

## ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИКРО- И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 53.01, 533.583.2

### ФОТОДЕСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА С ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА\*

С. Н. Атутов<sup>1,2</sup>, Н. А. Данилина<sup>1</sup>, С. Л. Микерин<sup>1,2</sup>, А. И. Плеханов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт автоматики и электрометрии СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет,

630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: Natalia.d@russia.ru

Представлены результаты экспериментов по фотодесорбции молекулярного азота с поверхности стекла. Исследования проведены в вакуумных стеклянных ячейках, внутренняя поверхность которых освещалась мощной импульсной лампой. Изучена динамика плотности азота в ячейке, вызванная фотодесорбцией, с использованием масс-спектрометра и вакуумной ионизационной лампы. Приведено качественное сравнение экспериментальных результатов с разработанной теоретической моделью.

*Ключевые слова:* фотодесорбция, молекулярный азот, газовые сенсоры, импульсные источники атомов или молекул.

**Введение.** В настоящее время ведутся интенсивные исследования эффекта фотодесорбции атомов или молекул с различного рода поверхностей. Данное явление представляет собой большой академический интерес, кроме того, оно перспективно для практических приложений. Имеется большое количество публикаций, посвящённых исследованию фотодесорбции [1–3]. Согласно этим работам разного рода частицы могут быть отделены от металлических или диэлектрических поверхностей в результате прямого нагрева освещением, а также ряда нетепловых процессов. Фотодесорбция характеризуется потоком отделяемых частиц от поверхности, который в общем случае пропорционален количеству адсорбированных частиц на поверхности. Фотодесорбция является функцией таких параметров, как интенсивность и частота падающего света, температура поверхности, энергия связи частиц с поверхностью и состояние поверхности (чистота, наличие развитых пор и т. д.).

Имеются многочисленные приложения в науке и практике, для которых возможность накопления некоторых газов, а затем их импульсная реализация являются полезным инструментом. В частности, возможно аккумулировать путём сорбции на какой-либо поверхности в течение достаточно долгого времени большое количество атомов или молекул, а затем в течение очень короткого времени десорбировать все эти частицы в некий объём (с детектором) с помощью мощного импульса света, тем самым резко повышая концентрацию детектируемых частиц в исследуемом объёме. Таким образом, этот эффект может быть использован для повышения чувствительности существующих датчиков или сенсоров при обнаружении следов различных веществ, в том числе токсичных или радиоактивных, что представляет собой несомненный интерес для многочисленных приложений в медицине,

\*Работа выполнена при частичной поддержке Государственной программы поддержки ведущих научных школ (№ НШ-2979.2012.2).

охране окружающей среды, криминалистике, геологии и т. д. [4]. Эффект фотодесорбции также представляет определённый интерес для создания импульсных источников атомов или молекул, управляемых светом [5–10].

Следует заметить, что потенциально эффект импульсного возрастания детектируемых частиц в пределе может быть очень большим. Действительно, если с помощью фотодесорбции (в условиях отсутствия потерь десорбированных частиц) будет отделён всего один монослой частиц с характерным диаметром  $1 \text{ \AA}$  с поверхности  $1 \text{ см}^2$  (порядка  $10^{16}$  частиц) в изолированную вакуумную ячейку объёмом  $1 \text{ см}^3$ , то плотность детектируемых частиц в данном объёме составит величину  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , т. е. плотность в результате фотодесорбции может возрасти на 16 порядков. Это, в принципе, позволяет на много порядков повысить обнаружительную способность существующих детекторов. В реальных же условиях при наличии заметных потерь фотодесорбированных частиц в детекторе и вследствие того, что не все частицы могут быть десорбированы за один импульс света, пиковое возрастание концентрации детектируемых частиц будет меньше предельных оценочных значений.

Цель предлагаемой работы — исследование эффекта фотодесорбции молекулярного азота с поверхности молибденового стекла С-52 или стекла-пирекса для нахождения оптимальных экспериментальных условий максимального проявления этого эффекта. Приводятся теоретическая модель данного явления и качественное сравнение модели с результатами эксперимента.

**Теоретическая модель.** Рассмотрим сферическую вакуумную стеклянную ячейку радиусом  $R$ , которая присоединена к турбомолекулярному насосу с помощью трубки длиной  $L$  и радиусом  $r$ . Предполагаем, что  $R \gg r$ , детектор помещён вовнутрь ячейки и имеет пренебрежимо малые размеры по сравнению со всеми характерными размерами вакуумной системы. После включения света фотодесорбированные частицы начинают заполнять объём ячейки. Эволюция числа десорбированных молекул  $N$  в детектируемом объёме описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{dN}{dt} = I - \tau^{-1}N_s, \quad (1)$$

где  $I$  — поток фотодесорбированных частиц (или число фотодесорбированных частиц, попадающих в ячейку в единицу времени);  $\tau^{-1}$  — обратное время жизни частиц в ячейке или скорость потерь частиц в результате их вытекания из сферической ячейки через трубку в направлении турбонасоса и их обратной адсорбции стенками вакуумной ячейки. Согласно результатам работы [11] обратное время жизни частиц в ячейке может быть записано в виде

$$\tau^{-1} = \left( \frac{1}{\tau_{\text{esc}_s}} + \frac{1}{\tau_{\text{read}_s}} \right), \quad (2)$$

где  $\tau_{\text{esc}_s}$  — время ухода молекул из ячейки в вакуумный насос через трубку, или время, которое требуется для откачивания молекул из ячейки через трубку в насос;  $\tau_{\text{read}_s}$  — время обратной адсорбции молекул стенками ячейки. Для сферической ячейки (в кнудсеновском режиме) эти времена имеют вид

$$\tau_{\text{esc}_s} = (2L/\bar{v})(R^3/r^3), \quad (3)$$

$$\tau_{\text{read}_s} = (4R\chi)/(3\bar{v}). \quad (4)$$

Здесь параметр  $\chi$  имеет смысл количества свободных пролётов молекулы в ячейке, прежде чем быть адсорбированной её внутренними стенками;  $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$  — средняя тепловая

скорость. Решением уравнения (1), которое удовлетворяет начальному условию  $N_s = 0$  при  $t = 0$ , является

$$N = I\tau[1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (5)$$

Пиковое значение концентрации  $N_{\text{peak}}$ , достигнутое в максимуме светового импульса, определяется следующим выражением:

$$N_{\text{peak}} = I\tau[1 - \exp(-\tau_{\text{des}}/\tau)], \quad (6)$$

где  $\tau_{\text{des}}$  — характерная длительность импульса. Если свет выключен, то  $I = 0$ , а решение уравнения (1) приобретает вид

$$N = N_{\text{peak}_s} \exp(-t/\tau). \quad (7)$$

Оно описывает экспоненциальное уменьшение числа фотодесорбированных частиц с характерным временем  $\tau$ . Заметим, что время в выражении (7) отсчитывается от момента окончания импульса света.

В случае когда в эксперименте используются световые импульсы с малой длительностью и ячейки с большими объёмами, при которых время вытекания газа из ячейки достаточно продолжительно, отношение  $\tau_{\text{des}}/\tau$  можно считать много меньшим единицы, поэтому пиковое число фотодесорбированных частиц запишем в виде

$$N_{\text{peak}} = I\tau_{\text{des}}. \quad (8)$$

В эксперименте измеряется сигнал, пропорциональный пиковой плотности фотодесорбированных частиц  $n_{\text{peak}}$ . Эту плотность можно представить в виде

$$n_{\text{peak}} = I\tau_{\text{des}}/V_s, \quad (9)$$

где  $V_s = 4/3\pi R^3$  — объём сферической ячейки. Поскольку за один световой импульс отделяется малая часть адсорбированных частиц, то будем считать, что поток  $I$  пропорционален мощности светового излучения, умноженной на полное количество молекул, аккумулированных на внутренней поверхности ячейки. В свою очередь, полное число молекул на поверхности пропорционально произведению плотности детектируемых молекул  $n_0$  на время накопления  $T$  и на площадь внутренней поверхности ячейки  $S_s$ . Поэтому пиковая плотность фотодесорбированных частиц  $n_{\text{peak}}$  будет иметь вид

$$n_{\text{peak}} = \alpha P\tau_{\text{des}}n_0T \frac{S_s}{V_s}, \quad (10)$$

где  $P$  — мощность излучения;  $n_0T$  — поверхностная плотность частиц;  $S_s = 4\pi R^2$  — площадь внутренней поверхности сферической ячейки;  $\alpha$  — константа пропорциональности, которая в общем случае является функцией таких параметров, как длина волны падающего излучения, энергия связи молекул с поверхностью, температура, состояние поверхности и т. п. Здесь мы считаем, что для малых концентраций детектируемого газа  $n_0$  поверхностная плотность молекул адсорбированного газа пропорциональна времени накопления. Теперь можно написать

$$n_{\text{peak}} = 3\alpha n_0T \frac{W}{R_s}, \quad (11)$$

где  $W = P\tau_{\text{des}}$  есть полная энергия светового импульса.

Из выражения (11) заключим, что пиковая плотность десорбированных частиц возрастает при увеличении времени накопления, полной энергии светового импульса и при уменьшении радиуса сферической ячейки.

В случае использования ячейки цилиндрической формы с внутренним радиусом  $R_l$  и длиной  $l$  выражение для пиковой плотности молекул примет вид

$$n_{\text{peak}_l} = 2\alpha n_0 TW \frac{R_l + l}{R_l l}. \quad (12)$$

В эксперименте определим величину эффекта параметром  $\gamma$ , равным отношению  $n_{\text{peak}}/n_0$ .

Интересно отметить, что в длинных цилиндрических ячейках с фиксированной площадью стенок (которая лимитируется мощностью импульсной лампы) объём ячейки можно сделать гораздо меньше, а, значит, пиковую плотность газа гораздо больше, чем в эквивалентных по площади стенок сферических ячейках, поэтому использование цилиндрических ячеек более предпочтительно для дальнейшего увеличения детектируемого сигнала.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Экспериментальная установка, представленная на рис. 1, состоит из сферической стеклянной пирексовой ячейки 1 с внутренним радиусом  $R = 60$  мм и откачной трубы (радиус трубки  $r = 7$  мм и длина  $l = 200$  мм). Ячейка откачивалась турбомолекулярным насосом 2 "Drytel 1025" (фирма "Adixen") через вакуумный кран 3. Напуск газа в вакуумную систему осуществлялся посредством штуцера с краном 4. Плотность молекулярного азота в ячейке измерялась с помощью масс-спектрометра 5 "Prisma Plus QMG 220" (фирма "Pfeiffer Vacuum"), присоединённого к системе через вакуум-провод и вакуумный кран 6. Длина вакуум-провода составляла 300 мм, внутренний радиус — 7 мм. Внешнее по отношению к ячейке расположение масс-спектрометра обусловлено слишком большими размерами его входного устройства для детектируемых частиц. Величина остаточного давления в системе контролировалась вакуумметром 7 PDR 900-12 (фирма "MKS Instruments") в комбинации с ионизационной лампой ПМИ-2 и вакуумметром ВИТ-2. Это позволяло измерять вакуум от 1 атм. до  $10^{-7}$  торр. В качестве импульсного источника света применялась стандартная коммерческая фотографическая лампа 8 с энергией в световом импульсе приблизительно 20 Дж. Плотность энергии света на поверхности ячейки менялась путём изменения расстояния между лампой и ячейкой в диапазоне 0,01–0,2 Дж/см<sup>2</sup>.

На рис. 2 приведены графики светового импульса (а) и спектра (б) используемой лампы. Как видно из рисунка, длительность светового импульса составляет величину порядка 3 мс. Спектр лампы представляет собой несколько изолированных линий совместно

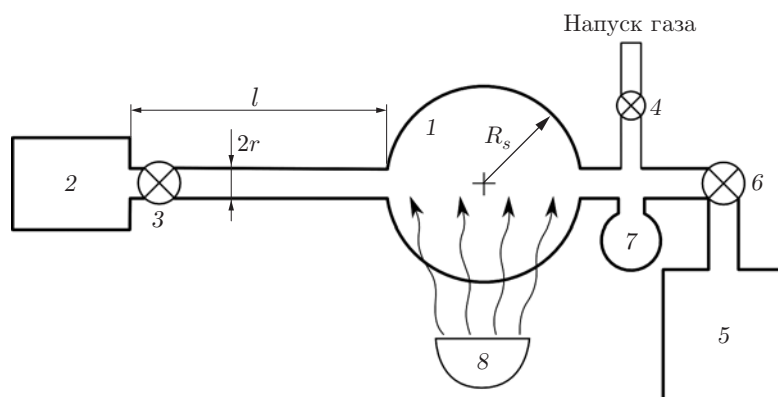


Рис. 1

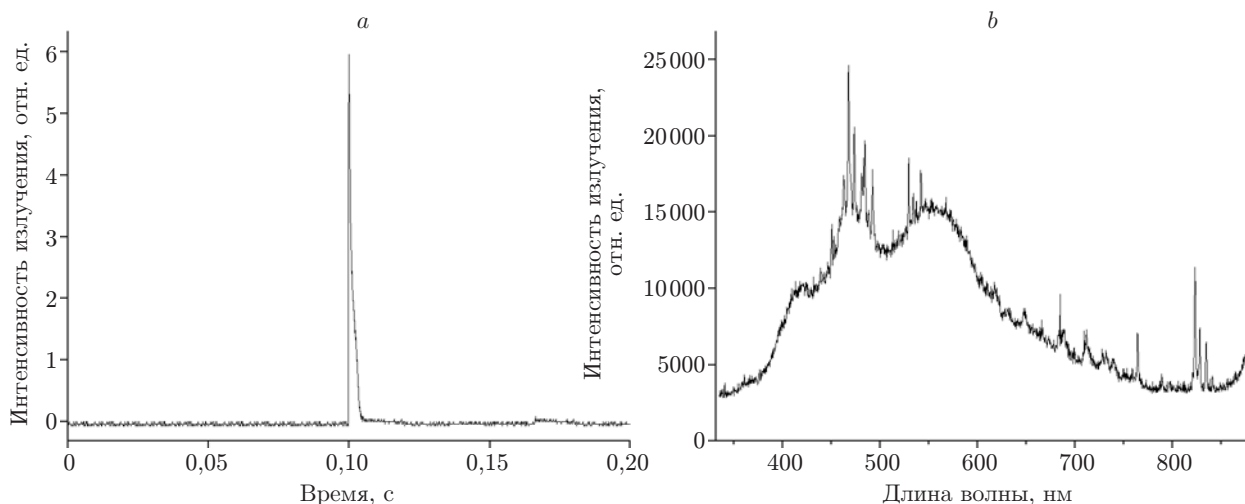


Рис. 2

с широкой спектральной полосой в диапазоне 330–980 нм, который соответствует окну прозрачности пирексового стекла.

Для проверки исходных предположений, заложенных в теоретическую модель, кроме измерения длительности светового импульса мы также провели измерение времени жизни молекул азота  $\tau$ . Для этого вакуумная система откачивалась до остаточного давления порядка  $10^{-6}$  торр. После чего при закрытом кране 3 через штуцер напускался азот до давления  $10^{-5}$  торр. Затем кран резко открывался и записывался сигнал, пропорциональный падению плотности азота в ячейке. График этого сигнала показан на рис. 3.

Падение плотности азота в ячейке близко к экспоненциальной функции с характерным временем  $\tau = 1,3$  с. Отсюда можно сделать заключение, что отношение длительности светового импульса  $\tau_{\text{des}}$  ко времени жизни молекул азота в ячейке  $\tau$  много меньше единицы, что соответствует предположениям, взятым за основу модели.

Измерения фотодесорбции газов проводились следующим образом. В начале эксперимента снова производилось тщательное обезгаживание ячейки и откачка воздуха из всей системы до рабочего давления масс-спектрометра порядка  $10^{-7}$  торр. После этого кран 3 закрывался и через штуцер напускался азот. Далее кран открывался и азот откачивался,

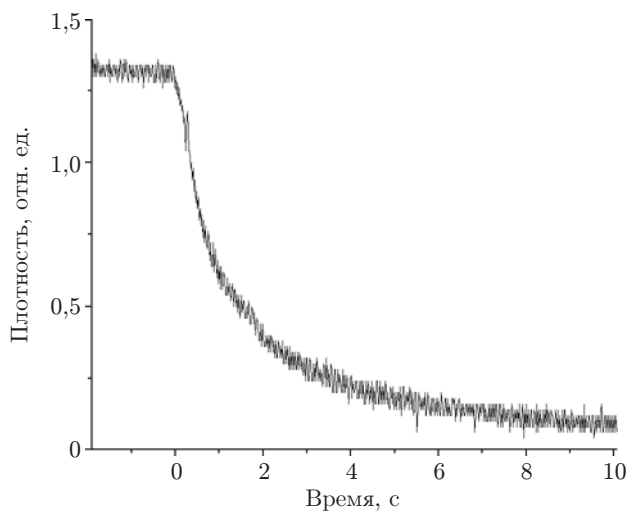


Рис. 3

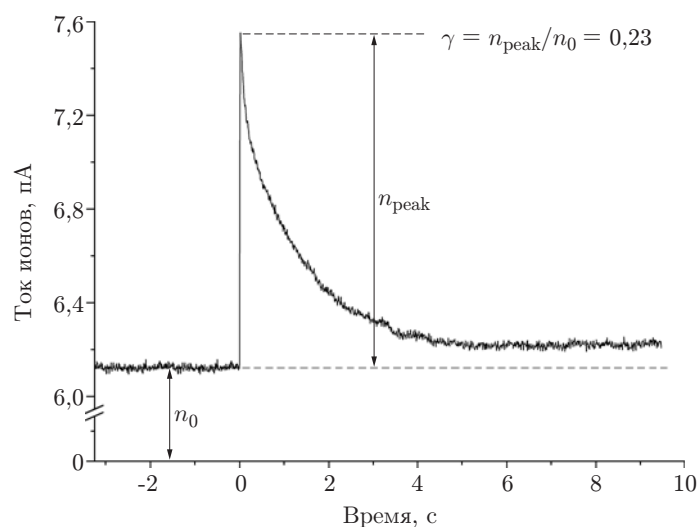


Рис. 4

при этом с помощью крана 4 осуществлялась регулировка подачи газа в ячейку. После достижения требуемого стабильного давления азота производилось облучение стенок ячейки лампой-вспышкой. На рис. 4 приведён пример сигнала фотодесорбции азота с поверхности пирекса. Из рисунка хорошо видно, что плотность азота в ячейке возрастает очень быстро, но, достигнув максимума, падает с характерным временем равным 1,2 с. Это время совпадает со значением, полученным в предыдущем измерении. Плотность азота после вспышки падает до уровня, отличного от уровня плотности до вспышки. Такое обстоятельство связано с заметным нагревом стенки светом.

В данном измерении определено, что  $\gamma = 0,23$ .

Было обнаружено, что необходимо около пяти вспышек, чтобы наполовину очистить поверхность от адсорбированного азота. Зная плотность десорбированного азота за пять вспышек, мы оценили суммарное по вспышкам число молекул в ячейке и, исходя из площади её внутренних стенок, рассчитали степень покрытия поверхности монослоем молекул азота для десяти значений концентрации. На рис. 5 представлена зависимость степени покрытия  $C$  ( $0 \leq C \leq 1$ ) от плотности азота  $n_0$ . Из рисунка видно, что в начале гра-

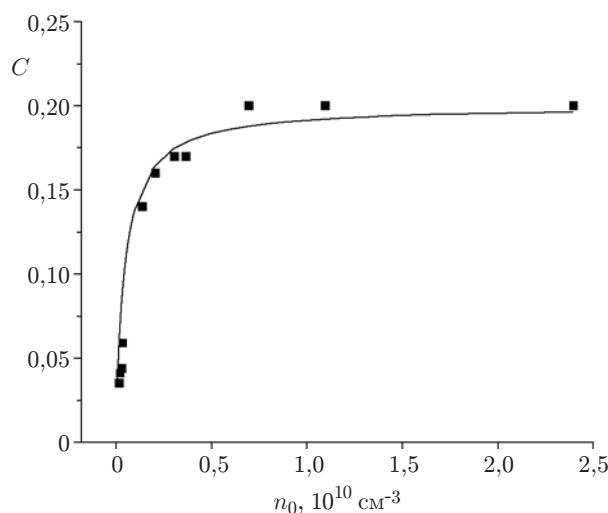


Рис. 5

фика  $C$  линейно возрастает с увеличением плотности азота в ячейке, затем при больших концентрациях выходит на насыщение на уровне  $C_0 = 0,2$ . Полученный график хорошо описывается следующим уравнением, известным как изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра:

$$C = C_0 \frac{n_0}{n_0 + b}, \quad (13)$$

где константа  $b = 0,045$  есть отношение констант скоростей десорбции и адсорбции азота на поверхности стекла. Подробное обсуждение полученного результата является предметом отдельной публикации. Поскольку специальные меры по очистке внутренней поверхности вакуумной ячейки от разного рода загрязнений не принимались, только 20 % поверхности стекла было покрыто монослоем адсорбированного азота. Это обстоятельство существенно ограничило величину регистрируемого сигнала. Кроме того, причинами сравнительно небольшого наблюдаемого эффекта являлись: неоптимальные форма и размер ячейки, внешнее расположение детектора и источника света по отношению к ячейке и неэффективное использование света импульсной лампы. Внешнее расположение детектора приводило к увеличению действующего объёма вакуумной системы, что понижало пиковую плотность и интенсивность сигнала от фотодесорбированного азота. Неэффективное использование света связано с невозможностью сконцентрировать полностью весь свет от лампы на ячейке и с однократным прохождением света через неё, когда только малая часть света, поглощённая поверхностью стекла, затрачивалась на десорбцию молекул.

В целях увеличения полезного сигнала и отношения  $\gamma$  мы изменили конструкцию системы, в которой вместо сферической применялась цилиндрическая ячейка. Эта экспериментальная установка показана на рис. 6. Она включает в себя цилиндрическую ячейку из молибденового стекла (С-52) 1 с внутренним радиусом  $R = 14$  мм и длиной  $L = 100$  мм, турбонасос 2, который соединялся с трубкой с помощью вакуумного крана 3. Напуск газа осуществлялся через кран со штуцером 4. Внутренняя поверхность ячейки тщательно очищена путём длительной откачки с прогревом. Плотность азота измерялась с помощью ионизационной лампы, помещённой непосредственно в ячейку 5.

Для существенного повышения интенсивности облучения внутренних стенок ячейки линейная импульсная лампа 6 была помещена внутрь ячейки, а внешние стенки ячейки сделаны зеркальными. Во избежание мешающего влияния фотоэффекта, возникающего на нити накаливания ионизационной лампы под действием импульсного света, использовался экран, предотвращавший прямое попадание света на нить, и стенки ячейки вблизи накаливаемой нити были лишены зеркального покрытия. Кроме того, отсутствие фотоэффекта проверялось посредством прямого освещения нити дополнительной импульсной лампой при низком вакууме, когда сигнал от фотодесорбции был близок к нулю.

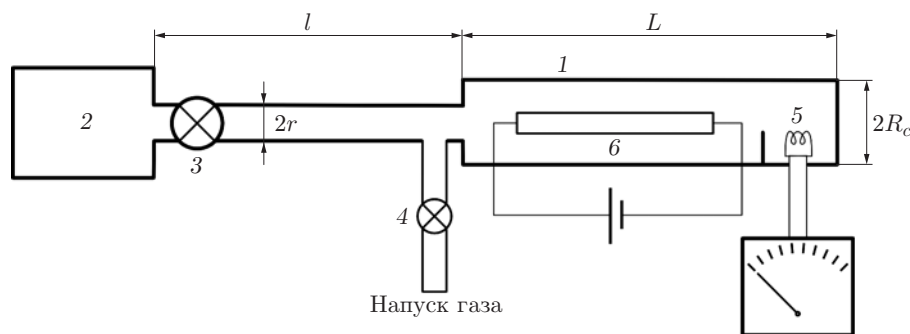


Рис. 6

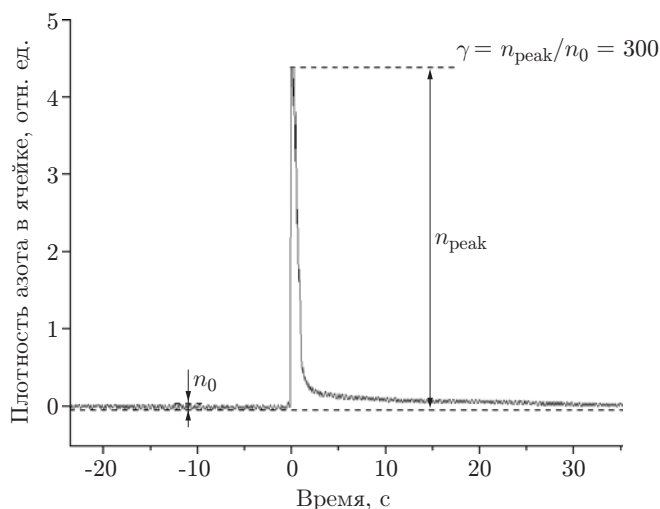


Рис. 7

На рис. 7 дан пример полученного сигнала от фотодесорбции азота в цилиндрической ячейке. Детектируемая плотность  $n_0 = 0,25 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Из рисунка видно, что плотность азота в ячейке возрастает очень быстро и, достигнув максимума, падает с характерным временем порядка 1 с. Плотность азота после вспышки падает до уровня, который отличается от уровня плотности азота до вспышки. Этот факт связан с нагревом стенки импульсным светом. В данном измерении мы нашли, что  $\gamma = 300$ , т. е. в таких условиях удалось повысить концентрацию детектируемых частиц в исследуемом объёме почти на три порядка.

**Заключение.** В предлагаемой работе представлены результаты экспериментов по исследованию фотодесорбции молекулярного газа азота со стеклянных поверхностей. Результаты эксперимента находятся в качественном согласии с разработанной моделью, которая описывает процессы фотодесорбции в ячейках разных форм и размеров. Мы продемонстрировали, что наилучшие результаты достижимы в ячейках цилиндрической формы минимальных размеров и с источниками импульсного света, размещёнными внутри ячеек в непосредственной близости от компактных детекторов. Кроме того, представляется очень важной очистка поверхностей, используемых для адсорбции и накопления детектируемых молекул. Следует добавить, что перспективно применение в этих целях развитых поверхностей с наличием большого количества нанопор или вязких кремнеорганических поверхностей. Это позволит резко увеличить действующую площадь поверхности с сохранением объёмов минимальных размеров.

По нашему мнению, результаты проведённого модельного эксперимента могут быть использованы для радикального увеличения чувствительности существующих сенсоров для детектирования малых газовых примесей в воздухе, что представляет собой несомненный интерес для многочисленных приложений в медицине, охране окружающей среды, криминалистике, геологии и т. д. Полученные результаты также представляют определённый интерес для создания импульсных источников атомов или молекул, управляемых светом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bonch-Bruevich A. M., Vartanyan T. A., Maksimov Yu. N. et al. Photostimulated process on the surface of metals and dielectrics // Laser Phys. 1993. 3, N 5. P. 951–961.



2. **Balzer F., Gerlach R., Manson J. R., Rubahn H.-G.** Photodesorption of Na atoms from rough Na surfaces // Journ. Chem. Phys. 1997. **106**, Is. 19. P. 7995–8012.
3. **Bejan D.** Photodesorption of molecular adsorbates from metallic surfaces // Journ. Optoelectron. and Adv. Mater. 2007. **6**, N 2. P. 359–384.
4. **Atutov S. N., Chubakov V. P., Chubakov P. A., Plekhanov A. I.** Efficiency of photodesorption of Rb atoms collected on polymer organic film in vapor-cell // Eur. Phys. Journ. D. 2011. **62**, Is. 2. P. 237–244.
5. **Anderson B. P., Kasevich M. A.** Loading a vapor-cell magneto-optic trap using light-induced atom desorption // Phys. Rev. A. 2001. **63**, Is. 2. 023404.
6. **Atutov S. N., Calabrese R., Guidi V. et al.** Fast and efficient loading of a Rb magneto-optical trap using light-induced atomic desorption // Phys. Rev. A. 2003. **67**, Is. 5. 053401.
7. **Klempt C., van Zoest T., Henninger T. et al.** Ultraviolet light-induced atom desorption for large rubidium and potassium magneto-optical traps // Phys. Rev. A. 2006. **73**, Is. 1. 013410.
8. **Zhang P., Li G., Zhang Y.-C. et al.** Light-induced atom desorption for cesium loading of a magneto-optical trap: Analysis and experimental investigations // Phys. Rev. A. 2009. **80**, Is. 5. 053420.
9. **Telles G., Ishikawa T., Gibbs M., Raman C.** Light-induced atomic desorption for loading a sodium magneto-optical trap // Phys. Rev. A. 2010. **81**, Is. 3. 032710.
10. **Chapovskii P. L.** Pulsed filling of a dark magneto-optical trap for rubidium atoms // Quant. Electron. 2006. **36**, Is. 3. P. 257–262.
11. **Atutov S. N., Calabrese R., Facchini A. et al.** Experimental study of vapor-cell magneto-optical traps for efficient trapping of radioactive atoms // Eur. Phys. Journ. D. 2009. **53**, Is. 1. P. 89–96.

*Поступила в редакцию 24 апреля 2013 г.*

---