

Влияние размерного эффекта в спектре энергии экситонов кластеров инертных элементов на релаксацию экситонов

Э.Т. Верховцева¹, Е.А. Бондаренко², Ю.С. Доронин¹, **А.М. Ратнер**

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина

E-mail:verkhovtseva@ilt.kharkov.ua

²Харьковский национальный экономический университет
пр. Ленина, 9-а, г. Харьков, 61001, Украина

Статья поступила в редакцию 23 декабря 2005 г., после переработки 2 марта 2006 г.

Методом катодолюминесцентной ВУФ спектроскопии изучено влияние размерного эффекта в спектре энергии экситонов кластеров аргона, криптона и ксенона на релаксацию экситонов. Установлено, что с уменьшением среднего размера кластеров до некоторой критической величины $N_c \sim 160-190$ атомов/кластер наблюдается блокирование обычного однофононного канала релаксации энергии экситонов, обусловленное увеличением расстояния между последовательными экситонными уровнями в зоне вплоть до дебаевской энергии фонона. Это приводит к появлению другого канала релаксации (подавленного в твердом теле), который заканчивается десорбцией возбужденных атомов и молекул из кластеров инертных элементов.

Методом катодолюмінесцентної ВУФ спектроскопії вивчено вплив розмірного ефекту в спектрі енергії екситонів кластерів аргону, криптону і ксенону на релаксацію екситонів. Встановлено, що із зменшенням середнього розміру кластерів до деякої критичної величини $N_c \sim 160-190$ атомів/кластер спостерігається блокування звичайного однофононного каналу релаксації енергії екситонів, що обумовлено збільшенням відстані між послідовними екситонними рівнями в зоні аж до дебаєвської енергії фонона. Це призводить до появи іншого каналу релаксації (пригніченого у твердому тілі), який закінчується десорбцією збуджених атомів та молекул з кластерів інертних елементів.

PACS: 36.40.-c, 36.40.Vz, 36.40.Qv

Ключевые слова: кластер, размерный эффект, спектр энергии экситонов, релаксация.

Введение

Процессы релаксации энергии электронного возбуждения в твердом теле изучались многими авторами, в частности, для отвердевших инертных газов (см., например, обзоры [1–4]). Однако изменение скорости энергетической релаксации для электронной подсистемы при переходе от твердого тела к кластерам изучено неполно из-за экспериментальных трудностей. С другой стороны, экспериментальные данные [5] по электронным релаксационным процессам в кластерах инертных элементов, возбужденных электронами, свидетельствуют о су-

ществовании ранее неизвестных каналов сильной релаксации энергии электронного возбуждения, которые отсутствуют в массивных кристаллах и значительно зависят от размера кластеров.

Для кристаллов инертных элементов и кластеров больших размеров типичным процессом энергетической релаксации для электронной подсистемы является тепловая релаксация энергии свободных экситонов вдоль их дисперсионной ветви, сопровождаемая излучением одиночных фононов. В этом случае процесс релаксации завершается образованием центров люминесценции типа эксимерных

молекул $R_2^*(^1,3\Sigma_u^+)$ (R — атом инертного элемента) при автолокализации экситонов из нижайших зон, излучающих континуумы M в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) [1–9].

Однако, как следует из общих соображений, обычный канал однофононной релаксации энергии экситонов должен подавляться с уменьшением размера кластеров. Действительно, при переходе от кристаллов инертных элементов к кластерам* спектр экситонов с квазинепрерывным набором уровней энергии в зоне трансформируется в дискретный спектр. При этом можно принять, что ширина области энергий дискретных состояний экситонов в кластерах близка к ширине экситонной зоны кристалла** [11]. Исходя из этого обычный канал однофононной релаксации энергии экситонов должен подавляться в области размеров кластеров, когда средний энергетический промежуток между ближайшими уровнями в экситонной зоне кластера, $\Delta \cong \Delta E/N$ (ΔE — ширина экситонной зоны, N — число атомов в кластере), превышает дебаевскую энергию фонона $\hbar\omega_D$. Для $\Delta > \hbar\omega_D$ экситон может передавать свою энергию кластеру только через одновременное излучение двух или нескольких фононов. Переход от однофононного процесса релаксации энергии к многофононному, обусловленный отмеченным размерным эффектом в дискретном спектре энергии экситонов кластеров, должен приводить к блокированию обычного канала релаксации энергии по экситонной зоне и создавать возможность другого пути релаксации.

В работе [5] при исследовании механизма десорбции возбужденных атомов и молекул из кластеров инертных элементов, при их бомбардировке

электронами, был обнаружен новый путь релаксации энергии экситонов, сильно зависящий от размера кластеров. В отличие от обычного канала однофононной релаксации в этом случае процесс релаксации заканчивался десорбцией возбужденных атомов $R^*(^1,3P_1)$ и молекул $R_2^*(CO_u^+, ^1,3\Sigma_u^{+v})$ из кластеров по механизму «безызлучательной эксимерной диссоциации» [5] с последующим их излучением в ВУФ диапазоне. В настоящей работе доказывается, что именно этот канал релаксации обусловлен особенностями спектра энергии экситонов кластеров инертных элементов в определенной области размеров.

Разветвление экситонного процесса релаксации на два канала, каждый из которых заканчивается в различных радиационных состояниях, создает уникальную возможность для наблюдения влияния размерного эффекта в спектре энергии экситонов кластеров на распределение энергии экситонов между однофононным и многофононным каналами релаксации методом катодоллюминесцентной ВУФ спектроскопии. Существенные изменения в процессе энергетической релаксации должны отчетливо проявиться в ВУФ спектре катодоллюминесценции кластеров в области критического среднего размера:

$$N_c \cong \Delta E/\hbar\omega_D, \quad (1)$$

где ΔE — ширина экситонной зоны, $\hbar\omega_D$ — дебаевская энергия фонона. Проведенные оценки показывают, что для кластеров инертных элементов критический средний размер N_c находится в области размеров примерно от 100 до 250 атомов/кластер (см. табл. 1). При оценках принималось во внимание, что частотный спектр колебаний атомов в кла-

Таблица 1. Параметры N_c , p_0 и p_1 , характеризующие разветвление экситонного процесса релаксации энергии.

Вещество	p_0 для $N > N_c$	p_1 для $N > N_c$	ΔE_b , эВ [2]	$\hbar\omega_D$, мэВ [1]	N_c по (1)	N_c с функцией распределения по (5)	$\bar{N}_{0\text{exp}}$
Ag	0,87	0,23	0,9	8,04	112	150	160
Kr	0,84	0,04	1,14	6,18	185	170	170
Xe	0,73	0,01	1,41	5,52	255	180	190

П р и м е ч а н и е: $\hbar\omega_D$ — дебаевская энергия фонона; ΔE_b — ширина p -экситонной зоны, полученная путем увеличения ширины s -экситонной зоны в 1,5 раза [2].

* Рассмотрение проводится в рамках кристаллической модели, потому что экситонные полосы в спектрах возбуждения ВУФ флуоресценции кластеров инертных элементов слабо зависят от структуры кластеров и близки к экситонным полосам в соответствующих спектрах кристаллов инертных элементов [10,11].

** Для простоты изложения область энергий дискретных состояний экситонов в кластерах с шириной, близкой к ширине экситонной зоны кристалла, будем называть экситонной зоной кластера.

стерах инертных элементов, содержащих более 55 атомов/кластер, близок к фоновому спектру массивных кристаллов инертных элементов [12].

Целью настоящей работы является установление влияния размерного эффекта в спектре энергии экситонов на релаксацию экситонов в кластерах аргона, криптона и ксенона методом катодолюминесцентной ВУФ спектроскопии. Для этого проведены совместные экспериментальные и теоретические исследования особенностей в зависимостях ВУФ спектров катодолюминесценции кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N от их размера. Особое внимание уделено области размеров вблизи значений N_c , в которой предполагается переход от однофононного процесса релаксации к многофононному.

Экспериментальная установка и методика измерений

Свободные кластеры аргона, криптона и ксенона формировались в процессе гомогенной конденсации газа в сверхзвуковых струях инертных газов, вытекающих из конического сопла в вакуумную камеру. Средний размер кластеров в месте возбуждения струи электронами варьировали давлением P_0 и температурой T_0 газа на входе в сопло.

Спектроскопическая установка, на которой проводили измерения, состояла из малогабаритного газоструйного источника ВУФ излучения и вакуумного монохроматора СП-68. Исследуемый газ, пройдя теплообменник и приобретя его заданную температуру, формировался коническим соплом в сверхзвуковую струю, вытекающую в вакуумную камеру. Для откачки вещества струи использовали криогенный насос, охлаждаемый жидким водородом. При этом давление газа в камере не превышало 10^{-3} Па. Кластерная струя возбуждалась электронным пучком с энергией 1 кэВ и током 20 мА на расстоянии 30 мм от выходного сечения сопла, обеспечивающем локальность измерений [5]. Возникающее ВУФ излучение попадало на входную щель вакуумного монохроматора СП-68, разлагалось в спектр дифракционной решеткой, имеющей 600 штр/мм. За выходной щелью монохроматора СП-68 излучение регистрировали фотоумножителем ФЭУ-79 с нанесенным на его торец слоем салицилата натрия, а в ряде экспериментов вторично-электронным умножителем типа ВЭУ-6. Сигнал с выхода детекторов излучения регистрировали по схеме счета импульсов с записью. Подробное описание установки дано в работе [5].

В экспериментах использовали сверхзвуковое коническое сопло с диаметром критического сечения 0,34 мм, углом конуса $8,60^\circ$ и отношением площадей выходного сечения к критическому 36,7. Как отме-

чалось, распределение кластеров по размерам в струе варьируется давлением P_0 и температурой T_0 газа на входе в сопло. Поэтому ВУФ спектры излучения сверхзвуковых струй аргона, криптона и ксенона исследовали при давлениях P_0 и температурах T_0 газа в интервале значений соответственно 0,03–0,1 МПа и 150–600 К. Корреляцию между ВУФ спектрами, зарегистрированными при разных P_0 и T_0 , и средними размерами кластеров \bar{N} в месте возбуждения струи электронным пучком устанавливали посредством градуировочных кривых $\bar{N}(P_0, T_0)$. Градуировочные кривые $\bar{N}(P_0, T_0)$ были получены методом дифракции электронов на электронографической установке по методике, описанной в [5, 13]. Относительная погрешность в определении среднего размера кластеров \bar{N} не превышала 30%.

В работе проведены две серии экспериментов. В первой серии исследовали особенности ВУФ спектров катодолюминесценции кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N в области критического среднего размера N_c , который согласно проведенным оценкам составляет примерно 100–250 атомов/кластер. Для этого измеряли ВУФ спектры катодолюминесценции сверхзвуковых струй аргона, криптона и ксенона атомного состава, а также при наличии в них кластеров в области критического среднего размера N_c . Спектры измеряли в интервале длин волн 100–160 нм, 110–180 нм и 125–200 нм соответственно для струй аргона, криптона и ксенона.

Во второй серии экспериментов для кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N в области критического среднего размера $N_c \cong 100$ –250 атомов/кластер в зависимости от размера кластеров исследовали особенности в отношении Q интегральной интенсивности каждой эмиссии десорбированных из кластеров частиц к интегральной интенсивности соответствующего кластерного континуума M . Для этого измеряли зависимости ВУФ спектров излучения сверхзвуковых струй аргона, криптона и ксенона от температуры T_0 газа на входе в сопло при постоянном давлении P_0 из интервала значений $P_0 = 0,03$ –0,1 МПа. Из полученных спектров определяли интегральные интенсивности континуумов M кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N и каждой эмиссии десорбированных из кластеров частиц в широком диапазоне средних размеров 10–5000 атомов/кластер.

ВУФ излучение возбужденных атомов и молекул, десорбированных из кластеров, отделялось от ВУФ излучения частиц газовой фазы струи при помощи закона «соответствующих струй» [14]. В этом случае положение максимума в зависимостях интенсивностей эмиссий десорбированных частиц от температуры T_0 газа на входе в сопло для разных давлений P_0 удовлетворяет соотношению $P_0 T_0^{-2,5} = \text{const}$, которое соот-

ветствует одинаковому распределению кластеров по размерам.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 (слева) представлены ВУФ спектры излучения струй аргона, криптона и ксенона в широком интервале длин волн 100–200 нм, зарегистрированные при атомном составе струй и при наличии в них кластеров в области критического среднего размера N_c . На том же рисунке справа приведены детали спектров в области атомных резонансных переходов $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ и $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ во втором порядке дифракции.

ВУФ спектры струй атомного состава состоят из двух резонансных линий L_1 и L_2 , излучаемых возбужденными атомами $R^*(^1P_1)$ и $R^*(^3P_1)$. С появлением в струях кластеров характер спектров изменяется: наряду с резонансными линиями атомов присутствуют молекулярные полосы и континуумы. При этом интенсивность линий L_1 и L_2 значительно увеличивается по сравнению с их интенсивностью при атомном составе струи из-за эффективной де-

сорбции возбужденных атомов $R^*(^1P_1)$ и $R^*(^3P_1)$ из кластеров при бомбардировке их электронами [5,6].

С появлением в струях кластеров в области критического среднего размера N_c в ВУФ спектрах наблюдаются широкие континуумы M , характерные для кристаллов инертных элементов [1–4]. Эти континуумы излучаются локализованными экситонами типа эксимерных молекул R_2^* , образованных в нейтральных кластерах в колебательно-релаксированных состояниях $^{1,3}\Sigma_u^+(^3P_{1,2} + ^1S_0)$ в процессе автолокализации экситонов из нижайших s -зон [6,7]. В кластерах аргона локализованные экситоны образуются также в частично колебательно-релаксированном состоянии $B^1\Sigma_u^{+v} (^3P_1 + ^1S_0)$, излучающие континуум M_3 с максимумом интенсивности 109 нм [5,6,15]. Некоторый вклад в излучение континуума M_3 вносят также эксимерные молекулы, десорбированные из кластеров аргона в частично колебательно-релаксированных состояниях $B^1\Sigma_u^{+v}$ и $A^3\Sigma_u^{+v}$ (см. рис. 8 в [5]). Кроме того, в рассматриваемых спектрах присутствует ряд нетривиальных эмиссий возбужденных атомов и эксимерных молекул, де-

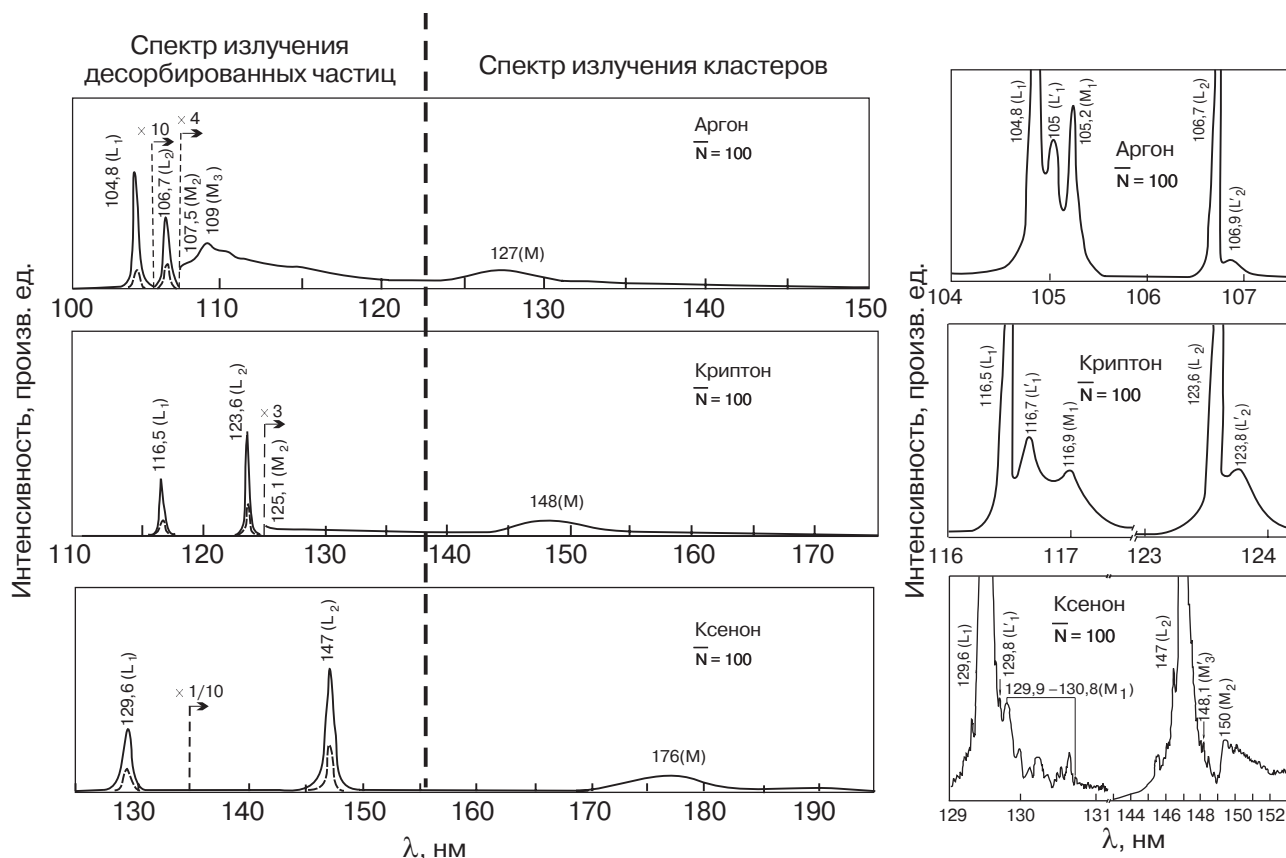


Рис. 1. ВУФ спектры излучения струй аргона, криптона и ксенона при наличии в них кластеров с $\bar{N} = 100$ атомов/кластер. Слева показаны спектры излучения кластеров и десорбированных из них частиц в широком диапазоне длин волн (пунктирные линии относятся к струе, содержащей только атомы). Справа приведены спектры десорбированных частиц из [5] во втором порядке дифракции. Для наглядности в этих спектрах по оси абсцисс отложены длины волн, соответствующие первому порядку дифракции.

сорбированных из кластеров инертных элементов при бомбардировке их электронами [5,6,16]:

- резонансные линии L_1 и L_2 возбужденных свободных атомов $R^*(^1P_1, ^3P_1)$, десорбированных из кластеров в газовую «матрицу» струи;

- узкие полосы L'_1 и L'_2 возбужденных атомов $R^*(^1P_1, ^3P_1)$, которые после десорбции из кластеров локализируются вблизи их поверхности. Полосы L'_1 и L'_2 сдвинуты на 0,2 нм в сторону больших длин волн относительно резонансных линий L_1 и L_2 ;

- полосы M_1 эксимерных молекул с малой энергией связи в колебательно-релаксированном состоянии $C^1\Sigma_u^+(^1P_1 + ^1S_0)$;

- полосы M_2 и M'_3 десорбированных эксимерных молекул в колебательно-возбужденных состояниях $1,3\Sigma_u^{+v}(^3P_{1,2} + ^1S_0)$.

Следует отметить, что все эмиссии, перечисленные выше, отсутствуют в ВУФ спектрах катодолуминесценции чистых кристаллов аргона, криптона и ксенона за исключением линий десорбированных атомов $Ar^*(^1P_1, ^3P_1)$ [17].

В работе [5] показано, что возбужденные частицы десорбируют из кластеров в области среднего размера $\bar{N} \cong 100$ атомов/кластер главным образом по механизму «безызлучательной эксимерной диссоциации». Согласно этому механизму в кластерах образуются высоковозбужденные эксимерные молекулы R_2^{**} с пределом диссоциации $R^{**}(np^5(n+1)p) + R(^1S_0)$ (где $n = 3, 4, 5$ соответственно для Ar, Kr, Xe) в процессе автолокализации экситонов из высокоэнергетичной p -зоны. Последующая безызлучательная диссоциация этих молекул приводит к десорбции возбужденных атомов $R^*(^1P_1, ^3P_{0,1,2})$. Эксимерные молекулы R_2^* , десорбированные из кластеров, возникают при столкновении «горячих» возбужденных атомов $R^*(^1P_1, ^3P_1)$ с атомами кластера в основном состоянии.

На рис. 2 для каждого из трех веществ представлены зависимости отношения Q интегральной интенсивности эмиссии каждого вида десорбированных частиц к интегральной интенсивности кластерного континуума M от температуры газа T_0 при $P_0 = \text{const}$ (нижняя шкала) и от среднего размера кластеров \bar{N} (верхняя шкала). Зависимости отношения Q приведены для линий излучения L_1 и L_2 десорбированных возбужденных атомов $R^*(^1P_1, ^3P_1)$ и полосы M_1 десорбированных эксимерных молекул $R_2^*(C^1\Sigma_u^+)$. Аналогичный ход имеют размерные зависимости отношения Q для других эмиссий десорбированных частиц. На том же рисунке пунктиром приведена размерная зависимость интегральной интенсивности для кластерного континуума M .

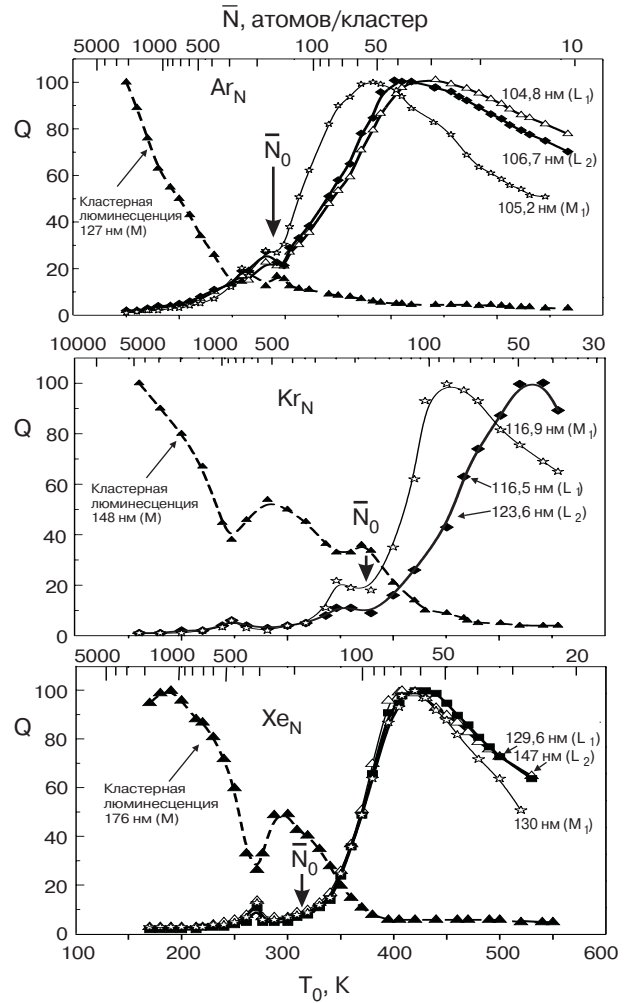


Рис. 2. Зависимости $Q(T_0)$ при $P_0 = \text{const}$ (нижняя шкала) и $Q(\bar{N})$ (верхняя шкала) для линий L_1 , L_2 и полос M_1 десорбированных частиц. Пунктиром изображена размерная зависимость интегральной интенсивности кластерного континуума M . Зависимости для аргона и криптона получены при $P_0 = 0,1$ МПа, для ксенона $P_0 = 0,03$ МПа.

Из рассмотрения данных на рис. 2 следует, что для каждого из исследуемых веществ (Ar, Kr, Xe) интегральная интенсивность линий L_1 и L_2 десорбированных атомов и узкой полосы M_1 десорбированных эксимерных молекул относительно интегральной интенсивности континуума M довольно быстро увеличивается до максимума с уменьшением среднего размера кластеров. В противоположность этому интенсивность континуума M кластеров (показана на рисунке штриховой линией) падает с уменьшением среднего размера кластеров. Такое существенное различие в характере зависимостей интенсивностей континуума M кластеров и эмиссий десорбированных из кластеров возбужденных частиц от размера кластеров является доказательством существования в кластерах инертных элементов двух различных каналов релаксации энергии электронного возбуж-

дения. Один из них заканчивается десорбцией возбужденных атомов и молекул с последующим их излучением в ВУФ диапазоне, другой — заселением нижних колебательных уровней эксимерных молекул $R_2^*(^1,3\Sigma_u^+)$ в кластерах с последующей их ВУФ люминесценцией. Таким образом, зависимости отношений интегральных интенсивностей Q от размера кластеров по сути дела характеризуют «размерную зависимость» отношения эффективности двух каналов релаксации энергии. Это отношение резко увеличивается с уменьшением среднего размера кластеров примерно от 190 до 50 атомов/кластер. В связи с этим следует отметить, что оценочный критический размер кластеров N_c (см. табл. 1), определяющий переход от однофононного процесса релаксации к многофононному, как раз приходится на область резких изменений в зависимостях отношений интенсивностей эмиссий двух релаксационных каналов. Если учесть, что люминесценция кластеров (континуум M) имеет место при релаксации экситонов вдоль их дисперсионной кривой, то наблюдаемый резкий рост отношений интегральных интенсивностей Q с уменьшением среднего размера кластеров примерно от 190 до 50 атомов/кластер свидетельствует о блокировании однофононного релаксационного канала новым конкурирующим каналом релаксации, который заканчивается десорбцией возбужденных частиц. То, что блокирование однофононного релаксационного канала «размывается» на довольно широкий интервал размеров, является следствием широкой функции распределения кластеров по размерам в струе.

Из проведенного рассмотрения следует, что блокирование обычного для кристаллов релаксационного канала через зоны свободных экситонов обусловлено размерным эффектом в спектре энергии экситонов кластеров. В кластерах Ag_N , Kr_N и Xe_N больших размеров ($N > N_c$), когда среднее расстояние между ближайшими уровнями в экситонной зоне Δ меньше дебаевской энергии фонона $\hbar\omega_D$, имеет место обычный однофононный процесс релаксации энергии экситонов, как в массивных кристаллах инертных элементов. При таком пути релаксации происходит сброс энергии экситонов из высокоэнергетических зон в нижайшие экситонные s -зоны с последующим образованием локализованных экситонов типа эксимерных молекул $R_2^*(^1,3\Sigma_u^+)$, излучающих континуум M . На рис. 3 этот релаксационный канал обозначен штриховыми стрелками. Однако при уменьшении размера кластеров до величины $N \leq N_c$, когда среднее расстояние между ближайшими уровнями в экситонной зоне $\Delta > \hbar\omega_D$, экситон может передавать свою энергию кластеру через одновременное излучение двух или несколь-

ких фононов, т.е. более медленным путем. В этом случае быстрый однофононный процесс релаксации энергии заменяется более медленным многофононным процессом. В результате обычный канал релаксации энергии блокируется и появляется новый путь релаксации, который заканчивается десорбцией возбужденных атомов и молекул по механизму «безызлучательной эксимерной диссоциации» [5]. На рис. 3 этот путь релаксации обозначен сплошными стрелками. Он начинается с высоковозбужденного терма эксимерной молекулы R_2^{**} с пределом диссоциации $R^{**}(np^5(n+1)p) + R(^1S_0)$ (где $n = 3, 4, 5$ соответственно для Ag, Kr, Xe), которая образуется в процессе автолокализации экситона из более высокоэнергетической p -зоны ($n = 1, 1'$). Релаксационный канал действует через колебательные уровни высоковозбужденного эксимерного терма, который пересекается с отталкивательными термами более низких состояний молекулы R_2^* с пределами диссоциации $^1P_1 + ^1S_0, ^3P_0 + ^1S_0, ^3P_1 + ^1S_0, ^3P_2 + ^1S_0$. Последующая релаксация может происходить по одному из отталкивательных термов, что приводит к освобождению большой кинетической энергии, достаточной для десорбции возбужденного атома в одном из состояний $^1P_1, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$. Помимо возбужденных атомов $R^*(^1P_1, ^3P_{0,1,2})$ из кластеров могут десорбировать и эксимерные молекулы в колебательно-релаксированном состоянии $C^1\Sigma_u^+(^1P_1 + ^1S_0)$, а также в колебательно-возбужденных состояниях $A^3\Sigma_u^{+v}(^3P_2 + ^1S_0)$ и $B^1\Sigma_u^{+v}(^3P_1 + ^1S_0)$, излучающие эмиссии M_1, M_2 и M'_3 (см. рис. 1). Эти молекулы возникают в результате столкновений возбужденных атомов, образованных при диссоциации R_2^{**} и находящихся в одном из состояний $^1P_1, ^3P_1, ^3P_2$, с атомами кластера в основном состоянии. Размерный эффект в десорбции возбужденных атомов и молекул из кластеров инертных элементов по механизму «безызлучательной эксимерной диссоциации» подробно описан в работе [5]. Кроме того, рассмотренный канал десорбции был частично прослежен для кластеров аргона фиксированного среднего размера $\bar{N} \sim 100$ атомов/кластер с помощью времяпролетной техники в [19].

Размерный эффект в спектре энергии экситонов кластеров влияет на распределение релаксированных экситонов между двумя рассмотренными каналами, вызывая соответствующие изменения в зависимостях интенсивности излучения кластеров идесорбированных из них возбужденных частиц от размера кластеров. Например, как следует из анализа экспериментальных данных (см. рис. 2), интегральные интенсивности эмиссий L_1, L_2 и M_1 десорбированных частиц, которые не наблюдаются в кристаллах тяжелых инертных элементов,

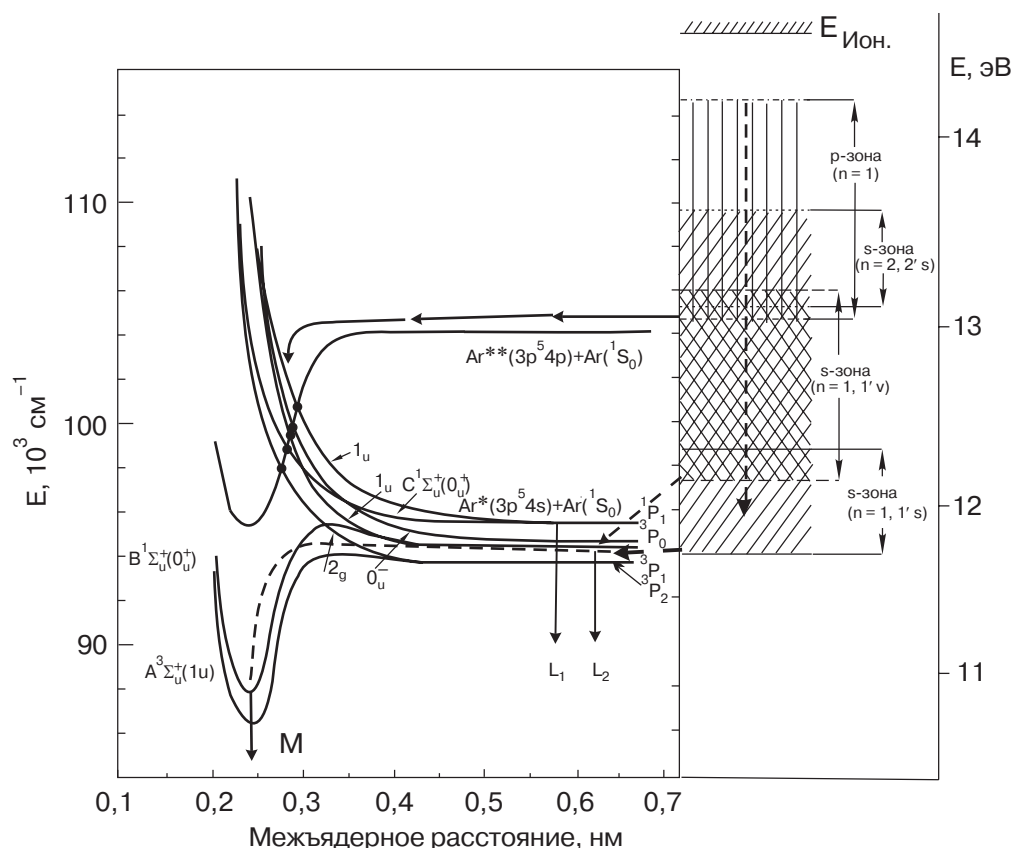


Рис. 3. Энергетическая схема релаксации экситонов в кластерах аргона. Слева — потенциальные кривые некоторых возбужденных состояний молекулы аргона с пределами диссоциации $Ar^*(3p^5 4s) + Ar(3p^6 1S_0)$ и $Ar^{**}(3p^5 4p) + Ar(3p^6 1S_0)$ [18]. Справа — схематическое изображение энергетических областей зон поверхностных (*s*) и объемных (*v*) *s*- и *p*-экситонов кластеров Ar_{100} [10,2]. Релаксационный путь экситонов — в малом кластере (\rightarrow), в большом кластере (или кристалле) ($-\rightarrow$). На схеме не приведены зоны объемных экситонов с $n = 2, 3$ для больших кластеров.

значительно усиливаются в области размеров $\bar{N} < 160-190$ атомов/кластер, на которую приходятся оценочные значения критического размера $N_c \approx 100-250$ атомов/кластер. При этом доминирующий континуум *M* кластерной люминесценции сильно подавлен. В противоположность этому с увеличением среднего размера кластеров в области $\bar{N} > 160-190$ атомов/кластер интегральная интенсивность континуума *M* увеличивается, а эмиссий десорбированных частиц, наоборот, уменьшается. Из этого следует, что вероятность десорбции *p* должна быть близка к единице для $N < N_c$ и намного меньше единицы для $N > N_c$:

$$p = p_0 \text{ для } N < N_c, \quad p = p_1 \text{ для } N > N_c \quad (p_0 \gg p_1). \quad (2)$$

Степень десорбции, определяющая блокирование пути релаксации через зоны свободных экситонов, может быть охарактеризована отношением

$$\bar{Q} = \frac{p}{1-p} \quad (3)$$

доли возбужденных *ns*-атомов ($n = 4, 5, 6$ соответственно для Ar, Kr, Xe), излучающих после десорбции, к числу *ns*-атомов, излучающих после образования связанных термов ($ns + 1S_0$) в кластерах. С уменьшением размера кластера отношение (3) должно резко расти в точке $N = N_c$.

Для количественного описания разветвления процесса экситонной релаксации используем отношение \bar{Q} , определяемое как отношение суммарной интегральной интенсивности люминесценции десорбированных атомов* к интегральной интенсивности люминесценции континуума *M* кластеров. Это отношение, взятое из экспериментальных спектроскопических данных, представлено точками на рис. 4 для кластеров разных средних размеров \bar{N} . Экспериментальная зависимость имеет характер размытого порога вместо резкой ступени в подобной зависимо-

* Интегральная интенсивность излучения десорбированных эксимерных молекул не учитывается, поскольку она намного меньше интегральной интенсивности излучения возбужденных десорбированных атомов из кластеров (см. рис. 1).

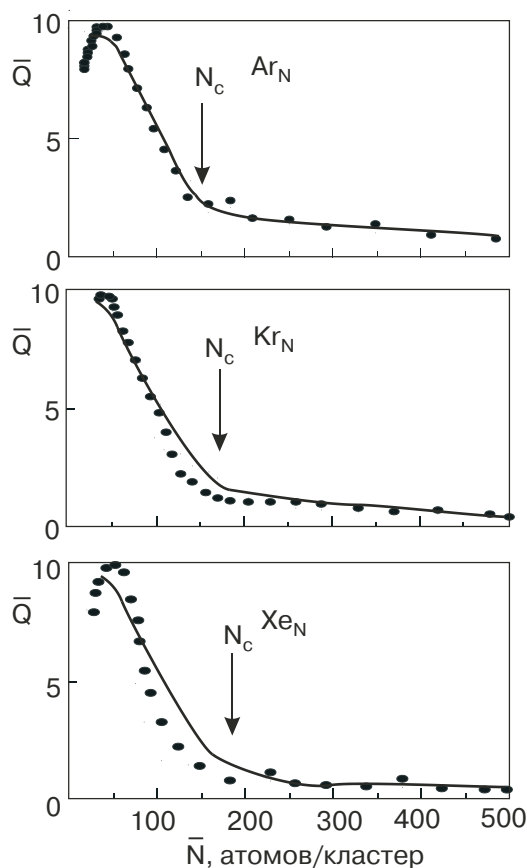


Рис. 4. Зависимости отношения суммарной интегральной интенсивности люминесценции десорбированных возбужденных атомов к интегральной интенсивности кластерного континуума M от размера кластеров: (●) — экспериментальные точки; (—) — расчетная кривая.

сти в точке $N = N_c$, заданной уравнениями (2) и (3). Как отмечалось, «размазывание» порога является следствием широкой функции распределения кластеров по размерам в струе.

Для того чтобы сравнить расчетную зависимость $\bar{Q}(N)$, устанавливаемую уравнениями (2) и (3), с экспериментальными спектроскопическими данными необходимо усреднить функцию распределения кластеров по размерам в струе. Распределение кластеров по размерам описывается следующей функцией распределения [20]:

$$f(N) = (4/\bar{N}^2)N \exp(-2N/\bar{N}). \quad (4)$$

Кластеры с размерами $N < N_c$, для которых открывается канал десорбции с большой вероятностью p_0 , составляют долю

$$\varepsilon = \int_0^{N_c} f(N)dN = 1 - \left(\frac{2N_c}{\bar{N}} + 1 \right) \exp\left(-\frac{2N_c}{\bar{N}} \right) \quad (5)$$

от суммарной массы кластеров в струе, \bar{N} — экспериментальное значение среднего размера класте-

ров. Для оставшихся кластеров, составляющих долю $(1 - \varepsilon)$, канал десорбции открывается с меньшей вероятностью p_1 . Доля возбужденных десорбированных атомов из кластеров, усредненная по всем кластерам в струе есть $\varepsilon p_0 + (1 - \varepsilon)p_1$. Тогда отношение \bar{Q} суммарной интегральной интенсивности люминесценции десорбированных атомов к интегральной интенсивности люминесценции кластерного континуума, после усреднения по всем кластерам, имеет вид

$$\bar{Q} = \frac{\varepsilon p_0 + (1 - \varepsilon)p_1}{1 - \varepsilon p_0 - (1 - \varepsilon)p_1}. \quad (6)$$

Выражение (6) является функцией параметров N_c , p_0 и p_1 , а также среднего размера кластеров \bar{N} . Эти параметры, характеризующие процесс релаксации, определялись подгонкой через согласование уравнения (6) с соответствующими экспериментальными зависимостями, представленными точками на рис. 4. Параметры N_c , p_0 и p_1 , полученные таким способом для кластеров аргона, криптона и ксенона, приведены в табл. 1. Зависимость (6) с этими параметрами представлена на рис. 4 сплошными линиями. Она воспроизводит размытый порог экспериментально полученного отношения \bar{Q} с уменьшением \bar{N} . На рис. 4 видно также, что излучение десорбированных возбужденных частиц значительно увеличивается, начиная с некоторой критической величины N_c . В табл. 1 для сравнения приведены оценочные величины N_c , полученные из выражений (1), (5) и экспериментальные значения \bar{N}_0 в точке сильного роста интенсивности излучения десорбированных возбужденных частиц (на рис. 2 точка \bar{N}_0 отмечена стрелкой). Величины N_c , в том числе полученные из выражения (1), находятся вблизи экспериментального значения \bar{N}_0 , начиная с которого излучение десорбированных частиц начинает расти с уменьшением \bar{N} .

Из анализа данных табл. 1 следует также, что вероятность p релаксации, приводящей к десорбции частиц, уменьшается от аргона к ксенону. Причем, вероятность p_0 , относящаяся к области размеров $N < N_c$, слегка уменьшается, тогда как вероятность p_1 , относящаяся к интервалу $N > N_c$, уменьшается более чем на порядок. При этом обращает внимание, что для кластеров аргона больших размеров ($N > N_c$), в которых уже превалирует быстрый однофононный процесс релаксации энергии экситонов, вероятность p_1 заметно отличается от нуля. Это согласуется с известными экспериментальными данными о том, что десорбция возбужденных частиц из больших кластеров и кристаллов аргона происходит по хорошо известному твердотельному механизму «эжекции из полости» [21–24].

Заключение

Проведенные совместные экспериментальные и теоретические исследования особенностей в зависимостях ВУФ спектров катодоллюминесценции кластеров Ar_N , Kr_N и Xe_N от их размера позволили выявить влияние размерного эффекта в спектре энергии экситонов на их энергетическую релаксацию в кластерах инертных элементов. Обнаружены яркие особенности в области критического среднего размера $N_c \cong 160-190$ атомов/кластер в зависимостях отношения интегральной интенсивности эмиссий десорбированных частиц к интегральной интенсивности кластерного континуума M от размера кластеров, которые позволили установить два конкурирующих канала релаксации энергии экситонов, зависящих от размера кластеров. В кластерах больших размеров $\bar{N} > N_c$ действует типичный для твердых тел однофононный процесс релаксации энергии экситонов вдоль их дисперсионной кривой, приводящий к сбросу энергии в нижайшие экситонные s -зоны. В результате последующей автолокализации s -экситонов внутри кластеров образуются центры типа возбужденных колебательно-релаксированных эксимерных молекул $R_2^*(^1,^3\Sigma_u^+)$, излучающих мощные континуумы M в области ВУФ. При однофононном процессе релаксации расстояние между ближайшими уровнями Δ в экситонной зоне меньше дебаевской энергии фонона $\hbar\omega_D$. Установлено также, что с уменьшением среднего размера кластеров до величины $\bar{N} \leq N_c$, когда расстояние $\Delta > \hbar\omega_D$, однофононный процесс релаксации заменяется многофононным. В результате путь релаксации энергии экситонов через экситонные зоны блокируется и начинает действовать новый конкурирующий канал релаксации энергии. На основании анализа полученных результатов выявлено, что в области размеров $\bar{N} < N_c$ новый канал релаксации начинается с более высокоэнергетичной p -зоны и заканчивается десорбцией возбужденных атомов $R^*(^1P_1, ^3P_1)$ и эксимерных молекул $R_2^*(C^1\Sigma_u^+)$, $R_2^*(^1,^3\Sigma_u^+)$ по механизму «безызлучательной эксимерной диссоциации», предложенному в [5]. Радиационный распад возбужденных десорбированных частиц приводит к формированию линейчатых и полосатых спектров в области ВУФ.

Таким образом, существование размерного эффекта в релаксационных процессах обусловлено специфическими особенностями спектра энергии экситонов кластеров инертных элементов. Эти особенности влияют на распределение энергии экситонов между двумя конкурирующими каналами релаксации, приводя к перераспределению интенсивности эмиссий в ВУФ спектрах излучения исследуемых кластеров. Поэтому катодоллюминесцентная ВУФ

спектроскопия кластеров инертных элементов может служить в качестве уникального индикатора изменений, происходящих в спектре энергии экситонов с размером кластеров, и влияния этих изменений на релаксацию экситонов.

Авторы выражают благодарность В.Н. Сомоварову, Е.В. Савченко и Е.И. Тарасовой за полезные дискуссии.

1. N. Schwenter, E. Koch, and J. Jortner, *Electronic Excitations in Condensed Rare Gases, Springer Tracts in Modern Physics* **107**, Springer Verlag, Berlin (1985).
2. A.M. Ratner, *Phys. Rep.* **296**, 197 (1996).
3. K.S. Song and R.T. Williams, *Self-Trapped Excitons, Springer Series in Solid State Science* **105**, Springer Verlag, Berlin (1996).
4. Криокристаллы, Б.И. Веркин, А.Ф. Прихотько (ред.), Наука Думка, Киев (1992).
5. Е.Т. Verkhovtseva, Е.А. Bondarenko, and Yu.S. Doronin, *Fiz. Nizk. Temp.* **30**, 34 (2004).
6. Е.Т. Verkhovtseva, Е.А. Bondarenko, and Yu.S. Doronin, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 181 (1987).
7. T. Möller, *Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters* **20**, 1 (1991).
8. E.V. Savchenko, A.N. Ogurtsov, and O.N. Grigoraschchenko, *Fiz. Tverd. Tela* **40**, 903 (1998).
9. A.G. Belov, I.Ya. Fugol, E.M. Yurtaeva, and O.V. Bazhan, *J. Lumin.* **91**, 107 (2000).
10. J. Wörmer and T. Möller, *Z. Phys.* **D20**, 39 (1991).
11. M.A. Ratner, E.T. Verkhovtseva, and A.M. Ratner, *J. Lumin.* **68**, 255 (1996).
12. M.R. Hoar and P. Pal, *Adv. Phys.* **24**, 645 (1975).
13. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Е.А. Бондаренко, Э.Т. Верховцева, *ФНТ* **23**, 190 (1997).
14. O.F. Hagena and W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**, 1793 (1972).
15. Э.Т. Верховцева, В.И. Яременко, Я.М. Фогель, *Оптика и спектроскопия* **44**, 3889 (1978).
16. Э.Т. Верховцева, Е.А. Бондаренко, Ю.С. Доронин, *Хим. физ.* **10**, 956 (1991).
17. G. Zimmerer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B91**, 601 (1994).
18. R.S.F. Shang and D.W. Setler, *J. Chem. Phys.* **69**, 3885 (1978).
19. P.J.M. Van der Burgt and J.W. McConkey, *J. Chem. Phys.* **102**, 8414 (1995).
20. M.A. Ratner, *Fiz. Nizk. Temp.* **25**, 266 (1999).
21. M. Joppien, F. Grotelüschen, T. Kloiber, M. Lengen, T. Möller, J. Wörmer, G. Zimmerer, J. Keto, M. Kykta, and M.C. Castex, *J. Lumin.* **48-49**, 601 (1991).
22. F. Colletti, J.M. Debever, and G. Zimmerer, *J. Phys. Lett.* **45**, L-467 (1984).
23. C.T. Reimann, W.L. Brown, D.E. Grosjean, M.J. Nowakowski, and W.T. Buller, *Phys. Rev.* **B45**, 43 (1992).
24. M. Runne and G. Zimmerer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B101**, 156 (1995).

The influence of size effect in the exciton energy spectrum of inert element clusters upon the exciton energy relaxation

E.T. Verkhovtseva, E.A. Bondarenko,
Yu.S. Doronin, and A.M. Ratner

The influence of the size effect in the exciton energy spectrum of inert element clusters upon the exciton energy relaxation was studied by the VUV cathodoluminescence spectroscopic method. The ordinary single-phonon relaxation

of excitons appears to be blocked as the mean size of the clusters decreases from a certain critical value $N_c \sim 160-190$ atoms/cluster. This occurs because the separation between the neighboring exciton levels in the band increases up to the Debye photon energy. As a result, a new relaxation channel (suppressed in solids) comes into operation. It culminates in desorption of the excited atoms and molecules from the clusters of inert elements

Keywords: cluster, size effect, exciton energy spectrum, relaxation.