

Письма редактору

Прямое наблюдение свободных экситонов в спектрах люминесценции кластеров ксенона

В.Л. Вакула, А.Г. Данильченко, Ю.С. Доронин, С.И. Коваленко,
М.Ю. Либин, В.Н. Самоваров

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

Статья поступила в редакцию 9 февраля 2007 г.

Впервые для свободных кластеров инертных газов обнаружена люминесценция поверхностных и объемных экситонов. Эксперименты проведены на кластерах ксенона, формируемых в сверхзвуковой струе, истекающей в вакуум. Оптические исследования дополнены электронографическими измерениями для выяснения влияния структуры кластеров на их оптические спектры.

Вперше для вільних кластерів інертних газів виявлено люмінесценцію поверхневих та об'ємних екситонів. Експерименти проведено на кластерах ксенону, які сформовані у надзвуковому струмені, що витікає у вакуум. Оптичні дослідження доповнено електронографічними вимірами для з'ясування впливу структури кластерів на їхні оптичні спектри.

PACS: 36.40.Vz Оптические свойства кластеров;
61.14.-x Дифракция и рассеяние электронов.

Ключевые слова: поверхностный и объемный экситоны, ксеноновый кластер, катодолуминесценция.

1. Свободные и автолокализованные экситоны являются фундаментальными электронными возбуждениями в кристаллах инертных газов. Спектр свободных (когерентных) экситонов был зарегистрирован в спектрах поглощения и люминесценции массивных криокристаллов. В свободных кластерах инертных газов экситонные уровни проявляются в спектрах поглощения, которые формируются за характерные времена масштаба 10^{-14} – 10^{-15} с. В работах [1,2] показано, что экситонные уровни, как поверхностные, так и объемные, уже существуют в кластерах с числом атомов 50–150. Время жизни свободного экситона значительно больше ($\sim 10^{-9}$ с), поэтому он может эффективно затухать при взаимодействии с примесями, дефектами, поверхностью кристалла, а также за счет автолокализации в атомарные и молекулярные возбужденные центры. В массивных кристаллах ксенона люминесценция свободных экситонов наблюдается только в достаточно совершенных бездефектных образцах, при этом ее

интенсивность резко увеличивается при понижении температуры ниже 60 К.

До настоящей работы о наблюдении люминесценции от объемных и поверхностных экситонов в свободных кластерах инертных газов, в том числе ксенона, не сообщалось. Вместе с тем обнаружение экситонной люминесценции кластеров инертных газов представляет не только самостоятельный интерес для физики криокристаллов, но и открывает новые подходы для изучения эффектов квантового confinement, в том числе в квантовых точках на основе ван-дер-ваальсовых кластеров. В настоящее время по спектрам люминесценции эти квантовые эффекты широко изучаются в полупроводниковых кластерах, например в системах типа CdS [3,4].

2. Эксперименты проведены методом конденсации газа в сверхзвуковой струе, истекающей в вакуум. Использована смесь аргона и ксенона, причем концентрация C ксенона в исходной газовой смеси варьировалась в интервале 1–6,5 ат.%. Давление p_0

и температуру T_0 на входе в сопло изменяли от 0,5 до 2,5 атм и от 240 до 160 К соответственно. Электронографические исследования, проведенные параллельно с оптическими, показали, что в зависимости от этих параметров реализуются кластерные пучки следующих составов:

- смешанные аргон-ксеноновые кластеры с ксеноновым кором, имеющим икосаэдрическую (квазикристаллическую) структуру, и аргоновой оболочкой;
- смешанные аргон-ксеноновые кластеры с кристаллическим (ГЦК) ксеноновым кором;
- чистые ксеноновые кластеры с икосаэдрической структурой;
- чистые кристаллические ксеноновые кластеры.

В случае смешанных аргон-ксеноновых кластеров ксеноновый кор и аргоновая оболочка образуют резкую границу (с пренебрежимо малым объемным содержанием одного компонента в другом). Подобное фазовое расслоение мы ранее изучали на смешанных кластерах аргон-ксенон с концентрацией ксенона менее 1 ат.% [5], однако экситонная люминесценция при такой концентрации не наблюдалась. Когда пучок состоял из чистых ксеноновых кластеров, атомарный аргон выступал в качестве теплоотводящего несущего газа. Температура кластеров во всех случаях составляла 35–40 К и определялась по параметру решетки. Отметим, что в чисто ксеноновой струе температура кластеров составляла не менее 70 К, что существенно выше, чем при использовании несущего газа. Именно относительно небольшие концентрации ксенона в сочетании с большой плотностью несущего газа сделали возможным наблюдение экситонных полос излучения. Спектры свечения в области 8,1–8,5 эВ возбуждали электронным пучком с энергией электронов 1 кэВ. Подробности экспериментальной методики приведены в работах [5,6].

3. В зависимости от состава кластерного пучка спектры излучения от объемных и поверхностных экситонов могут существенно различаться. Для примера представим результаты, относящиеся к случаю $C = 3,0$ ат.%, $p_0 = 1,0$ атм, $T_0 = 165$ К. На рис. 1, *a* показана дифрактограмма, а на рис. 1, *б* – спектры люминесценции свободных кластеров ксенона. На дифрактограмме видны только пики, относящиеся к кристаллическому ксенону (в частности, отсутствует характерный для аргона пик (200) при значении вектора дифракции $s = 2,37 \text{ \AA}^{-1}$ и пик (311) при $3,75 \text{ \AA}^{-1}$). Размер ксенонового кластера, оцененный по уширению дифракционных максимумов, составлял не менее 1500 атомов (диаметр около 55 Å).

Экситонные полосы располагаются с красной стороны от атомарной линии 3P_1 (8,44 эВ), которая

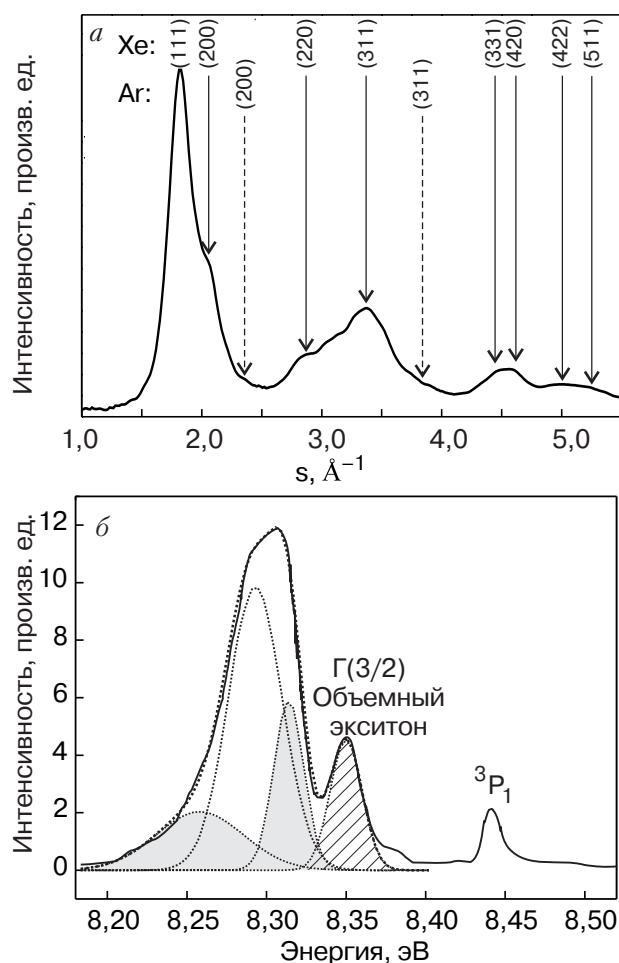


Рис. 1. Дифрактограмма (*a*) и спектр люминесценции (*б*) свободных кластеров ксенона. Сплошные стрелки указывают на пики твердого Xe, а пунктирные — на положения ненаблюдаемых характерных пиков твердого Ar (*a*). Сплошная линия — экспериментальные данные. Пунктиром показано разложение спектра: заштрихованный контур — люминесценция объемного экситона, затемненные контуры — люминесценция поверхностных экситонов (*б*).

относится к излучению десорбированных из кластера атомов. Отметим, что в массивном кристалле ксенона десорбция этих возбужденных атомов в вакуум не наблюдалась [7]. Полоса при 8,35 эВ принадлежит излучению свободного экситона из объема кластеров (в массивных кристаллах эту полосу наблюдали неоднократно, см., например, [8]). Полуширина этой полосы, измеренная нами, составляет около 23 мэВ, что примерно в 2,5 раза больше, чем для массивных кристаллов ксенона. С длинноволновой стороны от экситонного пика располагается широкая полоса, состоящая из трех компонент с максимумами вблизи 8,26; 8,29 и 8,31 эВ. В зависимости от исходных величин экспериментальных параметров мы могли наблюдать одну, две или три из перечисленных полос с различным соотношением

интенсивностей между ними. Полосы при 8,23 и 8,31 эВ наблюдались ранее в объемном ксеноне [9] и были отнесены к поверхностной компоненте экситона с $n = 1$, расщепление которой обусловлено кристаллическим полем.

На рис. 2 представлена другая физическая ситуация, относящаяся к следующим начальным условиям: $C = 6,5$ ат.%, $p_0 = 2,0$ атм, $T_0 = 170$ К. Видно, что на дифрактограмме (рис. 2,а) одновременно с ксеноновыми пиками присутствует аргоновый (311) при $s = 3,75 \text{ \AA}^{-1}$, а также наблюдается аномальная величина пика при $s = 2,00 \text{ \AA}^{-1}$ из-за наложения аргонового (111) и ксенонового (200) пиков. Таким образом, эта ситуация соответствует кристаллическим кластерам ксенона (размер около 100 \AA), на поверхности которых присутствует тонкая аргоно-

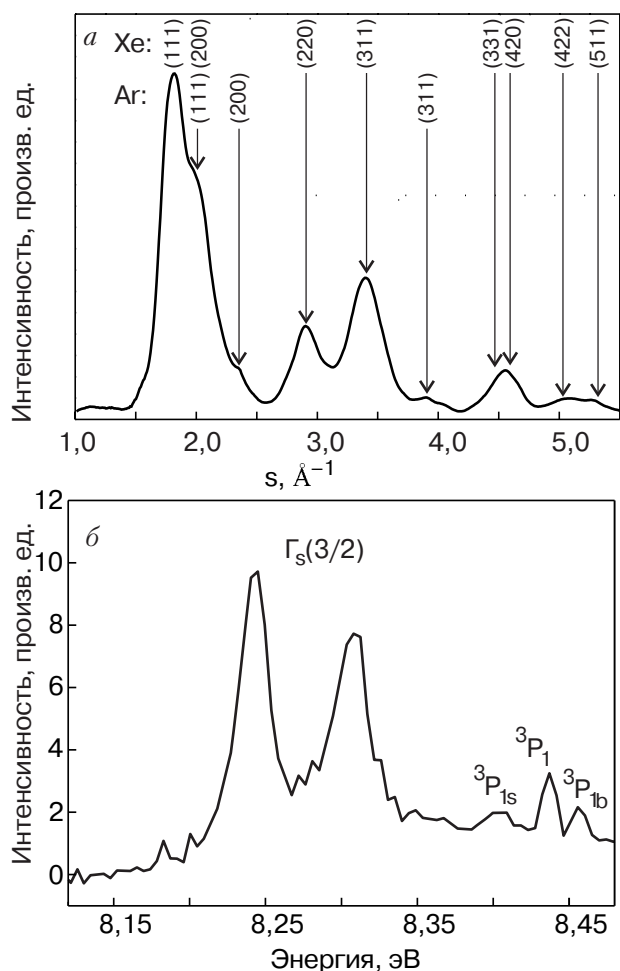


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и спектр люминесценции (б) свободных кластеров ксенона, покрытых тонкой аргоновой оболочкой. Сплошные стрелки указывают на пики твердого ксенона и аргона (а). Указаны пики поверхностных экситонов $\Gamma_s(3/2)$ и атомарные линии от 3P_1 -состояний (б).

вая оболочка. Спектр люминесценции (см. рис. 2,б) демонстрирует, что в этом случае отсутствует излучение объемного свободного экситона, а также полоса при 8,29 эВ. Очень интенсивными являются только полосы поверхностных экситонов. Кроме того, наряду с десорбированными атомами 3P_1 присутствуют линии излучения, обусловленные формированием поверхностных квазиатомных $^3P_{1s}$ и объемных $^3P_{1b}$ состояний. Таким образом, тонкая аргоновая оболочка тушит люминесценцию объемного экситона. Это тушение мы также наблюдали, когда ксеноновый кор был икосаэдрическим размером 50–100 атомов ($C = 1,0$ ат.%, $p_0 = 1,5$ – $2,0$ атм, $T_0 = 170$ К). В этом случае отчетливо наблюдалась центральная полоса при 8,28 эВ, природу которой еще предстоит выяснить. Отметим, однако, что эта полоса расположена в области резонансной линии ксенона 3P_2 .

4. Качественно наблюдаемые спектральные картины можно объяснить следующим образом. Как известно, в массивном кристаллическом ксеноне радиус объемного экситона с $n = 1$ равен $3,2 \text{ \AA}$, что несколько меньше расстояния между ближайшими соседями в решетке ($4,3 \text{ \AA}$). Длина свободного пробега такого экситона составляет несколько сотен ангстрем, что значительно больше размера кластера. Для свободного экситона имеются следующие каналы неупругого взаимодействия:

- образование двухцентрового Xe_2^* или одноцентрового Xe^* -состояния с преодолением барьера автолокализации (действительно, мы наблюдали одновременное свечение как объемного экситона, так и полосы Xe_2^* при 7,1 эВ);

- преобразование объемного экситона в поверхностные моды;

- сброс энергии на десорбцию возбужденных и нейтральных атомов.

Наблюдение спектральной полосы объемных экситонов свидетельствует, что за времена их жизни 10^{-9} с для них существует канал упругого взаимодействия на границе раздела с вакуумом с достаточно большой вероятностью многократного отражения экситона от границы. Если ксеноновый кор имеет границу с аргоновой оболочкой, то происходит неупругое рассеяние объемного экситона с почти полной конверсией его энергии в излучательные центры другой природы.

Итак, в данной работе впервые для кластеров инертных газов зарегистрированы спектры катодолуминесценции поверхностных и объемных экситонов. Их существование в значительной мере определяется структурой кластера, его размером, а также наличием на его поверхности слоя другого инертного газа.

Авторы выражают благодарность А.Г. Белову за плодотворное обсуждение результатов работы.

1. M. Joppien, R. Müller, J. Wörmer, and T. Möller, *Phys. Rev.* **B47**, 12984 (1993).
2. J. Wörmer, M. Joppien, G. Zimmerer, and T. Möller, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2053 (1991).
3. Н.В. Бондарь, В.Л. Возный, Г.М. Тельбиз, А.В. Швец, *Оптика и спектроскопия*, **97**, 611 (2004).
4. Y. Kanemitsu, M. Ando, D. Matsuura, T. Kushida, and C.W. White, *J. Lumin.* **94–95**, 235 (2001).
5. А.Г. Данильченко, Ю.С. Доронин, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *Письма ЖЭТФ* **84**, 385 (2006).
6. Э.Т. Верховцева, Е.А. Бондаренко, Ю.С. Доронин, *ФНТ* **30**, 47 (2004).
7. A. Mann, G. Leclerc, and L. Sanche, *Phys. Rev.* **B46**, 9683 (1992).
8. D. Varding, J. Becker, L. Frankenstein, B. Peters, M. Runne, A. Schröder, and G. Zimmerer, *Fiz. Nizk. Temp.* **19**, 600 (1993).
9. G. Zimmerer, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 629 (1998).

Direct observation of free excitons in
luminescence spectra of xenon clusters

V.L. Vakula, O.G. Danylchenko, Yu.S. Doronin,
S.I. Kovalenko, M.Yu. Libin, and V.N. Samovarov

Luminescence of surface and bulk excitons was detected for the first time for free rare-gas clusters. The experiments were carried out on xenon clusters produced in a supersonic jet flowing into vacuum. The optical study was accompanied by electron diffraction measurements to ascertain the influence of cluster structure on their optical spectra.

PACS: 36.40.Vz Optical properties of clusters;
61.14.-x Electron diffraction and scattering.

Keywords: surface and bulk excitons, xenon clusters, catodeluminescence.