

Обнаружение заряженных эксимерных комплексов, излучающих в ВУФ диапазоне в криосплавах Хе–Не

А.Г. Белов, М.А. Блудов, Е.А. Бондаренко, Ю.С. Доронин,
В.Н. Самоваров, Е.М. Юртаева

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: samovarov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 21 апреля 2004 г., после переработки 7 июня 2004 г.

Проведены сравнительные измерения катодолюминесценции твердых сплавов Хе–Не и свободных кластеров Хе. С низкоэнергетичной стороны от известного перехода в нейтральном эксимерном комплексе Xe_2^* (7,1 эВ) обнаружена неэлементарная полоса, структура и интенсивность которой зависят от концентрации Хе. Анализ экспериментальных данных для криокристаллов и ионизованных кластеров позволяет сделать вывод, что эта новая полоса является суперпозицией люминесценции гомо- и гетероядерных зарядовых эксимерных комплексов. Показано, что матрица неона может служить эффективным резервуаром для накопления дырочных центров и локализованных электронов.

Проведено порівняльні вимірювання катодолюмінесценції твердих криосплавів Хе–Не та вільних кластерів Хе. З низькоенергетичного боку від відомого переходу у нейтральному эксимерному комплексі Xe_2^* (7,1 еВ) виявлено неелементарну смугу, структура та інтенсивність якої залежить від концентрації Хе. Аналіз експериментальних даних для криокристалів та іонізованих кластерів дозволяє зробити висновок, що ця нова смуга є суперпозицією люмінесценції гомо- та гетероядерних зарядових эксимерних комплексів. Показано, що матриця неону може служити ефективним резервуаром для накопичення діркових центрів і локалізованих електронів.

PACS: 78.60.Hk

1. Введение

Начиная с 80-х годов вопросам обнаружения и исследования заряженных эксимерных комплексов инертных элементов в газовых разрядах уделяется особое внимание в связи с созданием мощных эксимерных лазеров [1]. В последние годы проводятся работы по изучению свечения газовых смесей в криоразрядах, охлажденных почти до температуры конденсации инертных газов [2]. Следует отметить, что уже более 20 лет параллельно осуществлялись эксперименты по изучению эксимерных комплексов в конденсированных инертных средах. Эти работы в основном посвящены исследованию нейтральных эксимерных комплексов ([3–5] и ссылки в них).

В начале 90-х годов в работе [6] впервые методом ВУФ эмиссионной спектроскопии было показано существование заряженных возбужденных клас-

теров инертных элементов, которые можно рассматривать как ионизованный кластер, содержащий ион и эксимерную молекулу. В этой работе свободные кластеры аргона, криптона и ксенона размерами от 100 до 10^4 атомов/кластер ионизовались и возбуждались электронным пучком, что приводило к образованию в них комплексов типа $(\text{R}_4^+)^*$, где R — атом инертного элемента. Радиационный распад таких комплексов значительно расширяет спектральный диапазон излучения обычных нейтральных R_2^* -центров. Ионные комплексы $(\text{R}_3^+)^*$, $(\text{R}_4^+)^*$ в кластерах аргона и ксенона малых размеров (30–100 атомов/кластер) наблюдались также в экспериментах по фотовозбуждению кластерных пучков [7]. До настоящего времени оставался открытым вопрос, могут ли подобные комплексы образовываться в массивных криокристаллах. Долгое

время считалось, что в чистых бездефектных кристаллах инертных элементов при их возбуждении выше запрещенной зоны очень трудно накопить зарядовые центры из-за быстрой электрон-дырочной рекомбинации [8]. Именно быстрая электрон-дырочная рекомбинация через образование экситонов ответственна за появление нейтральных эксимеров типа R_2^* в объемных кристаллах.

Однако если в матрице сформировать ловушки для электронов (структурные или примесные), то, в принципе, возможно создать условия для стабилизации как положительно, так и отрицательно заряженных центров. Так, допирование кристаллов примесями, способными образовывать отрицательные ионы и служить ловушками для электронов, широко используется в методе «матричной изоляции» [9,10]. В работе [11] методом люминесцентной спектроскопии были получены свидетельства локализации электронов при гелиевой температуре в чистом и допированном неоне. Существование долгоживущих ловушек для электронов в чистых кристаллах инертных элементов недавно установлено методом термостимулированной экзотермической эмиссии [12].

В ряду кристаллов особое положение занимает неон из-за большой величины запрещенной зоны ($E_g = 21,5$ эВ), лабильности решетки и большого отрицательного сродства к электрону, что создает благоприятные условия для генерации и накопления зарядовых центров.

Цель данной работы — поиск эксимерных зарядовых комплексов в твердых растворах инертных элементов в матрице неона. Были проведены сравнительные измерения катодолуминесценции кристаллов на основе смеси Хе–Не и свободных кластеров ксенона, где подобные комплексы, как мы указывали выше, существуют. В работе впервые получены надежные доказательства образования возбужденных зарядовых комплексов в объемных кристаллах, высвечивающих с заметной интенсивностью в ВУФ области.

2. Методика эксперимента

Сравнительные спектральные измерения проведены на установках для изучения люминесценции кристаллов и их твердых растворов, а также свободных кластеров.

Кристаллы из твердых бинарных смесей Хе–Не исследовали в области концентраций Хе от $C = 0,01$ до 30%. Образцы выращивали методом быстрой конденсации газовой смеси на подложку оптического гелиевого криостата при $T = 4,5$ К и экспонировали при той же температуре. Для приготовления газовой смеси использовали Хе и Не марки

«спектрально чистый» с общим содержанием примесей не более 0,01%. Возбуждение люминесценции проводили пучком моноэнергетичных электронов с энергией 400 эВ и плотностью тока $0,1$ мА/см². Регистрацию спектров осуществляли с помощью монохроматора ВМР-2 и схемы счета отдельных фотонов. Кроме того, изучено влияние дозы облучения на характер спектра при непрерывном облучении образца электронами, а также спектры послесвечения и время затухания их отдельных полос.

Свободные кластеры ксенона получали в результате гомогенной конденсации газа при его истечении через сверхзвуковое сопло в вакуум. Размеры кластеров меняли от $N = 100$ до $4 \cdot 10^4$ атомов/кластер, варьируя температуру и давление газа на входе в сопло. Температура исследуемых кластеров составляла около 57 К. Кластеры возбуждали пучком электронов с энергией 1 кэВ.

Более подробно методики экспериментов с кристаллами и кластерными пучками изложены в [13,14].

3. Результаты эксперимента

Относительное распределение интенсивностей люминесценции ксенона в матрице неона в области 6–8 эВ при нескольких концентрациях бинарной смеси представлены на рис. 1. Как видно, в интервале концентраций Хе от 0,03 до 10% с низкоэнергетичной стороны полосы M , соответствующей хорошо известному переходу $^{13}\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ в эксимерной молекуле Xe_2^* ($E_{\text{max}} = 7,1$ эВ), наблюдается четко регистрируемое плечо. Форма, характерная ширина и положение этого плеча зависят от концентрации раствора. Наблюдается последовательное смещение максимума плеча с ростом концентрации. Это позволяет предположить, что наблюдаемое плечо не элементарно и состоит, как минимум, из двух компонент, причем зависимости интенсивностей этих компонент от концентрации Хе имеют противоположный характер. Наиболее длинноволновая компонента характерна для растворов с низкой концентрацией примеси, в то время как более коротковолновая имеет максимум интенсивности при концентрации $C = 3\%$ (рис. 1). Для проверки этого предположения было проведено разложение общего спектра на три компоненты: полосу M , соответствующую переходу $^{13}\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ в нейтральных центрах Xe_2^* ; полосы T_1 и T_2 , образующие низкоэнергетичное плечо полосы M . Разложение на M и T_2 (рис. 2,а) и M и T_1 (рис. 2,б) показано для двух сильно различающихся концентраций ксенона 0,1 и 3%, когда относительный вклад одной из T -полос максимален. Разложение на эти три гауссовых полосы позволило удовлетворительно описать общее

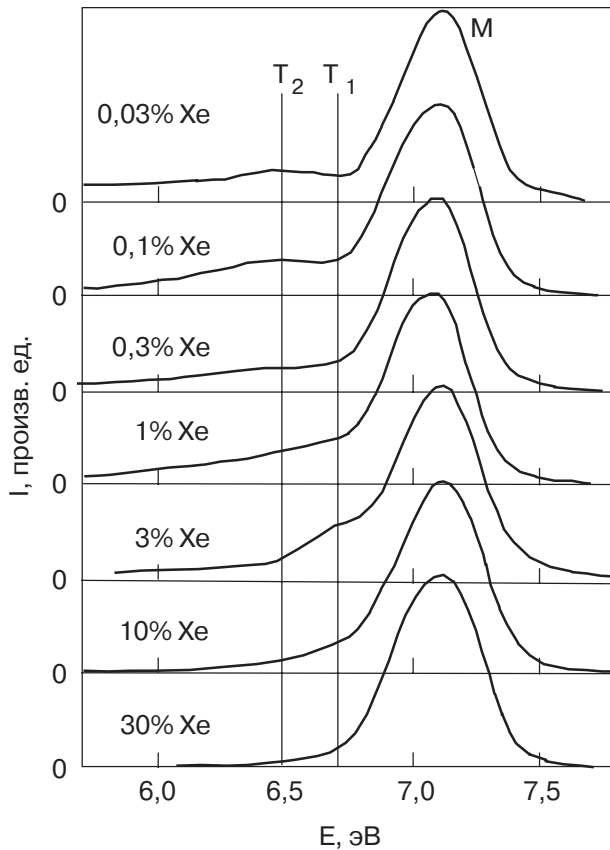


Рис. 1. Распределение интенсивности в спектрах катодолюминесценции криосплавов Xe–Ne при различных концентрациях Xe, $T = 4,2$ К.

спектральное распределение во всем диапазоне концентраций. При этом полоса T_1 имеет максимум при $E_{\max}^{T_1} = (6,8 \pm 0,1)$ эВ и полуширину $\Delta E^{T_1} = (0,7 \pm 0,1)$ эВ, а аналогичные значения для полосы T_2 составили $E_{\max}^{T_2} = (6,5 \pm 0,03)$ эВ и $\Delta E^{T_2} = (0,8 \pm 0,1)$ эВ.

Исследование влияния дозы облучения на распределение интенсивностей не выявило существенных особенностей. Наблюдалась только некоторая тенденция к снижению общей интенсивности спектра.

Однако после прекращения облучения наблюдалось длительное послесвечение (до 1 часа и более), что свидетельствовало о замедленной электрон-дырочной рекомбинации. Продолжительность послесвечения зависела от концентрации примеси в криосплаве и уменьшалась при увеличении концентрации ксенона. Кривые затухания интенсивности хорошо описывались суммой двух экспонент: $I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$, где τ_2 для всех концентраций составляла $\sim 8,5$ с, а τ_1 существенно уменьшалась с ростом концентрации от 140 с при $C = 0,3\%$ до 37 с при $C = 30\%$. Вообще говоря, существование столь длительного примесного послесвечения, не наблюдаемого в других инертных криокристаллах, само по себе свидетельствует о

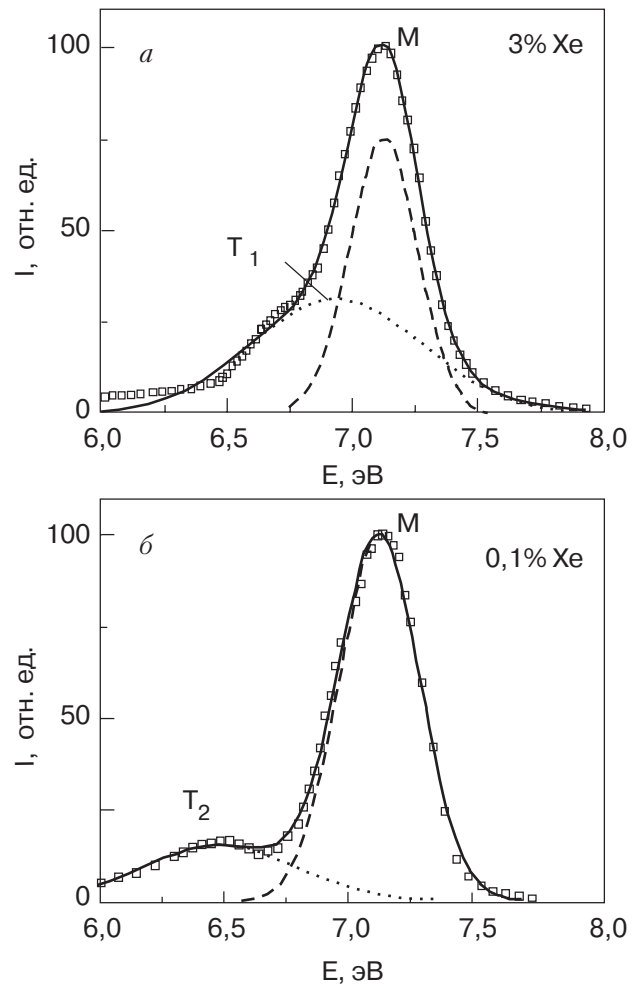


Рис. 2. Разложение измеренных спектров люминесценции (\square) на гауссовы составляющие (пунктирные линии). Сумма двух компонент разложения обозначена сплошной линией. Концентрация Xe в Ne: 3% (а) и 0,1% (б).

низкой подвижности электронов, т.е. об их локализации в матрице неона.

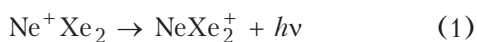
Наличие длительного послесвечения позволило выявить его спектральный состав. Оказалось, что спектр послесвечения содержит только M -полосу. Излучение в области полос T_1 и T_2 в спектрах длительного послесвечения отсутствует. Следует отметить, что после прекращения послесвечения последующий нагрев образца от 4,5 К приводил к термолюминесценции только в M -полосе, что свидетельствует о существовании достаточно глубоких ловушек для зарядов обоих знаков.

Таким образом, наблюдение длительного послесвечения и термолюминесценции указывают на значительное накопление в образцах в процессе первоначального облучения пространственно разделенных и локализованных в объеме твердого сплава положительно заряженных Xe_2^+ и электронов. При рекомбинации этих центров возникает M -полоса. С

другой стороны, отсутствие в спектрах длительного послесвечения полос T_1 и T_2 убедительно говорит о том, что эти полосы за счет рекомбинации Xe_2^+ и e^- возникать не могут.

4. Обсуждение

Для идентификации полос T_1 и T_2 был проведен сравнительный анализ спектров излучения газообразных и твердотельных смесей Xe–Ne, а также чистых кластеров ксенона в области 6–8 эВ. На рис. 3,а проведено сравнение свечения газовой смеси и твердой смеси (0,1% Xe), а на рис. 3,б такое сравнение выполнено для кластеров ксенона и твердой смеси с концентрацией 3% Xe. Данные для газовых смесей Xe–Ne взяты из работы [15]. В этой работе заряженные частицы Ne^+ инжектировали из газового разряда в буферный газ Xe, находящийся при давлении $P \approx 0,5$ атм. С низкоэнергетичной стороны M -полосы был обнаружен интенсивный максимум, который отнесен к излучению трехатомных ионов Ne^+Xe_2 и обозначен на рис. 3,а пунктиром. Излучательный переход в нижнее отталкивательное ионное состояние комплекса осуществляется по схеме [15]



и приводит к появлению полосы при 6,49 эВ с полушириной 0,34 эВ. Достаточно хорошее совпадение положения и формы полосы излучения комплекса Ne^+Xe_2 с положением и формой полосы T_2 позволяет отнести последнюю к тому же переходу (1), но в твердом сплаве Xe–Ne. Такое утверждение подтверждается следующими фактами: 1) переход (1) в ионном комплексе является разрешенным с очень коротким временем жизни ($\approx 10^{-9}$ с) и, поскольку в реакции не происходит изменения заряда, он должен предшествовать рекомбинационному процессу; именно поэтому полоса T_2 отсутствует в длительном послесвечении в наших экспериментах; 2) максимум полосы T_2 должен достигаться в области таких концентраций Xe, когда вероятность образования двухатомных комплексов Xe_2 в матрице Ne максимальна; в соответствии со статистическими методами расчета [16] это должно происходить для концентраций несколько процентов, что соответствует максимуму интенсивности полосы T_2 на рис. 1. В этой связи отметим, что при более высоких концентрациях возрастает вероятность образования в сплавах многоатомных примесных комплексов, а двухатомных — понижается.

Рассмотрим далее природу полосы T_1 , которая, как и полоса T_2 , не наблюдается в спектрах длительного послесвечения. Последнее указывает на то, что она так же не обусловлена рекомбинацией лока-

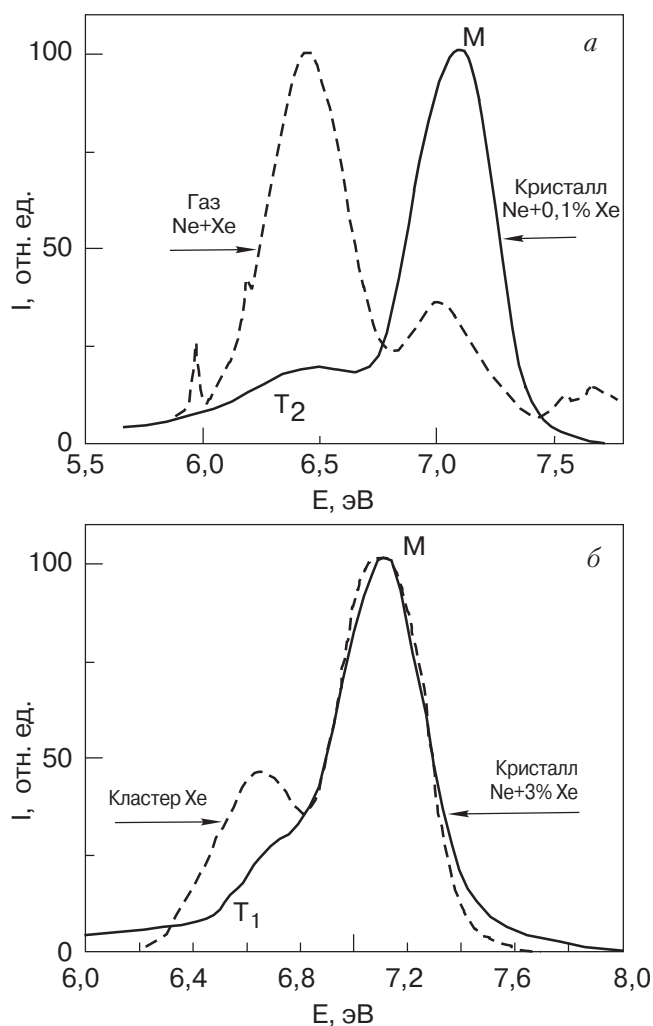


Рис. 3. Сравнение спектров люминесценции Xe в Ne при различных концентрациях Xe со спектрами излучения газовой смеси Xe–Ne (а) и спектрами люминесценции свободных кластеров Xe (б).

лизованных зарядовых носителей. Как видно на рис. 3,б, при больших концентрациях $C \approx 3\%$, когда полоса T_2 сильно ослаблена, компонента T_1 очень хорошо коррелирует с излучением кластеров ксенона с числом атомов в кластере $N > 100$. Наблюдаемая полоса для кластеров в соответствии с выводами работ [6,7,14] соответствует излучению ионизированных кластеров, содержащих зарядовые эксимерные комплексы. Стоит еще раз отметить, что максимум интенсивности полосы T_1 наблюдается в области концентраций, для которых в матрице начинается образование примесных центров с числом атомов $N_i = 3-4$. Сказанное позволяет отнести полосу T_1 к излучению возбужденных ионных центров типа $(\text{Xe}_4^+)^*$, $(\text{Xe}_3^+)^*$. Дополнительным аргументом в пользу отнесения полосы T_1 к зарядовым центрам является ее отсутствие в люминесценции кристаллов Ne + 0,25% Xe при селективном фотовозбужде-

нии квантами синхротронного излучения ниже порога ионизации ксенона в матрице Ne [17]. Отметим также следующее. Как видно на рис. 1, при концентрации ксенона более 10% интенсивность низкоэнергетического плеча заметно уменьшается. Уже при концентрациях несколько процентов существенно подавляется эффект матричной изоляции ксенона в неоне и раствор расслаивается [18]. Фактически такая ситуация отвечает чистому криокристаллу ксенона, в котором дырки локализуются главным образом в виде двухатомных центров. Это приводит к рекомбинационному свечению M -полосы. Отметим также, что в криокристаллах и крупных кластерах ксенона наблюдается свечение $(\text{Xe}_2^+)^*$ в видимом диапазоне (с максимумом вблизи 2,15 эВ) [7,19,20].

5. Заключение

Таким образом, проведенные сравнительные исследования люминесценции твердых криосплавов Хе–Не и свободных кластеров ксенона при их электронном возбуждении выявили в спектрах заметную компоненту с низкоэнергетичной стороны от известной M -полосы (излучение эксимерной молекулы Xe_2^*). Эта дополнительная неэлементарная полоса достаточно надежно идентифицирована как излучение из зарядовых эксимерных комплексов. В результате можно говорить, что твердотельная матрица неона может являться эффективным резервуаром для создания и накопления ионных примесных эксимеров типа $(\text{Xe}_3^+)^*$, $(\text{Xe}_4^+)^*$, а также Ne^+Xe_2 , высвечивающих в ВУФ области. При возникновении в матрице значительных по объему областей ксенона предпочтительным оказывается образование центров $(\text{Xe}_2^+)^*$. В целом обнаружение многоатомных зарядовых эксимерных комплексов в криокристаллах открывает новые подходы к проблематике процессов миграции электронных возбуждений, их релаксации и формирования высокоэнергетичных эксимерных состояний. Стоит также отметить, что вопросы накопления зарядов разного знака в инертных криокристаллах тесно связаны с давней, но пока еще малоисследованной, проблемой создания сильно неидеальной «замороженной плазмы» [21], которая должна обладать целым рядом весьма необычных свойств.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность Е.В. Савченко и Э.Т. Верховцевой за полезное обсуждение результатов работы.

1. Н.Г. Басов, М.Г. Войтик, В.С. Зуев, В.П. Кутахов, *Квантовая электроника* **15**, 2204 (1985).
2. В. Krylov, G. Gerasimov, A. Morozov, A. Arnesen, R. Hallin, and F. Hejkenkjold, *Eur. Phys. J.* **D8**, 227 (2000).
3. И.Я. Фуголь, А.Г. Белов, Е.В. Савченко, Ю.Б. Полторацкий, *ФНТ* **1**, 203 (1975); Е.В. Савченко, А.Н. Огурцов, О.Н. Григорашенко, С.А. Губин, *ФНТ* **22**, 1210 (1996); А.Г. Белов, И.Я. Фуголь, Е.М. Юртаева, О.В. Bazhan, *J. Luminescence* **91**, 107 (2000).
4. М. Kirm, V. Kisand, E. Sombrowcki, B. Steeg, S. Vielhauer, and G. Zimmerer, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 1081 (2003).
5. М. Selg and R. Kink, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 1130 (2003).
6. Е.А. Bondarenko, Е.Т. Verkhovtseva, Yu.S. Doronin, and А.М. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **82**, 637 (1991).
7. R. Müller, M. Joppin, and T. Möller, *Z. Phys.* **26**, 370 (1993); А.В. Kanaev, М.С. Castex, L. Muser, R. von Pietrowski, and T. Möller, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2674 (1995); T. Laarmann, А. Kanaev, K. von Haefen, H. Wabnitz, R. von Pietrowski, and T. Möller, *J. Chem. Phys.* **16**, 7558 (2002).
8. N. Schwentner, Е.Е. Koch, and J. Jortner, *Electronic Excitations in Condensed Rare Gases*, Springer-Verlag, Berlin (1985).
9. V.A. Apkarian and N. Schwentner, *Chem. Rev.* **99**, 1481 (1999).
10. V.E. Bondybey, M. Räsänen, and A. Lammers, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect.* **C95**, 331 (1999).
11. А.Г. Белов, Г.М. Горбулин, И.Я. Фуголь, Е.М. Юртаева, *ФНТ* **23**, 439 (1997).
12. O.N. Grigorashchenko, V.V. Rudenkov, I.V. Khizhnyi, E.V. Savchenko, M. Frankowski, А.М. Smith-Gickfhom, and M.K. Beyer, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 1147 (2003); E.V. Savchenko, O.N. Grigorashchenko, А.Н. Ogurtsov, V.V. Rudenkov, G.V. Gumenchuk, M. Lorenz, A. Lammers, and V.E. Bondybey, *J. Low Temp. Phys.* **122**, 379 (2001).
13. А.Г. Белов, И.Я. Фуголь, Е.М. Юртаева, *ФНТ* **24**, 580 (1998).
14. Э.Т. Верховцева, Е.А. Бондаренко, Ю.С. Доронин, *ФНТ* **30**, 47 (2004).
15. N. Tsuji, M. Tanaka, and Y. Nishimura, *J. Chem. Phys.* **107**, 4852 (1997).
16. М.М. Kreitmann and D.L. Barnett, *J. Chem. Phys.* **43**, 364 (1965).
17. M. Runne, *Doctor Thesis*, The University of Hamburg, Interner Bericht DESY Hasylab, N 97-4 (1997).
18. V.G. Manzhelii, А.И. Prohvatilov, I.Ya. Minchina, and L.D. Yantsevich, *Handbook of Binary Solutions of Cricocrystals*, Beden House, New York (1996).
19. E.V. Savchenko, N. Caspary, A. Lammers, and V.E. Bondybey, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 693 (1998).
20. А.Г. Белов, Е.И. Тарасова, Е.М. Юртаева, *ФНТ* **29**, 539 (2003).
21. Б.М. Смирнов, *УФН* **125**, 331 (1978).

**Detection of charged excimer complexes radiating
in VUV range in Xe–Ne cryoalloy**

**A.G. Belov, M.A. Bludov, E.A. Bondarenko,
Yu.S. Doronin, V.N. Samovarov, and E.M. Yurtaeva**

Comparative measurements of cathodoluminescence of cryoalloy Xe with Ne and free Xe clusters have been carried out. A nonelementary band is found at the low-energy side of the well

known transition in the neutral excimer complex Xe_2^* (7.1 eV). Its structure and intensity depend on Xe concentration. The analysis of experimental data for cryocrystals and ionized clusters allows a conclusion that the new band is a superposition of luminescence of homo- and heteronuclear charged excimer complexes. It is shown that the neon matrix can be an effective tank accumulating hole centers and localized electrons.