

## Взрывная десорбция частиц из твердого метана, индуцированная электронным пучком

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

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

Статья поступила в редакцию 31 августа 2018 г., опубликована онлайн 26 сентября 2018 г.

Исследован интегральный выход десорбции частиц из твердого метана при облучении электронным пучком при гелиевой температуре. Обнаружен эффект взрывной десорбции с поверхности твердого метана при достижении критической дозы облучения  $\sim 100$  эВ на одну молекулу метана. Выход частиц сопровождается всплеском катодоллюминесценции твердого метана. Этому эффекту предшествуют нарастающие по интенсивности осцилляции выхода десорбции с периодом 10 с.

Ключевые слова: твердый метан, электронное облучение, взрывная десорбция, катодоллюминесценция, автоколебания.

### Введение

Твердый метан — наиболее перспективное вещество, используемое для замедления горячих нейтронов [1,2]. В работе [3] было показано, что эффективность замедления нейтронов твердым метаном примерно в 3,5 раза выше по сравнению с жидким водородом. Кроме того, метан широко распространен в солнечной системе и межзвездном пространстве [4–7], что делает его важным объектом для астрофизики. Свойства твердого метана под действием ионизирующего излучения могут быть полезными при описании комет. Для понимания процессов, происходящих в замедлителях нейтронов и в астрофизических объектах, необходимы детальные исследования радиационных эффектов и механизмов радиационно-стимулированных процессов в твердом метане. Радиационные повреждения в холодных модераторах нейтронов, работающих на твердом метане, связывались с реакциями рекомбинации радикалов, сопровождаемыми выделением значительного количества энергии [1]. Радиационно-стимулированные химические изменения в твердом метане изучались довольно интенсивно [5,8–15], однако роль зарядовых центров в релаксации возбуждений была практически не изучена.

В работах [16,17] был применен новый подход для изучения радиационно-стимулированных дефектов в твердом метане с использованием методов токовой активационной спектроскопии. Обнаружена термо- и оптически-стимулированная экзоэлектронная эмиссия из твердого метана, а также накопление избыточного отрицательного заряда. Показано, что рекомбинация ра-

диационно-стимулированных дефектов в предварительно облученном твердом метане происходит в два этапа при двух различных значениях температуры. Этот процесс сопровождается высвобождением электронов с последующим выходом с поверхности кристалла в вакуум, что указывает на возможную существенную роль зарядовых состояний в релаксационных процессах и, как следствие, на более сложную картину рекомбинации, чем предполагалось ранее. В работах [18,19] предложена более сложная модель, описывающая работу модераторов нейтронов, работающих на твердом метане, и проведены соответствующие расчеты.

В данной работе представлен новый эффект взрывной десорбции частиц из твердого метана, подверженного облучению электронным пучком. Необходимым условием проявления этого эффекта является достижение критической дозы облучения  $\sim 100$  эВ на одну молекулу метана.

### Эксперимент

Образцы твердого метана толщиной 100 мкм выращиваются методом напыления газа на медную подложку, охлажденную до температуры жидкого гелия 4,2 К. Подложка находится в вакуумной камере с давлением  $10^{-7}$  торр. Образец имеет открытую поверхность, что позволяет одновременно регистрировать несколько релаксационных эмиссий: электроны, фотоны и десорбирующие частицы. Площадь образца  $1 \text{ см}^2$ . Создание и накопление нейтральных и заряженных дефектов и радикалов происходило путем облучения образца пучком электронов с энергией 1 кэВ в непрерывном режи-

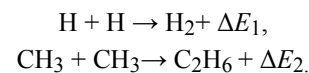
ме. Ток пучка электронов составлял 2,5 мА. Во время облучения твердого метана регистрировалась катодоллюминесценция. В течение всего эксперимента контролировалась температура подложки при помощи кремниевого диода, давление в вакуумной камере образца измерялось ионизационным датчиком. Общий выход десорбции с поверхности твердого метана характеризовался увеличением давления в вакуумной камере. Измерения производились в режиме динамической откачки магниторазрядными насосами и крионасосом.

### Результаты и обсуждение

После облучения твердого метана электронами (энергия 1 кэВ, ток пучка 2,5 мА) в течение 60 мин наблюдается эффект спонтанного всплеска десорбции частиц с поверхности образца, сопровождающийся резким увеличением давления в камере, постоянно откачиваемой высоковакуумными насосами. Давление при этом процессе увеличивается на 2 порядка, что свидетельствует о масштабе десорбции. Как правило, такому резкому скачку предшествуют колебания давления с увеличивающейся амплитудой, частота которых зависит от тока пучка электронов. Во время всплеска давления мы зарегистрировали нагрев подложки, несмотря на то, что температурный датчик был установлен на стороне подложки, противоположной образцу. При этом подложка непрерывно охлаждалась жидким гелием. На рис. 1 приведено сравнение выхода десорбции и роста температуры подложки при длительном облучении образца электронами с энергией 1 кэВ и плотностью тока 2,5 мА/см<sup>2</sup>. Период колебаний в этом случае составил 10 с.

При достижении критической дозы облучения (~100 эВ на молекулу) в момент резкого возрастания десорбции одновременно наблюдается увеличение общей интенсивности свечения кристалла. На рис. 2 представлена корреляция десорбции частиц с поверх-

ности твердого метана при облучении электронами с интегральным выходом катодоллюминесценции. Это явление может быть связано как с химическими реакциями, протекающими в образце, облучаемом электронным пучком, так и с накоплением нейтральных и заряженных дефектных центров в решетке. Атомарный водород Н, метиловый радикал СН<sub>3</sub>, являющиеся основными продуктами радиолиза твердого метана [1], а также другие радикалы могут накапливаться с увеличением дозы облучения. По достижении критической концентрации радикалов начинается их рекомбинация. Реакции рекомбинации являются экзотермическими. Так, при рекомбинации атомов водорода выделяется энергия  $\Delta E_1 = 218$  кДж/моль, при рекомбинации метиловых радикалов  $\Delta E_2 = 368$  кДж/моль [1]:



Выделяемое тепло стимулирует диффузию и рекомбинацию радикалов, усиливая, таким образом, десорбцию. С другой стороны, в результате рекомбинации уменьшается количество накопленных радикалов, что приводит к уменьшению десорбции. Осцилляционный характер десорбции перед всплеском может быть связан с конкуренцией между процессами накопления и рекомбинации радикалов. Обнаруженный эффект представляет собой новое проявление автоколебаний, подобных рассмотренным в [20]. Кроме того, при низкой температуре могут идти реакции нейтрализации заряженных центров, так как электроны в твердом метане обладают высокой подвижностью, сравнимой с подвижностью электронов в твердом аргоне [21].

Наблюдаемое нами явление термостимулированной экзотермической эмиссии из предварительно облученного электронами кристаллического метана, в том числе, при отрицательном вытягивающем потенциале, указывает на накопление в твердом метане большого

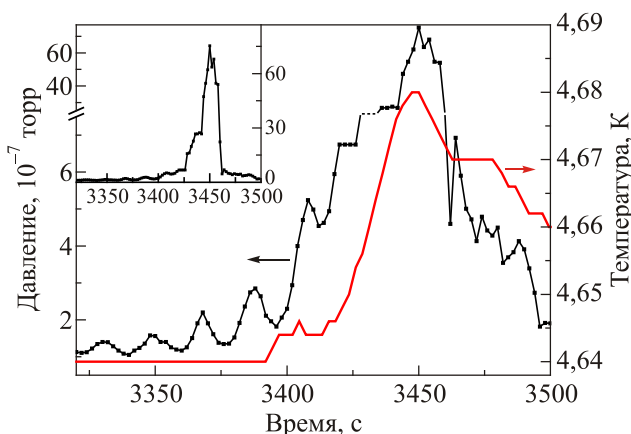


Рис. 1. Осцилляции давления в вакуумной камере (десорбция с поверхности твердого метана) и последующий резкий всплеск, сопровождающийся ростом температуры. На вставке показан общий вид всплеска давления.

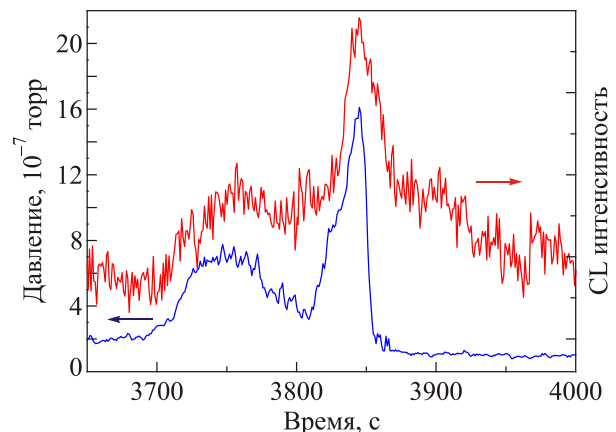


Рис. 2. Корреляция десорбции частиц с интегральным выходом катодоллюминесценции (CL) твердого метана при стационарном облучении электронами с возрастающим током пучка от 1 до 6 мА.

нескомпенсированного отрицательного заряда [17,18]. Электроны захватываются и стабилизируются ловушками, роль которых могут играть некоторые дефектные центры в образце. Так как электроны локализованы, это дает возможность выжить и положительно заряженным центрам. По достижении определенной концентрации электронов в приповерхностном слое образца могут начинаться процессы разрыва связей в результате действия кулоновских сил с последующей десорбцией частиц в вакуумную камеру.

Максимум интенсивности катодоллюминесценции, совпадающий со всплеском десорбции, очевидно, связан с излучением твердого тела, а не десорбированных частиц. На рис. 2 видно, что свечение образца продолжается более двух минут после всплеска давления и его возврата на первоначальный уровень. Можно предположить, что катодоллюминесценция может быть связана с рекомбинацией заряженных центров, стимулированной локальным нагревом образца. Электроны, освобождаясь из ловушек под действием температуры, могут рекомбинировать с положительно заряженными центрами в образце с образованием молекул в возбужденном состоянии и последующим излучением света. Реакции рекомбинации атомов водорода и метиловых радикалов безызлучательные, однако может иметь место рекомбинация других нейтральных продуктов радиолиза, сопровождающаяся свечением. Для выяснения механизма взрывоподобного поведения десорбции частиц из твердого метана, сопровождающейся свечением, требуются дальнейшие исследования.

### Заключение

Впервые наблюдались нарастающие по интенсивности осцилляции выхода десорбции с последующим взрывным выходом частиц с поверхности твердого метана при облучении электронным пучком. Эффект наблюдался при гелиевой температуре по достижении критической дозы облучения и сопровождался вспышкой катодоллюминесценции.

Авторы выражают благодарность О. Киричеку, В. Бондибею, В. Кузовкову и В. Сугакову за полезные дискуссии.

1. J.M. Carpenter, *Nature* **330**, 358 (1987).
2. M.H. Parajon, E. Abad, and F.J. Bermejo, *Phys. Proc.* **60**, 74 (2014).
3. T.L. Scott, J.M. Carpenter, and M.E. Miller, *Preprint ANL/IPNS/CP-98533* (1999).
4. R.N. Clark, R. Carlson, W. Grundy, and K. Noll, *Observed Ices in the Solar System*, in: *The Science of Solar System Ices: Astrophysics and Space Science Library*, M.S. Gudipati and J. Castillo-Rogez (eds.), Springer, New York (2012), Vol. 356, p. 3.
5. K.I. Öberg, *Chem. Rev.* **116**, 9631 (2016).

6. Ch.K. Materese, D.P. Cruikshank, S.A. Sandford, H. Imanaka, and M. Nuevo, *Astrophys. J.* **812**, 150 (2015).
7. A.L.F. De Barros, V. Bordalo, E. Seperuelo Duarte, E.F. da Silveira, A. Domaracka, H. Rothard, and P. Boduch, *Astronomy & Astrophysics* **531**, A160 (2011).
8. G. Foti, L. Calcagno, K. Sheng, and G. Strazzulla, *Nature* **310**, 126 (1984).
9. R.I. Kaiser and K. Roessler, *Astrophys. J.* **503**, 959 (1998).
10. G.A. Baratta, G. Leto, and M.E. Palumbo, *Astronomy & Astrophysics* **384**, 343 (2002).
11. W.C. Ennis, H. Yuan, S.J. Sibener, and R.I. Kaiser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 17870 (2011).
12. C.F. Mejía, A.L.F. de Barros, V. Bordalo, E.F. da Silveira, P. Boduch, A. Domaracka, and H. Rothard, *MNRAS* **433**, 2368 (2013).
13. M. Barberio, R. Vasta, P. Barone, G. Manicò, and F. Xu, *World J. Condens. Matter Phys.* **3**, 14 (2013).
14. R. Dupuy, M. Bertin, G. Féraud, X. Michaut, P. Jeseck, M. Doronin, L. Philippe, C. Romanzin, and J.-H. Fillion, *Astronomy & Astrophysics* **603**, A61 (2017).
15. F.A. Vasconcelos, S. Pilling, W.R.M. Rocha, H. Rothard, P. Boduch, and J.J. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 12845 (2017).
16. E. Savchenko, I. Khyzhniy, S. Uytunov, M. Bludov, A. Barabashov, G. Gumenchuk, and V. Bondybey, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.10.014>
17. E.V. Savchenko, O. Kirichek, C.R. Lawson, I.V. Khyzhniy, S.A. Uytunov, and M.A. Bludov, *NIM B* **433**, 23 (2018).
18. O. Kirichek, E.V. Savchenko, C.R. Lawson, I.V. Khyzhniy, D.M. Jenkins, S.A. Uytunov, M.A. Bludov, and D.J. Haynes, *J. Phys.: Conf. Ser.* **969**, 012006 (2018).
19. O. Kirichek, C.R. Lawson, D.M. Jenkins, C.J.T. Ridley, and D.J. Haynes, *Cryogenics* **88**, 101 (2017).
20. V.I. Sugakov, *Lectures in Synergetics, World Scientific Series on Nonlinear Science*, Vol. 33, World Scientific, Singapore (1998).
21. Ch. Ferradini and J.-P. Jay-Gerin, *Excess Electrons in Dielectric Media*, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston, London (1991), p. 439.

Вибухова десорбція частинок з твердого метану, індукована електронним пучком

І.В. Хижний, С.О. Уютнов, М.О. Блудов,  
О.В. Савченко

Досліджено інтегральний вихід десорбції частинок з твердого метану при опроміненні електронним пучком при температурі рідкого гелію. Виявлено ефект вибухової десорбції з поверхні твердого метану при досягненні критичної дози опромінення ~ 100 еВ на одну молекулу метану. Вихід частинок супроводжується сплеском катодоллюмінесценції твер-

дого метану. Цьому ефекту передують наростаючі за інтенсивністю осциляції виходу десорбції з періодом 10 с.

Ключові слова: твердий метан, електронне опромінення, вибухова десорбція, катодолумінесценція, автоколивання.

### **Explosive desorption of particles from solid methane induced by an electron beam**

**I.V. Khizhny, S.A. Uytunov, M.A. Bludov,  
and E.V. Savchenko**

The total yield of particles desorption from solid methane under irradiation with an electron beam was studied at helium tem-

perature. The effect of explosive desorption from the surface of solid methane was discovered upon reaching a critical irradiation dose of  $\sim 100$  eV per methane molecule. The yield of the particles is accompanied by a burst of cathodoluminescence of solid methane. This effect is preceded by increasing oscillations of the desorption yield with a period of 10 s.

Keywords: solid methane, electron irradiation, explosive desorption, cathodoluminescence, autooscillations.