

УДК 53.01, 533.583.2

ФОТОЭКСТРАКЦИЯ АТОМОВ РУБИДИЯ ИЗ ОБЪЁМА ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА

С. Н. Атутов, А. И. Плеханов

*Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1
E-mail: atutovsn@mail.ru*

Представлены результаты исследования явления фотоэкстракции атомов рубидия из объёма фотонного кристалла. Обнаружено, что в случае облучения кристалла в стоп-зоне, когда десорбирующий свет не проникает глубоко, отделение атомов происходит практически с его поверхности, поэтому падение плотности десорбированных атомов в ячейке только экспоненциальное. В случае облучения кристалла вне стоп-зоны объём кристалла облучается практически полностью. В связи с этим экспоненциальное падение плотности атомов в ячейке сменяется сравнительно медленным её падением диффузионного характера. Измерен объёмный коэффициент диффузии атомов рубидия в фотонном кристалле, который оказался равным $2 \cdot 10^{-8}$ см²/с.

Ключевые слова: столкновение атомов с поверхностью, время адсорбции, диффузия, коэффициент диффузии атомов в фотонном кристалле.

DOI: 10.15372/AUT20180413

Введение. Хорошо известно, что атомы и молекулы могут адсорбироваться из газовой фазы поверхностью твёрдых тел. Явление, обратное эффекту адсорбции, проявляется как отделение адсорбированных частиц с поверхности твёрдого тела в газовую фазу посредством десорбции. Десорбция частиц может быть осуществлена посредством облучения поверхности светом видимого или УФ-диапазона. В последнем случае это явление называют фотодесорбцией частиц с поверхности твёрдых тел.

Другим эффектом является абсорбция частиц, при которой они захватываются не поверхностью, а объёмом поглотителя. Ярким примером абсорбции служит поглощение газов активированным углем.

Интересен тот факт, что до недавнего времени исследователи не обращали внимания на существование явления экстрагирования частиц из объёма поглотителя под действием света, которое можно рассматривать как явление, обратное абсорбции. Отметим, что ни в отечественной, ни в иностранной литературе нет соответствующего термина, характеризующего данное явление.

В иностранной литературе имеется большое количество публикаций, посвящённых исследованию экстракции органических молекул из объёма поглотителя при его нагреве микроволновым излучением. Как было показано в [1, 2], явление фотоэкстракции атомов рубидия и многих молекулярных газов из объёма полидиметилсилоксановой (ПДМС) плёнки не связано с тривиальным нагревом среды. Оно имеет более сложную природу и может рассматриваться как явление, обратное абсорбции. Фотоэкстракция атомов и молекул из объёма поглотителя органически связана с подповерхностной диффузией частиц в объёме. Объёмная диффузия частиц, в свою очередь, играет важную роль в процессах взаимодействия частиц с поверхностью. Например, в [3] было показано, что, когда атом с тепловой скоростью сталкивается с поверхностью стекла, он может проникнуть внутрь него на достаточно большую глубину, через некоторое время диффузионно вернуться назад и затем десорбироваться с поверхности. При этом общее время пребывания атома на поверхности

стекла определяется диффузионным временем внутри стекла, что приводит к большому времени пребывания даже в случае низкого потенциального барьера на поверхности и высокой температуры. Таким образом, изучение явлений абсорбции и фотоэкстракции частиц разного рода поглотителями — интересная и важная задача.

В данной работе изложены результаты экспериментов по исследованию фотоэкстракции атомов рубидия из фотонного кристалла (ФК).

Фотонные кристаллы — это материалы, структура которых характеризуется периодически меняющимся показателем преломления на масштабе порядка длины волны. Благодаря такому изменению показателя преломления спектр отражённых или прошедших через кристалл электромагнитных волн имеет зонный характер. Аналогично с запрещёнными зонами энергий для носителей заряда в полупроводниках ФК позволяют получать стоп-зоны. Это означает, что в определённой области спектра свет зеркально отражается от ФК. Варьируя длину волны света, можно менять коэффициент отражения и глубину проникновения света в фотонный кристалл — от нуля вплоть до полной толщины кристалла.

Это открывает уникальную возможность десорбировать атомы либо исключительно с поверхности фотонного кристалла (эффект фотодесорбции), либо из объёма кристалла, примыкающего к поверхности (эффект фотоэкстракции). Для этого нужно облучать кристалл достаточно узкополосным излучением с длиной волны, лежащей в спектральной области стоп-зоны либо вне стоп-зоны, тем самым «переключать» проявление двух эффектов на одном и том же объекте.

Часто фотонные кристаллы изготавливаются из монодисперсных сферических частиц кремнезёма (МСЧК). На рис. 1 показана структура частиц в фотонном кристалле.

Положение стоп-зоны ФК в прошедшем через кристалл излучении определяется условием Вульфа — Брэгга

$$\lambda = 2d\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \psi}. \quad (1)$$

Здесь n_{eff} — эффективный показатель преломления; ψ — угол падения; d — расстояние между плоскостями

$$d = 2r\sqrt{2/3}, \quad (2)$$

где r — радиус МСЧК. Эффективный показатель преломления рассчитывается по следующей формуле:

$$n_{\text{eff}}^2 = fn_{\text{SiO}}^2 + (1 - f)n_{\text{air}}^2, \quad (3)$$

где $f = 0,74$ — фактор заполнения (доля частиц от всего объёма фотокристаллической плёнки); $n_{\text{SiO}} = 1,46$ — показатель преломления МСЧК; $n_{\text{air}} = 1,0$ — показатель преломления воздуха. Заметим, что коэффициент отражения таких фотокристаллических плёнок в

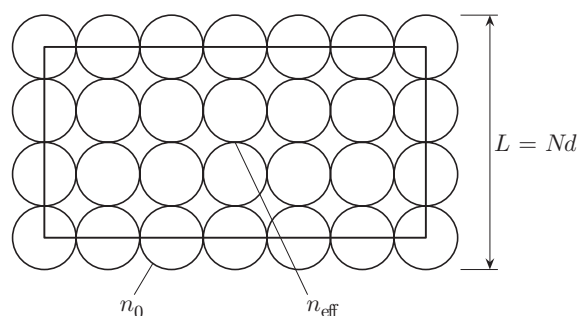


Рис. 1

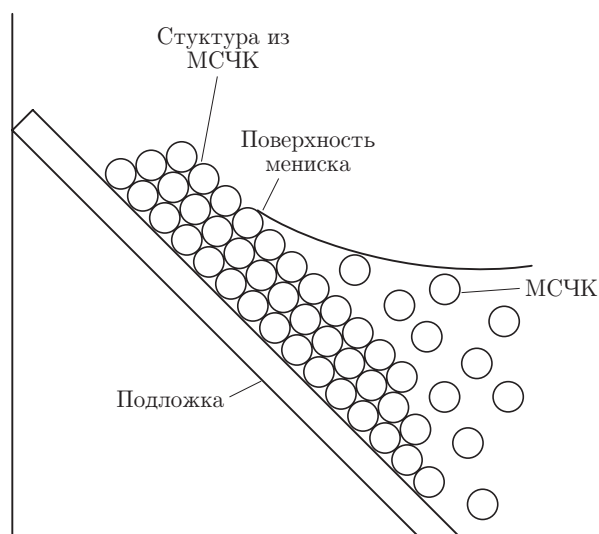


Рис. 2

области стоп-зоны может достигать значений вплоть до 90 %, а глубина проникновения — 2–3 слоя [4].

Одним из методов создания ФК является метод подвижного мениска (рис. 2) [5]. Мениск — искривление поверхности жидкости в области контакта её с поверхностью твёрдого тела. В раствор лиофобных (не растворяющихся в жидкости) МСЧК под некоторым углом помещена стеклянная подложка. При движении мениска в результате испарения жидкости осуществляется кристаллизация наночастиц.

Толщина плёнки от 25 до 35 слоёв регулируется концентрацией МСЧК в растворе. На МСЧК действуют силы молекулярного притяжения, электрического отталкивания и гравитационная сила. Заметим, что рост ФК происходит не во всех растворах и в процессе роста могут возникнуть дефекты. На рис. 3 представлена фотография скола одного из фотонных кристаллов. Изображение получено на сканирующем электронном микроскопе (Phenon XL SEM). На рисунке хорошо видны плотно упакованные и регулярные слои в

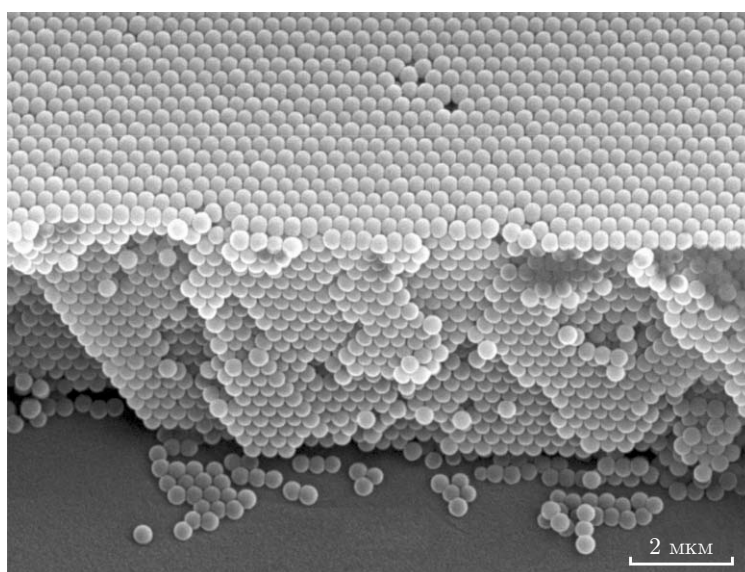


Рис. 3

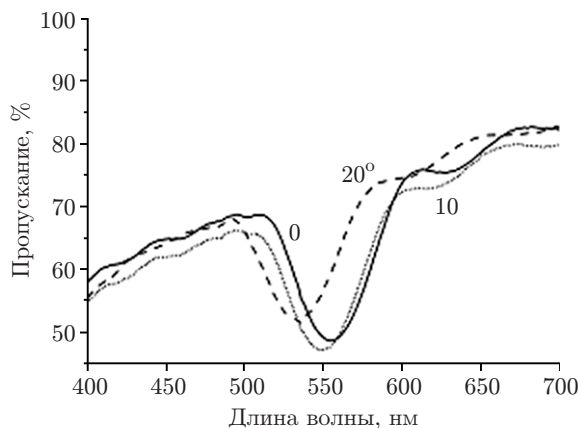


Рис. 4

ФК. Все МСЧК имеют сравнительно небольшой разброс в размерах, некоторое количество дефектов, а число слоёв равно 15.

На рис. 4 показан пример зависимости коэффициента пропускания ФК зелёного цвета от длины волны. Видно, что при перпендикулярном падении света на поверхность кристалла в спектре пропускания при $\lambda = 552$ нм имеется чётко выраженный минимум со спектральной шириной на полувысоте от 525 до 575 нм. При наклонении кристалла эта структура сдвигается в синюю область. Запись зависимости коэффициента пропускания ФК зелёного цвета от длины волны произведена с помощью спектрофотометра Shimadzu 2501РС. Длина волны стоп-зоны при нормальном падении равна 552 нм, что подтверждает визуальное наблюдение (ФК имеет зелёный цвет). Подстановкой длины волны стоп-зоны в условие Вульфа — Брэгга (1) при $\psi = 0$ получен диаметр МСЧК $2r = 247$ нм, что совпадает с электронно-микроскопическими измерениями.

Эксперимент. На рис. 5 показана схема экспериментальной установки, включающей ячейку 1 и диодный лазер 2 с длиной волны 780 нм для возбуждения флуоресценции паров рубидия. Ячейка представляла собой трубку диаметром 40 мм и длиной 500 мм, состоящую из двух секций. В первой секции находилось небольшое количество металлического рубидия, вторая секция покрывалась изнутри плёнкой ПДМС, которая предотвращала поглощение атомов стенкой и тем самым значительно увеличивала время жизни атомов в секции и величину сигнала десорбции. В начале всех экспериментов ФК 5 (снабжённый стальной скобкой, механически закреплённой на торце кристалла) находился в конце трубки в некотором отдалении от обеих секций.

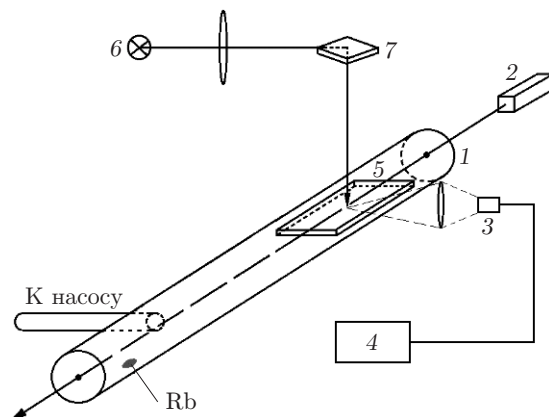


Рис. 5

Плотность десорбированных паров Rb измерялась путём детектирования интенсивности флуоресценции атомов фотодиодом 3, подключённым к системе сбора данных 4. Флуоресценция паров рубидия возбуждалась нестабилизированным диодным лазером 2 с длиной волны вблизи резонансного перехода атома рубидия 780 нм. Так как использовался нестабилизированный лазер, его частота периодически сканировалась вокруг линии поглощения атомов рубидия с помощью треугольной модуляции тока накачки лазера. Этот метод измерения плотности позволил избежать влияния нестабильности частоты лазерного излучения на результаты измерения. Плотность паров определялась из усреднённых амплитуд спектральных линий изотопов атомов рубидия. Флуоресцентные сигналы обрабатывались с помощью системы сбора данных, состоящей из цифрового осциллографа и компьютера. Турбонасос обеспечивал вакуум до 10^{-6} Торр. Давление остаточного газа измерялось с использованием вакуумного датчика внутри вакуумного поста. Устойчивый уровень вакуума в ячейках достигался после недели прогрева до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и непрерывной откачки остаточного газа. Десорбирующий свет получался от мощной (500 Вт) галогенной лампы 6 с конденсором. Выделение необходимой спектральной области производилось посредством дифракционной решётки 7 (1500 штрих/мм). Расстояние от решётки до ФК составляло 5 м, что позволило создавать достаточно интенсивное десорбирующее излучение с шириной спектра порядка 50 \AA и около 14 десорбирующих лучей от 300 до 1000 нм.

Измерение плотности десорбированных атомов рубидия проводилось следующим образом. Вначале ФК с помощью внешнего магнита перемещался для насыщения поверхности атомами в первую секцию с рубидием. Для этого секция нагревалась до температуры $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, что приводило к парциальному давлению Rb порядка $4 \cdot 10^{-5}$ Торр [6]. Время насыщения составляло около 60 мин. Отметим, что насыщение кристалла осуществлялось перед каждым измерением. После чего ФК перемещался в секцию с ПДМС-покрытием и облучался светом от галогенной лампы. Дифракционная решётка выделяла спектральную область в излучении галогенной лампы, облучающей секцию с ПДМС-покрытием. Выбор длины волны десорбирующего света производился посредством поворота дифракционной решётки вокруг оси, ориентированной вдоль вакуумной трубки. Первоначальное отсутствие Rb в десорбционной секции проверялось облучением секции без помещения в неё фотонного кристалла. Это давало основание утверждать, что наблюдаемые сигналы обусловлены только атомами Rb, десорбированными из пластины ФК, а не атомами, десорбированными со стенок ячейки. После насыщения ФК парами рубидия в течение 60 мин он облучался светом постоянной интенсивности с выбранной длиной волны.

На рис. 6 представлена зависимость плотности десорбированных паров рубидия от времени, полученная с использованием постоянного света с длиной волны 552 нм, что

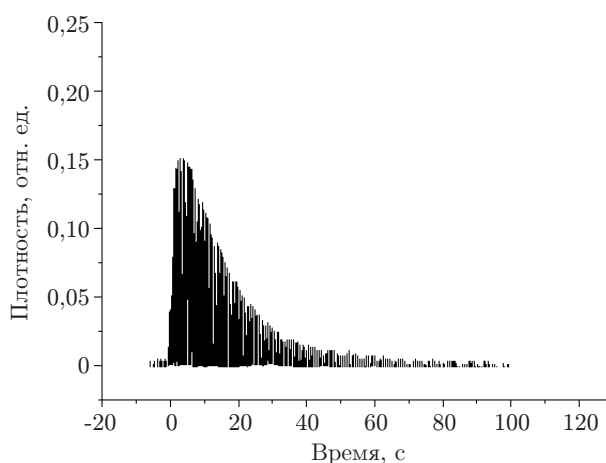


Рис. 6

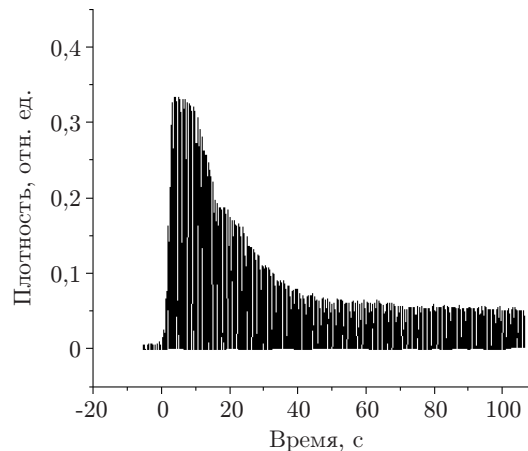


Рис. 7

отвечает фотодесорбции в стоп-зоне. Из рисунка видно, что сразу после включения света в нулевой момент времени плотность паров вследствие фотодесорбции возрастает в 20 раз от фонового значения. После достижения максимума плотность (в течение всего облучения) экспоненциально падает и через 100 с достигает первоначального фонового значения.

На рис. 7 представлена зависимость плотности десорбированных паров рублидия от времени под действием света с длиной волны 650 нм, что отвечает фотодесорбции вне стоп-зоны. Зависимость нормирована на мощность излучения в данной спектральной области. Видно, что сразу после включения света плотность паров вследствие фотодесорбции возрастает на большую величину, чем в случае фотодесорбции в стоп-зоне (в 32 раза от фонового значения). После достижения максимума плотность экспоненциально падает, а затем медленно (с характерным временем около 7 мин) снижается до уровня, который в 5–6 раз выше, чем первоначальный. Полагаем, что такое разительное отличие в поведении обоих графиков связано с наличием двух разных эффектов при облучении ФК десорбирующим излучением с длинами волн, лежащими внутри и вне стоп-зоны.

В случае фотодесорбции в стоп-зоне свет, как уже отмечалось выше, не проникает глубоко в кристалл. Поэтому отделение атомов в результате фотодесорбции происходит практически с поверхности кристалла. После включения постоянного света плотность атомов в ячейке вследствие фотодесорбции возрастает. Затем в результате очистки поверхности от атомов Rb их плотность уменьшается, а значит, плотность десорбированных атомов в ячейке экспоненциально падает. Атомы, находящиеся в глубине кристалла, не затронуты воздействием света, поэтому не дают вклад в фотодесорбционный сигнал.

В случае использования света с длиной волны вне стоп-зоны объём кристалла облучается практически полностью. Отделение атомов в результате фотодесорбции происходит, как и в первом случае, с поверхности кристалла. Плотность атомов в ячейке из-за фотодесорбции возрастает. В результате очистки поверхности от атомов их плотность уменьшается, вследствие чего плотность десорбированных атомов в ячейке, как и в первом случае, экспоненциально падает. Но затем в процесс фотодесорбции вовлекаются атомы, находящиеся глубоко в кристалле, и это приводит к тому, что экспоненциальное падение плотности атомов в ячейке сменяется сравнительно медленным падением диффузионного характера. Поскольку в процесс фотодесорбции вне стоп-зоны вовлечены практически все атомы, сигнал фотодесорбции существенно больше, чем в первом случае.

Полученные данные позволяют оценить коэффициент диффузии атомов рублидия в фотонном кристалле, который определяется выражением $D = l^2/\tau$, где l — толщина кристалла, τ — время диффузии. Для расстояния между плоскостями МСЧК $d = 203$ нм и числа

слоёв 15 величина $D = 2 \cdot 10^{-8}$ см²/с. Данное значение намного меньше, чем значение коэффициента диффузии для атомов рубидия в ПДМС, измеренное в [7] $((1,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ см²/с), и меньше, чем коэффициент диффузии рубидия в парафине ($5 \cdot 10^{-7}$ см²/с) [8], несмотря на то что характерный диаметр каналов между сферическими частицами даже при плотной упаковке сравнительно велик. Действительно, если считать, что характерный диаметр канала равен 1/20 диаметра сферических частиц ($d \sim 10$ нм), то для случая течения Кнудсена и тепловой скорости $\bar{v} = 2,7 \cdot 10^4$ см/с выражение $D = (d\bar{v})/3$ [3] даёт значение коэффициента диффузии 10^{-2} см²/с, что на шесть порядков больше, чем измеренное значение. Следовательно, свободный пролёт атомов в каналах сопровождается большими временами пребывания на поверхности МЧСК, которые и определяют малое значение коэффициента диффузии атомов в фотонном кристалле. Такой вывод требует более детального изучения процесса диффузии в ФК, тем не менее проведённые эксперименты дают право утверждать, что диффузия атомов в кристалле не сводится просто к диффузии Кнудсена в микропористых твёрдых телах. В то же время она далека от диффузии вакансий, которая имеет место в полимерах.

Заключение. В данной работе представлены результаты исследования процесса фотоэкстракции атомов рубидия из объёма фотонного кристалла. Показано, что обнаруженный эффект фотоэкстракции обусловлен не только тепловым нагревом кристалла, а имеет более сложную и интересную природу.

Авторы выражают благодарность Ф. А. Бенимецкому, К. Д. Венедиктову и канд. физ.-мат. наук А. С. Кучьянову за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Atutov S. N., Calabrese R., Plekhanov A. I., Tomassetti L.** Diffusion and photodesorption of molecular gases in a polymer organic film // The Europ. Phys. Journ. D. 2017. **68**, Is. 6. P. 2–6.
2. **Atutov S. N., Danilina N. A., Plekhanov A. I., Poteshkina K. D.** Photoextraction of molecular gases from an organic polymer film // JETP Lett. 2014. **99**, Is. 11. P. 661–664.
3. **Атутов С. Н., Бенимецкий Ф. А., Макаров А. О.** Влияние объёмной диффузии атомов рубидия и натрия на время их адсорбции на поверхности стекла // Автометрия. 2017. **53**, № 3. С. 89–100.
4. **Шабанов В. Ф., Зырянов В. Я.** Фотонные кристаллы и наноккомпозиты: структурообразование, оптические и диэлектрические свойства. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 257 с.
5. **Плеханов А. И., Калинин Д. В., Сердобинцева В. В.** Нанокристаллизация монокристаллических пленок опала и пленочных опаловых гетероструктур // Российские нанотехнологии. 2006. **1**, № 1–2. С. 245–251.
6. **Несмеянов А. Н.** Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
7. **Kasprowicz M. J., Dohnalik T., Jozefowski L. et al.** Diffusion of rubidium atoms in PDMS thin films // Chem. Phys. Lett. 2004. **391**. P. 191–194.
8. **Atutov S. N., Benimetskiy F. A., Plekhanov A. I. et al.** Diffusion of Rb atoms in paraffin-coated resonant vapor cells // The Europ. Phys. Journ. D. 2017. **71**, Is. 1. P. 2–7.

Поступила в редакцию 24 января 2018 г.