

Процессы формирования $(\text{Xe}_2\text{D})^*$ -эксимерных комплексов в тройных твердых растворах Kr-Xe-D_2

А.Г. Белов, М.А. Блудов

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

Статья поступила в редакцию 25 сентября 2013 г., после переработки 5 июня 2014 г.
опубликована онлайн 21 июля 2014 г.

Представлены результаты исследования спектров ВУФ и УФ катодолюминесценции твердого трехкомпонентного раствора Kr-Xe-D_2 и Xe-D_2 , Kr-D_2 , Xe-Kr твердых бинарных криосплавов. Изучены зависимости распределения интенсивности спектральных полос от концентрации допантов, а также дозовые зависимости люминесценции. Проведена идентификация всех полос излучения. Показано, что формирование излучающих состояний обусловлено передачей энергии через систему собственных электронных возбуждений матрицы. Обнаружено, что в присутствии Xe в трехкомпонентных твердых растворах наблюдается излучение из $(\text{Xe}_2\text{D})^*$ -комплексов. Показано, что процесс формирования $(\text{Xe}_2\text{D})^*$ -комплексов является многоступенчатым и на первом этапе включает образование промежуточного $[\text{XeD}_2]^*$ -нестабильного состояния, безызлучательный распад которого приводит к диссоциации примесного молекулярного дейтерия. Высказано предположение, что формирование комплексов $[\text{XeD}_2]^*$ обусловлено высоким значением сродства Xe к протону и отрицательного сродства к электрону у молекулы D_2 , в результате чего промежуточный комплекс приобретает черты комплекса с переносом заряда.

Представлено результати досліджень спектрів ВУФ і УФ катодолюмінесценції твердих трьохкомпонентних розчинів Kr-Xe-D_2 та Xe-D_2 , Kr-D_2 , Xe-Kr твердих бінарних криосплавів. Вивчено залежності розподілу інтенсивності в спектральних смугах від концентрації допантов, а також дозові залежності люмінесценції. Проведено ідентифікацію усіх смуг випромінювання. Показано, що формування станів, що випромінюють, обумовлено передачею енергії через систему власних електронних збуджень матриці. Виявлено, що в присутності Xe в трьохкомпонентних твердих розчинах спостерігається випромінювання з $(\text{Xe}_2\text{D})^*$ -комплексів. Показано, що процес формування $(\text{Xe}_2\text{D})^*$ -комплексів виявляється багатоступінчастим і на першому етапі включає формування проміжного $[\text{XeD}_2]^*$ -нестабільного стану, безвипромінювальний розпад якого призводить до дисоціації домішкового молекулярного дейтерію. Висловлено припущення, що формування комплексів $[\text{XeD}_2]^*$ обумовлено великим значенням спорідненості Xe до протона та негативної спорідненості до електрона у молекули D_2 , в результаті чого проміжний комплекс набуває риси комплексу з перенесенням заряду.

PACS: 78.60.Nk Катодолюминесценция, ионолюминесценция;
82.30.Lr Реакция разложения (пиролиз, диссоциация, фрагментация).

Ключевые слова: эксимерные комплексы, твердые бинарные криосплавы, люминесценция.

Введение

Одним из основных методов исследования электронной структуры нанокластеров, молекул, а также радикалов, особенно обладающих высокой реагентной

способностью, является метод матричной изоляции. Он заключается в замораживании исследуемых объектов при низких температурах в условиях разбавления большим избытком инертного газа по отношению к данной примеси. В матричных условиях могут существ-

вывать длительное время самые активные частицы, поэтому для их изучения можно использовать стандартные спектроскопические методики [1–3].

Для исследования методом матричной изоляции обычно используют методики абсорбционной спектроскопии или люминесцентного анализа при селективном возбуждении непосредственно примесной подсистемы [1,4]. При этом достигнут значительный прогресс не только в изучении энергетической структуры исследуемых объектов, но и в изучении процессов релаксации энергии, механизмов диссоциации молекул, а также химического состава их фрагментов [3,5–7].

Еще один актуальный аспект развития метода матричной изоляции связан с сочетанием этого метода с высокоэнергетичным воздействием на криосистему пучками заряженных частиц или квантами электромагнитного излучения, что позволяет не только изучать введенные в матрицу примесные молекулы, но и синтезировать новые, обладающие уникальными свойствами соединения. Этот метод послужил основой для создания нового направления химических исследований и разработки на его основе криотехнологий. Исследования процессов, стимулированных радиационным воздействием на криокристаллы, интересны с точки зрения их практического использования в связи с созданием мощных эксимерных лазеров в УФ и ВУФ диапазонах, высокочувствительных сцинтилляционных счетчиков частиц высоких энергий, люминофоров и т.д. [8–13]. Данные, полученные в ходе экспериментов по радиационно-стимулированному воздействию на криосистемы, актуальны также для таких областей физики, как материаловедение и физика радиационных нарушений, особенно для выяснения процессов в так называемой подпороговой области, когда нарушение кристаллической структуры обусловлено не прямым воздействием первичной высокоэнергетичной частицы, а возникает в процессе локализации электронных возбуждений кристалла-матрицы, энергия которых существенно ниже пороговой.

Матрицы инертных элементов являются модельными для изучения процессов стимулированных локализацией электронных возбуждений. Значительная ширина их запрещенной зоны позволяет расширить диапазон исследуемых явлений путем создания различных примесных структур, для которых сама матрица является резервуаром энергии, впрыскиваемой в примесные центры. Большое энерговыделение, сопровождающее этот процесс, позволяет наблюдать целый ряд стимулированных реакций и выделять даже слабые эффекты. Высокая эффективность стимулированных процессов в матрицах инертных элементов определяется следующими особенностями:

- высокой эффективностью переноса энергии;
- образованием в запрещенной зоне глубоких локальных примесных уровней, являющихся эффек-

тивными ловушками для электронных возбуждений матриц;

— замедленной диссипацией избыточной энергии в примесном центре, обусловленной наличием в матрице только акустических фононов и относительно слабой электрон-фононной связью, особенно в тяжелых инертных криокристаллах [4,14–16].

Особенность процессов стимулированных локализацией электронных возбуждений матриц — их разноплановость и многоступенчатость. Они включают:

— фрагментацию примесных молекул, сопровождающуюся выходом продуктов реакции за пределы первоначальной ячейки, т.е. разделением их на расстояниях, превышающих постоянную решетки;

— ускоренную миграцию примесных атомов в объеме образцов, а также их выход на свободную поверхность с последующей радиационно-стимулированной десорбцией возбужденных атомов и молекул в вакуум;

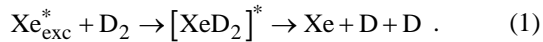
— формирование новых соединений, в том числе эксиплексных комплексов;

— дефектообразование в окрестности примесных центров и др. Исследованию процессов, стимулированных локализацией электронных возбуждений, на примере бинарных и многокомпонентных твердых растворов инертных элементов с атмосферными молекулами O_2 , N_2 , CO , H_2 , H_2O и др. посвящены работы [5,16–20].

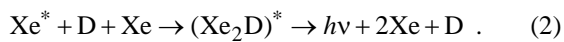
С другой стороны, примесные включения могут и существенно влияют на процессы транспорта энергии в инертных матрицах, ограничивая длину свободного пробега и полную длину диффузионного смещения их электронных возбуждений. Это обусловлено как захватом примесными центрами электронных возбуждений матриц, так и квазиупругим рассеянием возбуждений, особенно экситонов, на примесях, не обладающих средством к электрону. Эффект рассеяния экситонных возбуждений и их ускоренной локализации в ограниченном объеме кристалла был недавно ярко продемонстрирован на примере катодолуминесценции твердых растворов $Kr-D_2$ [21]. Обнаружено, что введение молекулярного дейтерия в матрицу криптона приводило к многократному увеличению собственного свечения Kr_2^* центров матрицы при полном отсутствии свечения, обусловленного примесью D_2 или его фрагментов. Последнее связано с тем, что энергия электронных возбуждений матрицы криптона существенно ниже порога прямого возбуждения D_2 .

В случае твердых растворов $Xe-D_2$ -эффекты ускоренной локализации экситонов матрицы практически отсутствуют. Наблюдается уменьшение свечения Xe_2^* состояний и рост примесного свечения $(Xe_2D)^*$ центров по мере увеличения концентрации D_2 [22]. Учитывая, что энергия электронных возбуждений твердого ксенона более чем на 1 эВ ниже соответствующих возбуждений в криптоне, а основным механизмом транспорта энергии в ксеноне является диффузия эксито-

нов, в работе [22] было высказано предположение, что диссоциация D_2 обусловлена особенностями взаимодействия когерентных экситонов матрицы ксенона с молекулярным дейтерием. При этом формирование излучающих $(Xe_2D)^*$ центров осуществляется в два этапа. На первом этапе в результате взаимодействия экситона матрицы с примесным молекулярным дейтерием формируются промежуточный нестабильный $[XeD_2]^*$ -комплекс, безызлучательный распад которого приводит к диссоциации D_2 и разделению фрагментов на расстояниях, превышающих постоянную решетки:

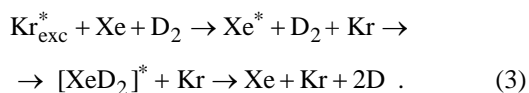


На втором — при повторной локализации экситона матрицы вблизи атомов дейтерия — осуществляется формирование излучающего $(Xe_2D)^*$ состояния:



Представляется интересным исследовать канал диссоциации молекулярного дейтерия и создания $[XeD_2]^*$ -нестабильного промежуточного комплекса при взаимодействии D_2 с Xe при отсутствии экситонного механизма возбуждения ксенона. Такую ситуацию можно реализовать при помещении примесей Xe и D_2 в более легкую инертную матрицу. Особенно подходящей для этого является матрица криптона, в которой, в отличие от более легких матриц аргона и неона, не наблюдается, как указывалось выше, диссоциации или возбуждения молекулярного дейтерия и, напротив, примесный Xe эффективно образует локализованные возбужденные состояния.

В настоящей работе представлены результаты исследования спектров ВУФ и УФ катодолуминесценции тройных твердых растворов Kr–Xe– D_2 . Изучены зависимости распределения интенсивности в спектрах от концентрации допантов, а также дозовые зависимости люминесценции. Для сравнения в тех же условиях эксперимента выполнено исследование спектров катодолуминесценции бинарных твердых растворов Xe– D_2 , Kr– D_2 и Xe–Kr. Проведена идентификация всех полос излучения. Еще раз подтверждено, что процесс формирования излучающих состояний обусловлен передачей энергии через систему собственных электронных возбуждений матрицы криптона. Обнаружено, что в присутствии Xe в трехкомпонентных твердых растворах наблюдается излучение из $(Xe_2D)^*$ -комплексов. Показано, что процесс формирования $(Xe_2D)^*$ -комплексов является многоступенчатым и на первом этапе включает образование промежуточного $[XeD_2]^*$ -нестабильного состояния:



Выявлено, что формирование $(XeD_2)^*$ -комплексов обусловлено высоким значением сродства Xe к протону и отрицательного сродства к электрону у молекулы D_2 в результате чего промежуточный комплекс приобретает черты комплекса с переносом заряда.

2. Методика эксперимента

Измерения выполнены на спектрометрической установке для исследования люминесценции чистых кристаллов и твердых растворов при облучении их монохроматическим пучком электронов [23].

Для исследований использованы газы марки «особо чистый» с концентрацией примесей $C_{imp} \leq 10^{-2}\%$. Основной примесью в криптоне — кислород с $C_{imp} \leq 10^{-2}\%$, в ксеноне составляли пары воды с $C_{imp} < 10^{-2}\%$, а в молекулярном дейтерии — водород. Смешивание газов осуществлялось в специальной ячейке, предварительно откачиваемой до высокого вакуума (10^{-9} бар). Выращивание и последующие оптические исследования криоразтворов проводили с помощью проточного гелиевого криостата, вмонтированного в камеру установки с рабочим давлением $\sim 10^{-10}$ бар. Образцы выращивали методом напыления из газовой фазы и экспонировали, учитывая низкую температуру сублимации твердого дейтерия, при температуре жидкого гелия. Полученные образцы были оптически прозрачны. Толщина образцов составляла ~ 1 мкм.

Люминесценцию исследовали при возбуждении образцов монохроматическими электронами с энергией $E_e = 1$ кэВ. Такая энергия возбуждающего пучка электронов соответствовала, с одной стороны, допороговой области образования радиационных дефектов по ударному механизму в решетке криптона, с другой, обеспечивала достаточно глубокое проникновение первичных электронов в образец [24]. Плотность тока электронов варьировалась от 0,01 до 1 мА/см². Направление потока электронов совпадало с нормалью к поверхности образцов.

Регистрацию излучения в ВУФ и УФ диапазонах (1000–2800 Å) осуществляли с помощью спектрального монохроматора ВМР-2 и системы, работающей в режиме счета отдельных фотонов и снабженной ФЭУ-106. Торец ФЭУ был покрыт слоем люминофора (салицилата натрия), конвертирующего ВУФ и УФ излучение в видимый диапазон с практически одинаковой эффективностью во всем исследуемом интервале длин волн [25]. Катодолуминесценцию наблюдали под углом 45° к поверхности образцов. Спектральное разрешение составляло 0,1 Å. Более подробно методика люминесцентных исследований описана в работе [26].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе проведена серия измерений ВУФ и УФ люминесценции твердых бинарных растворов Xe– D_2 , Kr– D_2 , Kr–Xe и тройных растворов Kr–Xe– D_2 , приго-

товленных и экспонированных в одинаковых условиях. Электронографические исследования структуры тонких пленок бинарных растворов Кг–Хе, выращенных в аналогичных условиях [27], выявили полную растворимость компонентов и показали, что образцы обладают мелкодисперстной структурой. Бинарные растворы Хе–D₂ и Кг–D₂ в соответствии с рентгеноструктурными исследованиями [28,29] также образуют твердые растворы с мелкодисперстной структурой. Структурные исследования тройных твердых растворов Кг–Хе–D₂ нам не известны, однако в работах [30] по исследованию спектров возбуждения предварительно облученных белым светом от синхротронного источника HASYLAB твердых растворов Кг–Хе–D₂ выявлен ряд особенностей, четко свидетельствующих о растворимости Хе и D₂ в матрице Кг вплоть до 10%, в частности обнаружено излучение из трехатомных (КгХеD)^{*} молекул, а также показан существенно отличный от бинарных растворов Хе–D₂ сдвиг спектра возбуждения комплексов (Хе₂D)^{*}. В соответствии с этим в наших экспериментах содержание Хе и D₂ в тройных растворах было выбрано равным, а их относительная концентрация в матрице криптона не превышала 3% и изменялась в интервале от 3 до 10⁻³%.

Изучалось влияние мощности облучения на спектральные особенности люминесценции. Измерения показали, что интенсивность всех спектральных особенностей линейно зависит от плотности тока возбуждающих электронов. Для дальнейших исследований был выбран единый оптимальный режим возбуждения, соответствующий плотности тока электронов, равной 0,2 мА/см². В этом случае интенсивность всех полос спектра была достаточной, чтобы надежно их фиксировать в широком диапазоне концентраций с точность не хуже 5% от максимума интенсивности соответствующей полосы, изучать распределение интенсивности в спектре в зависимости от времени (дозы) облучения, а нагрев образцов в течение всего эксперимента не превышал 0,2 К. Вначале кратко изложим особенности катодолуминесценции бинарных растворов Хе–D₂, Кг–D₂ и Хе–Кг.

3.1. Люминесценция бинарных растворов

Спектры ВУФ и УФ люминесценции твердых растворов Хе–D₂ во всем исследованном интервале концентраций содержали только две широких бесструктурных полосы — полосу М при 7,03 эВ, принадлежащую излучению Хе₂^{*}-автолокализованных центров матрицы [4,14,16], и полосу вблизи 4,8 эВ, соответ-

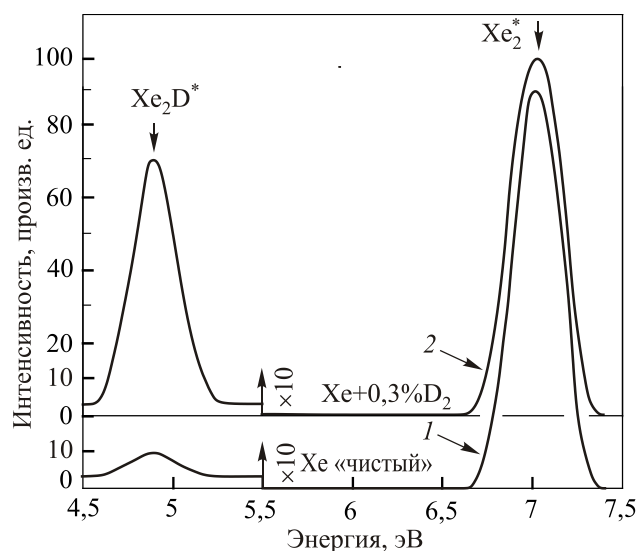


Рис. 1. Распределение интенсивности в спектрах катодолуминесценции кристаллов номинально чистого ксенона (1) и твердого раствора Хе–D₂ (2) при концентрации молекулярного дейтерия 0,3%. Спектры зарегистрированы в момент времени облучения, при котором достигается максимум интенсивности полосы (Хе₂D)^{*}-центров, соответствующем ≈ 20 мин для твердого раствора Хе–D₂ и ≈ 60 мин для номинально чистого Хе.

ствующую излучению (Хе₂D)^{*}-примесных центров [7,22,30] (рис. 1). Интенсивность полосы при 4,8 эВ увеличивалась с ростом содержания примеси молекулярного дейтерия, а также возрастала при увеличении дозы (времени) облучения. При этом интенсивность собственной люминесценции матрицы снижалась, но во всем исследованном интервале концентраций преобладала в спектре. Эти экспериментальные факты указывают, что в твердых растворах Хе–D₂ наблюдается диссоциация молекулярного дейтерия, стимулированная локализацией электронных возбуждений матрицы.

Спектры твердого раствора Кг–D₂ также содержат две полосы — широкую бесструктурную полосу с максимумом при энергии E = 8,4 эВ, которая соответствует переходам из нижайших молекулярных состояний 1,3Σ_u⁺ на основное отталкивательное состояние 1Σ_g⁺ [4,14,16] в газообразном криптоне (рис. 2). Как показано в работах [31,32], она представляет суперпозицию излучения автолокализованных и локализованных на точечных дефектах кристаллической структуры эксимерных квазимолекулярных Кг₂^{*} центров. Лишь в УФ-области наблюдалось слабое дополнительное излуче-

* Наблюдаемая в номинально чистом ксеноне слабая полоса вблизи 4,8 эВ, по-видимому, обусловлена присутствием в исходном газе примеси водяного пара, радиационно-стимулированная диссоциация которого приводит к формированию в образце комплексов (Хе₂H)^{*}, излучение из которых в силу близости электронной структуры атомов дейтерия и водорода при учете значительной ширины полосы по энергетическому положению практически совпадает с люминесценцией комплексов (Хе₂D)^{*} [30].

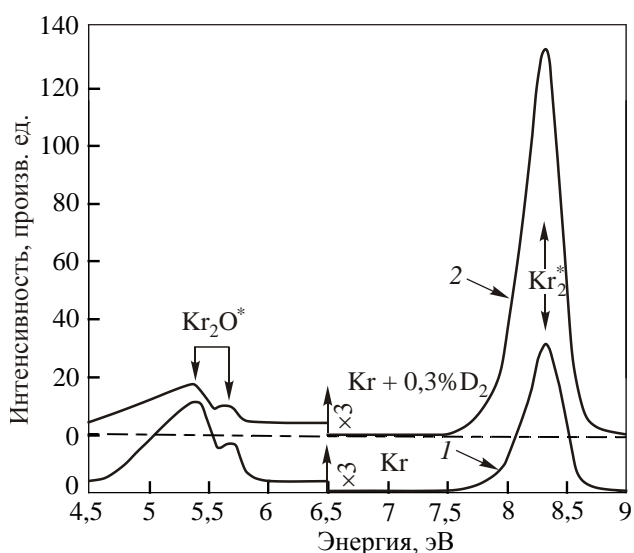


Рис. 2. Распределение интенсивности в спектрах катодоллюминесценции кристаллов номинально чистого криптона (1) и твердого раствора Кг–D₂ при концентрации молекулярного дейтерия 0,3% (2). Зависимость от времени облучения не обнаружена. Спектрограммы (1) и (2) зарегистрированы после 20 мин облучения.

ние в виде двух широких перекрывающихся полос с максимумами при 5,7 и 5,3 эВ (рис. 2). Как было показано нами ранее, эти полосы обусловлены наличием в образцах малых, но обладающих очень значительным сечением захвата, примесей молекулярного кислорода, которые в результате экситонно-стимулированных реакций диссоциации образуют возбужденные комплексы Kr_2O^* [23,26,33]. Введение в матрицу криптона молекулярного дейтерия не приводило к появлению новых спектральных особенностей, обусловленных наличием в образцах примеси D₂ (рис. 2). Зависимость интенсивности полос от времени (дозы) облучения также не наблюдалась. В то же время при варьировании концентрации D₂ в твердой смеси в диапазоне от 10^{-3} до 10% было обнаружено существенное изменение интенсивности наблюдаемых полос излучения. Интенсивность полосы Kr_2^* -центров существенно увеличивалась, а примесное излучение затухало. При этом рост интенсивности собственной люминесценции матрицы значительно превышал уменьшение свечения примесных Kr_2O^* -центров. В результате при 10% концентрации D₂ в Кг люминесценция полосы с $E = 8,4$ эВ возросла более чем в 4 раза, в то время как примесное излучение кислородосодержащих комплексов практически исчезло из спектра. Это, в отличие от случая твердых растворов Хе–D₂ [22], с одной стороны, указывало на отсутствие возбуждения или диссоциации молекулярного дейтерия в матрице Кг при облучении твердых растворов Кг–D₂ электронами, с другой стороны, свидетельствовало о наличии в чистом твердом криптоне механизма безызлучательной гибели собст-

венных электронных возбуждений. В работах [12,13,21] на основании анализа механизмов транспорта энергии и изучения интенсивности катодоллюминесценции от плотности тока возбуждающих электронов было высказано предположение, что основным механизмом «гашения» люминесценции собственных электронных возбуждений в кристаллах криптона являются процессы столкновений между электронными возбуждениями в облучаемых образцах. Квазиупругое рассеяние электронных возбуждений, особенно свободных экситонов матрицы криптона на примесных центрах D₂, приводит к снижению их длины свободного пробега и диффузионного смещения, ускоряет их автолокализацию в ограниченном объеме решетки и, тем самым, значительно уменьшает вероятность столкновительных процессов между ними, что в конечном итоге приводит к значительному росту излучения из автолокализованных возбуждений матрицы.

Характерный вид спектрограмм твердых растворов Кг–Хе в ВУФ и УФ диапазонах приведен на рис. 3. Как видно на этом рисунке и его сравнении с результатами работы [34] в ВУФ диапазоне 1350–1900 Å (9,5–6,5 эВ), спектры катодоллюминесценции кристаллов криптона с ксеноном представляют собой суперпозицию четырех широких бесструктурных полос с максимумами при 8,4, 7,93, 7,61 и 7,15 эВ (рис. 3(б)). Полоса с максимумом при 8,4 эВ соответствует излучению из автолокализованных и локализованных на структурных дефектах решетки центров матрицы Kr_2^* . Наиболее длинноволновая полоса при 7,15 эВ обусловлена формированием Xe_2^* -центров. Промежуточные полосы с максимумами при $E = 7,93$ эВ и $E = 7,61$ эВ относятся к излучению KrXe^* - и Xe_3^* -примесных центров соответственно [23,34,35]. В ультрафиолетовом диапазоне 2000–3000 Å наблюдалось излучение Kr_2O^* -комплексов с максимумами при 5,7 и 5,3 эВ (рис. 3(а)), поскольку, как указывалось выше, используемый в наших экспериментах криптон содержал примесь кислорода с $C_{\text{imp}} \leq 10^{-2}\%$. Соотношение интенсивности полос собственной и примесной люминесценции существенно зависело от концентрации примеси ксенона. При концентрации Хе $C \leq 1 \cdot 10^{-2}\%$ доминировала в спектре полоса с максимумом при 8,4 эВ, соответствующая излучению из Kr_2^* -состояний. Примесное излучение включало относительно слабые полосы из KrXe^* - и Xe_2^* -состояний, а также полосу Kr_2O^* -комплексов, причем интенсивность последней была ниже, чем в номинально чистом криптоне. Увеличение содержания Хе приводило к последовательному увеличению интенсивности примесных полос, связанных с формированием ксенонсодержащих комплексов. При этом появление и увеличение вероятности образования Xe_3^* -центров приводило к усилению и сдвигу объединенного контура, образованного перекрытием полос KrXe^* - и Xe_3^* -излучающих состояний в области 8–7,5 эВ.

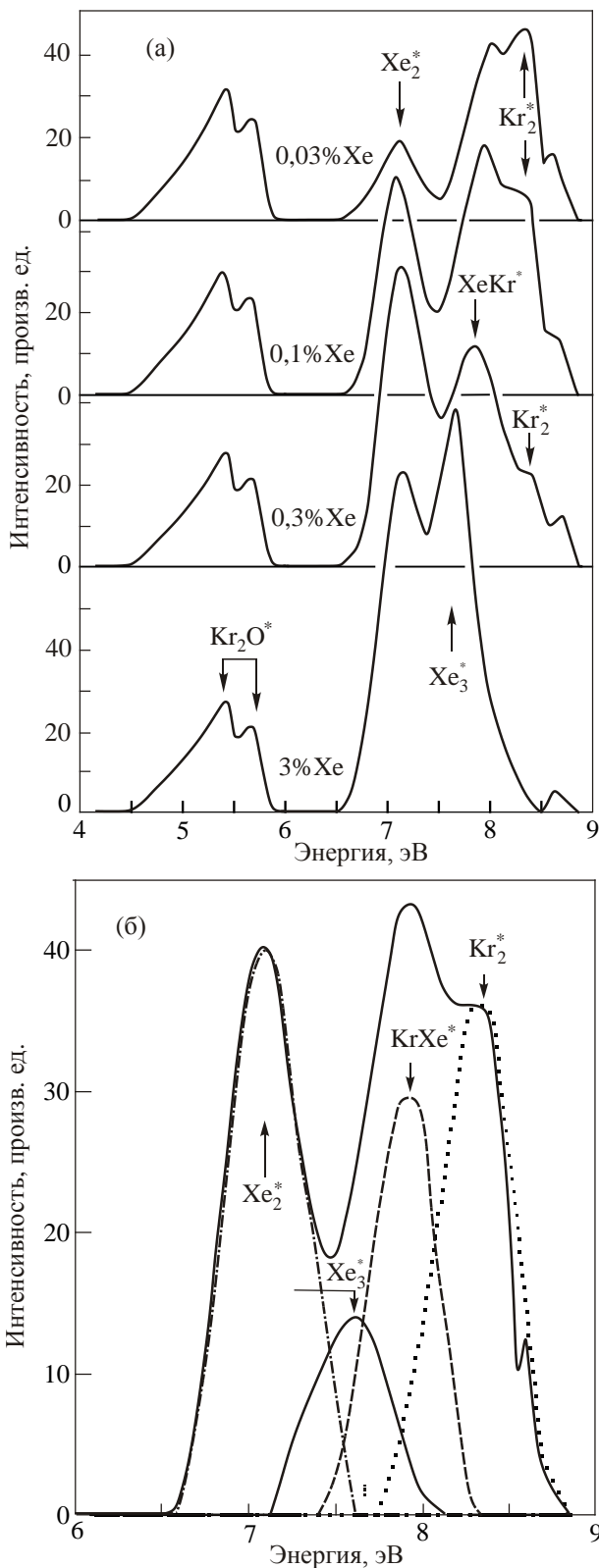


Рис. 3. Общий вид спектрограмм катодолуминесценции твердых растворов Кг–Хе с различным содержанием примеси Хе, зарегистрированных при одинаковой дозе облучения ≈ 30 мин (а). Разложение объединенного контура ВУФ излучения твердого раствора Кг + 0,1% Хе на составляющие компоненты. Разложение выполнено в соответствии с [23,33] (б).

Следует отметить, что в диапазоне концентраций Хе от $10^{-3}\%$ до $10^{-1}\%$ уменьшение собственного излучения матрицы не возникало и суммарный квантовый выход ВУФ излучения существенно увеличивался. При дальнейшем увеличении содержания Хе наблюдалось последовательное тушение излучения люминесценции Kr_2^* -состояний, и при $c_{\text{Хе}} > 3\%$ полоса, расположенная при 8,4 эВ, практически исчезала из спектра. Однако интегральная интенсивность излучения в ВУФ диапазоне по-прежнему усиливалась. Возрастание интенсивности ВУФ излучения во всем исследованном диапазоне $c_{\text{Хе}}$ от 10% до $10^{-3}\%$ сопровождалось постепенным тушением излучения Kr_2O^* -комплексов (рис. 3(а)).

Все примесные возбужденные состояния в твердых растворах Кг–Хе представляют собой эксиплексные центры, излучающий переход из которых осуществляется на отталкивательный терм и сопровождается выделением энергии ~ 1 эВ [35,36]. Поскольку энергия связи на атом в решетке составляет $\sim 10^{-2}$ эВ [4,14], это приводит к радиационно-стимулированной диффузии примесных атомов. В результате распределение интенсивности в спектрах катодолуминесценции твердых растворов Кг–Хе зависит также от времени (дозы) облучения. При увеличении времени облучения (дозы) наблюдается усиление полос, обусловленных переходами из Xe_2^* - и Xe_3^* -излучающих состояний, и ослабление полосы KrXe^* -центров и в конечном итоге приводит к сдвигу излучения в длинноволновую область спектра [18].

Отметим еще одну важную особенность спектра катодолуминесценции твердого раствора Кг–Хе. Как видно на рис. 3, в области 8,55 эВ на высокоэнергетичном крае полосы люминесценции Kr_2^* -состояний наблюдается четко выраженное падение интенсивности в виде сравнительно узкого провала. Положение этой полосы поглощения не совпадает с энергией перехода в возбужденное состояние свободного атома (8,44 эВ) и чистого кристалла Хе (8,36 эВ). Как было показано ранее, оно обусловлено реабсорбцией собственного излучения матрицы внедренными в нее атомами Хе [18].

3.2. Катодолуминесценция твердых растворов Кг–Хе–D₂

Спектры люминесценции криптона, содержащего равные доли Хе и D₂, приведены на рис. 4. Видно, что в ВУФ области (9–6,5 эВ) спектры по своему виду подобны спектрам смеси Кг–Хе. Они содержат четыре перекрывающиеся широкие бесструктурные полосы с максимумами при 8,4, 7,93, 7,61 и 7,15 эВ, принадлежащие излучению, как обсуждалось выше, из Kr_2^* , KrXe^* , Xe_3^* и Xe_2^* центров соответственно. Основной особенностью спектров тройных растворов Кг–Хе–D₂ в этом диапазоне длин волн является существенное перерас-

пределение интенсивности наблюдаемых полос по отношению к бинарным растворам Кг–Хе в область более низкоэнергетичных возбужденных центров, связанных с одиночными или многоатомными включениями примесного ксенона. Для примера на рис. 4(б) приведены для сравнения спектры люминесценции бинарного Кг–Хе и тройного Кг–Хе– D_2 растворов при одинаковой концентрации Хе. Только про концентрациях $C_{imp} \leq 3 \cdot 10^{-2}\%$ на длинноволновом краю полосы Xe_2^* центров вблизи 6,6 эВ появляется небольшое дополнительное увеличение интенсивности излучения, свидетельствующее, возможно, о формировании $(Kr_2D)^*$ - либо $(XeD)^*$ - центров [7,30].

Наиболее значимые для решения поставленных задач результаты наблюдались в УФ области спектра от 6 до 4,5 эВ. Было обнаружено, во-первых, что введение молекулярного дейтерия в твердый раствор Кг–Хе приводит к резкому тушению излучения в этом спектральном диапазоне, причем эффект тушения усиливается с ростом концентрации примесей Хе и D_2 . Этот факт подтверждает высказанное в работе [21] предположение о квазиупругом рассеянии электронных возбуждений матрицы Кг на молекулах D_2 , которое существенно ограничивает их движение в кристалле и приводит к ускорению процессов локализации электронных возбуждений на примесных центрах, присутствующих в значительно большей концентрации, особенно обладающих значительным сечением захвата, как, например, Xe_2 или Xe_3 [21,34]. По-видимому, именно этим объясняется и описанное выше перераспределение интенсивности наблюдаемых в ВУФ диапазоне полос по отношению к бинарным растворам Кг–Хе в область более низкоэнергетичных возбужденных примесных центров. Во-вторых, на длинноволновом краю полосы излучения Kr_2O^* -центров была выявлена дополнительная полоса люминесценции. Ее интенсивность существенно зависела от концентрации твердой смеси и дозы облучения. На рис. 5 представлено сравнение спектров излучения твердого раствора Кг–Хе и твердого раствора Кг–Хе– D_2 в диапазоне 6–4,5 эВ. В нижней части рисунка пунктиром приведена разность этих спектров. Как видно на рис. 5 и его сравнении с рис. 1, а также с результатами работы по фотофрагментации молекул D_2 в матрицах Хе и Кг [7,30], она имеет положение и форму, близкие к излучению $(Xe_2D)^*$ -центров. Наблюдался только небольшой сдвиг в коротковолновую сторону, однако его величина не превышала точности выделения разностного спектра. Интенсивность этой полосы, подобно поведению полосы $(Xe_2D)^*$ -центров при облучении электронами твердых растворов Хе– D_2 , существенно зависела от дозы облучения. На рис. 6 приведена трансформация объединенного контура излучения из Kr_2O^* -состояний и полосы при 4,8 эВ от продолжительности (дозы) облучения трехкомпонентного раствора Кг–Хе– D_2 при $C_{Xe+D_2} = 0,1\%$. Видно,

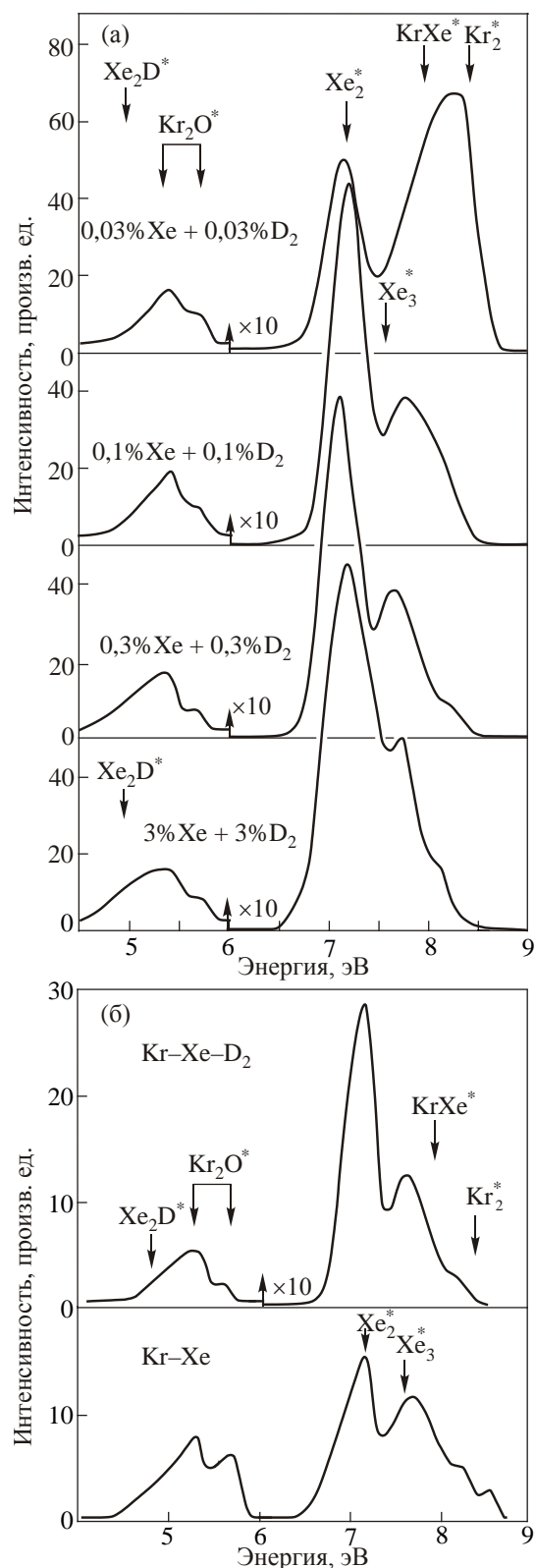


Рис. 4. Общий вид спектрограмм катодолуминесценции твердых растворов Кг–Хе– D_2 при различном содержании примесей Хе + D_2 , зарегистрированных при одинаковой дозе облучения ≈ 25 мин (а). Сравнение спектрограмм катодолуминесценции твердого раствора Кг–Хе– D_2 (верхний график) и твердого раствора Кг–Хе (нижний график) при одинаковом содержании Хе = 0,3%. Спектрограммы зарегистрированы при одинаковой дозе облучения (б).

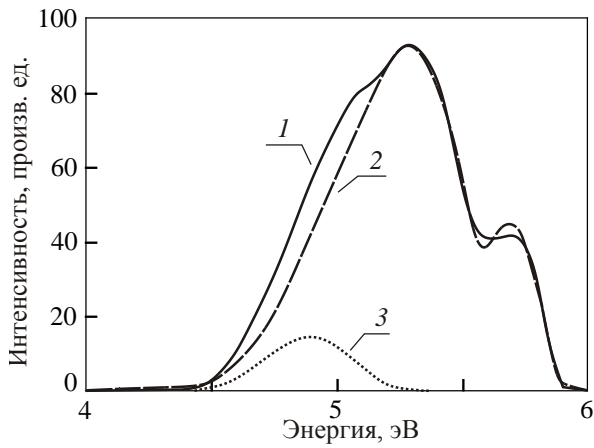


Рис. 5. Сравнение нормированных на максимум интенсивности полосы при 5,3 эВ спектрограмм УФ катодоллюминесценции твердого раствора Кг–Хе–D₂ (1) и твердого раствора Кг–Хе (2) при одинаковом содержании Хе = 3%. Разность спектрограмм (3).

что вклад полосы с максимумом при 4,8 эВ значительно увеличивается с ростом времени облучения, что указывает на последовательное накопление центров, отвечающих за ее формирование. Эти факты позволяют отнести полосу при 4,8 эВ к излучению (Хе₂D)^{*}-центров.

Существенно более слабая интенсивность полосы при 4,8 эВ в трехкомпонентном твердом растворе по сравнению с бинарным криосплавом Хе–D₂ обусловлена рядом причин. Во-первых, отсутствием, как обсуждалось выше, диссоциации D₂ в матрице Кг и эффектом квазиупругого рассеяния собственных возбуждений матрицы на молекулярном дейтерии, приводящем к локализации последних в ограниченной области решетки. Во-вторых, относительно низкой вероятностью наличия в ближайшем окружении D₂ атомов ксенона, необходимого для формирования [ХеD₂]^{*}-промежу-

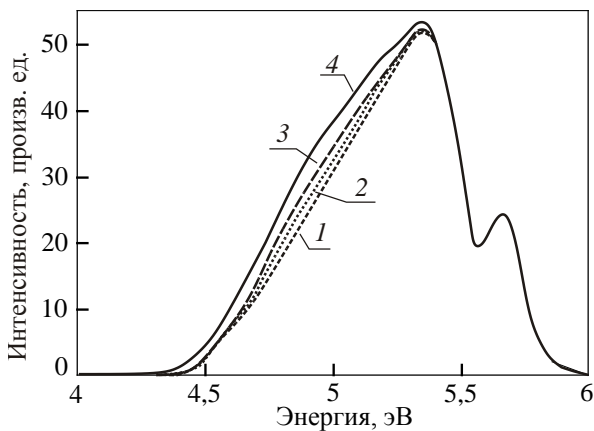


Рис. 6. Зависимость распределения интенсивности УФ излучения твердого раствора Кг–Хе–D₂ при концентрации Хе и D₂, равной 0,3%, от времени облучения, мин: 3 (1), 10 (2), 25 (3), 4–60 (4).

точного комплекса, безызлучательная аннигиляция которого сопровождается диссоциацией молекулярного дейтерия и диффузией атомов дейтерия по решетке. В-третьих, низкой вероятностью накопления в процессе облучения трехкомпонентного раствора атомов дейтерия в области, где расположены двух и более многоатомные кластеры ксенона.

Предположение об отнесении полосы при 4,8 эВ к излучению из (Хе₂D)^{*}-комплексов и многоступенчатости процесса их формирования подтверждается также зависимостью дозовой скорости роста интенсивности полосы при 4,8 эВ от концентрации C_{Хе+D₂}. Скорость возрастания полосы оказалась минимальной при C_{Хе+D₂} ≤ 0,01%, увеличивалась с ростом концентрации примесей Хе и D₂, достигала максимума при C_{Хе+D₂} ~ 0,3–1%, а затем уменьшалась. Такая зависимость скорости роста интенсивности полосы при 4,8 эВ отражает вероятность наличия одиночных атомов Хе в ближайшем окружении молекул D₂. В области малых концентраций она обусловлена возрастанием этой вероятности, а в области C_{Хе+D₂} > 1% — ее падением из-за роста вероятности выращивания в ближайшем окружении молекул D₂ двухатомных и кластерных комплексов Хе, обладающих, как указывалось выше, значительно большим сечением захвата электронных возбуждений по сравнению с одиночными атомами Хе. Последнее подтверждается значительным ростом излучения из таких образований в ВУФ диапазоне (рис. 4). Как отмечалось нами ранее в работе [22], формирование Хе₂^{*} центров в ближайшем окружении D₂ препятствует фрагментации молекул дейтерия и, как следствие, существенно уменьшает вероятность формирования (Хе₂D)^{*}-центров.

Следует отметить, что в области относительно малых концентраций C_{Хе+D₂}, в которой ВУФ спектры содержат интенсивную полосу люминесценции Кг₂^{*}-центров, перенос энергии электронных возбуждений матрицы к примеси Хе может осуществляться по двум механизмам — диффузией экситонов [34] и, как указывалось выше, путем реабсорбции излучения Кг₂^{*}-состояний атомами Хе. Первый из них в значительной степени блокируется квазиупругим рассеянием экситонов на молекулах дейтерия. Поэтому вклад второго механизма становится более существенным, что приводит к резкому обрезанию коротковолнового края объединенного континуума излучения из Кг₂^{*}- и КгХе^{*}-центров и усилению вклада в него последних. Особенно четко это видно на спектрограмме рис. 4 при C_{Хе+D₂} = 0,03%. При этом область падения интенсивности на коротковолновом краю, обусловленное поглощением, оказывается более широкой по сравнению с бинарным раствором Хе–Кг. Это свидетельствует о существенно более сильном разупорядочении в трехкомпонентных образцах по сравнению с бинарным раствором [28,29]. Положение этой полосы поглощения не совпадает с

энергией перехода в возбужденное состояние свободного атома или кристаллического ксенона. Учитывая, что энергия и параметры распределения волновой функции электрона возбужденного атома ксенона в матрице криптона и в собственной матрице существенно различны, следует заключить, что вероятность резонансного взаимодействия Хе и D_2 в матрице Кг, приводящего к непосредственной передаче энергии от Xe^* к D_2 , существенно уменьшается. Тем более что подобный переход сопровождается нарушением правила запрета ($X^1\Sigma_g^+ - b^3\Sigma_u^+$). Напротив, в матрице Кг, имеющей меньшую постоянную решетки, что приводит к более компактному расположению атома Хе и молекулы D_2 , вероятность формирования $[\text{XeD}_2]^*$ -промежуточных комплексов должна усиливаться. Как показано в работе [22], при этом из-за значительного сродства Хе к протону и отрицательного сродства к электрону у молекулы D_2 в промежуточном комплексе фрагмент D_2 приобретает черты комплекса с переносом заряда, обладающего заметно большим межъядерным расстоянием и существенно меньшей энергией перехода из основного $X^2\Sigma_u^+$ ($v = 0$) состояния на отталкивательный $^2\Sigma_g^+$ терм ($< 8,3$ эВ [22,37]), что приводит к безызлучательной диссоциации дейтерия.

4. Заключение

Исследование спектров люминесценции твердых трехкомпонентных растворов Кг–Хе– D_2 при их возбуждении монохроматическим потоком электронов с энергией 1 кэВ, проведенное в настоящей работе, позволяет сделать следующие выводы.

Введение примеси Хе в твердый раствор Кг– D_2 приводит к диссоциации молекулярного дейтерия в отличие от бинарного раствора Кг– D_2 . Об этом свидетельствует наблюдение излучения из $(\text{Xe}_2\text{D})^*$ -состояний.

Процесс формирования $(\text{Xe}_2\text{D})^*$ -комплексов является многоступенчатым и на первом этапе включает образование промежуточного $[\text{XeD}_2]^*$ -нестабильного состояния, приводящего к диссоциации молекулярного дейтерия, сопровождающейся выходом атомов D за пределы элементарной ячейки (см. (3)).

Формирование $[\text{XeD}_2]^*$ -комплексов обусловлено высоким значением сродства Хе к протону и отрицательного сродства к электрону у молекулы D_2 , в результате чего промежуточный комплекс приобретает черты комплекса с переносом заряда.

Экспериментально подтверждено, что многоступенчатый процесс формирования излучающих состояний $(\text{Xe}_2\text{D})^*$ обусловлен передачей энергии через систему собственных электронных возбуждений матрицы криптона.

1. С. Крейдок, А. Хинчкмир, *Матричная изоляция*, Мир, Москва (1978).
2. Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, А.П. Можаяев, *Основы криохимической технологии*, Высшая школа, Москва (1987).
3. V.E. Bondybey, *Time-resolved Laser-induced Fluorescence Studies of the Spectroscopy and Dynamics of Matrix Isolated Molecules*, Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species, L. Andreus and M. Moskovits (eds.), North-Holland Amsterdam-Oxford-New-York-Tokyo (1989).
4. А.Ф. Прихотько, В.Г. Манжелый, И.Я. Фуголь, Ю.Б. Гайдидей, И.Н. Крупский, В.М. Локтев, Е.В. Савченко, В.А. Слюсарев, М.А. Стржеменский, Ю.А. Фрейман, Л.И. Шанский, *Криокристаллы*, Б.И. Веркин, А.Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
5. В.И. Фельдман, *Вестник московского университета, сер. 2, Химия* **42**, 194 (2001).
6. L. Khriachtchev, M. Pettersson, H. Tanskanen, and M. Räsänen, *Chem. Phys. Lett.* **359**, 135 (2002).
7. M. Kraas and P. Gurtler, *Chem. Phys. Lett.* **174**, 396 (1990).
8. M.E. Fajardo and V.A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **89**, 4102 (1988).
9. V.A. Apkarian, *Proc. Lasers* **89**, in: *Society for Optical and Quantum Electronics*, K. Duke (ed.), Bolt, Alexandria (1990).
10. E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uytunov, G.B. Gumenchuk, A.N. Ponomarov, M.K. Beyer, and V.E. Bondybey, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 512 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 407 (2010)].
11. K.S. Kizer and V.A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **103**, 4945 (1995).
12. N. Schwentner, O. Dossel, and H. Nahme, *Laser Techniques for Extreme Ultraviolet Spectroscopy*, T.J. McIlrath and R.R. Freeman (eds.), *AIP Proc.* **90**, 163 (1982).
13. H. Nahme and N. Schwentner, *Appl. Phys. B* **51**, 177 (1990).
14. N. Schwentner, E.E. Koch, and J. Jortner, *Springer Tracts in Modern Physics*, Springer Verlag, Berlin (1985), Vol. 107.
15. G. Zimmerer, *Creation, Motion and Decay of Excitons in Rare Gas Solids*, in: *Excited State Spectroscopy in Solid*, U.M. Crossanu and N. Terzi (eds.), XCVI Corso Societa Italiana di Fisica, Bolona (1987), p. 37.
16. И.Я. Фуголь, А.М. Ратнер, А.Г. Белов, *Экситонно-стимулированные процессы в матрицах инертных элементов*, в кн.: *Химия низких температур и криохимическая технология*, МГУ, Москва (1990).
17. И.Я. Фуголь, Л.И. Тимченко, Ю.Б. Полторацкий, А.Г. Белов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **42**, 471 (1978).
18. И.Я. Фуголь, А.Г. Белов, Е.М. Юртаева, В.Н. Свищев, *ФНТ* **13**, 288 (1987) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **13**, 163 (1987)].
19. И.Я. Фуголь, А.Н. Огурцов, О.Н. Григорашенко, Е.В. Савченко, *ФНТ* **18**, 44 (1992) [*Low Temp. Phys.* **18**, 27 (1992)].
20. А.Г. Белов, И.Я. Фуголь, Е.М. Юртаева, *ФНТ* **26**, 204 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 152 (2000)].
21. А.Г. Белов, М.А. Блудов, *ФНТ* **39**, 236 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 180 (2013)].

22. А.Г. Белов, М.А. Блудов, Е.И. Тарасова, *ФНТ* **35**, 1230 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 957 (2009)].
23. A.G. Belov, I.Ya. Fugol, and E.M. Yurtaeva, *Phys. Status Solidi B* **175**, 123 (1993).
24. A.A. Adams and P.K. Hansma, *Phys. Rev. B* **22**, 4258 (1980).
25. А.Н. Зайдель, Е.Я. Шрейдер, *Спектроскопия вакуумного ультрафиолета*, Наука, Москва (1967).
26. A.G. Belov, I.Ya. Fugol, E.M. Yurtaeva, and O.V. Bazhan, *J. Luminisc.* **91**, 107 (2000).
27. S.I. Kovalenko, E.I. Indan, and A.A. Khudoteplova, *Phys. Status Solidi A* **13**, 235 (1972).
28. M.A. Strzhemechny, N.N.Galtsov, A.I. Prokhvatilov, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 699 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 522 (2003)].
29. N.N. Galtsov, A.I. Prokhvatilov, G.N. Shcherbakov, and M.A. Strzhemechny, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 1036 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 784 (2003)].
30. M. Kraas and P. Gurtler, *Chem. Phys. Lett.* **183**, 264 (1991); *ibid.* **187**, 527 (1991).
31. I.Ya. Fugol', E.V. Savchenko, A.N. Ogurtsov, and O.N. Grigorashchenko, *Physica B* **190**, 347 (1993).
32. E.V. Savchenko, A.N. Ogurtsov, O.N. Grigorashchenko, and S.A. Gubin, *Chem. Phys.* **189**, 415 (1994).
33. Е.М. Юртаева, И.Я. Фуголь, А.Г. Белов, *ФНТ* **16**, 101 (1990) [*Sov. Low Temp. Phys.* **16**, 54 (1990)].
34. И.Я. Фуголь, А.Г. Белов, Е.М. Юртаева, В.Н. Свищев, *ФНТ* **12**, 67 (1986) [*Sov. Low Temp. Phys.* **12**, 39 (1986)].
35. A.M. Ratner, I.Ya. Fugol', A.G. Belov, and Yu.L. Steshenko, *Phys. Lett. A* **137**, 403 (1989).
36. И.Я. Фуголь, А.Г. Белов, А.Д. Климентов, А.С. Пендюр, Е.М. Юртаева, *Оптика и спектроскопия* **61**, 961 (1986).
37. Г. Месси, *Отрицательные ионы*, Мир, Москва (1979) [H. Massey, *Negative Ions*, Cambridge University Press, Cambridge (1976)].

The process for formation of $(\text{Xe}_2\text{D})^*$ excimer complexes in ternary solid solutions Kr–Xe–D₂

A.G. Belov and M.A. Bludov

The experimental data on VUV and UV cathodoluminescence spectra of ternary solid solution Kr–Xe–D₂ and binary solid cryoalloys Xe–D₂, Kr–D₂, and Xe–Kr are presented. The intensity distribution of spectral bands as function of dopant concentration and the dose dependencies of luminescence were studied. All the emission bands were identified. It is shown that the energy transfer through the system of intrinsic electronic excitations of the matrix is responsible for the formation of the emitting states. It was found that the three-component solid solutions emission from $(\text{Xe}_2\text{D})^*$ complexes demonstrated. It was established that the formation of the $(\text{Xe}_2\text{D})^*$ complexes was a multistage process which include, as the first stage, the formation of an unstable intermediate $[\text{XeD}_2]^*$ state whose radiationless decay resulted in a to dissociation of the doped molecular deuterium. It is suggested that the formation of the $[\text{XeD}_2]^*$ complexes is due to a high proton affinity of Xe and a negative electron affinity of the D₂ molecule, resulting in a resemblance of the intermediate complex to a charge transfer one.

PACS: 78.60.Hk Cathodoluminescence, ionoluminescence;
82.30.Lp Decomposition reactions (pyrolysis, dissociation, and fragmentation).

Keywords: excimer complexes, binary solid cryoalloys, luminescence.