції збуджених молекул азоту. Отримано інформацію про формування та накопичення радіаційно-стимульованих зарядових центрів N_4^+ у конденсованому азоті. Було показано, що процесом, який лежить в основі десорбції збудженої молекули азоту, є рекомбінація електрона з позитивно зарядженим іонним центром N_4^+ .

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОННО-СТИМУЛЬОВАНА ДЕСОРБЦІЯ ЗБУДЖЕНИХ АТОМІВ З ТВЕРДОГО АЗОТУ

Наведені в цьому розділі експерименти проводилися з метою виявлення десорбції збуджених атомів з твердого азоту. Вимірювання, здійснені з оптимізацією параметрів збудження, дозволили виявити нові особливості у спектрі ВУФ люмінесценції.

Спектр КЛ в області вакуумного ультрафіолету, зображений на рисунку 4.1 має декілька особливостей, які не були раніше відомі.

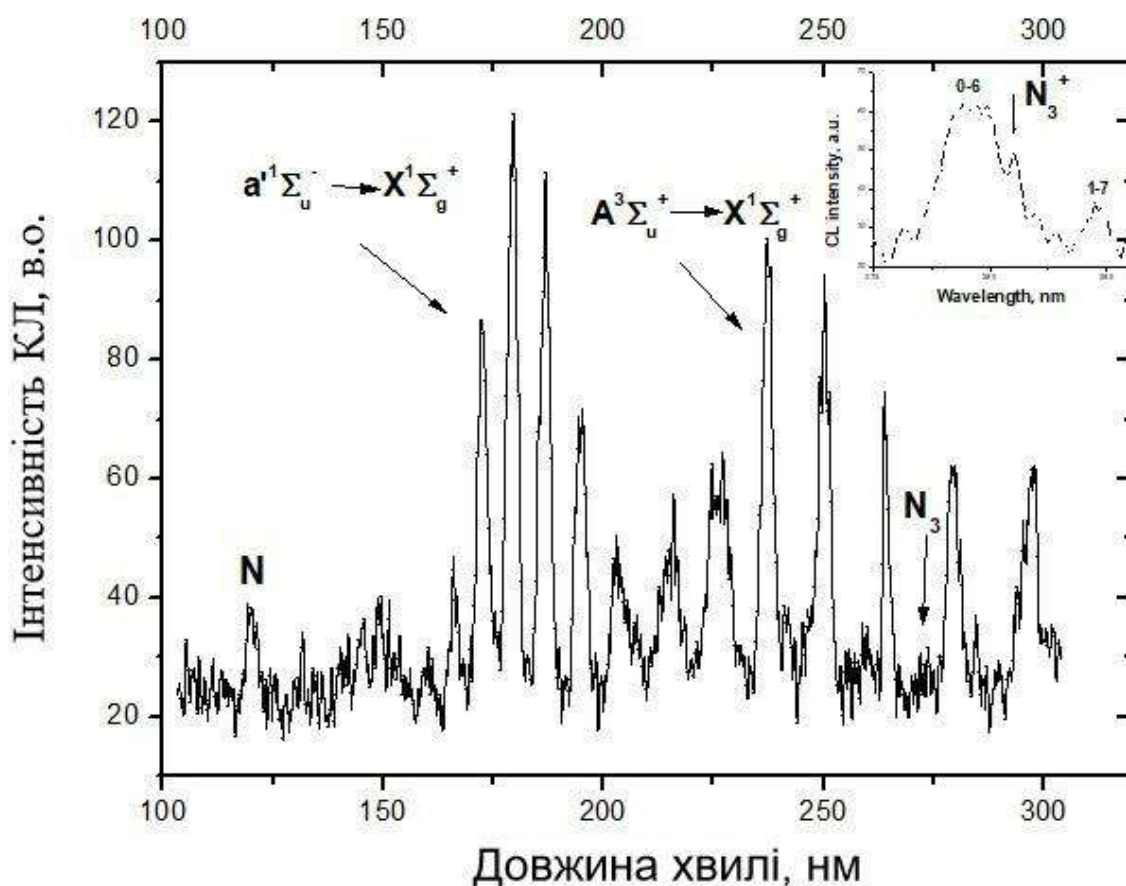


Рис. 4.1. Спектр катодолюмінесценції твердого азоту при температурі 5 К. На вставці зображений фрагмент спектру, записаний з більшою роздільною здатністю. Особливості спектру, пов'язані з центрами N_3 та N_3^+ відмічені стрілками.

Окрім відомих серій $a^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$, а також інтеркомбінаційної серії Вегарда-Каплана $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ спостерігається смуга на довжині хвилі 273 нм, яка була віднесена до переходу $A^2\Sigma_u^+(000) \rightarrow X^2\Pi_g(000)$ радикала N_3 у відповідності до [59], де цей перехід спостерігався у ВУФ спектрі поглинання твердого N_2 під дією енергетичних електронів [83-85]. Дуже низька інтенсивність цієї смуги в наших експериментах, ймовірно, пов'язана з ефективним формуванням центрів N_3^- , виявлених за допомогою методу фотостимульованої екзоелектронної емісії в наших експериментах [61]. Високе значення електронної спорідненості E_e трьохатомного центру N_3 (2,76 еВ) сприяє реакції приєднання електронів. Більш інтенсивна особливість, яка спостерігалася в спектрі ВУФ з більшою роздільною здатністю (показана на вставці на рис. 4.1) і окремо на рис. 4.2, є смуга на довжині хвилі 281 нм.



Рис.4.2 Емісійна смуга N_3^+ у спектрі ВУФ КЛ.

Ця смуга належить до переходу $A^3\Pi_u(000) \rightarrow X^3\Sigma_g(000)$ катіона N_3^+ і збігається зі смугою, виявленою у ВУФ спектрі поглинання N_2 опроміненого електронним пучком [59]. У найбільш короткохвильовій області спектру, записаного в діапазоні ВУФ, зареєстрований не відомий раніше пік атомного випромінювання на довжині хвиль 120 нм. Більш ретельне вивчення КЛ у цій ділянці спектру показало, що існує також друга лінія атомного світіння на довжині хвилі 113.4 нм, як показано на рис. 4.3.

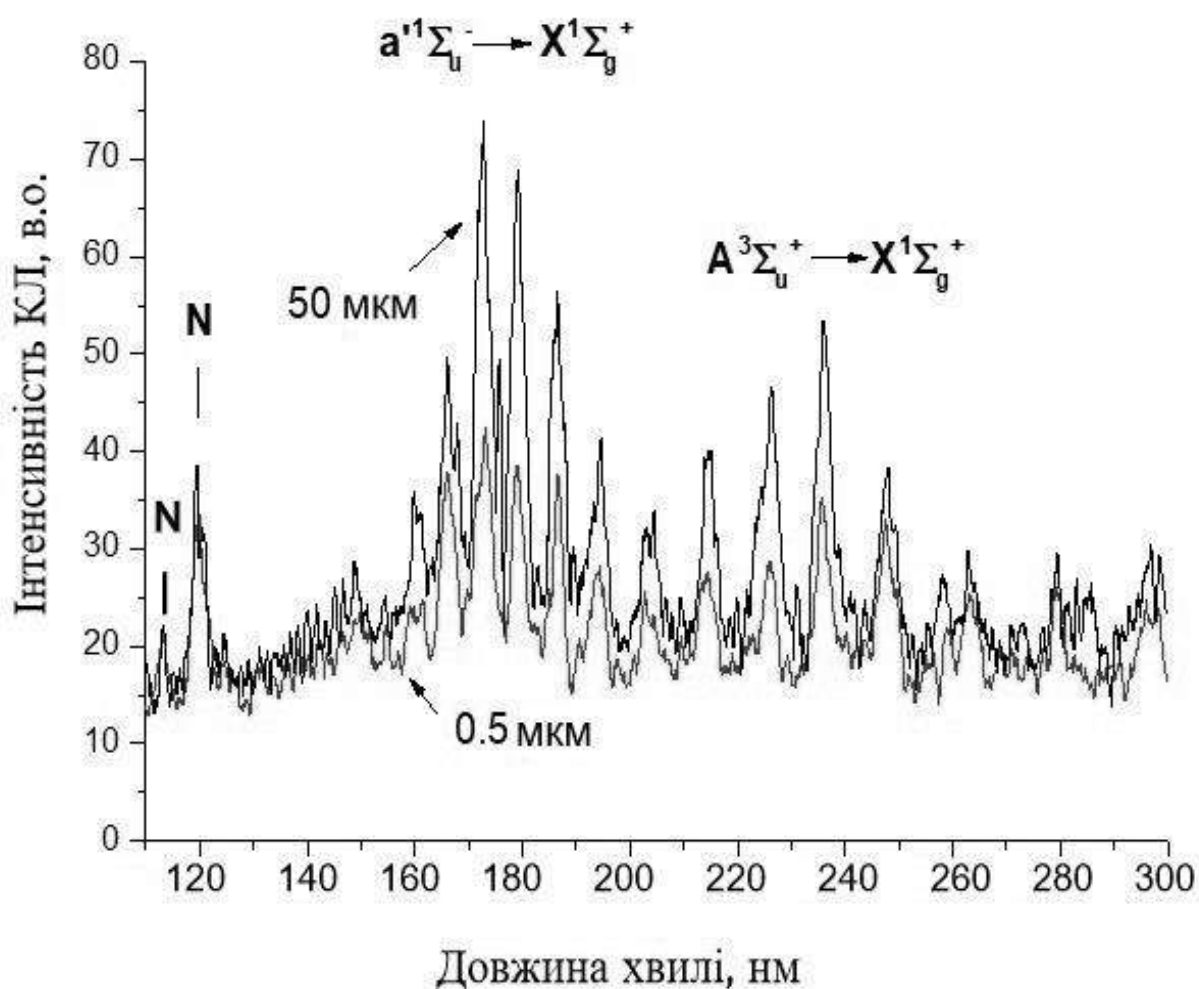


Рис. 4.3. Катодолюмінесценція (КЛ) твердого азоту для зразків різної товщини при збудженні електронами з енергією 700 еВ. Положення атомної лінії в газовій фазі відзначено рискою.

Лінія при 120 нм належить електронним переходам $3s\ ^4P_{5/2-1/2} \rightarrow 2p^3\ ^4S_{3/2}$. Більш слабка лінія при менших довжинах хвиль походить від $2p^4\ ^4P_{1/2-5/2} \rightarrow 2p^3\ ^4S_{3/2}$ переходів. Розташування піків атомної люмінесценції азоту (120 нм і 113.4 нм), наведених на рисунку 4.3, збігається (в межах точності експерименту) з його розташуванням в спектрі світіння азоту в газовій фазі на відміну від молекулярних емісій, які зміщені в довгохвильову сторону по відношенню до їх положення в спектрах газової фази (що було показано у розділі 3).

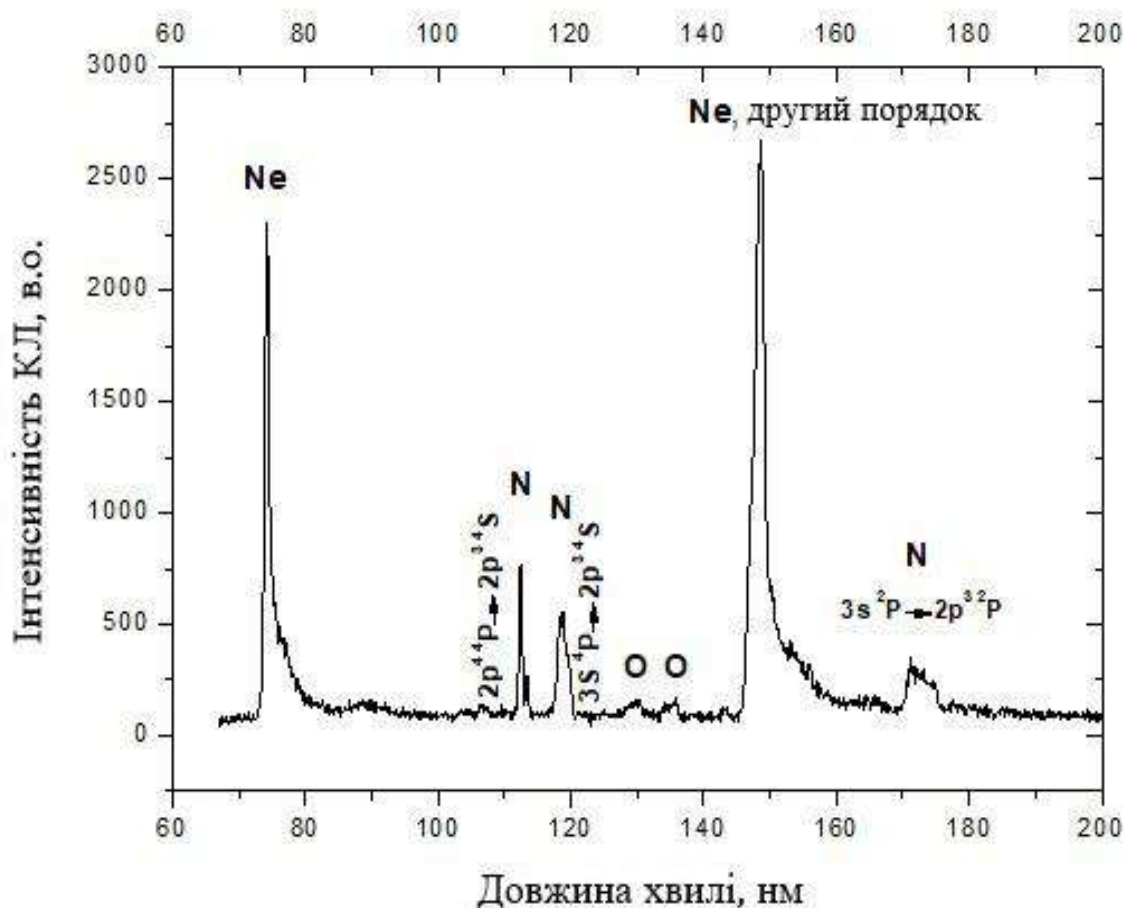


Рис. 4.4 Спектр люмінесценції азоту в матриці неону.

Ширина атомної лінії визначається роздільною здатністю приладу, яка не дозволяє з'ясувати тонку структуру лінії. Відсутність зсуву цих діній дає

підставу припустити, що ми спостерігаємо світіння частинок, що покинули поверхню зразка.

Якщо атом азоту випромінює з об'єму кристала, спостерігається матричний зсув $\Delta\lambda$ довжини хвилі випромінювання, який обумовлений взаємодією атома азоту з оточуючими атомами. Так в спектрі люмінесценції матриці Ne, яка була допована азотом (0.1%), зсув цієї лінії становить $\Delta\lambda = 0.6$ нм для переходу $3s\ ^4P_{5/2-1/2} \rightarrow 2p^3\ ^4S_{3/2}$ і $\Delta\lambda = 0.9$ нм для переходів $2p^4\ ^4P_{1/2-5/2} \rightarrow 2p^3\ ^4S_{3/2}$, як показано на рис. 4.4. Звертає також на себе увагу різний розподіл інтенсивностей атомних ліній в спектрах чистого і матрично ізольованого азоту. У спектрі чистого азоту розподіл інтенсивностей атомних ліній виявляється ближчим до характерного для газової фази.

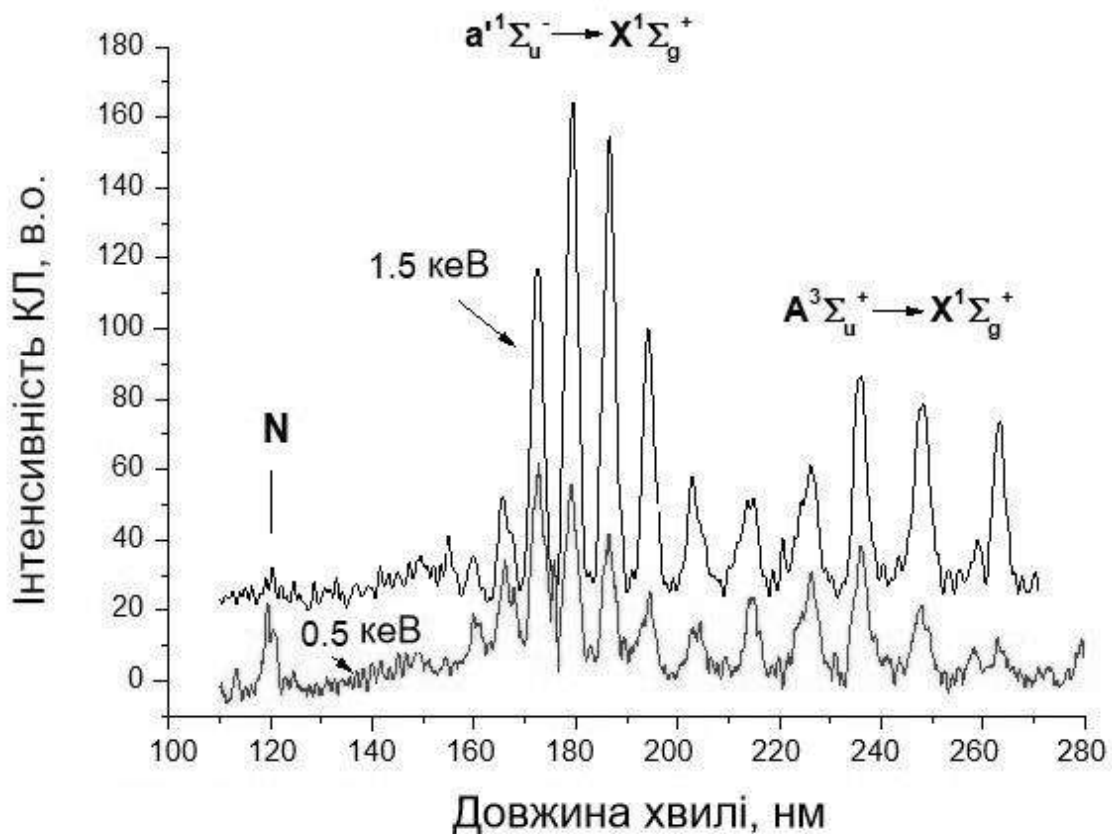


Рис. 4.5 Зондування зразків по глибині електронним пучком з різною енергією.

Як можна побачити з рисунку 4.3, відносна інтенсивність атомної люмінесценції щодо молекулярних смуг в більш тонкому зразку істотно вище, що говорить про більш значний внесок в емісію приповерхневого шару зразка.

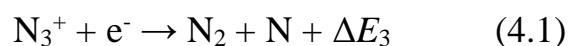
Для підтвердження цього припущення було проведено зондування зразка по глибині електронами з різною енергією. На рисунку 4.5 представлені спектри люмінесценції азоту під впливом електронного пучка з енергією 0.5 кеВ і 1.5 кеВ.

Перше, що важливо зазначити, це збіг піку атомного світіння зі спектром газової фази, як і спостерігалось в спектрах зразків різної товщини. З графіка також видно, що при опроміненні зразка більш повільними електронами з меншою глибиною проникнення (10 нм для електронів з енергією 0.5 кеВ, тоді як для електронів з енергією 1.5 кеВ – 100 нм) відносна інтенсивність атомного світіння значно вище.

Це є підтвердженням того, що виявлене нами атомне випромінювання (${}^4P_{1/2-5/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ переходи) відповідає випромінюванню атомів, що десорбують з поверхні твердого азоту в збудженому стані.

Опромінення електронами може призводити до дисоціації молекул азоту з наступною появою атомів азоту в збудженому стані. Інший можливий канал генерації збуджених атомів це диссоціативна рекомбінація центрів N_3^+ , які виникають при опроміненні електронами твердого азоту [59]. Схему енергетичних рівнів іонного центру N_3^+ наведено на рис. 4.6.

Диссоціативна рекомбінація катіона N_3^+ була досліджена на кільці зберігання важких іонів CRYRING [60]. Було знайдено два екзотермічні канали – двокомпонентний та трьохкомпонентний:



У цих експериментах була встановлена сильна схильність до дисоціації через канал (4.1) з появою молекулярного і атомарного центрів. Енергія, що вивільняється через канал (4.2) є на порядок меншою, ніж енергія що виділяється через канал (4.1), що робить неможливим дисоціацію з появою атомарних центрів через канал (4.2).

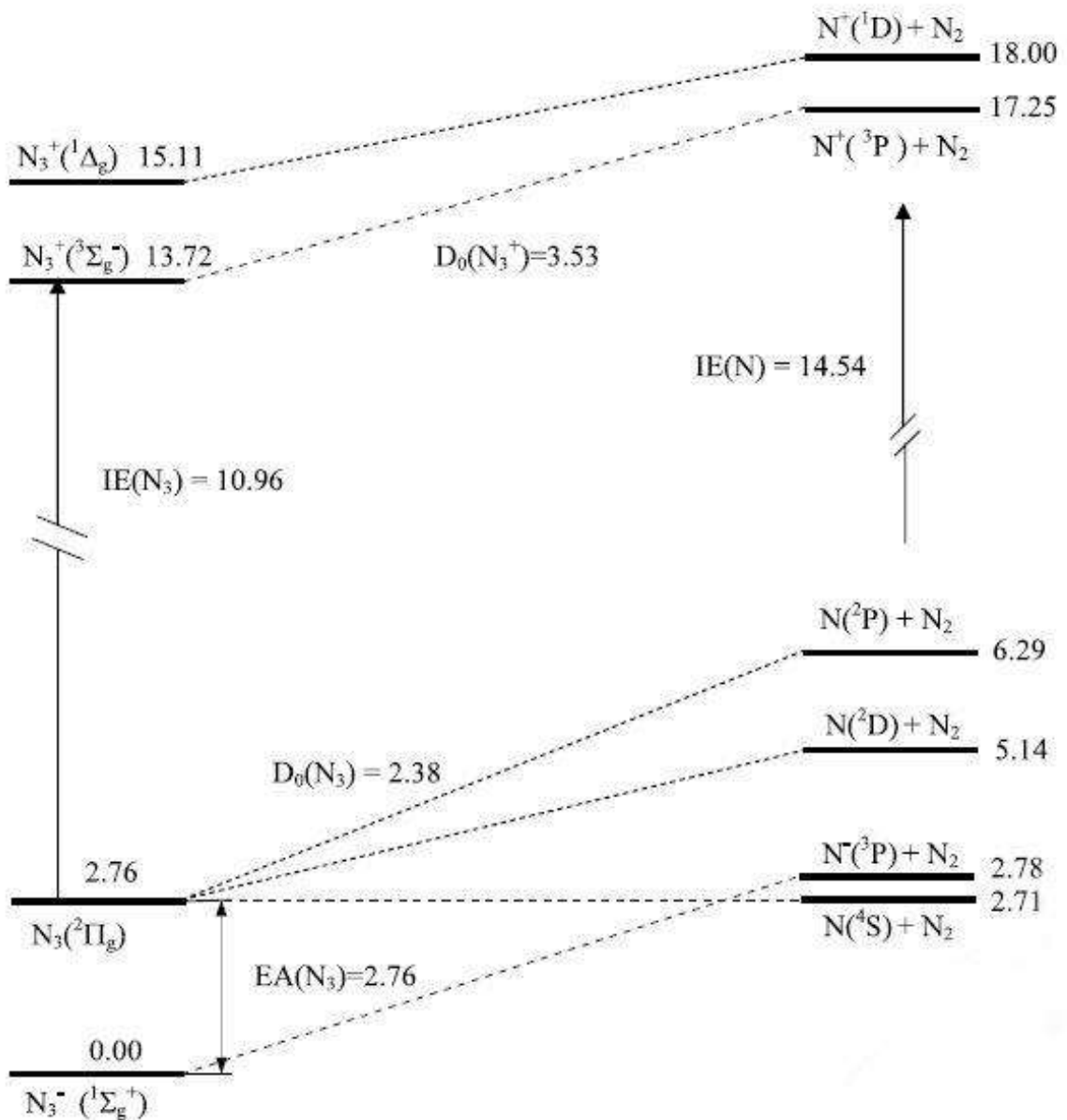


Рис. 4.6 Схема енергетичних рівнів іонного центру N_3^+ за [1]. Поряд з рівнями вказані їх енергії у еВ.

Енергія, що виділяється у двокомпонентному каналі – ΔE_3 , перевищує 10 еВ [60], що створює передумови для дисоціації з появою атомних центрів у збуджених станах. Частина цієї енергії йде на те, щоб перевести атом азоту в збуджений стан (10.3 еВ), а частина перетворюється в кінетичну енергію, яка дозволяє збудженому атому десорбувати з поверхні зразка.

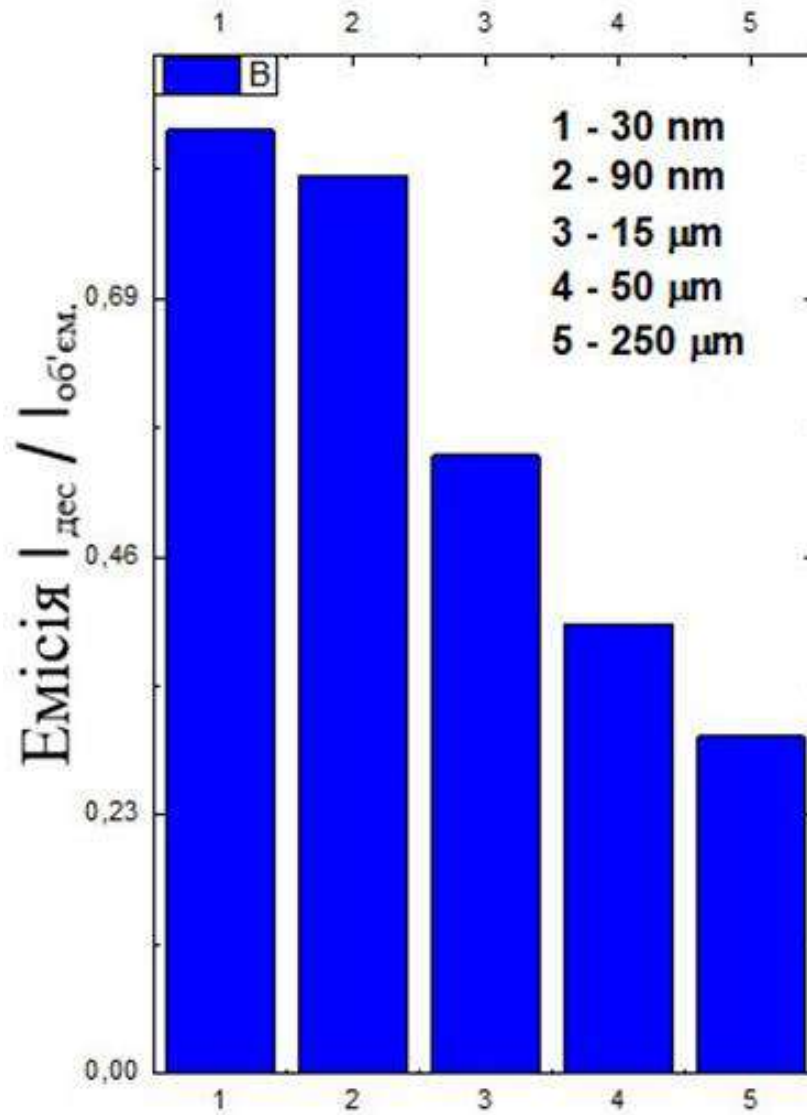


Рис. 4.7. Відносні інтенсивності виходу люмінесценції десорбуючих частинок та виходу люмінесценції об'ємних центрів для атомного світіння (120 нм) відносно молекулярного (172,4 нм)

Для підтвердження вкладу частинок у десорбцію, що покидають поверхневий шар зразка, були додатково проведені експерименти зі зразками різної товщини та однаковою енергією опромінення, яка дорівнювала 500 eV. Для атомного випромінювання (переходи ${}^4P_{5/2-1/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$) в якості опорного об'ємного випромінювання ми використовували вібронну смугу 0-4 молекулярної серії $a^1\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$, яка виникає внаслідок нейтралізації самозахоплених дірок (катіонів N_4^+) відповідно до [57].

Схожі зміни у відношенні $I_{\text{дес}}/I_{\text{об'єм}}$ зі зменшенням товщини плівки чітко демонструють їх зв'язок із виділенням енергії на поверхні. Оскільки опромінення проводилось за низьких температур в підпороговому режимі, що робило неможливим реалізацію ударного механізму десорбції, є підстави стверджувати, що спостерігається десорбція стимульована електронними збудженнями. Сильніший ефект спостерігається для десорбуючих молекул, як було показано у розділі 3.

Як обговорювалося раніше, десорбція високозбуджених молекул стимулюється рекомбінацією самозахоплених дірок (N_4^+) з електронами. Запропонований сценарій десорбції високозбуджених атомів включає нейтралізацію іонів N_3^+ . Для перевірки вкладу реакцій нейтралізації в електронно-стимульовану десорбцію були проведені експерименти з використанням методу нестационарної люмінесценції, який описано у розділі 1 [42].

Плівка твердого азоту спочатку опромінювалась інтенсивним пучком електронів для створення зарядових центрів, а потім тиск, що вказує на вихід десорбції, вимірювали під час нагрівання плівки під дією слабкого електронного пучка, щоб мінімізувати створення нових радіаційно-стимульованих центрів. При цих умовах внесок електронів, що поступово звільнювались з пасток, у процесі нейтралізації позитивно заряджених центрів був чітко виражений. На відміну від монотонної зміни тиску при нагріванні неопромінених плівок, була виявлена немонотонна поведінка

нестационарної десорбції НСД з вираженими максимумами при низьких температурах, як показано на рисунках 4.8 та 4.9. Перший пік навколо 10 К корелює з виходом ТСЕЕ, що вказує на його зв'язок з реакціями нейтралізації. Електрони, що виділяються з поверхневих пасток, рекомбінують з позитивно зарядженими центрами N_3^+ та N_4^+ , і ініціюють реакцію диссоціативної рекомбінації з викидом частинок.

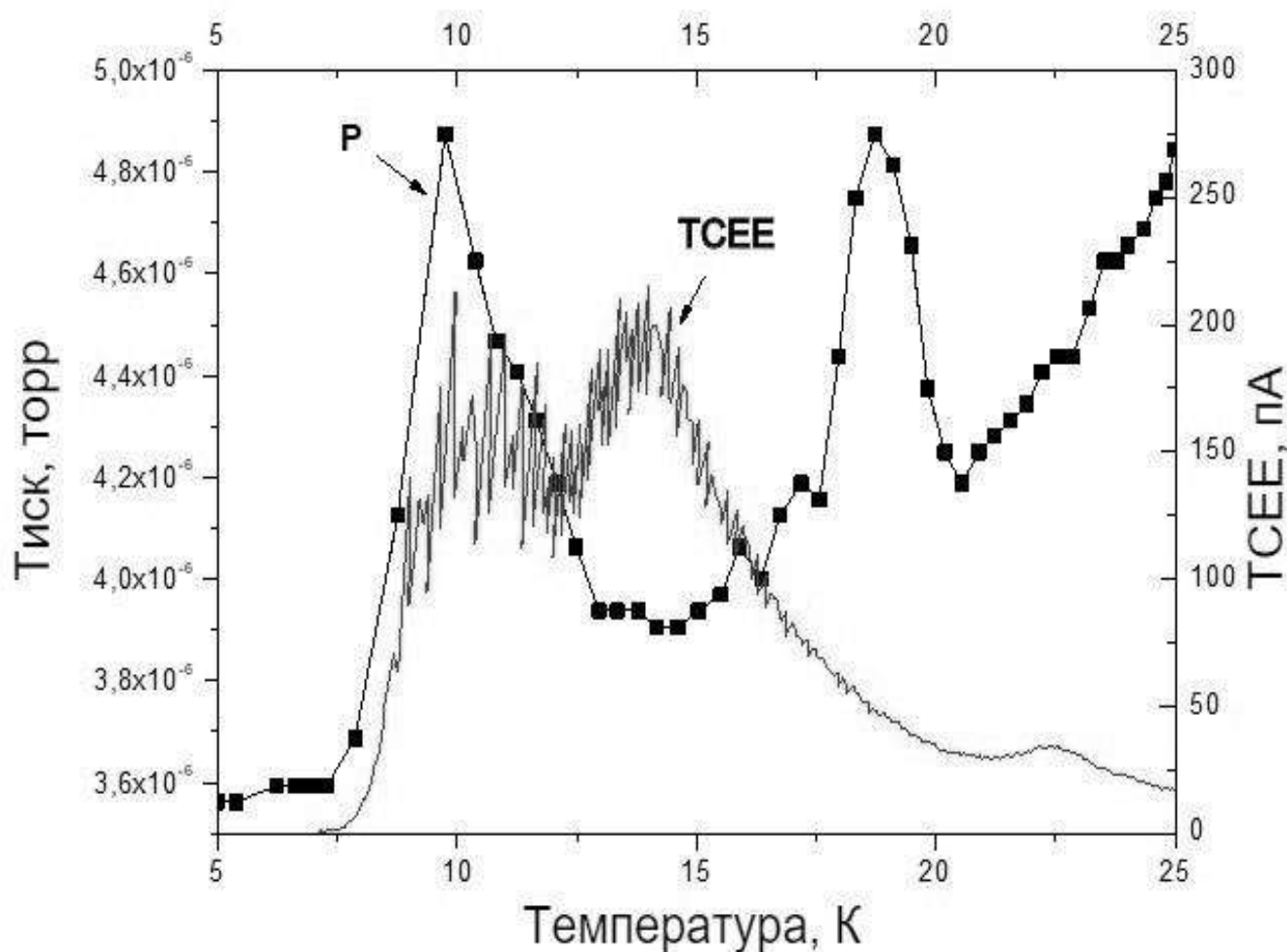


Рис. 4.8 Вихід нестационарної десорбції (P) порівняний з виходом струму ТСЕЕ.

Рекомбінація N_2^+ з електроном не може бути відповідальною за вивільнення енергії, необхідної для десорбції, оскільки дірки у твердому N_2 швидко самозахоплюються [57]. Оскільки ми вимірюємо загальний вихід НСД, важко визначити парціальні виходи атомів і молекул. Другий пік

термостимульованої екзоелектронної емісії, пов'язаний з об'ємними пастками, не має двійника у виході НСД. Порівняння нестационарної десорбції з виходом аномальної низькотемпературної постдесорбції, які були виміряні при різних періодах опромінення, показує кореляцію піків, виявлених в нестационарній десорбції та аномальній низькотемпературній постдесорбції. Крива розташована праворуч на рисунку 4.9 являє собою вихід аномальної низькотемпературної постдесорбції при малому періоді опромінення, коли електрони переважно виходять з попередньо існуючих пасток (дефектів росту), як це було визначено у [56]. При опроміненні зразка протягом більш тривалого часу вступають в гру пастки, пов'язані з радіаційно-стимульованими дефектами.

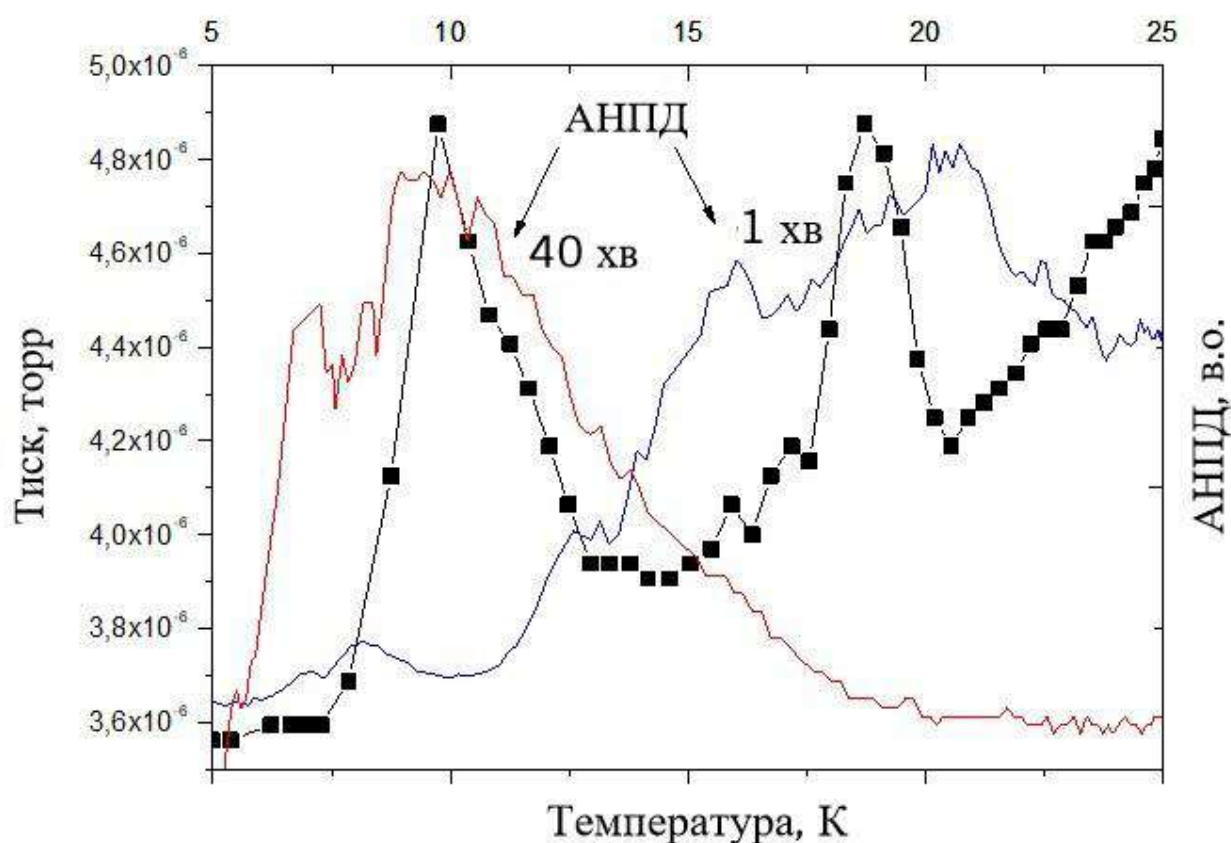


Рис. 4.9. Вихід нестационарної десорбції (P) у порівнянні з виходами аномальної низькотемпературної пост-десорбції після опромінення зразка протягом 1 хв. та 40 хв.

Весь набір даних демонструє суттєвий внесок реакцій рекомбінації зарядів в електронно-стимульовану десорбцію частинок з твердого азоту.

Розглянемо також у цьому розділі поведінку атомного центру азота в об'ємі зразка. Як було вказано раніше, під дією іонізуючого випромінювання, зокрема, пучка електронів, відбувається дисоціація молекул азота. Для збуджених атомів найнижчим станом є стан 2D . Випромінювальні переходи з цього стану є найінтенсивнішими у видимому спектрі катодолюмінесценції твердого азоту, як можна побачити з рис. 3.2 і 3.4, наведених у попередньому розділі.

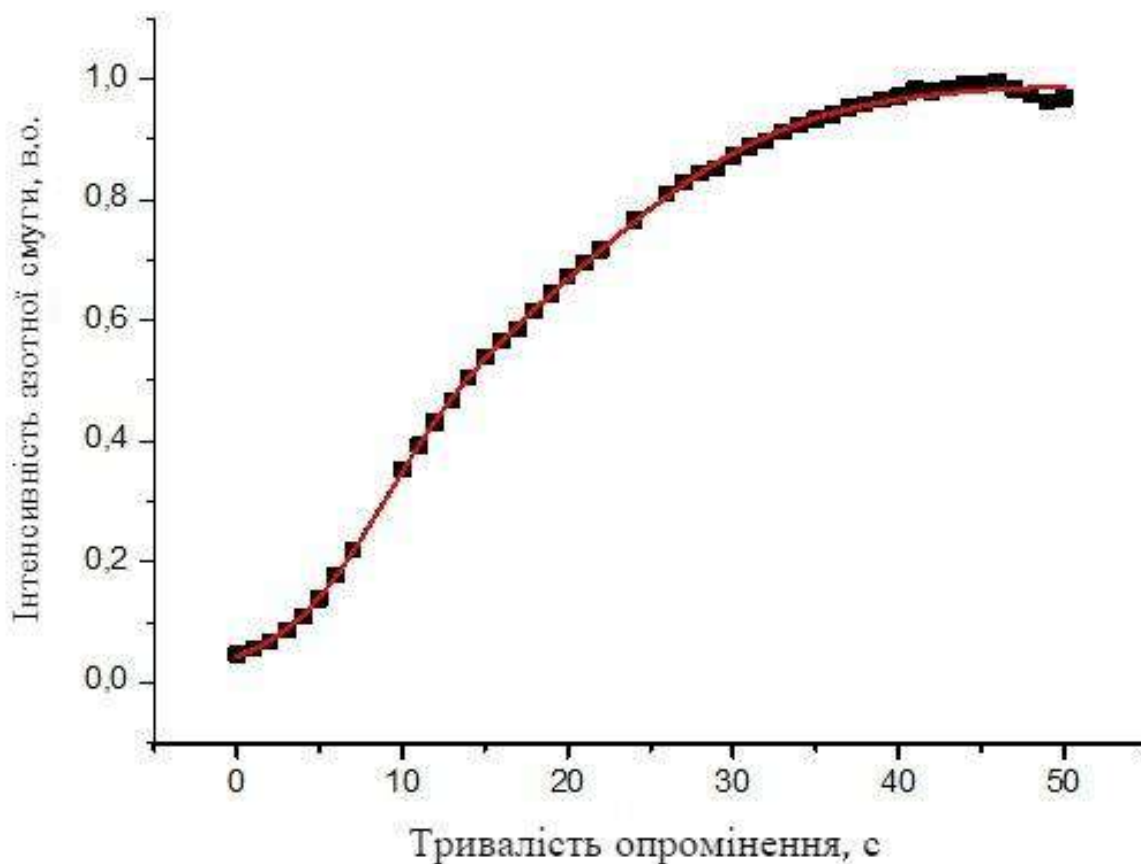


Рис. 4.10. Дозова залежність люмінесценції α -смуги

В наших експериментах спостерігалось накопичення об'ємних центрів – радикалів $N(^2D)$ при опроміненні пучком електронів, як показано на

рисунку 3.10. Спочатку спостерігалось повільне зростання інтенсивності атомної лінії з подальшим швидким зростанням із наступним виходом на насичення.

Перша фаза дозової залежності (повільне зростання) відповідає головним чином заповненню пасток електронами. Наступна фаза – швидке зростання з подальшим насиченням може бути описана наступним виразом:

$$I(t)=I_{\text{sat}}[1-\exp(-t/\tau)] \quad (4.3)$$

де I_{sat} відповідає інтенсивності α -смути при виході на насичення, а τ є характерним часом.

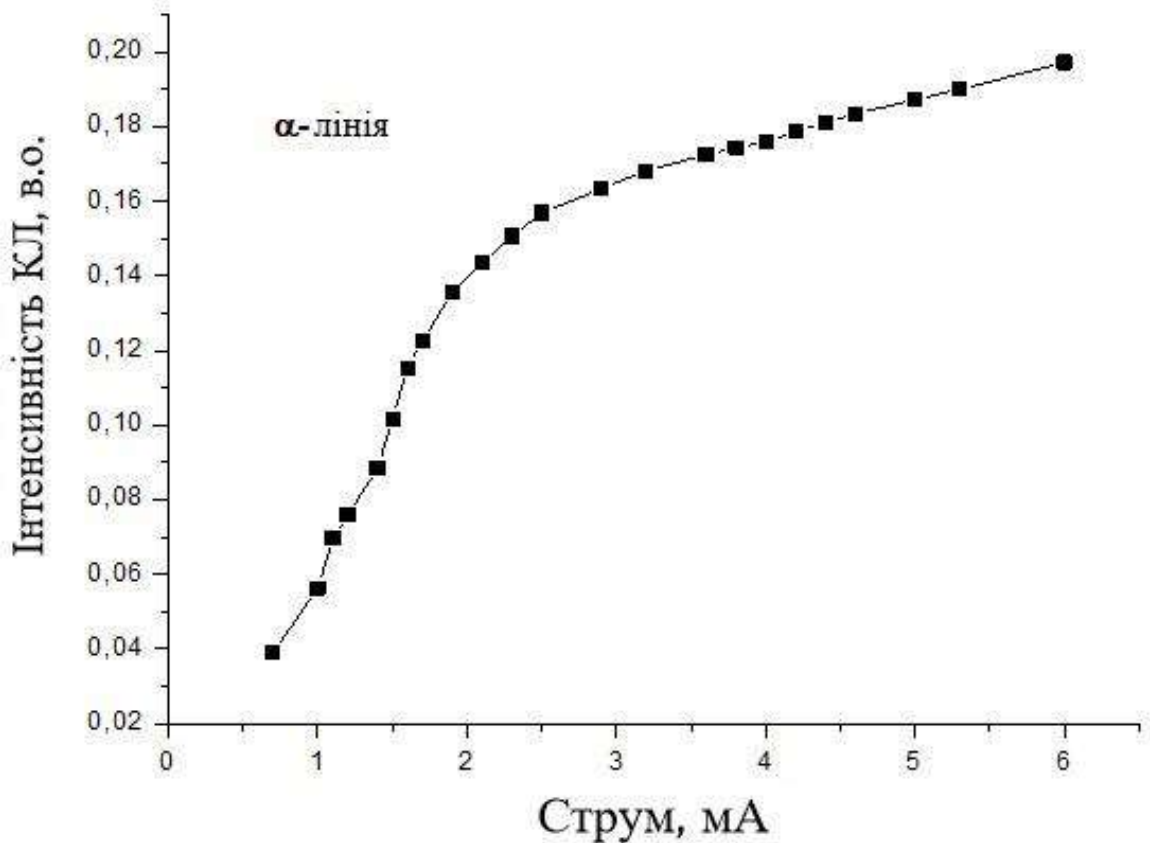


Рис. 4.11 Залежність інтенсивності α -лінії від току пучка електронів. Опромінювання здійснювалось при енергії електронів 1 кеВ. Площа опромінюваної частини зразка дорівнювала 1 см².

Аналіз отриманих даних вказує на накопичення зарядових центрів та їх участь у генерації метастабільних атомів азоту у стані 2D . Залежність інтенсивності переходу $^2D \rightarrow ^4S$ у спектрах люмінесценції від щільності тока пучка електронів показана на рис. 4.11. Обидві залежності вказують на суттєву участь зарядових центрів у генерації метастабільних атомів. канал (3) як основний канал, що створює радикали $N(^2D)$ в твердому азоті. Перехід $^2D \rightarrow ^4S$ змінює атомний стан до основного, залишаючи точковий дефект у решітці молекулярного кристала.

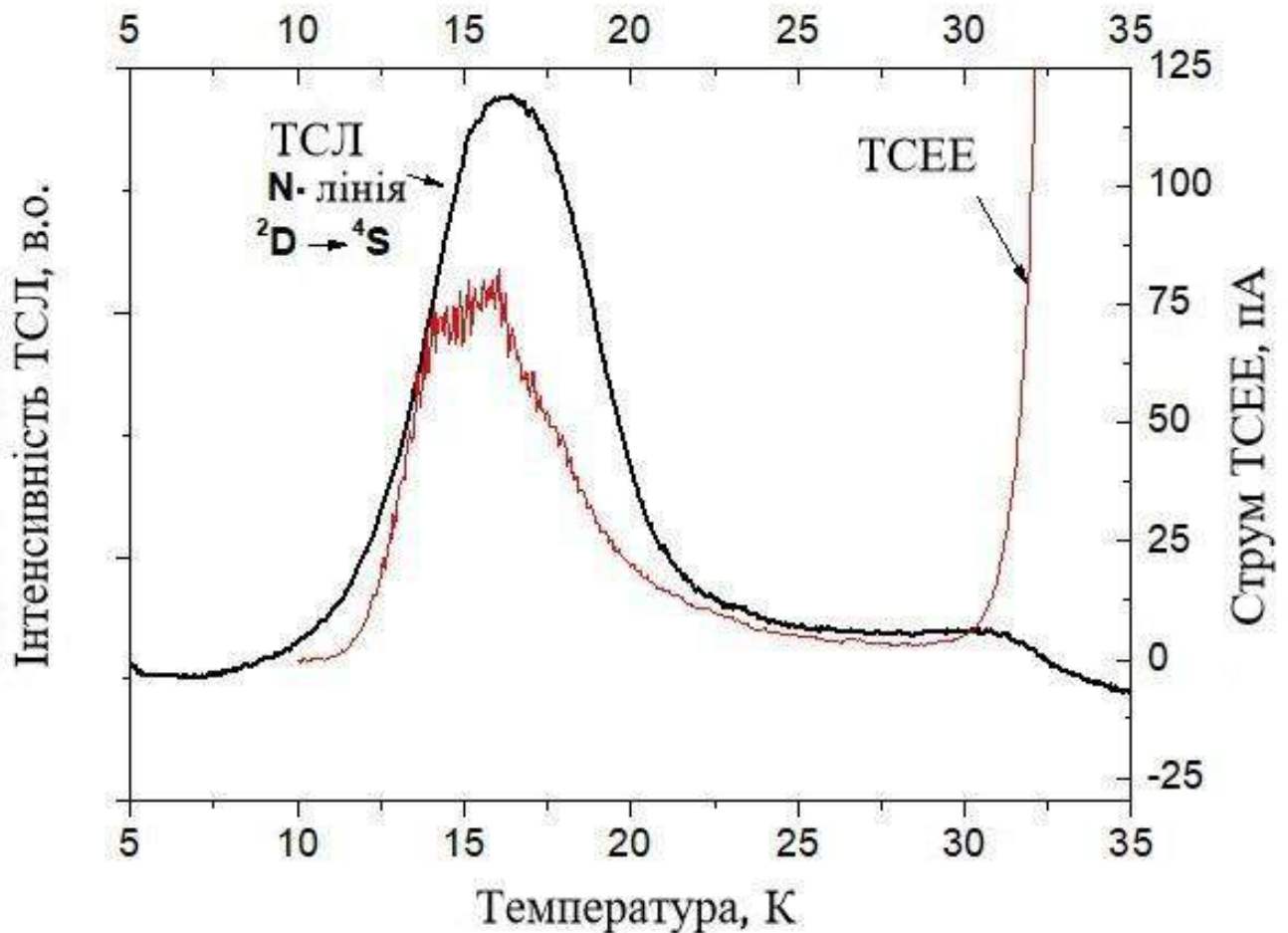


Рис. 4. 12 Порівняння температурних залежностей виходів ТСЛ на довжині хвилі переходу $^2D \rightarrow ^3S$ та ТСЕЕ.

Додатковим підтвердженням участі зарядових центрів у формуванні метастабільних атомів азоту у стані 2D надають експерименти з одночасним вимірюванням ТСЛ на переході $^2D \rightarrow ^4S$ і виходу ТСЕЕ (див. рис. 4.12).

Спостереження цієї емісії у ТСЛ при низьких температурах та кореляція виходу ТСЛ зареєстрованого на α -смузі з виходом термостимульованої екзоелектронної емісії вказує на зв'язок формування атомних центрів із реакцією іон-електронної рекомбінації. Рекомбінація N_2^+ з електроном не може бути відповідальна за термостимульовану люмінесценцію α -смуги чистого азоту, в той час як у N_2 -домішкових твердих матрицях інертних газів дисоціативна рекомбінація N_2^+ може призвести до створення центру $N(^2D)$ [56] за аналогією з широко відомою дисоціативною рекомбінацією в газі азоту низької щільності [58].

Іонний центр N_4^+ дисоціює на молекули за реакцією (3.2) також не може бути відповідальним за появу атомного центру. Центри N_3^+ формуються в твердому азоті при електронному бомбардуванні, як видно зі спектру катодолюмінесценції показаного на рисунку 4.1 і 4.2 та витікає з вимірювань спектрів поглинання у експериментах [59].

Беручи до уваги, що енергія, яка виділяється у двокомпонентному каналі - ΔE_3 згідно з реакцією (4.1), перевищує 10 еВ [60], можна очікувати створення атомних центрів у збудженому стані $N(^2D)$ через реакцію диссоціативної рекомбінації.

Таким чином, проведені експерименти виявили важливу роль зарядових центрів як у формуванні дефектів в об'ємі кристала азота, так і у механізмах десорбції збуджених частинок – атомів та молекул.

4.1. Висновки до розділу 4

Була детально досліджена короткохвильова ділянка спектру катодолюмінесценції твердого азоту в області ВУФ. Був зафіксований збіг

виявлених в даному розділі піків атомної люмінесценції азоту (120 та 113.4 нм) з їх положенням в спектрі світіння азоту в газовій фазі. Цей факт вказав на десорбцію збуджених атомів азоту у стані 4P . Крім того, збільшення відносної інтенсивності атомної люмінесценції щодо об'ємних молекулярних смуг при збудженні приповерхневого шару електронами з малою енергією та в тонких зразках підтверджують факт десорбції атомів азоту, що залишили приповерхневий шар зразка у збуджених станах. Був виявлений внесок реакцій нейтралізації в електронно-стимульовану десорбцію з твердого азоту за допомогою використання методів активційної спектроскопії та нестационарної десорбції і люмінесценції. Крім того, була зафіксована дозова залежність інтенсивності α -лінії від часу опромінення, що підтвердило факт накопичення радіаційно-стимульованих центрів у зразку.

РОЗДІЛ 5

ПРОСТОРОВИЙ РОЗПОДІЛ ЗАРЯДОВИХ ЦЕНТРІВ У ОПРОМІНЕНИХ ПЛІВКАХ АЗОТУ

Для того, щоб отримати інформацію стосовно просторового розподілу зарядових центрів у попередньо опроміненому електронним пучком твердому азоті, ми провели вимірювання релаксаційних емісій у більш широкому діапазоні температур, ніж у роботі [57].

Термостимульована люмінесценція, що була зареєстрована на довжині хвилі молекулярного переходу $a'^1 \Sigma_u^-(0) \rightarrow X^1\Sigma_g^+$, загальний вихід термостимульованої люмінесценції та термостимульованої екзоелектронної емісії були виміряні у широкому діапазоні температур від 5 до 45 К (рис 5.1). Широкий пік між 10 та 20 К походить від рекомбінації центрів N_4^+ з електронами, що були звільнені з поверхневих пасток, сформованих дефектами структури зразка.

Наступний пік у термостимульованій люмінесценції біля 27 К формується в процесі рекомбінації близьких електрон-діркових пар, що впливає з слабкого виходу електронів у цьому діапазоні температур.

Наступний пік у термостимульованій люмінесценції біля 27 К формується в процесі рекомбінації близьких електрон-діркових пар, що впливає з слабкого виходу електронів, тобто ТСЕЕ у цьому діапазоні температур. Найбільш інтенсивні піки термостимульованої люмінесценції та ТСЕЕ були виявлені у «високотемпературному діапазоні», де вступають до гри шари зразка близькі до межі поділу зразок-підкладка.

Спостереження інтенсивної термостимульованої люмінесценції на переході $a'^1 \Sigma_u^-(0) \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ у цьому діапазоні температур вказує на високу концентрацію катіонів N_4^+ , які виявляються більш стабільними в цих шарах.

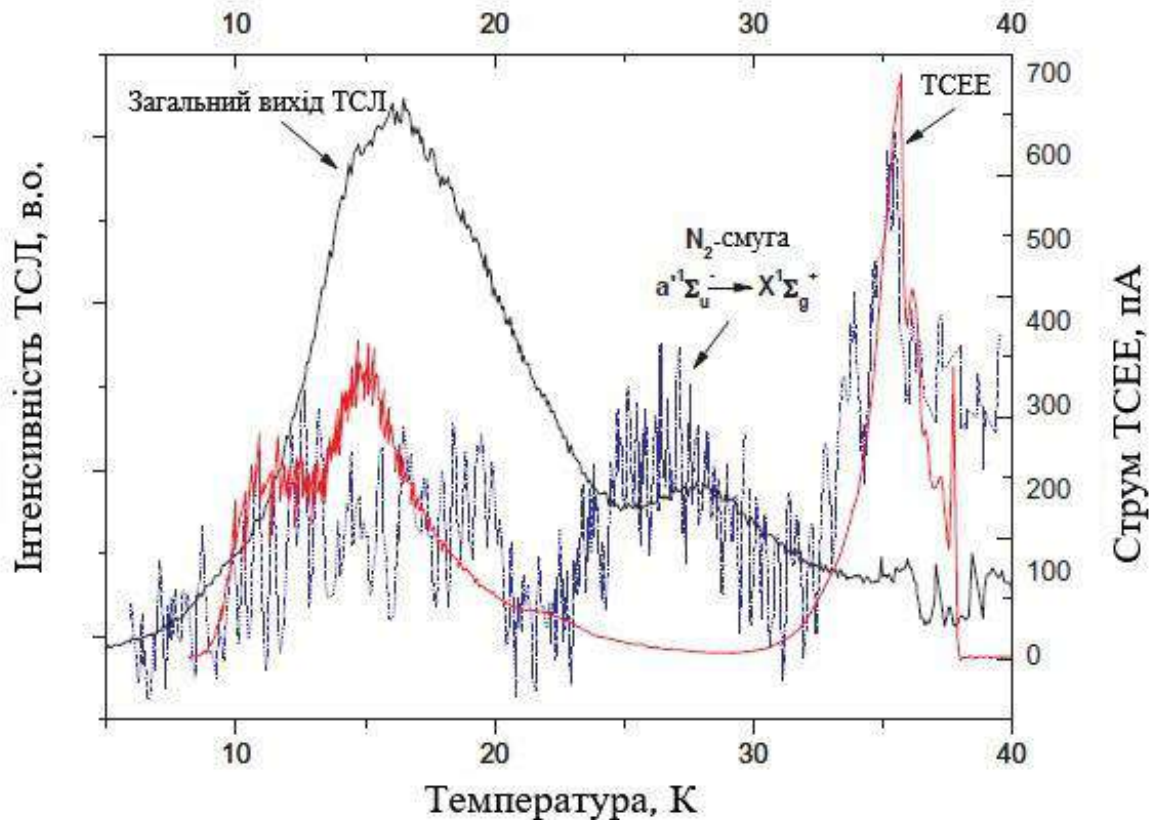


Рис. 5.1. Загальний вихід ТСЛ з попередньо опроміненого твердого азоту у порівнянні з ТСЛ, яка вимірювалась на довжині хвилі молекулярного переходу $a^1 \Sigma_u^-(0) \rightarrow X^1 \Sigma_g^+$, та видіх ТСЕЕ.

Результати одночасного вимірювання НСЛ на довжині хвилі (120 нм) атомного переходу $3s^4P_{5/2-1/2} \rightarrow 2p^3S_{3/2}$ поряд з виходом НСД представлені на рис. 5.2.

Кореляція виходів НСЛ та НСД чітко простежується у всьому інтервалі температур, демонструючи зв'язок десорбції збуджених атомів з процесом нейтралізації позитивно заряджених центрів. Максимум біля 10 К свідчить про рекомбінацію зарядових центрів з електронами, що були звільнені з пасток, пов'язаних з раціаційно-стимульованими дефектами.

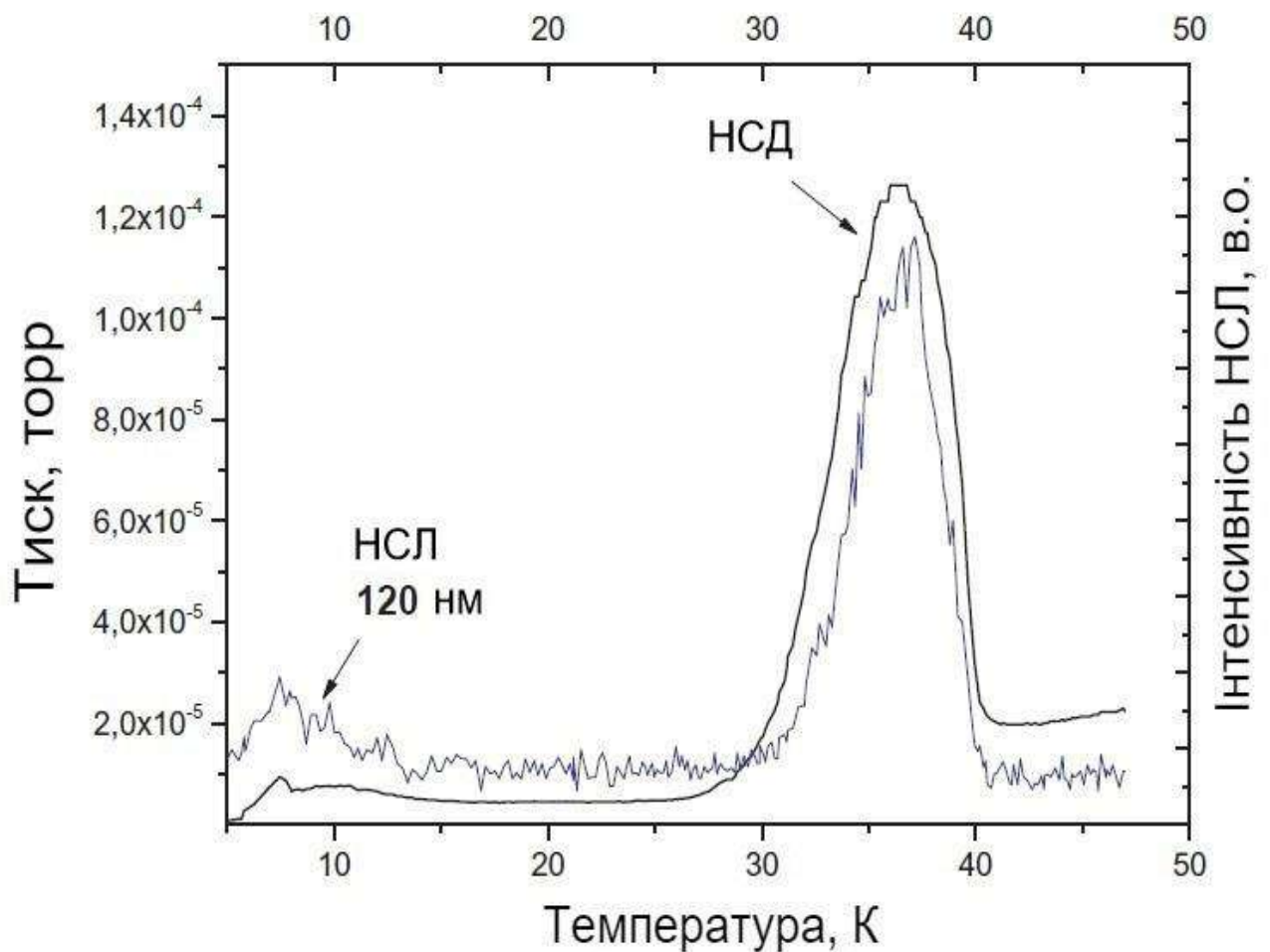


Рис. 5.2. Нестационарна люмінесценція (НСЛ) та нестационарна десорбція (НСД) на довжині хвилі 120 нм (атомний перехід ${}^4P \rightarrow {}^4S$)

Як було обговорено у розділі 4, найбільш ймовірними центрами, що рекомбінують з електронами, приводячи в результаті до десорбції збуджених атомів у стані $3s^4P_{5/2-1/2}$, є центри N_3^+ . Найбільша інтенсивність виходів НСЛ і НСД у «високотемпературній» області вказує на те, що локалізовані позитивно заряджені центри – захоплені дірки (N_3^+), є найбільш стабільними переважно у шарах, близьких до інтерфейсу зразок-підкладка.

5.1. Висновки до розділу 5

Була отримана інформація стосовно просторового розподілу зарядових центрів, що формуються у зразку під час його опромінення електронним пучком. Аналіз та порівняння спектрально розділеної термостимульованої люмінесценції на довжині хвилі молекулярного переходу та термостимульованої екзоелектронної емісії надали інформацію про те, що радіаційно-стимульовані центри N_4^+ , що формуються при опромінюванні, залишаються найбільш радіаційно стійкими у шарах зразка близьких до межі поділу зразок-підкладка. Кореляція виходів нестаціонарної люмінесценції (НСЛ) та нестаціонарної десорбції (НСД) на довжині хвилі 120 нм атомного переходу та їх максимум біля 10 К вказує на рекомбінацію зарядових центрів з електронами, що були звільнені з пасток, пов'язаних з радіаційно-стимульованими дефектами.

РОЗДІЛ 6 ВИЯВЛЕННЯ РАДІАЦІЙНО СФОРМОВАНИХ НЕЙТРАЛЬНИХ КЛАСТЕРІВ N₄

Як було встановлено у експериментах з десорбції збуджених молекул, що були описані в розділі 3, система електронно-коливальних переходів $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ накладається на широку смугу близько 360 нм. Ця смуга була зареєстрована ще у ранніх експериментах [46], але її походження залишалось нез'ясованим. Спектр, ідентичний тому, що був описаний у розділі 3, показано на рис. 6.1 (верхня крива).

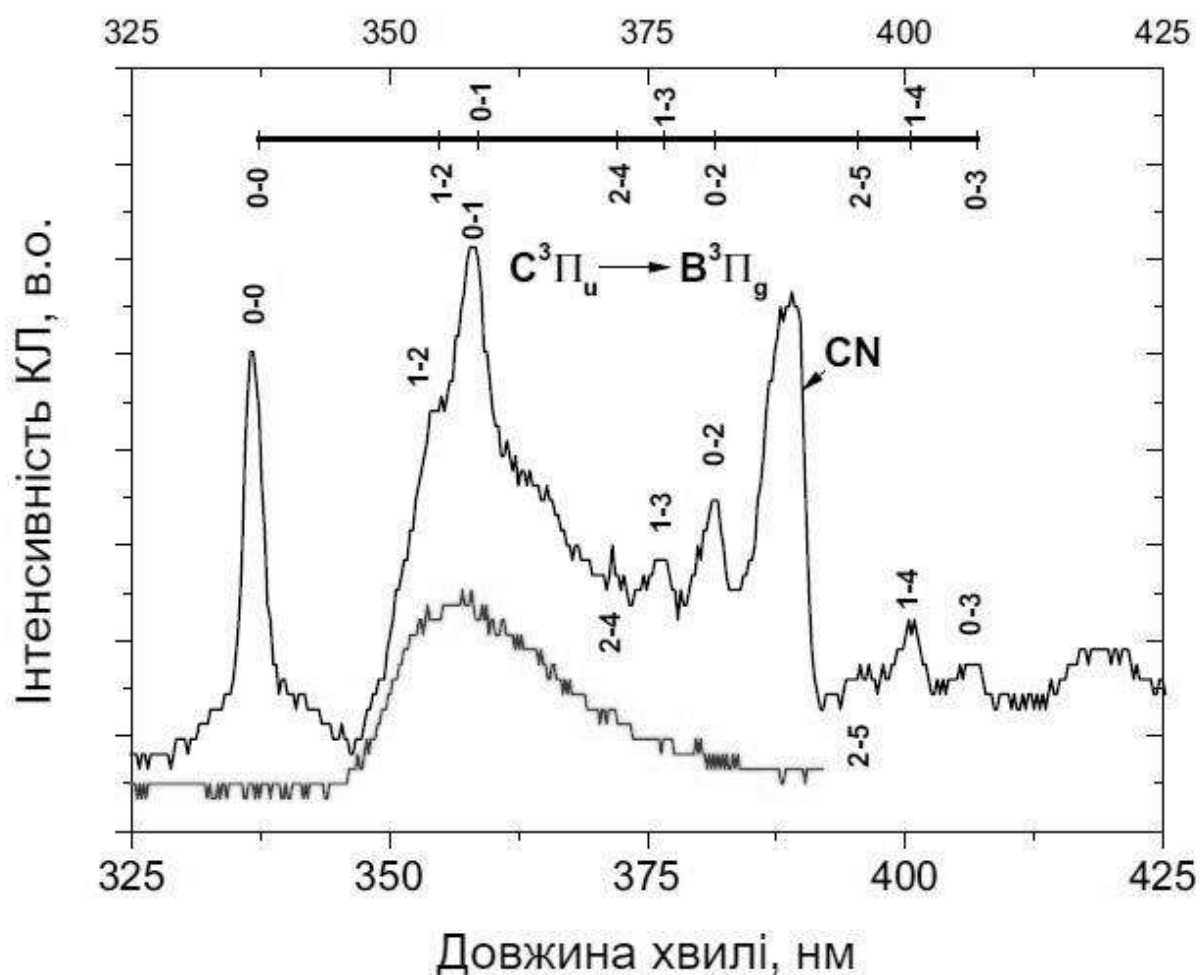


Рис. 6.1. Спектр КЛ в діапазоні другої позитивної системи записаний при опроміненні електронним пучком з енергією 0,5 кеВ (верхня крива).

На рисунку подано ідентифікацію смуг, що збігаються з емісією з газової фази та відносяться до емісії десорбуючих збуджених молекул. Встановлено, що пік біля 388 нм походить від сформованого у матриці азота домішкового центру CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ лінії 0-0). Щоб "ізолювати" смугу при 360 нм ми записали спектр КЛ у діапазоні ближнього ультрафіолету за умов, коли десорбція була мінімізована, і об'ємні складові спектру переважали, тобто при збудженні електронами з більшою енергією, в данному випадку з енергією 1.2 кеВ (нижня крива на рис. 6.1).

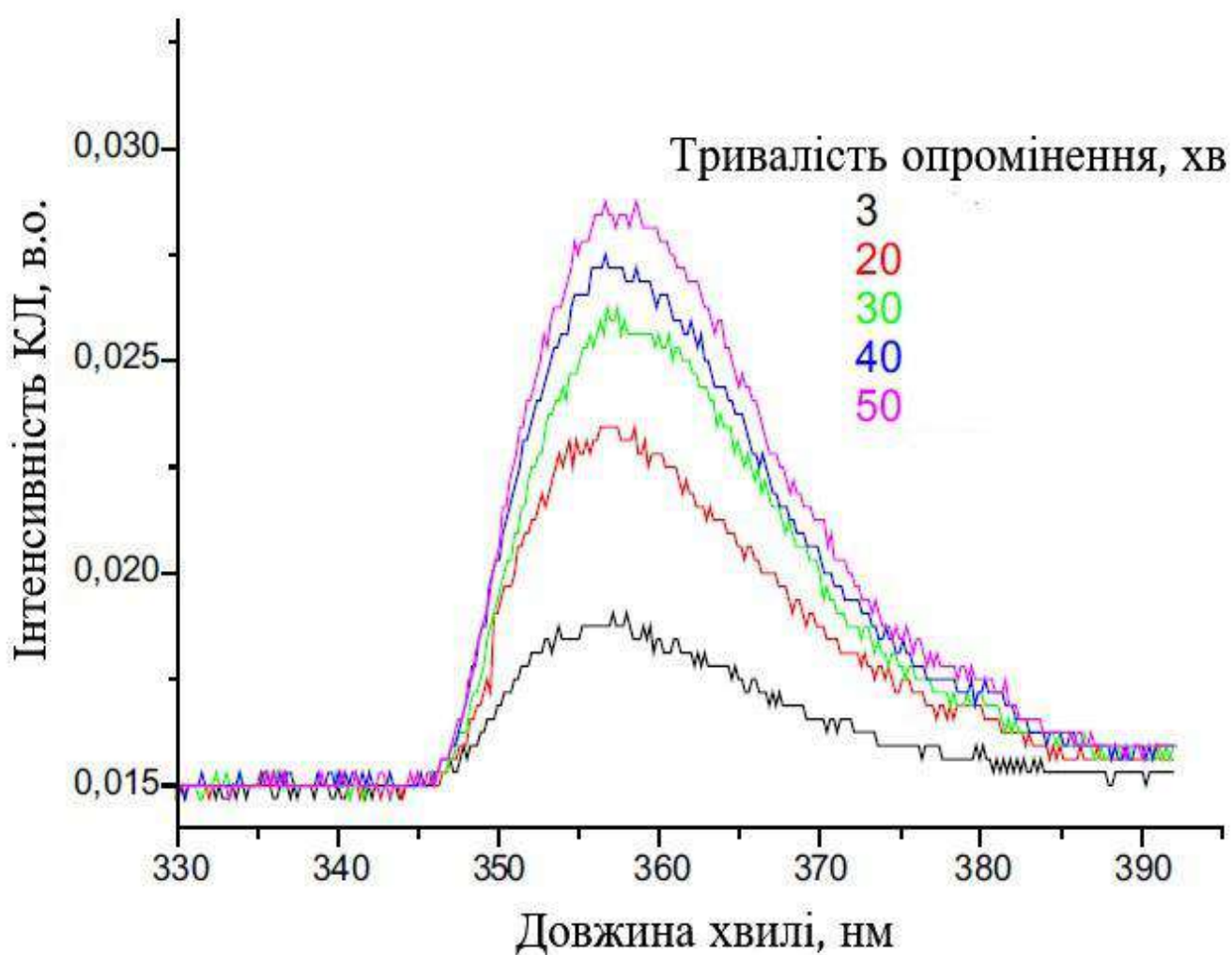


Рис. 6.2. Дозова залежність люмінесцентної смуги 360 нм. Час опромінення, вказаний на рисунку зростає у напрямку знизу до верху.

Вузькі лінії обумовлені викидами збуджених молекул азоту, що десорбують у стані $S^3\Pi_u$. Нижня крива представляє відповідну частину спектра КЛ, записаного при опроміненні електронним пучком з енергією 1,2 кеВ.

Відмінною рисою цієї смуги є сильна дозова залежність – її інтенсивність збільшується з часом опромінення, і після 30-хвилинного опромінення електронним пучком показує тенденцію до насичення, як це видно з рисунка 6.2. Збільшення інтенсивності цієї смуги з часом опромінення виявляє її радіаційну природу і вказує на накопичення радіаційно-стимульованих центрів, відповідальних за смугу випромінювання на довжині хвилі навколо 360 нм.

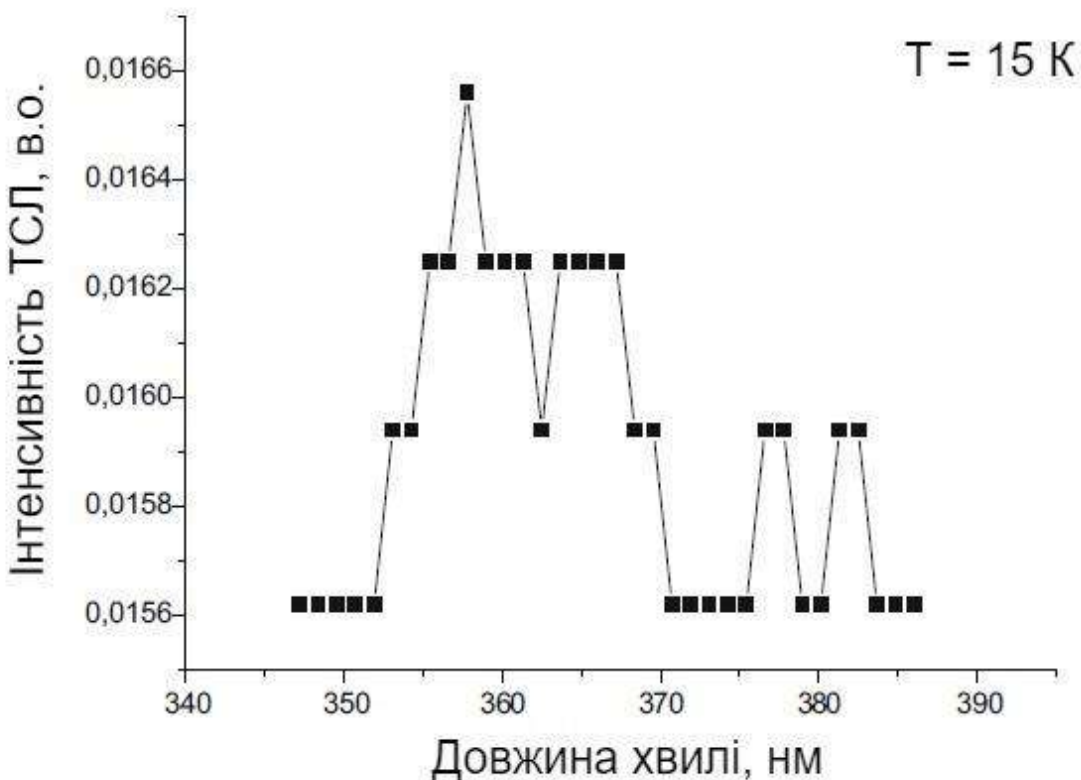


Рис. 6.3. Відповідна частина спектру термічно стимульованої люмінесценції попередньо опроміненої плівки твердого азоту зареєстрована при температурі 15 К.

Для того, щоб перевірити можливий зв'язок цієї смуги з реакцією нейтралізації, ми провели вимірювання спектрів термостимульованої люмінесценції у цьому діапазоні довжин хвиль. Спектр, записаний з високою чутливістю, показує, що смуга 360 нм також присутня у спектрі термостимульованої люмінесценції, як показано на рисунку 6.3.

Ідентичність смуг звичайної та стимульованої люмінесценції вказує на зв'язок цієї смуги з реакцією нейтралізації.

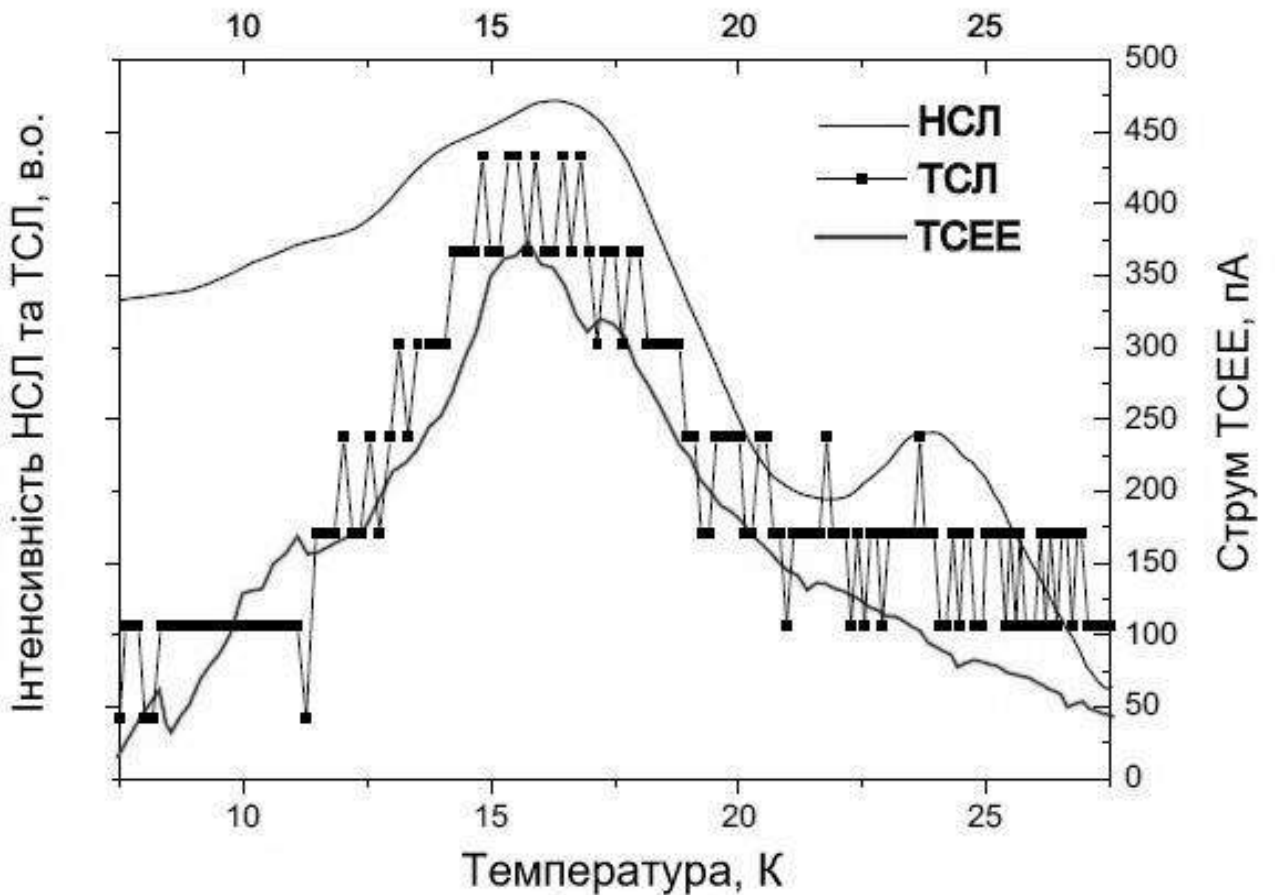


Рис. 6.4. Термічно стимульована люмінесценція (ТСЛ) (середня крива), термічно стимульована екзоелектронна емісія (ТСЕЕ) (нижня крива) та нестационарна люмінесценція (НСЛ) (верхня крива), записані на довжині хвилі 360 нм

Оскільки термостимульовану люмінесценцію можна стимулювати не тільки реакціями нейтралізації, а також за допомогою рекомбінації

нейтральних атомів, ми виміряли та порівняли термостимульовану люмінесценцію на довжині хвилі 360 нм та термостимульовану екзоелектронну емісію, як показано на рис 6.4. Кореляція між кривою світіння термостимульованої люмінесценції та струмовим виходом ТСЕЕ свідчить про зв'язок емісії на довжині хвилі 360 нм з реакцією нейтралізації.

Додатковим доказом цього твердження є порівняння виходу термостимульованої люмінесценції та термостимульованої екзоелектронної емісії з виходом нестационарної люмінесценції (НСЛ), записаного на довжині хвилі 360 нм (верхня крива на рис. 6.4). Крива НСЛ є немонотонною, з характерними піками, які співпадають з піками термостимульованої люмінесценції, що вказує на суттєвий внесок процесу нейтралізації у катодолюмінесценцію.

Для того, щоб виявити різницю між центрами N_2 в азотному середовищі та ізольованими центрами N_2 , були виміряні спектри термостимульованої люмінесценції як твердого азоту, так і N_2 вбудованого до матриці Ne. Для центрів N_2 у матриці Ne концентрація N_2 складала 0,5%.

Варто зазначити, що смуга біля 360 нм відсутня в термостимульованій люмінесценції центрів N_2 , вбудованих до матриці Ne, що показано на рис. 6.5. Спектр термостимульованої люмінесценції N_2 в матриці Ne характеризується системою Вегарда-Каплана ($A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$). Також присутня атомна лінія азоту $^2D \rightarrow ^4S$ та слабка риса, пов'язана з атомами O (перехід $^1S \rightarrow ^3P$).

Відсутність смуги поблизу 360 нм у термостимульованій люмінесценції матрично-ізольованих центрів N_2 вказує на її зв'язок зі складним азотним центром, що містить більше двох атомів. Було зроблене припущення, що іонними центрами, які беруть участь у процесі нейтралізації, є центри N_4^+ .

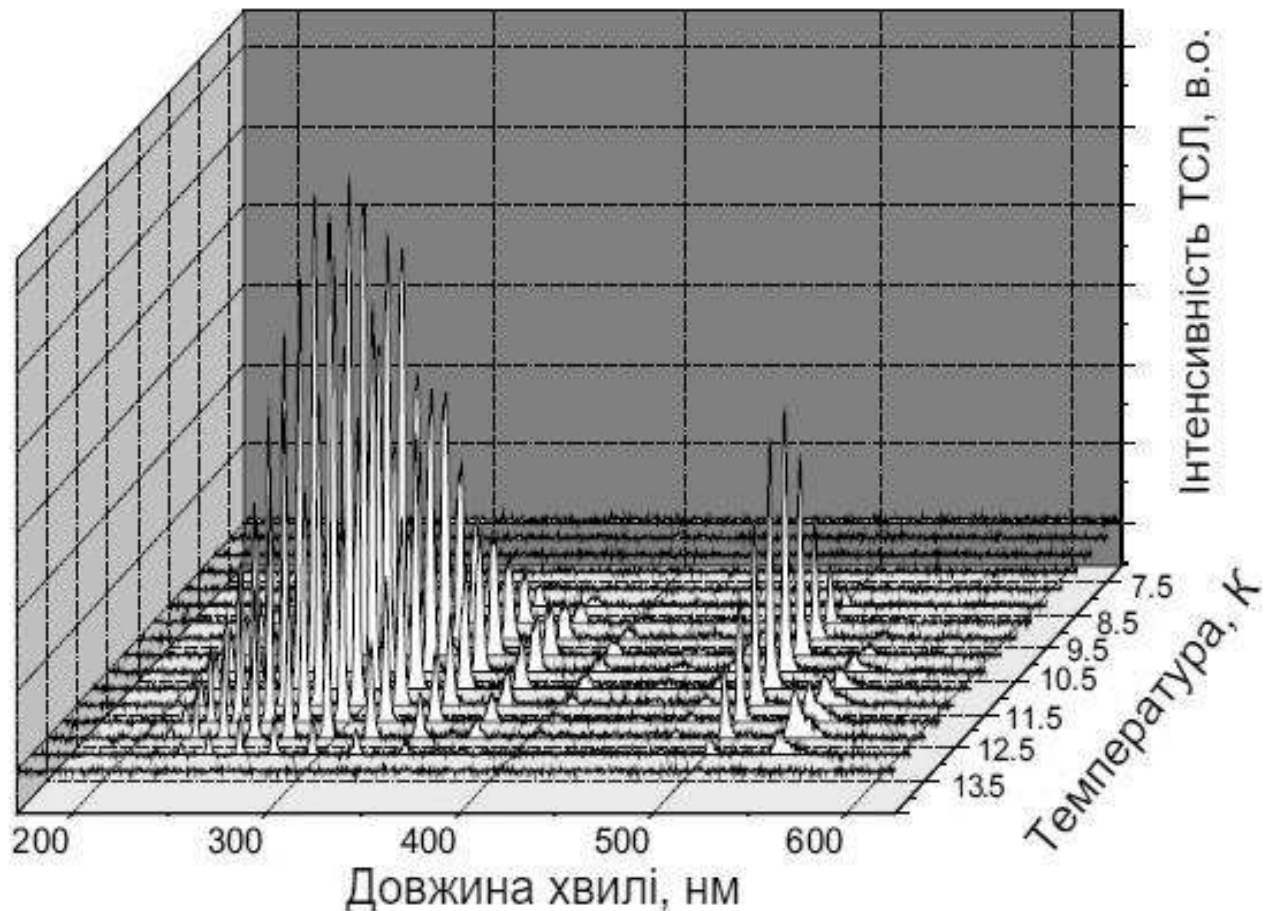
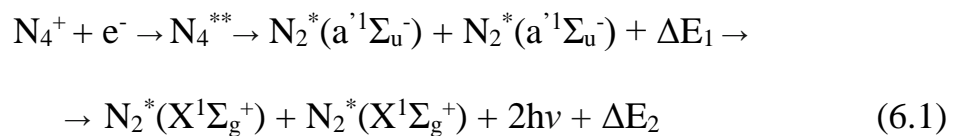


Рис. 6.5. Спектр ТСЛ матриці Ne з домішкою азоту 0.5%

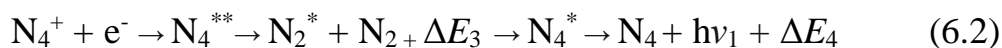
Нейтралізація центрів N_4^+ через диссоціативну рекомбінацію у синглетному релаксаційному каналі було виявлено в роботі [57].



Збуджена молекула N_2^* виходить з "клітки" своєї решітки, де N_4^+ рекомбінував з електроном.

Цей сценарій (6.1) відповідає випадку "клітинного виходу" з незворотньою диссоціацією перехідних продуктів N_4^{**} до N_2^* з подальшим їх випромінювальним переходом до основного стану.

Також може існувати інший сценарій релаксації після дисоціації. Молекула N_2^* може провзаємодіяти з молекулою в основному стані N_2 та сформувати N_4^* , а потім N_4 шляхом радіаційного переходу:



Сценарій (6.2) відображає так званий матричний «клітинний ефект». Можливість співіснування цих сценаріїв визначається потенційними кривими кластерів N_4 та розгалуженням шляхів релаксації. Теоретично було показано [68], що для кластера N_4 з симетрією D_{2h} - заселення стану $1B_{2u}$, що утворюється зі станів $A^3\Sigma_u^+$ та $B^3\Delta_u$ молекул N_2 , може призвести до радіаційного переходу в основний стан $1A_g$ з випромінюванням кванта енергії близько ≈ 3 еВ.

Відзначимо, що збуджений стан $1B_{2u}$, показаний на рисунку 6.6, має мінімум при міжмолекулярній відстані R близько 0,155 нм [68]. Автори цієї роботи відзначають, що геометрія цього збудженого стану майже не відрізняється від рівноважної.

Перехід до основного стану $1A_g$, зображеного на рисунку 6.7 (нижня крива), є дозволеним і може відбуватися майже без зміни міжмолекулярної відстані R . Оцінка енергії цього переходу (≈ 3 еВ) [68] є близькою до значення енергії, що відповідає смузі випромінювання, яка спостерігалася в нашому експерименті.

Окремим є питання створювання немалекулярного азоту – матеріалу з найбільш високою щільністю енергії. До теперішнього часу його вдавалося отримати тільки з використанням техніки високих тисків (~ 100 GPa) [2]. Теоретичне дослідження синтезу кластерів N_4 показало, що вони можуть бути отримані при значно менших тисках, якщо в процес синтезу залучати молекули азоту в збудженому стані [68].

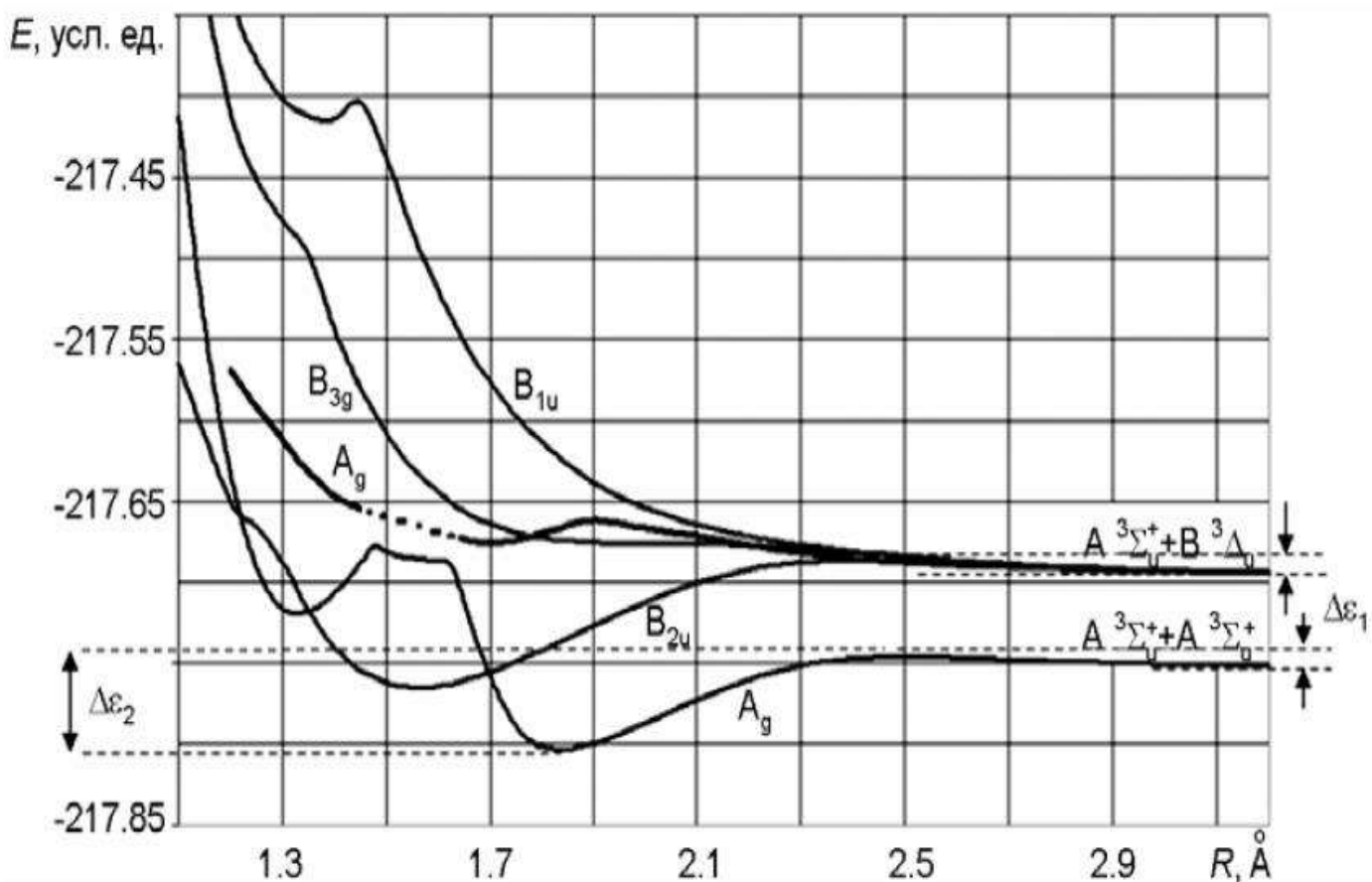


Рис. 6.6. Потенційні криві збуджених станів кластеру N_4 , які було сформовано з молекул азоту у триплетних станах (згідно [68]).

Метастабільний кластер N_4 (D_{2h}) являє собою цікавий об'єкт для квантово-механічних досліджень, тому що метастабільність дозволяє розглядати його як найменший з азотних кластерів, які здатні накопичувати енергію [68]. З огляду на дослідження молекулярного спектру азотного кластера N_4 була з'ясована необхідна умова для ефективного синтезу: утворення азотних немолекулярних метастабільних центрів потрібно проводити зі збуджених молекул N_2^* . Аналіз молекулярного спектра N_4 (D_{2h}) показав, що при зближенні двох молекул N_2 в основних станах $^1\Sigma_g^+$ висота потенційного бар'єру H становить близько 10 еВ. При збудженні однієї з молекул N_2 відбувається суттєве зменшення бар'єру.

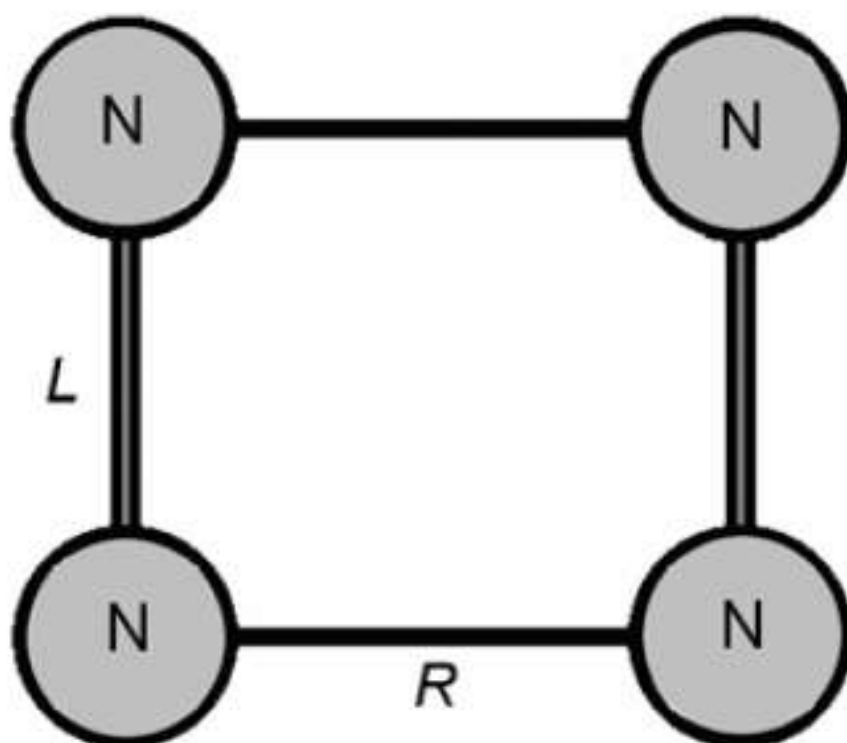


Рис. 6.7. Кластер N_4 з симетрією D_{2h} , L – міжатомна відстань в молекулах, R – відстань між молекулами [68].

Збудження обох взаємодіючих молекул N_2 інколи може призводити або до повного усунення бар'єру, або до суттєвого зменшення його висоти до $H \approx 0.25$ еВ. Стан кластеру N_4^* , що з'являється в результаті взаємодії молекул в збуджених станах, має геометрію, практично ідентичну до основного стану. Енергія відриву молекули N_2 від основного поліазотного стану не перевищує енергії 1еВ, при енергії активації хімічно активного стану молекули N_2 , більшою ніж 6 еВ. У методі «холодного» стиснення така активація проводиться за рахунок зовнішнього тиску та є можливою при екстремальних станах речовини.

Таким чином, стиснення збуджених молекул N_2^* пропонується в якості ефективного методу отримання поліазотних сполук, таких як кластер N_4 . Ця

робота стимулювала новий сплеск інтересу до вивчення збуджених електронних станів азоту і радіаційних ефектів.

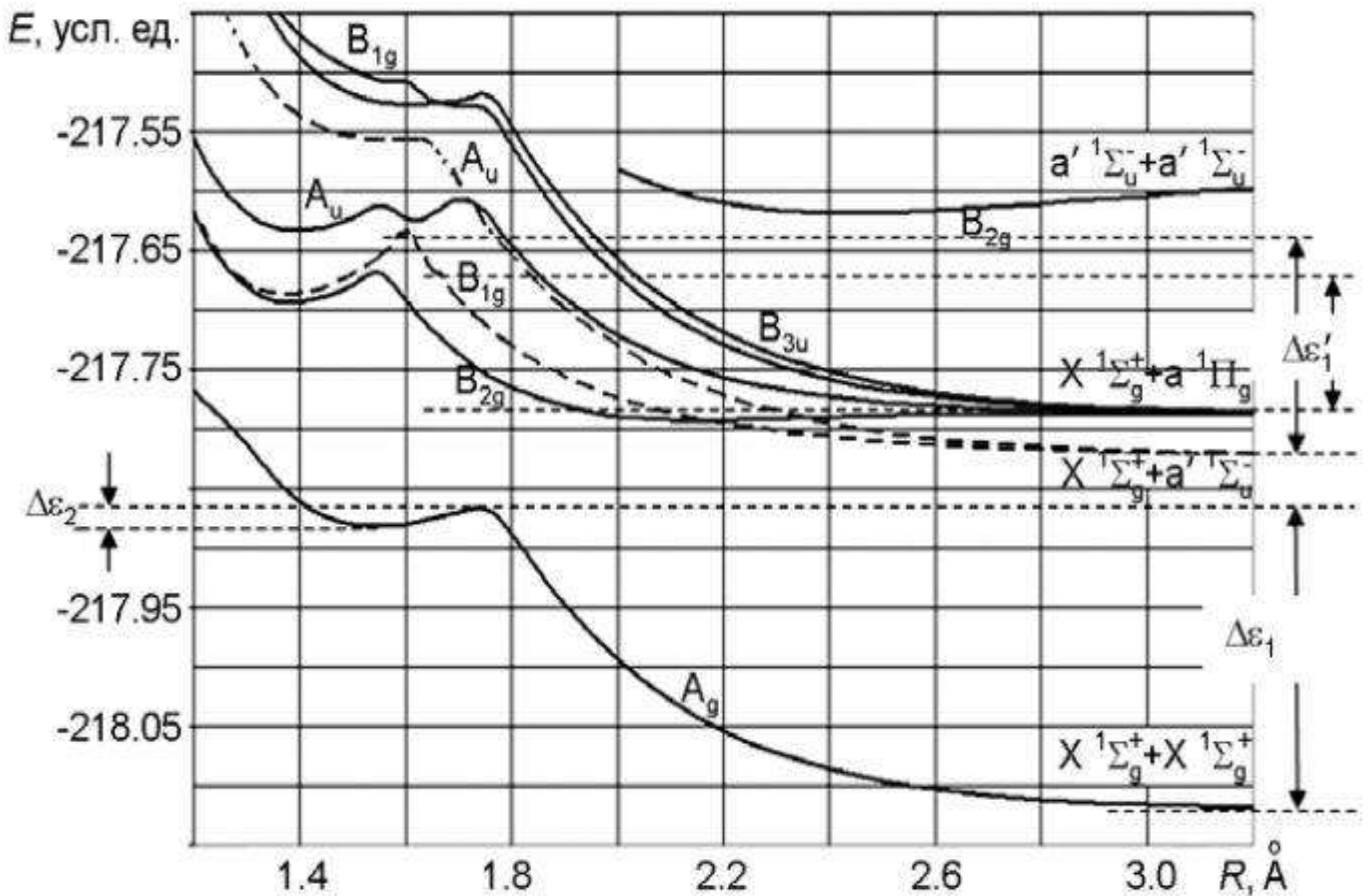


Рис. 6.7. Потенційні криві кластеру N_4 , які було сформовано з молекул азоту у синглетних станах (згідно [68]).

З огляду на теоретично передбачену можливість існування кластерів N_4 різної симетрії [1] і відсутність надійних експериментальних даних про структуру N_4 в твердому азоті слід зазначити, що процес радіаційно стимульованого формування нейтральних кластерів N_4 у твердому азоті вимагає подальших експериментальних та теоретичних досліджень. Цікаво відзначити, що після публікації наших результатів, з'явилась робота авторів, які досліджували термостимульовану люмінесценцію нанокластерів, що містили азот, у надплинному гелії [80]. У цих дослідженнях була теж

зареєстрована смуга на довжині хвилі 360 нм, яку автори зв'язали з світінням нейтрального кластера N_4 .

6.1. Висновки до розділу 6

Представлені результати досліджень смуги випромінювання на довжині хвилі 360 нм. Збільшення інтенсивності цієї смуги з часом опромінення виявляє її радіаційну природу і свідчить про накопичення відповідних радіаційно-стимульованих центрів у твердому азоті. Аналіз спектру термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) вказав на зв'язок цієї смуги з реакцією нейтралізації. Порівняння виходу ТСЛ та термостимульованої екзоелектронної емісії (ТСЕЕ) з виходом нестаціонарної люмінесценції, яка реєструвалась на довжині хвилі 360 нм та кореляція піків НСЛ та ТСЛ також вказує на суттєвий внесок процесу нейтралізації у катодолюмінесценцію. Була досліджена різниця між центрами N_2 в азотному середовищі та центрами N_2 ізольованими у матриці неону. Відсутність смуги поблизу 360 нм у ТСЛ матрично-ізольованих центрів N_2 вказує на її зв'язок зі складним азотним центром, що містить більше двох атомів. Аналіз потенційних кривих кластеру $N_4(D_{2h})$ дозволив зробити припущення, що саме нейтральні центри N_4 є відповідальними за світіння на довжині хвилі 360 нм.

ВИСНОВКИ

1. Вперше надійно встановлено внесок зарядових центрів у процес десорбції молекул азоту у високозбудженому електронному стані $C^3\Pi_u$. Доведено, що десорбуючі молекули знаходяться не тільки у коливально релаксованому стані з $v' = 0$, а і на більш високих коливальних рівнях ($v' = 1, 2$) стану $C^3\Pi_u$, що вказує на сповільнену релаксацію і високу швидкість відриву молекул від поверхні.

2. Диссоціативна рекомбінація N_4^+ з електроном пропонується в якості ключового процесу, який лежить в основі десорбції збуджених молекул.

3. Вперше виявлено електронно-стимульовану десорбцію збуджених атомів азоту у станах $3s\ 4P_{5/2-1/2}$ та $2p^4\ 4P_{1/2-5/2}$. Запропоновано два можливих канали десорбції збуджених атомів – генерація атомів азоту в результаті диссоціативної рекомбінації центрів N_3^+ з електронами і створення іонів N^+ через збудження внутрішніх оболонок з подальшою нейтралізацією і появою збуджених атомів.

4. Отримано нові дані стосовно просторового розподілу зарядових центрів у попередньо опромінених плівках твердого азоту. Було з'ясовано, що автолокалізовані (N_4^+) і локалізовані (N_3^+) дірки розташовані переважно біля поверхні зразка, що межує з підкладкою.

5. Впроваджено нову методику виявлення участі реакцій нейтралізації у процесі десорбції – нестационарну десорбцію. Здобуто доказів внеску реакцій електрон-іонної рекомбінації, стимульованої термічно звільненими електронами, у вихід десорбції, і проаналізовані основні процеси, які можуть бути за це відповідальні.

6. Отримано нові дані про поведінку до теперішнього часу не ідентифікованої смуги випромінювання на довжині хвилі 360 нм. Запропоновано можливий сценарій нейтралізації N_4^+ через так званий

"клітинний ефект" і формування нейтрального кластера N_4 , як центру, відповідального за випромінювання на довжині хвилі 360 нм.

Подяки

На завершення хочу висловити свою щирю подяку моєму науковому керівникові – доктору фізико-математичних наук, професору Савченко Олені Володимирівні – за вибір актуальної теми, керівництво роботою, неоціненну допомогу, наставництво та підтримку, чуйність, постійну увагу, розуміння та незмінно тепле ставлення на всіх етапах роботи.

Щиро вдячний кандидату фізико-математичних наук Хижному Івану Валерійовичу, Уютнову Сергію Олександровичу та Блудову Михайлу Олексійовичу – за цінні поради при підготовці дисертаційної роботи, та всебічну допомогу під час проведення експериментів.

Також висловлюю глибоку подяку всім співробітникам відділу спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України – за інтерес до роботи, досвідчені консультації, участь в обговоренні, доброзичливість та дружню підтримку. Також мені приємно подякувати рецензентів даної роботи, доктора фізико-математичних наук В.О. Константинова та кандидата фізико-математичних наук О.Ю. Гламазду за плідну дискусію та цінні зауваження, які дозволили внести істотні покращення в текст дисертації.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Nguyen M.T. Polynitrogen compounds: 1. Structure and stability of N₄ and N₅ systems / M.T. Nguyen // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – V. 244, № 1–2. – P. 93–113.
2. Eremets M.I., Trojan I.A., Gavriiliuk A.G., Medvedev S.A. Synthesis of High-Nitrogen Energetic Material, in: *Static Compression of Energetic Materials*. S.M. Peiris and G.J. Piermarini (Eds.) Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008, pp. 75–97.
3. Zarko V.E. Prevention of Hazardous Fires and Explosions / V.E. Zarko // *Combustion, Explosion, and Shock Waves.* – 2010. – V. 46. – P. 121–131.
4. Clark R.N., Carlson R., Grundy W., Noll R.N. Observed Ices in the Solar System, in: *The Science of Solar System Ices*, M.S. Gudipati and J. Castillo-Rogez (Eds.), *Astrophysics and Space Science Library*, Vol. 356, Springer, New York. – 2012, pp. 3-46
5. Ghandi K., Miyake Y. Muon interaction with matter, in: *Charge Particle and Photon Interaction with Matter: Recent advances, applications and interfaces*, Y. Hatano, Y. Katsumura and A. Mozumder (Eds.), CRC Press, Boca Raton, London, New York. – 2011. – pp.1064
6. Laser ablation and photo-dissociation of solid-nitrogen film by UV ps-laser irradiation / H. Niino, T. Sato, A. Narazaki, Y. Kawaguchi [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – V. 197-198. – P. 67–71.
7. Grigoriev. E.I., Trakhtenberg L.I. *Radiation-Chemical Processes in Solid Phase: Theory and Application*, CRC Press, Boca Raton, 1996.
8. Itoh N., Stoneham A.M. *Materials Modification by Electronic Excitation*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
9. Song K.S., Williams R.T. *Self-Trapped Excitons*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1996.

10. Elango M.A., Elementary inelastic radiation-induced processes, American Institute of Physics, New York, 1991
11. Ellegard O. Electronic sputtering of solid nitrogen and oxygen by keV electrons / O. Ellegard, J. Schou, H. Sørensen, P. Børghesen // *Surf. Sci.* – 1986. – V. 167. – P. 474–492.
12. Energetic Charged-Particle Interactions with Atmospheres and Surfaces / R. Pedrys, D.J. Oostra, A. Haring [et al.] // *Rad. Eff. Defects Solids* – 1989. – V. 109. – P. 239–244.
13. Hudel E. Kinetic energy distributions of particles desorbed from solid N₂, O₂, and NO by electron impact / E. Hudel, E. Steinacker, and P. Feulner // *Surf. Sci.* – 1992. – V. 273. – P. 405–412
14. Rakhovskaia O. Thresholds for electron stimulated desorption of neutral molecules from solid N₂, CO, O₂ and NO / O. Rakhovskaia, P. Wiethoff, and P. Feulner // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* – 1995. – V. 101. – P. 169–173.
15. Shi H. Low-energy-electron stimulated desorption of metastable particles from condensed N₂ and CO / H. Shi, P. Cloutier, and L. Sanche // *Phys. Rev. B* – 1995 – V. 52. – P. 5385–5390.
16. Photodesorption of molecular nitrogen from Pt(111) / R. Zehr, C. French, B. C. Haynie [et al.], *Surf. Sci.* – 2000. – V. 451. – P. 76–81.
17. Öberg K.I. Photodesorption of ices / K.I. Öberg, E.F. van Dishoeck, and H. Linnartz // *Astron. Astrophys.* – 2009. – V. 496. – P. 281–293.
18. Influence of surface coverage on the chemical desorption process / E.C. Fayolle, M. Bertin, C. Romanzin [et al.] // *Astron. & Astrophys.* – 2013. – V. 556. – P. 122–129
19. Excitation-induced processes in model molecular solid – N₂ / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uytunov [et al.] // *J. Luminescence* – 2017. – V. 191. – P. 73–77.

20. Charged defects and defect-induced processes in nitrogen films / E. Savchenko, I. Khyzhniy, S. Uyutnov [et al.] // *Physica Status Solidi C* – 2015. – V.12. – P. 49.
21. Электронно-стимулированная десорбция возбужденных атомов из твердого азота / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov [et al.] // *Fiz. Nizk. Temp.* – 2016. – V. 42. – P. 1512–1515.
22. Radiation effects in solid nitrogen / E. Savchenko, I. Khyzhniy, S. Uyutnov [et al.] // *J. Low Temp. Phys.* – 2017. – V. 187. – P. 62–70
23. Non-stationary Luminescence as a Probe of Charged Species / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov [et al.] // *Proced. Phys.* – 2015. – V. 76. – P. 111
24. Криокристаллы, Ред. Б.И. Веркин и А.Ф. Прихотько, Наукова Думка, Киев, стр. 526, 1983.
25. М.А. Ельяшевич "Атомная и молекулярная спектроскопия" Физ.-Мат. ГИЗ, Москва 1962, стр. 892.
26. Luminescence of nitrogen and neon atoms isolated in solid helium./ Boltnev, R. E., Gordon, E. B., Khmelenko [et al.] // *Chemical Physics* –1994. –189(2). – P. 367–382.
27. Б.М. Смирнов и А.С. Яценко, Свойства димеров, УФН 166 (1996) 225.
28. On the theory of multiphonon relaxation rates in solids / D.S. Tinti, G.W. Robinson // *J. Chem. Phys.* – 1968. – V. 49. – P. 3229.
29. Electronic sputtering of solid nitrogen and oxygen by keV electrons / Ellegaard O., Schou J., Sørensen, H. [et al.] // *Surface Science.* – 1986. – V. 167(2-3). – P. 474–492.
30. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
31. Runne M. Excitonic excitations and desorption from rare-gas solids. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions* / Runne M., Zimmerer G. // *Materials and Atoms* – 1995. – V. 101(1–2). P. 156–168.

32. Radiation Effects and Defects in Solids/ R. Pedrys, D.J. Oostra, A.Haring // Incorporating Plasma Science and Plasma Technology – 1989. – V. 109. P. 239.
33. Kinetic energy distributions of particles desorbed from solid N₂, O₂, and NO by electron impact / E. Hudel, E. Steinacker and P. Feulner // Surface Science.– 1992. – V. 273. – P. 598.
34. Thresholds for electron stimulated desorption of neutral molecules from solid N₂, CO, O₂, and NO / O. Rakhovskaia, P. Wiethoff, P. Feulner // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B – 1995. – V. 10. – P. 169–173.
35. Luminescence of Solids, Cathodoluminescence, S. Myhajlenko, Edited by D. R. Vij. Plenum Press: New York, 1998.
36. Luminescence of solids, Thermoluminescence, D. R. Vij / Ed. by D. R. Vij. – New York: Plenum Press, 1998. – 427 p.
37. Ogundare F. O. On extending the applicability of the initial rise method for thermoluminescence glow peak analysis / F. O. Ogundare, M. L. Chithambo // Radiat. Eff. Def. Solids. – 2007. – V. 162. – P. 803–807.
38. Van Dijk J. W. E. Thermoluminescence glow curve deconvolution and its statistical analysis using the flexibility of spreadsheet programs / J. W. E. Van Dijk // Radiat. Prot. Dosim. – 2006. – V. 119. – P. 332–338.
39. Spectrally resolved thermoluminescence and the surface fitting analysis. An application to LiF:Mg,Cu,P / E. Mandowska, A. Mandowski, P. Bilski, J. Świątek // Opt. Mat. – 2008. – V. 30. – P. 696–698.
40. Exoelectron emission from solid nitrogen / Khyzhniy, I., Savchenko S.A. Uyutnov [et al.] // Radiation Measurements. – 2010. – V. 45(3-6). – P. 353–355.
41. Adams A. Practical range and energy loss of 0.1-3-keV electrons in thin films of N₂, O₂, Ar, Kr, and Xe / A. Adams and P. K. Hansma // Phys. Rev. B – 1980. – V. 22. – P. 4258.

42. Non-stationary Luminescence as a Probe of Charged Species / Savchenko E.V., Khyzhniy I.V., Uytunov S.A. [et al.] // *Physics Procedia* – 2015. – V. 76. – P. 111–119
43. Oehler O. Luminescence spectra of solid nitrogen excited by electron impact/ O. Oehler, D. A. Smith, and K. Dressler// *J. Chem. Phys.* – 1977. – V. 66. – P. 2097.
44. Coletti F. Emission spectrum of electron excited solid nitrogen / F. Coletti and A. M. Bonnot // *Chem. Phys. Lett.* – 1977. – V. 45. – P. 580.
45. Poltoratskii Yu. B. Reconstruction of radiation spectrum of solid nitrogen due to variation of exciting electron-beam parameters / Yu. B. Poltoratskii, V. M. Stepanenko, and I. Ya. Fugol' // *Low-Temp. Phys.* – 1981. – V. 7. – P. 60.
46. Fugol' I. Ya. Self-localization of high-frequency triplet excitations in solid nitrogen / I. Ya. Fugol', Yu. B. Poltoratski, and Yu. I. Rybalko // *Low-Temp. Phys.*– 1978. – V. 4. – P. 496.
47. Slusarev V. A. The Orientational Disordering and Thermodynamic Properties of Simple Molecular Crystals / V. A. Slusarev, Yu. A. Freiman, I. N. Krupskii, and I. A. Burakhovich // *Phys. Status Solidi B* – 1972. – V. 54. – P. 745.
48. The high-resolution extreme-ultraviolet spectrum of N₂ by electron impact / S. Mangina, J. M. Ajello, R. A. West [et al.] // *ApJS* – 2011. – V. 196. – P.13.
49. Desorption of excited molecules from solid nitrogen / S. Zuochun, L. Jianye, A. H. Hamdani [et al.] // *Sci. Chine* – 2003. – V. 46. – P. 89.
50. Boichenko A. M. The Nature of Third Continua in Rare Gases / A. M. Boichenko, V. A. Tarasenko, and S. I. Yakovlenko // *Laser Phys.* – 1999. – V. 9. – 1004.
51. Carleton K. Detection of nitrogen rotational distributions by resonant 2 + 2 multiphoton ionization through the a¹Π_g state / K. Carleton, K. Welge, and S. Leone // *Chem. Phys. Lett.* – 1985. – V. 115. – P. 492.

52. Cao Y. S. Recombination of N^{+4} ions with electrons / Y. S. Cao and R. Johnsen // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 95. – P.7356.
53. Sauer M. C. Studies of Light Emission in the Pulse Radiolysis of Gases / M. C Sauer, Jr. and W. A. Mulac // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 56. – P. 4995.
54. S. F. Adams Formation and electron-ion recombination of $N^{4(+)}$ following photoionization in near-atmospheric pressure N_2 / S. F. Adams, C. A. Dr Joseph, Jr., and J. M. Williamson // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 130. – P. 144316 .
55. Bader G. Structural-order effects in low-energy electron transmission spectra of condensed Ar, Kr, Xe, N_2 , CO, and O_2 / G. Bader, G. Perluzzo, L. G. Caron [et al.] // *Phys. Rev. B* – 1984. – V. 30. – P. 78.
56. Radiation-induced defects, energy storage and release in nitrogen solids / E. Savchenko, I. Khyzhniy, S. Uyutnov [et al.] // *IOP Conf. Series: Material Science and Engineering.* – 2017. – V. 169. – P. 012007
57. Radiation effects in solid nitrogen and nitrogen-containing matrices: fingerprints of N_4^+ species / E. V. Savchenko, I. V. Khyzhniy, S. A. Uyutnov [et al.] // *J. Phys. Chem. A* – 2015. – V. 119. – P. 2475.
58. Fox J. L. Nitrogen escape from Mars / J. L. Fox and A. Dalgarno // *J. Geophys. Res.* – 1983. – V. 88. – P. 9027.
59. Ultraviolet and infrared spectra of electron-bombarded solid nitrogen and methane diluted in solid nitrogen / Y-J. Wu, H-F. Chen, S-J. Chuang [et al.] // *Astrophys J.* – 2013. – V. 768. – P. 83.
60. Dissociative recombination study of N^{+3} : Cross section and branching fraction measurements / V. Zhaunerchyk, W. D. Geppert, E. Vigren [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2007. –V. 127. – P. 014305
61. Emission spectroscopy of solid nitrogen / Savchenko E, Khyzhniy I, Uyutnov S [et al.] // *Radiation Measurements* – 2016. – V. 90. – P. 1–5.

62. Non-stationary Luminescence as a Probe of Charged Species / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov [et al.] // *Procedia Physics*. – 2015. – V. 76. – P. 111–119.
63. Herzfeld C.M. Interpretation of Spectra of Atoms and Molecules in Solid Nitrogen / C.M. Herzfeld, H.P. Broida // *Phys. Rev.* – 1956. – V.101. – P. 606.
64. Photodissociation dynamics of N⁴⁺ in the 300–670 nm range / L.B. Knight Jr., K.D. Johannessen, D.C. Cobranchi [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1987. – P. 87. – P. 885.
65. Laboratory Studies on the Irradiation of Methane in Interstellar, Cometary, and Solar System Ices / C.J. Bennett, C.S. Jamieson, Y. Osamura [et al.] // *Astrophys. J.* – 2006. – V. 653. – P. 792.
66. Anomalous low-temperature “post-desorption” from solid nitrogen / Savchenko, E. V., Khyzhniy, I. V., Uyutnov [et al.] // *Low Temperature Physics*. – 2013. – V. 39(5). – P. 446–450.
67. Phonon-Induced Fine Structure of Excitons in Solid Nitrogen / Boursey, E., Chandrasekharan, V., Gürtler [et al.] // *Physical Review Letters* – 1978. – V. 41(21). – P. 1516–1519
68. Моделирование синтеза и диссоциации азотного кластера N₄ с симметрией D_{2h} / Елесин В.Ф., Дегтяренко Н.Н., Пажитных К.С. [и др.] – Т.103. – С.155
69. Б.М. Смирнов, Физика атома и иона, Энергоатомиздат, 1986, 221с.
70. Lofthus A. The spectrum of molecular nitrogen / A. Lofthus and P.H. Krupenie // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1977. – V. 6. – P.113–307
71. Фуголь И. Я. Вибронное и экситон-фононное взаимодействие в кристаллах азота / Фуголь И. Я., Степаненко В. М., Притула И. М. // *ФНТ*. – 1983. – Т.9, №11. – С. 1177–1190
72. Фуголь И. Я. Особенности экситон-фононного взаимодействия в кристаллах азота / Фуголь И. Я., Степаненко В. М., Шамфарова О. Я. // *ФНТ*. – 1984. – Т.10, №5. – С. 527–535

73. Fugol' Ya. The coexistence of zone and self-localized exciton states in vibronic spectra of nitrogen cryocrystals / Ya. Fugol' and V.M. Stepanenko // *Solid State Communications*. – 1984. – V. 49. – P. 837–841
74. Ю.Б. Полторацкий. Диссертация «Электронно-колебательные возбуждения в кристаллическом азоте и твердых растворах с инертными элементами», Харьков, 1981 г.
75. Johnson R.E. Electron microscopy of phase transformations in 1T-TaS₂ / R.E. Johnson, M. Pospieszalska and W.I. Brown // *Phys. Rev. B* – 1991. – V. 44. – P. 7263–7269
76. Sputtering of solid nitrogen by keV helium ions / O. Ellegard, J. Schou, H. Sørensen [et al.] // *Nucl. Instrum. Methods B* – 1993. – V. 78. – P. 192–198
77. Rujiang T. Fast-particle bombardment of solid nitrogen / Rujiang T. and Josef M. // *Chem. Soc.* – 1988. – V. 86. – P. 113–124
78. Caron M. Desorption of nitrogen from amorphous carbon under electron and swift heavy ion bombardment / M. Caron, H. Rothard, and A. Clouvas // *Surf. Sci.* – 2003. – V. 528. – P. 103–109
79. Nuclear sputtering of condensed diatomic gases / V. Balaji, D. E. David, R. Tian [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 15565.
80. Optical and Electron Spin Resonance Studies of Xenon–Nitrogen–Helium Condensates Containing Nitrogen and Oxygen Atoms / Patrick T. McColgan, Adil Meraki, Roman E. Boltnev [et al.] // *Phys. Chem. A* – 2017. – V.121 (47). – P. 9045–9057.
81. Vegard L. Centimied investigations on light emission from solidified gases. Relations between electronic terms and afterglow of gaseous nitrogen / Vegard L. // *Z. Phyz* – 1932. – V. 75. – P. 60- 62.
82. Kaplan J. New band system in nitrogen / J. Kaplan // *Phys. Rev.* – 1934. – V. 45. – P. 675–677.
83. Фуголь И.Я. Обнаружение экситонной люминесценции кристаллов азота в области вакуумного ультрафиолета / Фуголь И.Я., Полторацкий Ю.Б., Савченко

- Е.В. // Письма в ЖЭТФ – 1976. – Т. 24. – С. 3–7.
84. Фуголь И.Я. Автолокализация высокочастотных триплетных возбуждений в кристаллическом азоте / Фуголь И.Я., Полторацкий Ю.Б., Рыбалко Ю.И. // ФНТ. – 1978. – Т. 4. – С. 1048 – 1052.
85. Fugol I.Ya. Luminescence and biexcitons in nitrogen crystals / Fugol I.Ya., Poltoratski Ju.B. // – Solid State Commun. – 1979. – V.30. – P. 497 – 500.
86. Полторацкий Ю.Б. Исследование возбужденного триплетного состояния азота в криокристаллах / Полторацкий Ю.Б., Фуголь И.Я. // ФНТ. – 1979. – V. 5. – С. 925–935.
87. Radiolysis of nitrogen and water-ice mixture by fast ions: implications for kuiper belt objectsa / L. F. de Barros, E. F da Silveira, A. Bergantini [et al.] // Astrophys. J. – 2015. – V. 810. – P.156
88. Tian R. Faraday Discussions of the Chemical Society / R. Tian and J. Michl // Chem. Soc. – 1988. – V. 86. – P. 113.
89. Lofthus A. The spectrum of molecular nitrogen // Lofthus A., Krupenie P.H. // J. Phys. Chem. Ref. Data – 1977. – V. 6. – P. 113–307.
90. Вероятности электронных переходов и времена жизни электронно-возбужденных состояний двухатомных молекул / Кузьменко Н.Е., Кузнецова Л.А., Молякин А.П. [и др.] // УФН. –1979. –Т. 127. – С. 451–478.
91. E. M. Bringa and R. E. Johnson, Ion interactions with solids: astrophysical applications, in : V. Pirronello, J. Krelowski, G. Manicò, Giulio (Eds.) Solid State Astrochemistry, Kluver Academic Publishers, 2003, pp 357-393
92. Thompson W. E. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas / W. E. Thompson, M. E. Jacox // J. Chem. Phys. –1990. – V. 93. – P. 3856–3861.
93. Фуголь И.Я., Хащина Л.В. Низкочастотные спектры поглощения α – азота. – ФНТ. – 1980. – Т. 6. – С. 252 – 255.
94. Остапенко Н. И., Сугаков В. И. Шпак М.Т. Локальные экситоны в молекулярных кристаллах. – В кн.: «Экситоны в молекулярных кристаллах»,

Науковадумка,1973,С.92–140.

95. Zunger A. Calculation of structural properties and vibrational frequencies of N_2 crystals / Zunger A., Huler E. // J.Chem. Phys. – 1975. – V. 62. – P. 3010–3023.

96. Kjems J.K. Crystal dynamics of nitrogen the cubic α – phase / Kjems J.K., Dolling G. // – Phys. Rev. B. –1975. – V. 11. – P. 1639 –1647.

97. Dressler K. Measurement of slow vibrational and fast vibrational energy transfer in solid N_2 / K. Dressler // Phys. Rev. Lett. – 1975. – V. 34. – P. 1364 – 1367.

98. Kuan T.S. Intermolecular potentials for N_2 molecules and the lattice vibrations of solid N_2 / Kuan T.S., Warshel A., Schnepf O. // J.Chem. Phys. – 1970. – V. 52. – P. 3012–3020.

99. Kunsch P.L. Induced intensity and band shape of the α – system in pure solid N_2 / Kunsch P.L., Boursey E. / J. Chem. Phys. – 1979. – V. 70. – P. 731–735

100. Tinti D.S. Spectroscopic evidence for slow vibrational and electronic relaxation in solids. The Vegard – Kaplan and second positive systems of N in solid rare gases / Tinti D.S., Robinson G.W. // J.Chem. Phys. – 1968. – V. 49. –P. 3229 –3245.

101. E. Boursay and J. Y. Roncin, Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 308

102. E. Boursay, V. Chandrasekharan, P. Gürtler, Phys. Rev. Lett. 41 (1078) 1516-1519

103. Theoretical and experimental research on excimer like $(N_2)_2$ dimer: potential energy curves and spectra / Ajmal H. Hamdani, Zuochun Shen, Yunhua Dong, Huide Gao, Zuguang Ma. // Chem. Phys. Letters. – 2000. – V. 325. – P. 610–618.

Додаток А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Radiation effects in nitrogen and methane “ices” / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, M.A. Bludov, A.P. Barabashov, G.B. Gumenchuk, V.E. Bondybey // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2018. –V.435, – P.38–42.
2. Radiation effects in solid nitrogen / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, M.A. Bludov, A.P. Barabashov, G.B. Gumenchuk, V.E. Bondybey // J. Low Temp. Phys., 187 (2017) P. 62-70.
3. Charged defects and defect-induced processes in nitrogen films / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, M.A. Bludov, A.P. Barabashov, G.B. Gumenchuk, V.E. Bondybey // Phys. Status Solidi (c) 12 (2015) 49-54.
4. Excitation-induced processes in model molecular solid – N₂ / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, M.A. Bludov, A.P. Barabashov, G.B. Gumenchuk, V.E. Bondybey // J. Luminescence, 191 (2017) 73-77.
5. Электронно-стимулированная десорбция возбужденных атомов из твердого азота / А.П. Барабашов, И.В. Хижный, С.А. Уютнов, М.А. Блудов, Е.В. Савченко // ФНТ, 42, (2016) 1512-1515.
6. Radiation-induced defects, energy storage and release in nitrogen solids / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, M.A. Bludov, A.P. Barabashov, G.B. Gumenchuk, V.E. Bondybey // IOP Conf. Series: Material Science and Engineering, 169 (2017) 012007.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. Radiation-induced desorption of excited molecules from pre-irradiated nitrogen films / A.P. Barabashov, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, E.V. Savchenko, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // Third International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD 2015), June 8 – 12, 2015 : book of abstr. – Montenegro, Budva. – P. 42.
8. Radiation effects in atomic and molecular cryocrystals / I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, E.V. Savchenko, A.P. Barabashov, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // Third International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD 2015), June 8 – 12, 2015 : book of abstr. – Montenegro, Budva. – P. 46.
9. Charge accumulation and energy storage in solid nitrogen / I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, E.V. Savchenko, A.P. Barabashov, G.B. Gumenchuk, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2 – 5, 2015 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 77.
10. Radiation-induced desorption of excited molecules from solid nitrogen / A.P. Barabashov, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, E.V. Savchenko, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2 – 5, 2015 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 79.
11. Electron-stimulated desorption of excited atoms from solid nitrogen / A.P. Barabashov, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, E.V. Savchenko, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // 4th International Conference “Nanotechnologies” (Nano-2016), October 24 – 27, 2016 : book of abstr.- Georgia, Tbilisi, 2016. – P.17.
12. Radiation-induced defects, energy storage and release in nitrogen solids / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, A.P. Barabashov, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // 19th International Conference on Dynamical

Processes in Excited States of Solids (DPC16), July 10–15, 2016 : book of abstr.- France, Paris, 2016. – P.57.

13. Electron-stimulated desorption of excited atoms from nitrogen films / A.P. Barabashov, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, E.V. Savchenko, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 6 – 10, 2016 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 114.

14. Super-strong low-temperature post-desorption from pre-irradiated solidified gases / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, A.P. Barabashov, G.B. Gumenchuk, V.E. Bondybey // 77-th IUUSTA Workshop, Fuefiki, Japan, 17-21 August, 2016. – P. 84.

15. Excitation-stimulated processes on the surface of solid N₂ / I.V. Khyzhniy, E.V. Savchenko, S.A. Uyutnov, A.P. Barabashov, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // VIII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 29 – June 2, 2017 : book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 123.

16. Excitation-stimulated processes in the films of solid N₂ / A.P. Barabashov, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, E.V. Savchenko, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // XXXIX Max Born Symposium: 5th International Symposium on Optics & its applications (OPTICS-2017), July 3-7, 2017: book of abstr. – Poland, Wroclaw, 2017 – P. 43.

17. The modification of solid nitrogen by an electron / E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uyutnov, A.P. Barabashov, A.N. Ponomaryov, V.E. Bondybey // Fifth International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD 2017), May 23 – 27, 2017 : book of abstr. – Serbia, Nis. – P. 200.