

Краткие сообщения

Новый подход к исследованию спектров люминесценции свободных икосаэдрических и кристаллических нанокластеров аргона

Ю.С. Доронин, В.Л. Вакула, Г.В. Камарчук, А.А. Ткаченко, В.Н. Самоваров

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

Статья поступила в редакцию 13 ноября 2015 г., опубликована онлайн 23 декабря 2015 г.

Предложен новый подход к анализу спектров катодолюминесценции свободных нанокластеров аргона, которые формируются в сверхзвуковой струе, истекающей в вакуум. На его основе проведен анализ интенсивностей полос люминесценции нейтральных и заряженных эксимерных комплексов $(Ar_2)^*$ и $(Ar_4^+)^*$, измеренных для кластеров со средним размером от 500 до 8900 атомов на кластер и диаметром 32–87 Å. Показано, что концентрация сконденсированного в кластеры вещества, определяющая величину интегральной интенсивности полос, пропорциональна логарифму среднего размера кластеров в струе. Анализ нормированных интенсивностей полос $(Ar_2)^*$ и $(Ar_4^+)^*$ для кристаллических кластеров с ГЦК структурой позволил установить, что свечение нейтральных молекул $(Ar_2)^*$ происходит из всего объема кластера, в то время как заряженные комплексы $(Ar_4^+)^*$ излучают из приповерхностного слоя. Выделена область размеров, при которых в струе преобладают квазикристаллические кластеры с икосаэдрической структурой, и показано, что переход от икосаэдрических кластеров к кластерам с ГЦК структурой происходит при среднем размере кластеров в струе $\bar{N} = (1000–1800)$ атомов/кластер.

Запропоновано новий підхід до аналізу спектрів катодолюмінесценції вільних нанокластерів аргону, які формуються в надзвуковому струмені, що витікає у вакуум. На його основі проведено аналіз інтенсивностей смуг люмінесценції нейтральних та заряджених эксимерних комплексів $(Ar_2)^*$ і $(Ar_4^+)^*$, виміряних для кластерів із середнім розміром від 500 до 8900 атомів на кластер і діаметром 32–87 Å. Показано, що концентрація сконденсованої в кластери речовини, яка визначає величину інтегральної інтенсивності смуг, пропорційна логарифму середнього розміру кластерів у струмені. Аналіз нормованих інтенсивностей смуг $(Ar_2)^*$ і $(Ar_4^+)^*$ для кристалічних кластерів з ГЦК структурою дав змогу встановити, що світіння нейтральних молекул $(Ar_2)^*$ відбувається зі всього об'єму кластера, у той час як заряджені комплекси $(Ar_4^+)^*$ випромінюють з приповерхневого шару. Виділено область розмірів, при яких у струмені переважають квазікристалічні кластери з ікосаедричною структурою, і показано, що перехід від ікосаедричних кластерів до кластерів з ГЦК структурою відбувається за середнього розміру кластерів у струмені $\bar{N} = (1000–1800)$ атомів/кластер.

PACS: **36.40.–с** Атомные и молекулярные кластеры;
36.40.Vz Оптические свойства кластеров.

Ключевые слова: нанокластер аргона, спектр катодолюминесценции, икосаэдрическая структура, ГЦК структура.

Введение

Наноразмерные агрегации атомов и молекул, именуемые нанокластерами, представляют собой промежуточное звено между одиночными атомами и макроскопическими телами. Фундаментальный интерес к таким

системам во многом обусловлен наличием у них целого ряда необычных свойств, которые не наблюдаются в массивных образцах. Среди них, в частности, зависимость структуры кластеров от их размера и реализация в кластерах стабильных квазикристаллических структур с осью симметрии 5-го порядка [1,2]. Хорошими модель-

ными объектами являются ван-дер-ваальсовы кластеры на основе отвердевших инертных газов, например таких, как аргон. К мощным экспериментальным методам изучения наносистем относятся спектроскопические исследования, в том числе исследования спектров люминесценции свободных от подложек кластеров, формируемых в сверхзвуковых струях (см., например, [3,4]). Одна из основных сложностей подобного рода исследований — правильный учет состава сверхзвуковой струи и его влияния на характеристики спектра, например такие, как интегральные интенсивности эмиссионных полос. Целью данной работы являлась разработка метода, который позволил бы корректно использовать данные интегральных интенсивностей полос люминесценции для анализа процессов, происходящих в формируемых в сверхзвуковых струях кластерах, а также его применение для исследования структурных превращений в таких кластерах.

Экспериментальная методика

В работе представлены результаты исследований спектров катодолуминесценции свободных твердотельных кластеров аргона, получаемых методом конденсации газа в сверхзвуковой струе, адиабатически расширяющейся через коническое сопло в вакуум. Размер и структуру кластеров можно было варьировать, изменяя температуру газа T_0 на входе в сопло, при этом давление газа p_0 на входе в сопло сохранялось неизменным на уровне 1 атм. Понижение температуры газа приводило к образованию кластеров более крупного размера. Расчет среднего размера кластеров в струе осуществлялся по модифицированному соотношению Хагены, которое было получено в результате электронографических исследований, проведенных на установке с коническим сверхзвуковым соплом, аналогичным нашему [5].

Исследуемые в работе кластеры содержали от 500 до 8900 атомов на кластер и имели диаметр 32–87 Å, что соответствовало интервалу значений температуры газа на входе в сопло $T_0 = 116\text{--}240$ К. Температура кластеров составляла около 40 К и практически не зависела от параметров газа на входе в сопло [6].

Для получения спектров катодолуминесценции кластеры возбуждались электронным пучком с энергией 1 кэВ. Регистрация сигнала осуществлялась в области энергий фотонов 8–12 эВ, содержащей полосы свечения нейтральных и заряженных эксимерных комплексов $(Ar_2)^*$ и $(Ar_4^+)^*$. Подробности экспериментальной методики приведены в работах [7,8].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 в качестве примера представлены спектры катодолуминесценции для кластеров со средним размером $\bar{N} \approx 1000$ атомов/кластер (диаметр кластера 42 Å) и 8900 атомов/кластер (диаметр кластера 87 Å), а также их

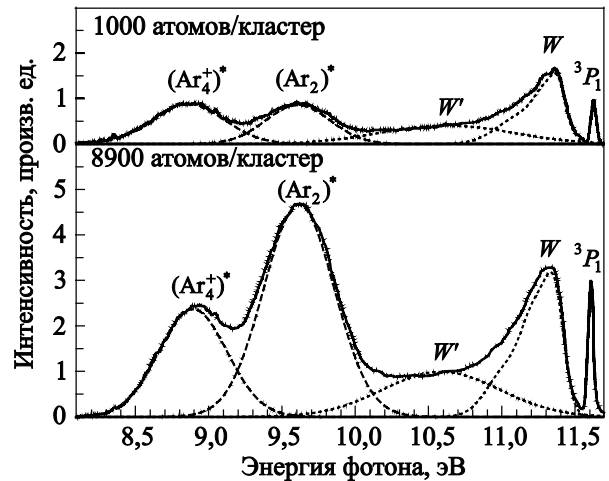


Рис. 1. Спектры люминесценции свободных кластеров аргона размером $\bar{N} \approx 1000$ и 8900 атомов/кластер в области полос $(Ar_2)^*$, $(Ar_4^+)^*$, W' и W . Экспериментальные данные представлены сплошными линиями. Разложение спектров на гауссовы компоненты показано штриховыми и пунктирными линиями (асимметричная полоса W представлена суммой трех гауссианов).

разложение на спектральные компоненты. Спектры, полученные для кластеров других размеров, качественно соответствовали приведенным на рис. 1. Спектры состоят из нескольких полос, связанных с излучением из молекулярных и атомарных состояний аргона. Узкая полоса при 11,61 эВ соответствует переходу $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ в одиночных атомах аргона, десорбированных из кластеров в результате их возбуждения электронами, а также в атомах аргона из газообразной части струи, которая не сконденсировалась в кластеры. В длинноволновой области спектра расположены два интенсивных молекулярных континуума, излучаемые из кластеров: полоса при 9,6 эВ соответствует переходам с колебательно-релаксированных уровней нейтральных эксимерных комплексов $(Ar_2)^*$ в состояниях $^3P_1 + ^1S_0$ и $^3P_2 + ^1S_0$ (см., например, [9]); полоса при 8,9 эВ связана с переходами в заряженных комплексах $(Ar_4^+)^*$ [10,11]. В области больших энергий фотонов наблюдается излучение из кластеров частично колебательно-релаксированных молекул $(Ar_2)^*$ (полоса W' при 10,6 эВ), а также колебательно-возбужденных состояний $(Ar_2)^*$ (асимметричная полоса W с максимумом при 11,3 эВ). Следует отметить, что в массивных образцах твердого аргона полоса W имеет значительно меньшую относительную интенсивность, чем в кластерах [12,13]. Анализ полос W' и W был необходим для более точного количественного описания контуров молекулярных континуумов $(Ar_2)^*$ и $(Ar_4^+)^*$, представляющих основной интерес в рамках данной работы.

Образование нейтральных и заряженных эксимерных молекул происходит в результате локализации свобод-

ных экситонов, нижайшие энергетические состояния которых эффективно заселяются при облучении кластеров электронами. Процесс локализации значительно интенсифицируется наличием примесей в образце и разного рода несовершенств кристаллической решетки, к которым можно отнести и поверхность кристалла. В чистых массивных образцах отвердевших инертных газов с совершенной кристаллической структурой возможно наблюдение при низких температурах переходов как из когерентных, так и локализованных экситонных состояний. В случае же кластеров люминесценция свободных экситонов наблюдалась до настоящего времени только для ксенона с небольшой примесью аргона и объяснялась образованием экситон-примесных комплексов [14]. В спектрах люминесценции чистых кластеров аргона фиксируется лишь эмиссия из локализованных состояний, основная часть которой представлена в виде свечения нейтральных и заряженных эксимерных комплексов $(Ar_2)^*$ и $(Ar_4^+)^*$. Данный вид эмиссии наблюдается как для кристаллических кластеров, так и для кластеров с икосаэдрической структурой, для которой характерно отсутствие трансляционной симметрии в радиальном направлении.

Для анализа физических процессов образования и релаксации электронных возбуждений в кластерах в зависимости от их структуры необходимо исследовать эволюцию спектральных особенностей, прежде всего их интегральную интенсивность, при изменении размера кластера. Задавая определенный средний размер кластера в струе, мы меняем долю сконденсированного в кластеры вещества и его абсолютное количество. В связи с этим возникает задача расчета интегральных интенсивностей спектральных полос, нормированных на один кластер заданного размера. До настоящего времени интегральные интенсивности полос анализировались в пренебрежении зависимостью доли сконденсированного в кластеры вещества от параметров газа на входе в сопло, а следовательно, и среднего размера кластеров в струе [8,15,16]. Для решения поставленной задачи удобно исследовать ход интегральной интенсивности полос свечения колебательно-релаксированных состояний эксимерных комплексов $(Ar_2)^*$ и $(Ar_4^+)^*$, поскольку данное свечение происходит практически исключительно из кластеров и обладает достаточно большой интенсивностью, сводящей к минимуму погрешность в определении ее величины.

Интегральная интенсивность излучения, связанного с определенным излучательным каналом релаксации электронных возбуждений, в общем случае определяется сечением возбуждения единицы объема излучающего вещества, плотностью потока возбуждающих частиц, вероятностью реализации данного излучательного канала, а также объемом вещества, принимающим участие в процессах возбуждения и последующего излучения. В случае кластеров, возбуждаемых электрон-

ным пучком постоянной плотности, она должна зависеть от сечения возбуждения кластера, количества возбуждаемых кластеров и вероятности релаксации созданных возбуждений по исследуемому излучательному каналу:

$$I \sim \sigma_{\text{exc}} n_{\text{cl}} W_{\text{rad}}, \quad (1)$$

где I — интегральная интенсивность полосы излучения, σ_{exc} — сечение возбуждения одного кластера, n_{cl} — количество возбуждаемых кластеров, а W_{rad} — вероятность реализации излучательного канала, связанного с исследуемой полосой излучения.

Количество кластеров n_{cl} , возбуждаемых в струе в единицу времени, определяется общим количеством атомов вещества n_0 , проходящего через зону возбуждения струи в единицу времени, а также долей вещества c_{cl} , сконденсированного в кластеры, и средним размером кластеров \bar{N} в зоне возбуждения:

$$n_{\text{cl}} = c_{\text{cl}} n_0 / \bar{N}. \quad (2)$$

В работе [17] теоретически показано, что максимальная концентрация связанных атомов c_{max} в конце процесса расширения чистого атомного газа имеет вид:

$$c_{\text{max}} \sim \frac{T_*}{\epsilon_0} \ln N_{\text{max}}, \quad (3)$$

где N_{max} — максимальное число атомов в кластере в конце процесса расширения, T_* — температура начала конденсации в струе, а ϵ_0 — средняя энергия связи атомов кластера, приходящаяся на один атом. В случае больших кластеров, когда энергия связи атомов в кластере слабо зависит от размера кластера и близка к ее значению для макроскопической системы, отношение T_*/ϵ_0 можно считать константой.

С учетом того, что в наших экспериментах зона возбуждения струи находилась на расстоянии 30 мм от выходного сечения сопла, на котором кластеры уже обладают наибольшим средним размером и процесс их дальнейшего роста малоэффективен, а также в предположении, что максимальный размер кластера N_{max} в зоне возбуждения струи пропорционален средневзвешенному размеру кластеров \bar{N} ($N_{\text{max}} = A\bar{N}$), доля сконденсированного в кластеры вещества c_{cl} будет определяться выражением (3) с точностью до числового множителя A под логарифмом. Тогда выражение (2) можно записать в виде

$$n_{\text{cl}} \sim n_0 \ln \bar{N} / \bar{N} + n_0 \ln A / \bar{N}, \quad (4)$$

или

$$n_{\text{cl}} \sim n_0 \ln \bar{N} / \bar{N} \quad (5)$$

в предположении малости второго члена в выражении (4) для кластеров исследуемых в данной работе размеров.

Величина n_0 определяется давлением газа на входе в сопло, которое в наших экспериментах оставалось неизменным, поэтому

$$n_{cl} \sim \ln \bar{N} / \bar{N}. \quad (6)$$

Сечение возбуждения кластера электроном в общем случае является функцией от энергии электрона и размера кластера. В случае возбуждения кластеров электронами с одной и той же энергией в качестве сечения возбуждения можно взять геометрическое поперечное сечение кластера, которое пропорционально $\bar{N}^{2/3}$. Тогда, с учетом зависимости $\sigma_{exc} \sim \bar{N}^{2/3}$ и уравнения (6), выражение (1) будет иметь вид

$$I \sim \bar{N}^{2/3} W_{rad} n_{cl} \sim \bar{N}^{-1/3} W_{rad} \ln \bar{N}. \quad (7)$$

Выражение (7) дает возможность, используя экспериментальные данные по интегральной интенсивности I полосы люминесценции кластеров, получить информацию о величине W_{rad} , которая отражает физику процессов, приводящих к исследуемым излучательным переходам в одном кластере.

На рис. 2 показаны зависимости от среднего размера кластеров \bar{N} интегральных интенсивностей полос $(Ar_2)^*$ и $(Ar_4^+)^*$, нормированных на $\ln \bar{N}$. Каждая экспериментальная точка является усреднением данных нескольких экспериментов. На рисунке можно выделить две области размеров кластеров с различным ходом нормированной интенсивности для обеих полос.

Область больших размеров кластеров ($\bar{N} \geq 1800$ атомов/кластер) характеризуется нелинейным ростом $I / \ln \bar{N}$ с увеличением \bar{N} , который можно с хорошей точностью аппроксимировать зависимостью $I / \ln \bar{N} \sim \bar{N}^\alpha$ с $\alpha = 2/3$ для $(Ar_2)^*$ и $\alpha = 1/3$ для $(Ar_4^+)^*$. Из выражения (7) следует, что $I / \ln \bar{N} \sim \bar{N}^{-1/3} W_{rad}$. Это означает, что вероятность высвечивания из одного кластера нейтральных эксимеров $(Ar_2)^*$ пропорциональна общему количеству атомов в кластере ($W_{rad} \sim \bar{N}$), в то время как высвечивание заряженных комплексов $(Ar_4^+)^*$ определяется количеством атомов, содержащихся в некотором приповерхностном слое кластера ($W_{rad} \sim \bar{N}^{2/3}$). Действительно, в случае ионизации атома аргона во внутренних слоях кластера велика вероятность его рекомбинации с электроном до высвечивания из состояния $(Ar_4^+)^*$. Если же ионизируется атом в приповерхностном слое, рекомбинация становится менее вероятной, поскольку электрон с большей долей вероятности может покинуть кластер.

Иная картина наблюдается в области малых размеров кластеров ($\bar{N} \leq 1000$ атомов/кластер). Здесь зависимости $I / \ln \bar{N}$ от \bar{N} для обеих полос в пределах погрешности измерений имеют линейный характер. Из электронографических данных известно, что в

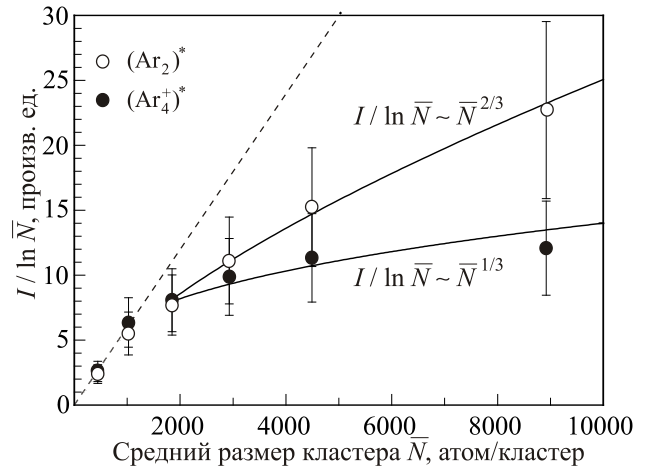


Рис. 2. Зависимость от среднего размера кластеров \bar{N} интегральных интенсивностей I , нормированных на $\ln \bar{N}$, для полос $(Ar_2)^*$ и $(Ar_4^+)^*$. Вертикальными отрезками показаны погрешности экспериментальных измерений и их обработки. На рисунке можно выделить область икосаэдрической структуры кластеров при $\bar{N} \leq 1000$ атомов/кластер, в которой $I / \ln \bar{N} \sim \bar{N}$ для обеих полос (пунктирная линия), и область ГЦК структуры при $\bar{N} \geq 1800$ атомов/кластер, в которой $I / \ln \bar{N} \sim \bar{N}^{2/3}$ для полосы $(Ar_2)^*$ и $I / \ln \bar{N} \sim \bar{N}^{1/3}$ для полосы $(Ar_4^+)^*$ (сплошные кривые).

этой области размеров кластер аргона характеризуется квазикристаллическими структурами с осью симметрии 5-го порядка (полиикосаэдрическая и структура многослойного икосаэдра) [18], в то время как кластер, содержащий несколько тысяч атомов, обладает кристаллической ГЦК структурой [19]. Связав различное поведение нормированной интегральной интенсивности полос $(Ar_2)^*$ и $(Ar_4^+)^*$ со структурой кластера, мы можем по данным спектров катодолуминесценции определить область размеров кластеров, в которой осуществляется переход между икосаэдрической (многослойный икосаэдр) и кристаллической (ГЦК) структурами: из рис. 2 следует, что она составляет $\bar{N} = 1000$ – 1800 атомов/кластер. Отклонение зависимости нормированной интенсивности полос $(Ar_2)^*$ и $(Ar_4^+)^*$ для икосаэдрических кластеров в сторону меньших значений по сравнению с ее ходом для ГЦК фазы мы можем качественно объяснить большей средней энергией связи ϵ_0 атомов в икосаэдрическом кластере [20] (см. множитель T_*/ϵ_0 в выражении (3)), а близкие значения интенсивностей для обеих полос обусловлены тем, что в малых кластерах приповерхностный слой занимает значительный объем кластера.

Заключение

В работе предложен новый подход к анализу интегральных интенсивностей I полос в спектрах люминесценции кластеров аргона в широкой области размеров \bar{N} от 500 до 8900 атомов/кластер.

На основании данных спектроскопических исследований показано, что доля вещества c_{cl} , сконденсированного в кластеры, пропорциональна логарифму среднего размера кластеров в струе, $c_{cl} \sim \ln \bar{N}$.

Установлено, что в случае кристаллических ГЦК кластеров аргона при $\bar{N} \geq 1800$ атомов/кластер излучение полосы свечения колебательно-релаксированной нейтральной эксимерной молекулы $(Ar_2)^*$ происходит из всего объема кластера ($I/\ln \bar{N} \sim \bar{N}^{2/3}$), в то время как заряженные эксимерные комплексы $(Ar_4^+)^*$ светят из приповерхностного слоя кластера ($I/\ln \bar{N} \sim \bar{N}^{1/3}$).

Методом катодолуминесценции выделена область перехода между квазикристаллической структурой многослойного икосаэдра и кристаллической ГЦК структурой в кластере аргона: она соответствует средним размерам кластеров в струе $\bar{N} = (1000-1800)$ атомов/кластер.

Предварительный анализ данных по ксенону и криптону позволяет утверждать, что предложенный подход применим и для анализа спектров люминесценции кластеров других инертных газов.

В заключение авторы выражают благодарность С.И. Коваленко, А.Г. Данильченко и А.П. Конотопу за плодотворное обсуждение результатов работы.

1. J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *Surf. Sci.* **106**, 95 (1981).
2. C. Solliard, P. Buffat, and F. Faes, *J. Cryst. Growth* **32**, 123 (1976).
3. E.T. Verkhovtseva, E.A. Bondarenko, and Yu.S. Doronin, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 181 (1987).
4. T. Möller, *Z. Phys. D* **20**, 1 (1991).
5. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, А.П. Конотоп, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **41**, 820 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 637 (2015)].
6. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, В.В. Еременко, *ФНТ* **20**, 961 (1994) [*Low Temp. Phys.* **20**, 758 (1994)].
7. А.Г. Данильченко, Ю.С. Доронин, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *Письма ЖЭТФ* **84**, 385 (2006).
8. Э.Т. Верховцева, Е.А. Бондаренко, Ю.С. Доронин, *ФНТ* **30**, 47 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 34 (2004)].
9. А.Ф. Прихотько, В.Г. Манжелей, И.Я. Фуголь, Ю.Б. Гайдидей, И.Н. Крупский, В.М. Локтев, Е.В. Савченко, В.А. Слюсарев, М.А. Стржемечный, Ю.А. Фрейман, Л.И. Шанский (под общей редакцией Б.И. Веркина и А.Ф. Прихотько), *Криокристаллы*, Наукова думка, Киев (1983).
10. E.A. Bondarenko, E.T. Verkhovtseva, Yu.S. Doronin, and A.M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 637 (1991).
11. R. Müller, M. Joppien, and T. Möller, *Z. Phys. D* **26**, 370 (1993).
12. Е.В. Савченко, И.Я. Фуголь, О.Н. Григоращенко, С.А. Губин, А.Н. Огурцов, *ФНТ* **19**, 586 (1993) [*Low Temp. Phys.* **19**, 418 (1993)].

13. G. Zimmerer, *Nucl. Instrum. Meth. B* **91**, 601 (1994).
14. В.Л. Вакула, А.Г. Данильченко, Ю.С. Доронин, С.И. Коваленко, М.Ю. Либин, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **35**, 1215 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 944 (2009)].
15. R. von Pietrowski, K. von Haefen, T. Laarmann, T. Möller, L. Miseur, and A.V. Kanaev, *Eur. Phys. J. D* **38**, 323 (2006).
16. M. Lundwall, *Rare-gas Clusters Studied by Electron Spectroscopy*, PhD Dissertation, Uppsala (2007).
17. Б.М. Смирнов, *УФН* **167**, 1169 (1997).
18. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **30**, 986 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 743 (2004)].
19. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **30**, 226 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 166 (2004)].
20. B.W. van de Waal, *J. Chem. Phys.* **90**, 3407 (1989).

A new approach to investigation of luminescence spectra of substrate-free icosahedral and crystalline nanoclusters of argon

Yu.S. Doronin, V.L. Vakula, G.V. Kamarchuk, A.A. Tkachenko, and V.N. Samovarov

We propose a new approach to analysis of cathodoluminescence spectra of substrate-free nanoclusters of argon produced in a supersonic jet exhausting into a vacuum. It is employed to analyze the intensities of luminescence bands of the neutral and charged excimer complexes $(Ar_2)^*$ and $(Ar_4^+)^*$ measured for clusters with an average size of 500 to 8900 atoms per cluster and diameters between 32 and 87 Å. The concentration of the jet substance condensed into clusters, which determines the values of the integrated band intensities, is shown to be proportional to the logarithm of the average cluster size. Analysis of the reduced intensities of the $(Ar_2)^*$ and $(Ar_4^+)^*$ bands observed from crystalline clusters with an fcc structure allowed us to conclude that the emission of the neutral molecules $(Ar_2)^*$ comes from within the whole volume of the cluster, while the charged complexes $(Ar_4^+)^*$ radiate from its near-surface layers. We found the cluster size range in which the jet is dominated by quasicrystalline clusters with an icosahedral structure and demonstrate that the transition from icosahedral to fcc clusters occurs when the average cluster size is $\bar{N} = (1000-1800)$ atoms per cluster.

PACS: **36.40.-c** Atomic and molecular clusters;
36.40.Vz Optical properties of clusters.

Keywords: argon nanocluster, cathodoluminescence spectrum, icosahedral structure, fcc structure.