

# Новый подход к исследованию спектров катодолюминесценции свободных кластеров инертных элементов с квазикристаллической и кристаллической структурой

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

*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 сентября 2019 г., опубликована онлайн 27 декабря 2019 г.

Предложен новый подход к количественному анализу спектров катодолюминесценции свободных кластеров инертных элементов, которые формируются в сверхзвуковой струе, истекающей в вакуум. В рамках этого подхода, учитывающего степень кластеризации вещества в струе, проведен анализ интенсивностей полос люминесценции нейтральных и заряженных эксимерных комплексов  $(Rg_2)^*$  и  $(Rg_4^+)^*$ , измеренных для нанокластеров трех инертных газов ( $Rg = Ar, Kr$  и  $Xe$ ) со средним размером от 100 до 18000 атомов/кластер (диаметром от 2 до 13 нм). Показано, что доля сконденсированного в кластеры вещества, существенно влияющая на абсолютные значения интегральной интенсивности спектральных полос, пропорциональна логарифму среднего размера кластеров в струе. Анализ нормированных интенсивностей позволил по данным спектров катодолюминесценции выделить две области размеров нанокластеров, которые в соответствии с результатами электронографических исследований могут быть отождествлены с областями реализации в кластерах аргона, криптона и ксенона квазикристаллической икосаэдрической и кристаллической ГЦК структур, а также переходную область, в которой обе фазы существуют. Для кристаллических кластеров с ГЦК структурой установлено, что свечение нейтральных молекул  $(Rg_2)^*$  происходит из всего объема кластера, в то время как заряженные комплексы  $(Rg_4^+)^*$  излучают преимущественно из приповерхностного слоя.

Ключевые слова: нанокластер, катодолюминесценция, икосаэдрическая структура, ГЦК структура, аргон, криптон, ксенон.

## 1. Введение

Кластеры, т.е. малые агрегации атомов или молекул, которые занимают промежуточное положение между отдельными частицами и их массивными скоплениями, образующими макроскопический твердый объект, представляют значительный интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в связи с многочисленными прикладными задачами, для решения которых могут быть использованы новые кластерные технологии [1–3]. Будучи в определенном смысле «зародышами» макроскопической фазы, кластеры позволяют исследовать фундаментальные свойства массивных твердых тел и моделировать кинетику процессов, приводящих к образованию тех или

иных макроскопических структурных состояний (см., например, [4]). Вместе с тем кластеры обладают рядом уникальных свойств, которые не наблюдаются в массивных образцах. Так, свойства кластеров во многом определяются их размером, — варьируя размер кластера, можно менять его структуру и исследовать структурные превращения [5]. Наряду со структурными фазами, характерными для массивных образцов, в кластерах могут образовываться особые структурные состояния, например, квазикристаллические структуры с осью симметрии 5-го порядка, которые не реализуются в массивных объектах [6].

Для исследования электронной подсистемы хорошими модельными объектами являются слабосвязанные ван-дер-ваальсовы кластеры на основе атомов

инертных газов. Они характеризуются относительно простой электронной структурой, которая, как показано в ряде работ, является чувствительной к их пространственной организации [7–11]. Одним из наиболее эффективных способов их создания является метод адиабатического истечения газовой струи через сверхзвуковое сопло в вакуум (см., например, [12]). Важным преимуществом этого метода является получение свободных нанокластеров, на свойства которых не влияют физико-химические характеристики подложки или матрицы. Электронную подсистему таких кластеров удобно исследовать спектроскопическими методами, к которым относится и метод катодоллюминесценции, используемый в настоящей работе. Он позволяет эффективно исследовать процессы формирования в нанокластерах электронных возбуждений и их последующей релаксации.

Одной из основных проблем исследования кластеров, формируемых в сверхзвуковых струях, является сложный состав сверхзвуковой струи, который включает как сконденсированную часть вещества в виде кластеров разного размера, так и несконденсированную газообразную компоненту. Меняя режимы истечения струи (параметры газа на входе в сопло), можно менять средневзвешенный размер кластеров, который во многом определяет их свойства (в том числе структурные). Однако изменение режима истечения струи в общем случае повлечет за собой и изменение степени конденсации вещества в струе (общего количества кластеризованного вещества), что неизбежно отобразится на результатах измерений. В случае катодоллюминесценции подобные изменения отразятся прежде всего на интегральных интенсивностях спектральных особенностей, затрудняя тем самым анализ спектров с точки зрения эволюции спектральных характеристик при изменении среднего размера кластера и связанной с ним структуры и физических свойств кластера. Для решения этой проблемы нами был предложен новый подход к анализу спектров люминесценции ван-дер-ваальсовых кластеров, основные принципы которого были изложены в кратком сообщении [13] на основе экспериментальных результатов, полученных для кластеров аргона. В настоящей работе приводится его детальное описание с привлечением новых данных для кластеров трех инертных газов — аргона, криптона и ксенона.

## 2. Экспериментальная часть

В работе исследованы свободные нанокластеры аргона, криптона и ксенона, получаемые методом адиабатического расширения струи соответствующего газа в вакуум через сверхзвуковое коническое сопло диаметром 0,34 мм, углом раствора конуса  $8,6^\circ$  и отношением площадей выходного сечения к критическому  $36,7$  (более подробное описание экспериментальной

установки представлено в работе [14]). Варьирование температуры  $T_0$  газа на входе в сопло при его постоянном давлении  $p_0 = 1$  атм позволяло формировать струи с разным средним размером кластеров и, соответственно, структурой. Возбуждение кластеров электронным пучком проводилось в узкой пространственной области на расстоянии 30 мм от выходного сечения сопла, в которой кластеры обладали средним размером (средним количеством атомов в кластере  $\bar{N}$ ), близким к максимально достижимому в струе при заданных  $p_0$  и  $T_0$ , и характеризовались термодинамически равновесной структурой. В этой области для количественной оценки среднего размера кластеров  $\bar{N}$  с погрешностью около 30% можно использовать следующее эмпирическое соотношение (см., например, [15]):

$$\bar{N} = \frac{2\pi}{3} \left( \frac{2R}{a_0} \right)^3 = \gamma \left( \frac{\Gamma^*}{1000} \right)^\chi, \quad (1)$$

где  $\Gamma^*$  — параметр Хагены, рассчитываемый по формуле,

$$\Gamma^* = k_g \left( \frac{0,74d}{\text{tg } \alpha} \right)^{0,85} \frac{p_0}{T_0^{2,29}} = k_g d_{\text{eq}}^{0,85} \frac{p_0}{T_0^{2,29}}. \quad (2)$$

В приведенных выражениях  $a_0$  — параметр кристаллической решетки кластера,  $R$  — его радиус,  $p_0$  (мбар) и  $T_0$  (К) — давление и температура газа на входе в сопло,  $d$  (мкм) — критический диаметр конического сопла ( $d = 340$  мкм),  $2\alpha$  — полный угол раствора конуса ( $2\alpha = 8,6^\circ$ ),  $d_{\text{eq}}$  (мкм) — эквивалентный диаметр сопла, а  $k_g$  — константы, характеризующие сорт газа ( $k_{\text{Xe}} = 5500$ ,  $k_{\text{Kr}} = 2890$ ,  $k_{\text{Ar}} = 1650$  [16]). Параметры  $\gamma$  и  $\chi$  в формуле (1) различны для разных сверхзвуковых сопел, в нашем случае были использованы значения  $\gamma = 19,5$  и  $\chi = 1,8$ , верифицированные электронографическим методом в работе [17] для аналогичного сопла в области значений  $\Gamma^* = 10^4 - 10^5$ , что соответствует  $\bar{N} = 1 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^4$  атомов/кластер.

Диапазон размеров исследуемых кластеров составлял 500–8900 атомов/кластер (диаметры — 3,3–8,7 нм) для аргона, 100–8500 атомов/кластер (2,1–9,1 нм) для криптона и 160–18000 атомов/кластер (2,6–12,7 нм) для ксенона и охватывал как структуры с осью симметрии 5-го порядка (аморфная полиикосаэдрическая структура и квазикристаллическая структура многослойного икосаэдра [18,19]), так и кристаллическую ГЦК структуру (с возможной примесью ГПУ фазы для наибольших кластеров [20]). Температура кластеров во всей области их размеров была практически неизменной на уровне около 40 К для аргона, 60 К для криптона и 80 К для ксенона.

Для получения эмиссионных спектров кластеры возбуждались электронным пучком постоянной плотности ( $I_{\text{el}} \approx 20$  мА) с подпороговым значением энергии электронов  $E_{\text{el}} = 1$  кэВ, а также фотонами с энергией,

не превышающей  $E_{ph} = 10$  эВ. Регистрация сигнала осуществлялась в ВУФ области спектра с энергиями фотонов от 6 до 11,7 эВ. В этой области расположены основные молекулярные континуумы, связанные с нейтральными и заряженными возбужденными молекулярными центрами (эксимерными комплексами) в кластерах аргона, криптона и ксенона.

### 3. Результаты и обсуждение

Одной из важнейших количественных характеристик спектров катодлюминесценции является интегральная интенсивность наблюдаемых в них спектральных особенностей. Она несет ценную информацию о процессах образования и релаксации электронных возбуждений, которые в случае кластеров в значительной степени определяются составом кластера и его структурой. Поскольку интегральная интенсивность характеризует весь объем возбуждаемого кластеризованного вещества в струе, ее значения зависят не только от усредненных характеристик отдельного кластера, но и от общего количества кластеров в струе. Размер кластеров, определяющий их структуру, задается давлением и температурой газовой смеси на входе в сопло. Однако при изменении этих параметров меняется не только средний размер кластеров в струе, но и их количество. Следовательно, для анализа процессов, протекающих в одном кластере, измеренные значения интегральной интенсивности должны быть нормированы на количество кластеров в струе.

До настоящего времени вклад степени кластеризации вещества в струе в интенсивность спектральных полос не учитывался. В настоящей работе исследуется зависимость влияния размера кластеров на их спектры с учетом изменения абсолютного и относительного количества сконденсированного в кластеры вещества при изменении среднего размера кластеров в струе. Исследования проведены для полос излучения из колебательно-релаксированных состояний нейтральных  $(Rg_2)^*$  и заряженных  $(Rg_4^+)^*$  эксимерных комплексов для кластеров трех инертных газов:  $Rg = Ar, Kr$  и  $Xe$ . Выбор данных полос для анализа был обусловлен их большой интенсивностью в спектрах, сводящей к минимуму погрешность при ее анализе.

Интегральная интенсивность полосы излучения определяется сечением возбуждения единицы объема излучающего вещества, плотностью потока возбуждающих частиц и вероятностью реализации излучательного канала, ответственного за формирование исследуемой полосы, а также общим объемом вещества, принимающим участие в процессах возбуждения и последующего излучения. При возбуждении кластеров электронным пучком постоянной плотности интегральная интенсивность пропорциональна сечению возбуждения кластера, количеству возбуждаемых кла-

стеров и вероятности реализации канала релаксации возбуждений, приводящего к излучению исследуемой полосы:

$$I \sim \sigma_{exc} n_{cl} P_{rad}, \quad (3)$$

где  $I$  — интегральная интенсивность полосы излучения,  $\sigma_{exc}$  — сечение возбуждения одного кластера,  $n_{cl}$  — количество возбуждаемых кластеров, а  $P_{rad}$  — вероятность реализации излучательного канала. Именно в величине  $P_{rad}$  заключена основная информация о физике исследуемых процессов релаксации электронных возбуждений в кластере. Для ее получения, таким образом, кроме интегральной интенсивности исследуемой спектральной полосы необходимо также знать количество возбуждаемых кластеров, а также сечение возбуждения одного кластера.

Количество кластеров  $n_{cl}$ , возбуждаемых в струе, определяется общим количеством кластеризованного в струе вещества  $N_{cl}$  и средним размером кластеров  $\bar{N}$  в зоне возбуждения струи:

$$n_{cl} = N_{cl} / \bar{N}. \quad (4)$$

При этом величину  $N_{cl}$  можно выразить через степень кластеризации вещества в струе:

$$N_{cl} = n_0 c_{cl}, \quad (5)$$

здесь  $n_0$  — общее количество атомов вещества в струе, а  $c_{cl}$  — доля атомов, сконденсированных в кластеры. Тогда

$$n_{cl} = c_{cl} n_0 / \bar{N}. \quad (6)$$

Для нахождения  $c_{cl}$  будем использовать работу Б.М. Смирнова [21], в которой была произведена теоретическая оценка максимальной концентрации связанных атомов  $c_{max}$  в конце процесса расширения чистого атомного газа в струе:

$$c_{max} \sim \frac{T_*}{\epsilon_0} \ln N_{max}, \quad (7)$$

где  $N_{max}$  — максимальное число атомов в кластере в конце процесса расширения,  $T_*$  — температура начала конденсации, а  $\epsilon_0$  — средняя энергия связи атомов кластера, приходящаяся на один атом. Для достаточно больших кластеров средняя энергия связи атомов слабо зависит от размера кластера и близка к своему значению для макроскопической системы, при этом отношение  $T_*/\epsilon_0$  можно считать константой.

В наших экспериментах кластеры возбуждались в той части струи, где они уже обладают практически наибольшим средним размером и процесс их дальнейшего роста малоэффективен. Поэтому мы можем полагать, что максимальный размер кластеров в струе  $N_{max}$  пропорционален среднему (средневзвешенному) раз-

меру исследуемых кластеров  $\bar{N}$  ( $N_{\max} = A\bar{N}$ ), а доля сконденсированного в кластеры вещества  $c_{cl}$  определяется выражением (7) с точностью до числового множителя  $A$  под логарифмом:  $c_{cl} \sim \ln(A\bar{N})$ . В этом случае выражение (6) можно представить в следующем виде:

$$n_{cl} \sim \bar{N}^{-1} n_0 (\ln \bar{N} + \ln A), \quad (8)$$

или

$$n_{cl} \sim n_0 \bar{N}^{-1} \ln \bar{N} \quad (9)$$

в предположении малости второго члена в выражении (8) для кластеров исследуемых в данной работе размеров.

Величина  $n_0$  определяется давлением газа на входе в сопло  $p_0$  ( $n_0 \sim p_0$ ):

$$n_{cl} \sim p_0 \bar{N}^{-1} \ln \bar{N}. \quad (10)$$

В наших экспериментах давление  $p_0$  оставалось неизменным, поэтому

$$n_{cl} \sim \bar{N}^{-1} \ln \bar{N}. \quad (11)$$

Сечение возбуждения кластера электронами в общем случае является функцией от энергии электронов и размера кластера. В случае возбуждения кластеров электронами с одной и той же энергией в качестве сечения возбуждения  $\sigma_{exc}$  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 (11) для  $n_{cl}$ , выражение (3) для интенсивности  $I$  будет иметь вид

$$I \sim \bar{N}^{2/3} n_{cl} P_{rad} \sim \bar{N}^{-1/3} \ln \bar{N} P_{rad}. \quad (12)$$

Выражение (12) дает возможность, используя экспериментальные данные по интегральной интенсивности  $I$  полосы люминесценции кластеров, рассчитать искомую величину  $P_{rad}$ , содержащую информацию о физике процессов, приводящих к реализации исследуемых излучательных переходов внутри одного кластера.

Для анализа спектров удобно разделить логарифмическую и степенную зависимости и использовать приведенную интегральную интенсивность  $I/\ln \bar{N}$ :

$$I/\ln \bar{N} \sim \bar{N}^{-1/3} P_{rad}; \quad P_{rad} \sim \bar{N}^{1/3} I/\ln \bar{N}. \quad (13)$$

На рис. 1 представлены спектры катодолюминесценции для кристаллических кластеров аргона, криптона и ксенона, примерно одного размера, которые содержат все исследуемые в данной работе спектральные особенности. Центральное положение в них занимают два интенсивных максимума, связанных с излучением из кластера нейтральных эксимерных молекул  $(Rg_2)^*$  и заряженных эксимерных комплексов  $(Rg_4^+)^*$ ,  $Rg = Ar, Kr, Xe$ .

Полосы  $(Rg_2)^*$  формируются переходами с нижайшего колебательно-релаксированного уровня ( $\nu = 0$ )

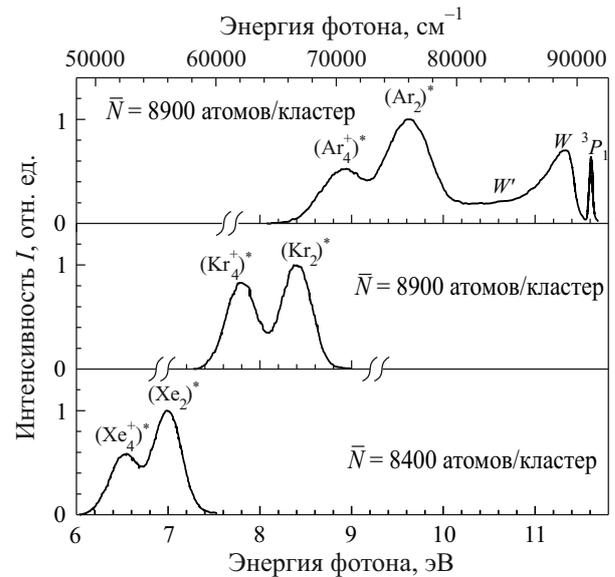


Рис. 1. Спектры катодолюминесценции кристаллических кластеров аргона, криптона и ксенона, содержащие полосы излучения нейтральных эксимерных молекул  $(Rg_2)^*$  и заряженных эксимерных комплексов  $(Rg_4^+)^*$  ( $Rg = Ar, Kr, Xe$ ).

состояний  $^3P_1 + ^1S_0$  ( $A^3 \sum_u^+, B^1 \sum_u^+$ ) эксимерной молекулы  $(Rg_2)^*$  (см., например, [14,22]). Образование этой молекулы является результатом реализации одного из каналов локализации свободных экситонов, возникающих при возбуждении электронной подсистемы кристаллов инертных газов, как массивных образцов, так и кластеров. Наличие примесей в образце и разного рода дефектов кристаллической решетки, к которым можно отнести и поверхность кристалла, значительно интенсифицирует этот процесс. 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 на длинах волн свободных экситонов до настоящего времени наблюдалась только для ксенона с небольшой примесью аргона и объяснялась образованием экситон-примесных комплексов [23]. При этом в спектрах люминесценции чистых кластеров аргона, криптона и ксенона регистрируется лишь эмиссия из локализованных состояний, основная часть которой представлена в виде свечения нейтральных и заряженных эксимерных комплексов  $(Rg_2)^*$  и  $(Rg_4^+)^*$ . Данный вид эмиссии наблюдается как для кристаллических кластеров, так и для кластеров с икосаэдрической структурой, для которой характерно отсутствие трансляционной симметрии в радиальном направлении.

В случае кластеров аргона кроме излучения с нижайших колебательно-релаксированных уровней эксимерной молекулы  $(Ar_2)^*$  наблюдается также «горячая» люминесценция, связанная с излучательными переходами из ее возбужденных колебательных состояний.

Этот вклад можно представить в виде суперпозиции двух полос,  $W'$  и  $W$ , описывающих переходы с частично колебательно-релаксированных и колебательно-нерелаксированных состояний молекулы [14,24,25]. Учет этих полос был необходим для более точного количественного описания молекулярных континуумов  $(Ar_2)^*$  и  $(Ar_4^+)^*$ . Замыкает с коротковолновой стороны исследуемую спектральную область узкая полоса, соответствующая переходу из возбужденного состояния  $^3P_1$  в основное состояние  $^1S_0$  в одиночных атомах аргона, десорбировавших из кластеров в результате их возбуждения электронами [14], а также в атомах аргона из газообразной части струи, которая не сконденсировалась в кластеры.

Заряженные комплексы  $(Rg_4^+)^*$ , ответственные за интенсивные полосы излучения в длинноволновой части исследуемой области спектра, формируются в результате взаимодействия молекулярного иона  $(Rg_2)^+$  и нейтральной эксимерной молекулы  $(Rg_2)^*$  [26]. Необходимость участия иона в образовании этой полосы подтверждается экспериментами по возбуждению кластеров частицами с энергиями выше и ниже энергии ионизации кластера. Так, на рис. 2 приведены спектры люминесценции для кластеров ксенона и криптона при их возбуждении электронами с энергией 1 кэВ и фотонами с энергией, не превышающей 10 эВ. И в случае кластеров криптона (рис. 2(а)), и в случае кластеров ксенона (рис. 2(б)) «красные» спутники полос излучения нейтральных эксимерных молекул  $(Rg_2)^*$ , расположенные при 7,7 и 6,5 эВ, исчезали при уменьшении максимальной энергии возбуждения до уровня и ниже энергии ионизации кластера ( $\approx 12$  эВ для кластеров криптона размером около  $1 \cdot 10^3$  атомов/кластер и  $\approx 10$  эВ для кластеров ксенона размером около  $3 \cdot 10^3$  атомов/кластер [28]).

Интересно, что в массивных образцах аргона, криптона и ксенона даже при возбуждении их фотонами и электронами с энергией, превышающей энергию ионизации, излучение комплексов  $(Rg_4^+)^*$  не наблюдается (см., например, [29]). По-видимому, это связано с тем, что в случае ионизации атома вдали от поверхности образца велика вероятность его рекомбинации с электроном до высвечивания из состояния  $(Rg_4^+)^*$ . Однако высвечивание из этого состояния должно значительно облегчаться при расположении ионизируемого атома в приповерхностной области, поскольку высвобождаемый в этом случае электрон с большей долей вероятности может покинуть образец. В массивных образцах, в отличие от кластеров, доля поверхности невелика, а значит, интенсивность полос  $(Rg_4^+)^*$  должна быть существенно меньше интенсивности нейтральной полосы  $(Rg_2)^*$ .

Таким образом, при возбуждении фотонами с энергиями менее 10 эВ из кристаллических кластеров криптона и ксенона в исследуемой спектральной области наблюдается лишь свечение нейтральных эксимерных молекул  $(Rg_2)^*$  — схематически эта ситуация показана на рис. 3(а). При возбуждении электронами с

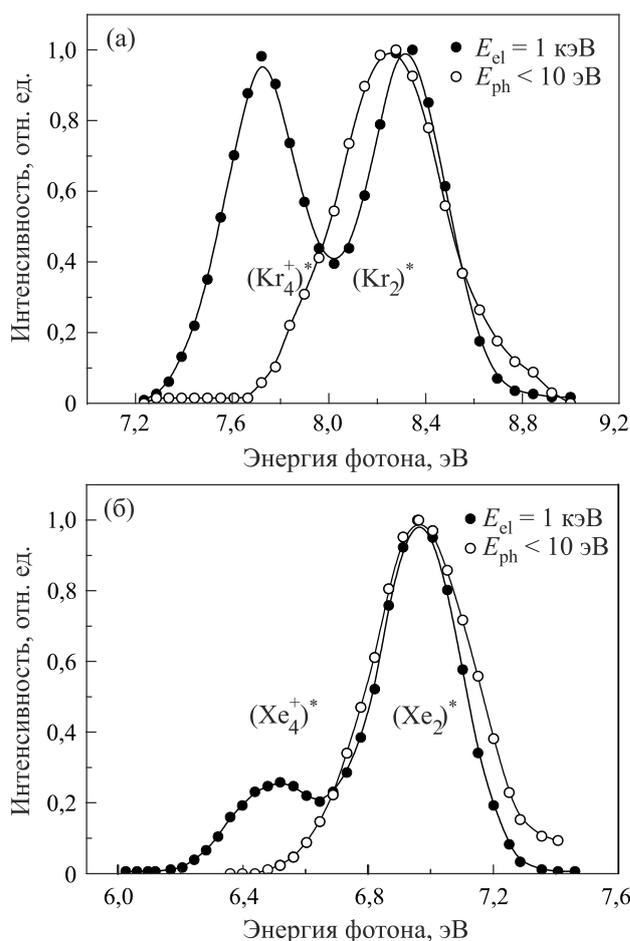


Рис. 2. Спектры люминесценции из кластеров криптона размером 1100 атомов/кластер (а) и ксенона размером 3400 атомов/кластер (б) в области свечения молекулярных континуумов  $(Rg_2)^*$  и  $(Rg_4^+)^*$  ( $Rg = Kr, Xe$ ) при их облучении электронами с энергией 1 кэВ и фотонами с энергиями менее 10 эВ. Уменьшение энергии возбуждающих частиц ниже энергии ионизации кластера приводит к тушению полосы свечения заряженных эксимерных комплексов  $(Rg_4^+)^*$ , что подтверждает их ионную природу. Спектры для кластеров криптона взяты из работы [27], измерения для кластеров ксенона проведены в данной работе.

энергией 1000 эВ из кластеров высвечивают как нейтральные, так и заряженные эксимерные комплексы (рис. 3(б)). Облучение электронами с такой же энергией массивных образцов (см., например, [30]) приводит к эмиссии, в которой доминируют нейтральные эксимерные молекулы (рис. 3(в)). При этом интенсивность излучения нейтральной эксимерной молекулы  $(Rg_2)^*$  должна определяться объемом излучающего вещества (т.е. вероятность реализации излучательного канала должна быть пропорциональна общему количеству атомов, из которых состоит образец,  $P_{rad} \sim N$ ), а интенсивность излучения заряженного эксимерного комплекса  $(Rg_4^+)^*$  должна зависеть от объема приповерхностного слоя образца (в этом случае  $P_{rad} \sim N^{2/3}$ ).

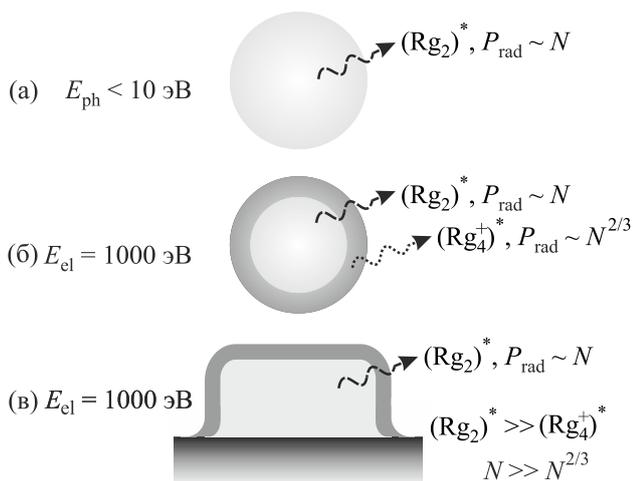


Рис. 3. Схематическая иллюстрация излучения нейтральных эксимерных молекул  $(Rg_2)^*$  и заряженных эксимерных комплексов  $(Rg_4^+)^*$  из объема и приповерхностных слоев кластеров (а), (б) и массивных образцов (в) криптона и ксенона при облучении их фотонами с энергией  $E_{ph} < 10$  эВ (а) и электронами с энергией  $E_{el} = 1$  кэВ (б), (в). В массивных образцах вследствие малости объема приповерхностного слоя по сравнению с объемом всего образца наблюдается лишь свечение молекул  $(Rg_2)^*$ .

Для проверки этих соотношений были проведены измерения спектров катодолюминесценции свободных кластеров аргона, криптона и ксенона в широкой области размеров, охватывающей как квазикристаллические структуры с осью симметрии 5-го порядка, так и кристаллическую ГЦК структуру.

### 3.1. Кластеры аргона

На рис. 4(а) представлен пример таких спектров для квазикристаллических ( $\bar{N} \approx 1000$  атомов/кластер, диаметр кластера 42 Å, верхняя кривая) и кристаллических ( $\bar{N} \approx 8900$  атомов/кластер, диаметр кластера 87 Å, нижняя кривая) кластеров аргона. Показано разложение спектров на гауссовы компоненты, соответствующие полосам излучения колебательно-редаксированной нейтральной эксимерной молекулы  $(Ar_2)^*$  при 9,6 эВ и заряженного эксимерного комплекса  $(Ar_4^+)^*$  при 8,9 эВ (штриховые линии), а также полосам  $W'$  и  $W$  с максимумами при 10,6 и 11,3 эВ, связанным с излучением из «горячих» колебательных состояний молекулы  $(Ar_2)^*$  (пунктирные линии). Учет последних был необходим для более корректного расчета интегральной интенсивности полос  $(Ar_2)^*$  и  $(Ar_4^+)^*$ .

В спектрах массивных образцов аргона (см., например, [31] для селективного фотовозбуждения или [32] для возбуждения электронами) полоса  $(Ar_4^+)^*$  отсутствует, полоса  $(Ar_2)^*$  имеет сдвиг в коротковолновую область примерно на 0,1 эВ, а относительная интенсивность «горячей» люминесценции (полосы  $W'$  и  $W$ )

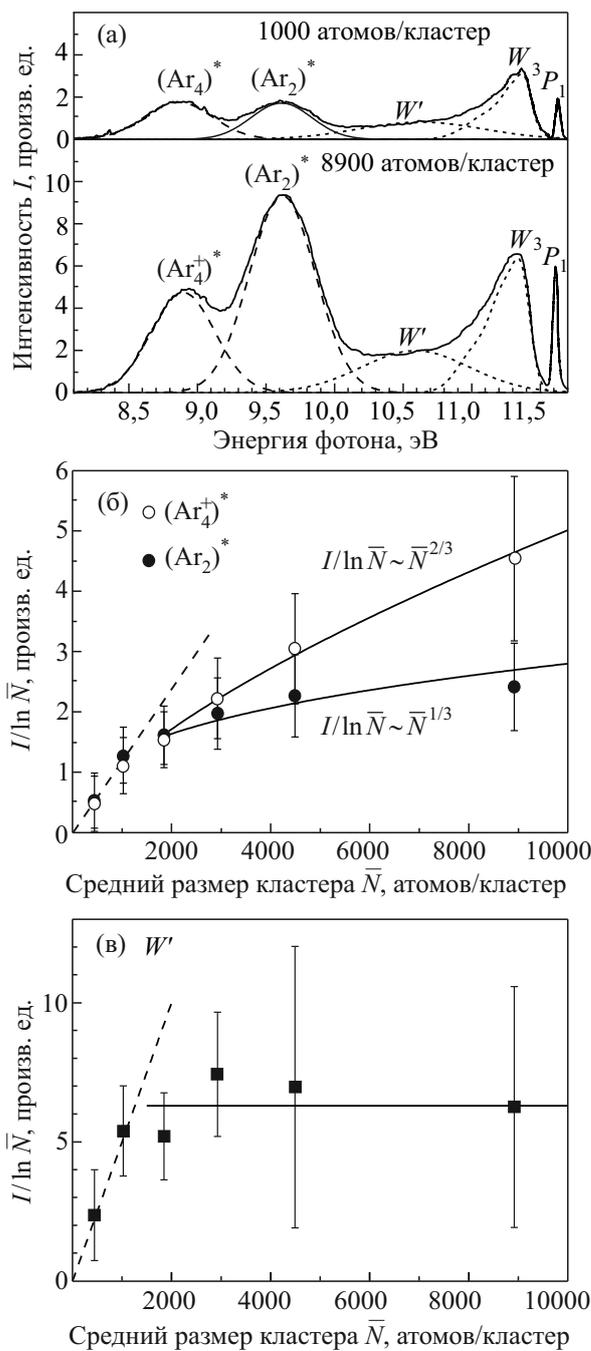


Рис. 4. Спектры катодолюминесценции кластеров аргона размером  $\bar{N} \approx 1000$  и 8900 атомов/кластер (экспериментальные данные представлены сплошными линиями, разложение спектров на гауссовы компоненты показано штриховыми  $(Ar_2)^*$  и  $(Ar_4^+)^*$  и пунктирными ( $W'$  и  $W$ ) линиями, асимметричная полоса  $W$  аппроксимирована суммой трех гауссианов) (а). Зависимости от среднего размера кластеров  $\bar{N}$  интегральной интенсивности  $I$ , нормированной на  $\ln \bar{N}$ , для полос  $(Ar_2)^*$  и  $(Ar_4^+)^*$  (б) и полосы  $W'$  (в): выделяются области икосаэдрической структуры кластеров при  $\bar{N} \leq 1000$  атомов/кластер и ГЦК структуры при  $\bar{N} \geq 1800$  атомов/кластер, которые характеризуются различным ходом нормированной интенсивности  $I/\ln \bar{N}$  (аппроксимация этой зависимости показана штриховой линией для икосаэдрической фазы и сплошными линиями для ГЦК фазы).

на порядок меньше, чем в кластерах, см. рис. 5. В массивных образцах колебательно-релаксированная полоса излучения нейтральных эксимеров имеет форму огибающей двух полос, связанных с радиационным распадом эксимерных молекул, образованных в результате автолокализации свободных экситонов (компонента при 9,78 эВ), а также вследствие их локализации на структурных дефектах и разного рода неоднородностях кристаллической решетки, в том числе и индуцированных электронами (компонента при 9,6 эВ) [29]. В кластере наиболее эффективный канал для локализации экситонов обеспечивают дефекты, которые формируются в большом количестве в процессе его роста, поэтому полоса  $(Ar_2)^*$  на рис. 4(а) состоит лишь из длинноволновой компоненты при 9,6 эВ и хорошо описывается одиночным гауссовым контуром. Аномально высокая интенсивность «горячей» люминесценции ( $W'$  и  $W$ ) в кластерах обусловлена, по-видимому, значительным вкладом молекул, десорбированных из кластера (см., например, [14]). Поскольку в кластерах доля поверхности вещества, откуда, в основном, и происходит десорбция, существенно выше, чем в массивных образцах, то и относительная интенсивность полос, связанных с переходами из колебательно-возбужденных состояний, в них также велика.

Эволюция нейтрального и ионного молекулярных континуумов  $(Ar_2)^*$  и  $(Ar_4^+)^*$  при изменении размера (и структуры) кластера была исследована для кластеров аргона со средним размером в диапазоне от 500 до 8900 атомов/кластер. Для каждого значения среднего размера кластеров было измерено несколько спектров катодолуминесценции, по которым были рассчитаны усредненные интегральные интенсивности  $I$  полос  $(Ar_2)^*$  и  $(Ar_4^+)^*$ . Размерные зависимости этих интенсивностей, нормированных на  $\ln \bar{N}$  в соответствии с

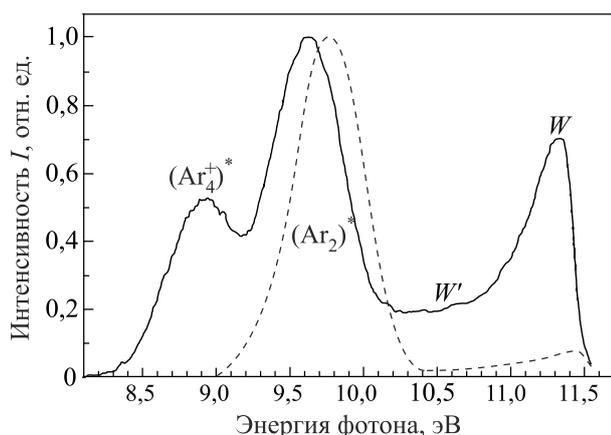


Рис. 5. Сравнение спектров катодолуминесценции кластеров аргона (сплошная кривая,  $\bar{N} \approx 8900$  атомов/кластер) и массивных (объемных) образцов аргона (штриховая кривая, данные работы [32]).

выражением (13), показаны на рис. 4(б). Видно, что для обеих полос существуют две области размеров кластеров, в которых проявляется различный ход нормированной интегральной интенсивности  $I/\ln \bar{N}$ .

В области кластеров больших размеров ( $\bar{N} \geq 1800$  атомов/кластер) нормированные интенсивности возрастают нелинейно с ростом  $\bar{N}$ . Их поведение хорошо описывается степенной зависимостью  $I/\ln \bar{N} \sim \bar{N}^\alpha$  с показателями степени  $\alpha = 2/3$  для  $(Ar_2)^*$  и  $\alpha = 1/3$  для  $(Ar_4^+)^*$ . Используя выражение (13), можно перейти от интенсивности  $I$  к величине  $P_{\text{rad}}$ , которая характеризует вероятность высвечивания молекулы из одного кластера. Тогда для нейтральных эксимерных молекул  $(Ar_2)^*$  имеем  $P_{\text{rad}} \sim \bar{N}$ , а для заряженных эксимерных комплексов —  $P_{\text{rad}} \sim \bar{N}^{2/3}$ . Это означает, что вероятность высвечивания нейтрального эксимера из кластера аргона пропорциональна общему количеству атомов в кластере, т.е. объему всего кластера ( $\bar{N} \sim \bar{R}^3$ ,  $P_{\text{rad}} \sim \bar{R}^3$ , где  $\bar{R}$  — средний радиус кластера), в то время как высвечивание заряженного комплекса определяется количеством атомов, содержащихся в некотором приповерхностном слое, объем которого пропорционален площади поверхности кластера ( $P_{\text{rad}} \sim \bar{R}^{2/3}$ ). Это хорошо согласуется с предположением о том, что радиационный распад заряженного эксимерного комплекса должен происходить преимущественно в приповерхностном слое образца, поскольку именно здесь наиболее вероятна эмиссия электронов, высвобождаемых при ионизации кластера, и, соответственно, наименее вероятна их рекомбинация с положительно заряженными комплексами (см. рис. 3).

В области размеров кластеров 1000–1800 атомов/кластер наблюдается переход от степенных зависимостей нормированной интенсивности полос  $(Ar_2)^*$  и  $(Ar_4^+)^*$  к единой зависимости для обеих полос, которую в пределах погрешности измерений можно описать линейной функцией:  $I/\ln \bar{N} \sim \bar{N}$ . Электронографические измерения для кластеров аргона показывают, что в области размеров  $\bar{N} \leq 2000$  атомов/кластер они обладают структурами с осью симметрии 5-го порядка (аморфная полиикосаэдрическая структура и квазикристаллическая структура многослойного икосаэдра) [19,20], в то время как большие кластеры имеют ГЦК структуру (с примесью ГПУ фазы для кластеров размером порядка  $10^4$  атомов/кластер) [20], см. рис. 6 с примерами дифрактограмм для кластеров с икосаэдрической и ГЦК структурами. Это свидетельствует о том, что различное поведение нормированной интегральной интенсивности полос  $(Ar_2)^*$  и  $(Ar_4^+)^*$  связано с различием в структуре кластеров. Переходная область в таком случае будет отражать наличие в струе кластеров как кристаллической (ГЦК) структуры, так и квазикристаллической (икосаэдрической) структуры, при этом в области малых кластеров ( $\bar{N} \leq 1000$  атомов/кластер) будет доминировать икосаэдрическая структура с ли-

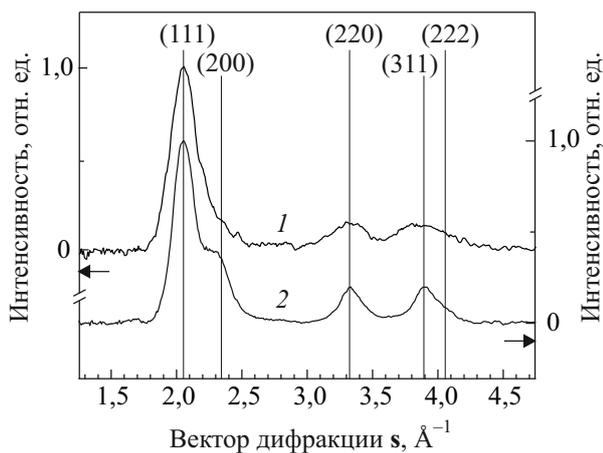


Рис. 6. Дифрактограммы от кластеров аргона со средними размерами  $N \approx 1000$  атомов/кластер (кривая 1) и  $N \approx 4000$  атомов/кластер (кривая 2). Для наглядности дифрактограммы разнесены по оси ординат. Интенсивности дифракционных максимумов нормированы на интенсивность максимума (111) при  $s = 2,05 \text{ \AA}^{-1}$ . Вертикальными линиями отмечены положения дифракционных пиков ГЦК структуры для массивных кристаллов аргона при температуре  $T = 40 \text{ К}$ . Положение максимумов и соотношение интенсивностей на дифрактограмме от кластеров со средним размером  $N \approx 4000$  атомов/кластер указывают на образование в них ГЦК структуры. Дифрактограмма от кластеров размером  $N \approx 1000$  атомов/кластер демонстрирует реализацию в них квазикристаллической икосаэдрической структуры. Об этом свидетельствует отсутствие заметного разделения максимумов в области ГЦК пиков (111) и (200), а также низкая по сравнению с ГЦК структурой относительная интенсивность максимумов в области ГЦК пиков (220) и (311).

нейной зависимостью нормированной интегральной интенсивности для обоих молекулярных континуумов.

Качественно отклонение нормированной интенсивности полос  $(\text{Ar}_2)^*$  и  $(\text{Ar}_4)^*$  для икосаэдрических кластеров ( $\bar{N} \leq 1000$  атомов/кластер) в сторону меньших значений по сравнению с ее ходом для ГЦК фазы можно объяснить большей средней энергией связи  $\varepsilon_0$  атомов в кластере с икосаэдрической структурой [33], поскольку в случае непостоянного  $\varepsilon_0$  в выражении (7) выражение (13) должно иметь вид:  $I/\ln \bar{N} \sim \bar{N}^{-1/3} P_{\text{rad}}/\varepsilon_0$ . Близкие же значения интенсивности для обеих полос обусловлены, по-видимому, тем, что в малых кластерах приповерхностный слой, из которого облегчена эмиссия электронов, занимает значительный объем кластера, и разделение кластера на поверхностные и внутренние слои во многом теряет смысл: наибольшие кластеры из этой области размеров (900–1000 атомов/кластер) характеризуются структурой многослойного икосаэдра [18] и состоят лишь из 6 атомных слоев (сфер Маккея) вокруг центрального атома.

К структуре кластера чувствительна и полоса горячей люминесценции  $W'$ , отражающая переходы с частично колебательно-релаксированных уровней возбужденной нейтральной эксимерной молекулы  $(\text{Ar}_2)^*$  (см. рис. 4(в)). Вклад в нее могут давать эксимерные молекулы, находящиеся внутри кластера и десорбированные из него (см. [14,24]). Сложность однозначного выделения контура этой полосы затрудняет анализ размерных зависимостей ее нормированной интенсивности: так, в области кристаллических кластеров (1800–8900 атомов/кластер) ее можно представить в виде константы (показано на рисунке) или же в пределах погрешности удовлетворительно описать целым рядом степенных функций (или, учитывая ее природу, линейной комбинацией из нескольких таких функций). Тем не менее качественный анализ ее поведения позволяет утверждать, что она, так же как и полосы свечения колебательно-релаксированных молекул  $(\text{Ar}_2)^*$  и  $(\text{Ar}_4)^*$ , демонстрирует чувствительность к структуре кластера и указывает на переход от квазикристаллической фазы к кристаллической в той же области его размеров — 1000–1800 атомов/кластер.

### 3.2. Кластеры криптона

Анализ интегральных интенсивностей эмиссионных полос нейтральных и заряженных эксимерных комплексов в кластерах криптона представлен на рис. 7 и 8. Пример спектров катодоллюминесценции в области исследуемых спектральных особенностей в широкой области размеров кластеров, охватывающих как икосаэдрическую, так и ГЦК фазу, показан на рис. 7(а). Как и в случае с кластерами аргона, интенсивность свечения заряженных комплексов сравнима с интенсивностью свечения нейтральных эксимерных молекул, в том числе и для кластеров большого размера.

Усредненная по нескольким измерениям зависимость нормированной интегральной интенсивности полосы нейтральных молекул  $(\text{Kr}_2)^*$  во всей исследованной области средних размеров кластеров, 100–8500 атомов/кластер, приведена на рис. 7(б). Так же, как и в рассмотренном выше случае с кластерами аргона, в ней можно выделить два участка с качественно различным ходом и некоторую переходную область между ними. В области размеров кластеров  $\bar{N} \geq 1500$  атомов/кластер, нормированная интенсивность пропорциональна  $\bar{N}^{2/3}$ , что, в рамках предложенного нами подхода к обработке спектров (см. выражение (13)), говорит о вероятности излучения нейтральной молекулы  $(\text{Kr}_2)^*$  из кластера, пропорциональной всему объему кластера ( $P_{\text{rad}} \sim \bar{N}$ ). В области малых кластеров со средним размером  $\bar{N} \leq 600$  атомов/кластер нормированная интенсивность имеет линейный ход в пределах погрешности измерений и обработки результатов. Область перехода между двумя типами зависимостей лежит, таким образом, в пределах 600–1500 атомов/кластер. Это соответ-

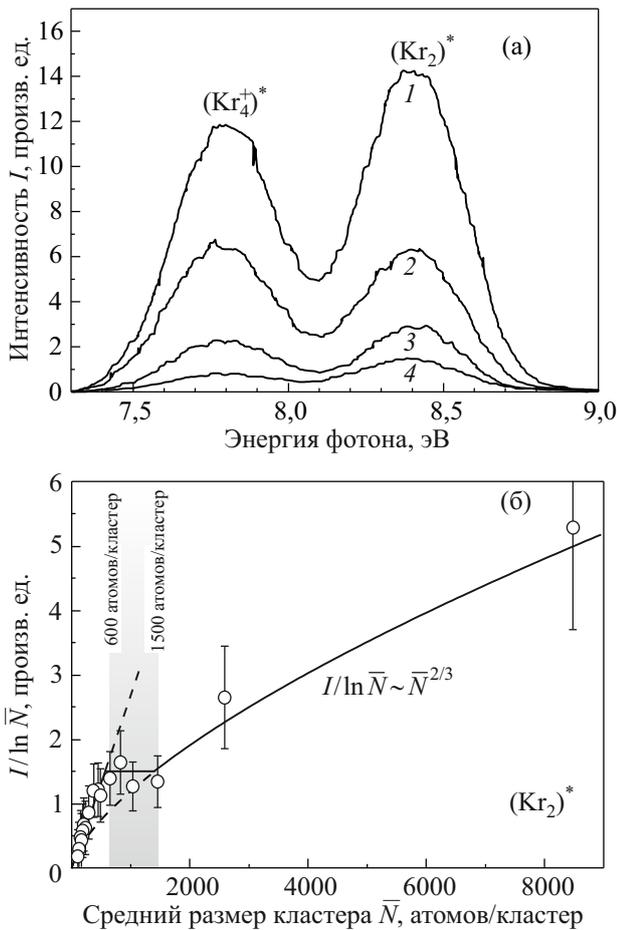


Рис. 7. Спектры катодолуминесценции в области полос  $(Kr_2^+)^*$  и  $(Kr_4^+)^*$  для кристаллических (ГЦК) кластеров криптона, содержащих 8500 атомов/кластер (1) и 2600 атомов/кластер (2), и квазикристаллических (икосаэдрических) кластеров размером 1000 атомов/кластер (3) и 290 атомов/кластер (4) (а). Зависимость нормированной интенсивности  $I/\ln \bar{N}$  полосы  $(Kr_2^+)^*$  от среднего размера кластеров (б).

стует данным электронографии [34], согласно которым в кластерах криптона размером около 2000 атомов/кластер и более доминирует ГЦК структура, а для кластеров меньших размеров характерна широкая переходная область от квазикристаллической фазы с икосаэдрической структурой до кристаллической ГЦК фазы.

Нормированные данные интегральной интенсивности для полосы свечения заряженных эксимерных комплексов  $(Kr_4^+)^*$  для всего диапазона размеров кластеров показаны на рис. 8. Здесь в области размеров  $\bar{N} \geq 1500$  атомов/кластер нормированная интенсивность описывается зависимостью  $I/\ln \bar{N} \sim \bar{N}^{1/3}$ , из которой следует, что вероятность высвечивания полосы  $(Kr_4^+)^*$ , так же, как и полосы  $(Ar_4^+)^*$ , пропорциональна площади поверхности кластера, а значит, заряженные эксимерные комплексы и в случае кластеров криптона излучают с максимальной эффективностью из некоторого приповерхностного слоя кристаллического кластера.

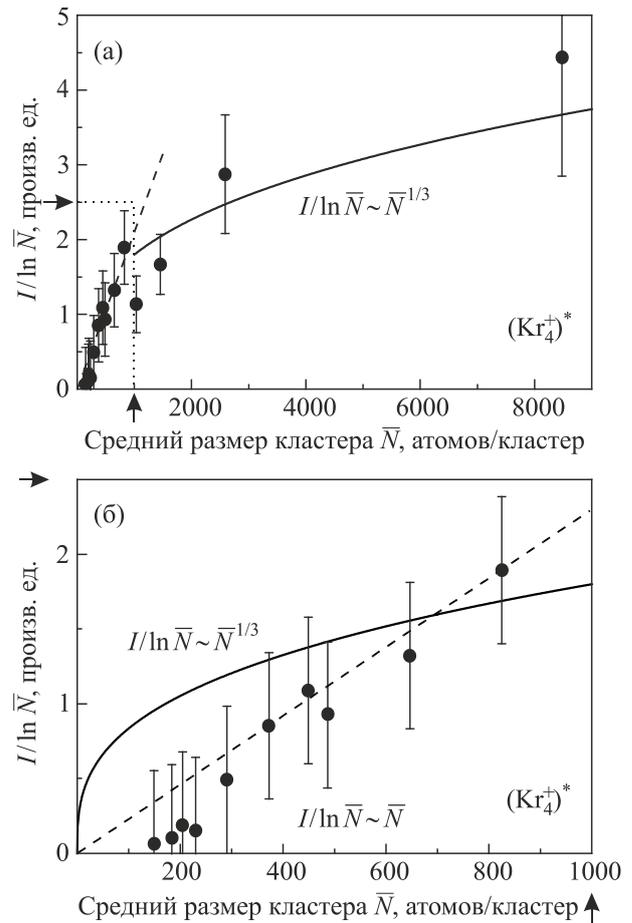


Рис. 8. Зависимость нормированной интенсивности  $I/\ln \bar{N}$  полосы  $(Kr_4^+)^*$  от среднего размера кластеров во всем диапазоне размеров кластеров (а) и в области малых кластеров (б), отмеченной в (а) пунктиром и стрелками.

В области малых размеров кластеров,  $\bar{N} \leq 600$  атомов/кластер, характер зависимости меняется, это продемонстрировано в большем масштабе на рис. 8(б). Практически во всей этой области, соответствующей икосаэдрической структуре кластеров, ход нормированной интенсивности укладывается на линейную зависимость  $I/\ln \bar{N} \sim \bar{N}$ .

### 3.3. Кластеры ксенона

Рассмотрим теперь аналогичные измерения для кластеров ксенона (см. рис. 9 и 10). Примеры спектров катодолуминесценции с нейтральными и заряженными молекулярными континуумами  $(Xe_2)^*$  и  $(Xe_4^+)^*$  для икосаэдрических и кристаллических кластеров разного размера показаны на рис. 9(а). И в случае кластеров ксенона полоса свечения заряженных эксимерных комплексов имеет значительную интенсивность, близкую к интенсивности полосы нейтральных эксимеров. Зависимость нормированных значений интенсивности последних для кластеров размером от 160 до

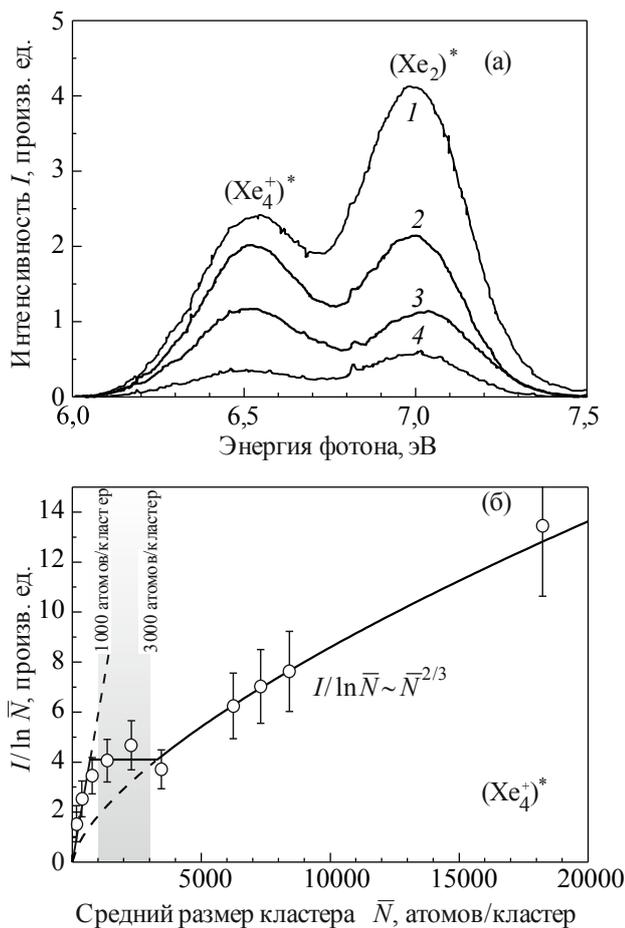


Рис. 9. Спектры катодолюминесценции в области полос  $(Xe_2)^*$  и  $(Xe_4^+)^*$  для кристаллических (ГЦК) кластеров ксенона, содержащих 18000 атомов/кластер (1), 6200 атомов/кластер (2) и 3500 атомов/кластер (3), и квазикристаллических (икосаэдрических) кластеров размером 370 атомов/кластер (4) (а). Зависимость нормированной интенсивности  $I/\ln \bar{N}$  полосы  $(Xe_2)^*$  от среднего размера кластеров (б).

18000 атомов/кластер представлена на рис. 9(б). Выделяются три области размеров кластеров, характеризующиеся разным ее ходом: 1) область кристаллических кластеров ( $\bar{N} \geq 3000$  атомов/кластер) с зависимостью  $I/\ln \bar{N} \sim \bar{N}^{-2/3}$ , свидетельствующей о том, что данный тип свечения формируется во всем объеме кластеров; 2) область икосаэдрических кластеров ( $\bar{N} \leq 1000$  атомов/кластер) с линейным ходом нормированной интенсивности, отражающей изменение энергии связи между атомами при изменении структуры кластеров, и 3) переходная область ( $1000 \leq \bar{N} \leq 3000$  атомов/кластер), содержащая кластеры обеих фаз.

Результаты анализа поведения полосы заряженных эксимерных комплексов  $(Xe_4^+)^*$  представлены на рис. 10. Зависимость  $I/\ln \bar{N} \sim \bar{N}^{1/3}$ , характерная для излучения молекул из приповерхностного слоя кластера, наблюдается для кластеров с кристаллической структурой (рис. 10(а)), в то время как линейный ход нормированной интенсивности полосы характерен для

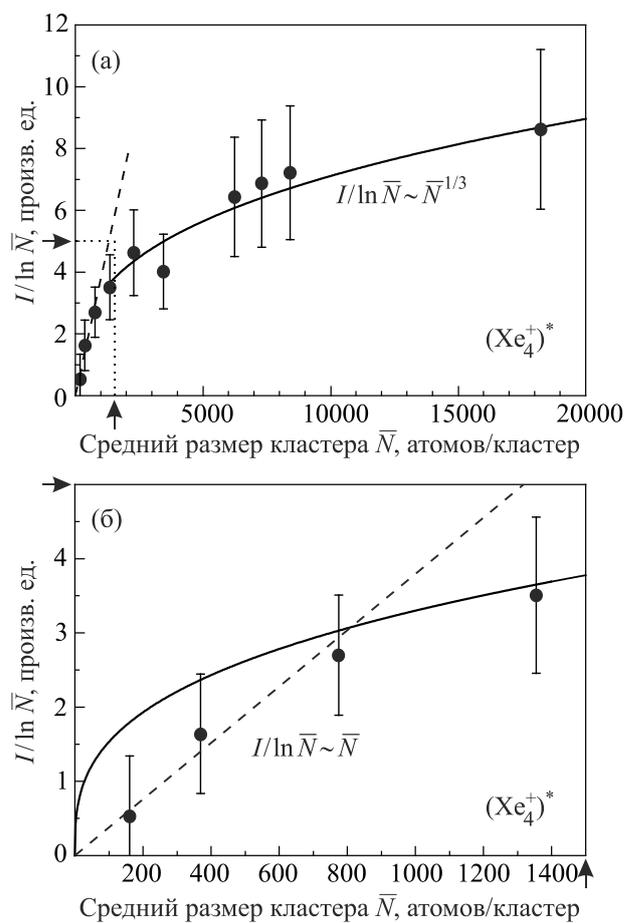


Рис. 10. Зависимость нормированной интенсивности  $I/\ln \bar{N}$  полосы  $(Xe_4^+)^*$  от среднего размера кластеров во всем диапазоне размеров кластеров (а) и в области малых кластеров (б), отмеченной в (а) пунктиром и стрелками.

икосаэдрических кластеров (рис. 10(б)). И в кластерах криптона, и в кластерах ксенона в пределах полученных данных переходная между двумя типами структур область выражена слабо. Однако сам переход от одной структуры к другой проявляется достаточно четко и укладывается в интервал значений средних размеров кластеров для переходной области по данным анализа полосы нейтральных эксимеров.

#### 4. Заключение

В работе исследованы спектры катодо- и фотолюминесценции в области полос излучения нейтральных и заряженных эксимерных комплексов  $(Rg_2)^*$  и  $(Rg_4^+)^*$  свободных нанокластеров аргона, криптона и ксенона в широкой области размеров от 100 до 18000 атомов/кластер, охватывающей как квазикристаллические икосаэдрические структуры, так и кристаллическую ГЦК структуру. Для количественного анализа интегральной интенсивности  $I$  этих полос применен новый подход, который учитывает степень кластеризации вещества в струе.

На основании полученных экспериментальных данных показано, что доля вещества  $c_{cl}$ , сконденсированного в кластеры, пропорциональна логарифму среднего размера кластеров  $\bar{N}$  в струе,  $c_{cl} \sim \ln \bar{N}$ . Учет этой зависимости позволяет по спектрам катодоллюминесценции выделить две области средних размеров кластеров, которые соответствуют кластерам с квазикристаллической фазой с осью симметрии пятого порядка (структура многослойного икосаэдра и аморфная полиикосаэдрическая структура) и кристаллической ГЦК фазой. Предложенная методика также дает возможность исследовать переходную область, в которой икосаэдрическая и ГЦК фазы сосуществуют.

Для кристаллических кластеров аргона, криптона и ксенона установлено, что излучение колебательно-релаксированных нейтральных эксимерных молекул ( $Rg_2^*$ ) происходит из всего объема кластера ( $I/\ln \bar{N} \sim \bar{N}^{2/3}$ ), в то время как заряженные эксимерные комплексы ( $Rg_4^+$ ) высвечивают из приповерхностного слоя кластера ( $I/\ln \bar{N} \sim \bar{N}^{1/3}$ ).

Полученные результаты позволяют утверждать, что разработанный подход может стать основой и для спектроскопического анализа более сложных кластерных систем на основе инертных газов, а также простых молекулярных веществ, в том числе для изучения их структуры. Использование предложенного подхода открывает новые пути для комбинированных исследований нанокластеров, сочетающих спектроскопические методы (катодоллюминесценция) и структурные методы (электронография).

Работа поддержана грантом 6/15-Н Национальной академии наук Украины.

- D. Bain, S. Maitya, and A. Patra, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 5863 (2019).
- N. Toyoda, B. Tilakaratne, I. Saleem, and W.-K. Chu, *Appl. Phys. Rev.* **6**, 020901 (2019).
- I. Chakraborty and Th. Pradeep, *Chem. Rev.* **117**, 8208 (2017).
- А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **31**, 1288 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 979 (2005)].
- J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *Surf. Sci.* **106**, 95 (1981).
- C. Solliard, P. Buffat, and F. Faes, *J. Cryst. Growth* **32**, 123 (1976).
- Э.Т. Верховцева, Е.А. Бондаренко, и Ю.С. Доронин, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 181 (1987).
- T. Möller, *Z. Phys. D* **20**, 1 (1991).
- Ю.С. Доронин, В.Н. Самоваров, *Онм. и спектроск.* **102**, 983 (2007) [*Opt. Spectrosc.* **102**, 906 (2007)].
- Yu.S. Doronin, M.Yu. Libin, V.N. Samovarov, and V.L. Vakula, *Phys. Rev. A* **84**, 023201 (2011).
- Е.В. Гнатченко, А.Н. Нечай, А.А. Ткаченко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **38**, 1446 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 1139 (2012)].
- R. Karnbach, M. Joppien, J. Stapelfeldt, J. Wörmer, and T. Möller, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2838 (1993).
- Ю.С. Доронин, В.Л. Вакула, Г.В. Камарчук, А.А. Ткаченко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **42**, 207 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 156 (2016)].
- Э.Т. Верховцева, Е.А. Бондаренко, Ю.С. Доронин, *ФНТ* **30**, 47 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 34 (2004)].
- O.F. Hagen, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 2374 (1992).
- R.A. Smith, T. Ditmire, and J.W.G. Tisch, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3798 (1998).
- А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, А.П. Конотоп, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **41**, 820 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 637 (2015)].
- J. Farges, M.F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *Adv. Chem. Phys.* **70**(2), 45 (1988).
- А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **30**, 986 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 743 (2004)].
- А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **30**, 226 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 166 (2004)].
- Б.М. Смирнов, *УФН* **167**, 1169 (1997) [*Phys.-Usp.* **40**, 1117 (1997)].
- 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).
- 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)].
- C.T. Reimann, W.L. Brown, D.E. Grosjean, and M.J. Nowakowski, *Phys. Rev. B* **45**, 43 (1992).
- O.N. Grigorashchenko, A.N. Ogurtsov, E.V. Savchenko, J. Becker, M. Runne, and G. Zimmerer, *Surf. Sci.* **390**, 277 (1997).
- Е.А. Бондаренко, Э.Т. Верховцева, Ю.С. Доронин, А.М. Ратнер, *Онм. и спектроск.* **70**, 1015 (1991) [*Opt. Spectrosc.* **70**, 595 (1991)].
- Ю.С. Доронин, Е.А. Бондаренко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **32**, 337 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 251 (2006)].
- P. Stampfli and K.H. Bennemann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 1243 (1992).
- A.N. Ogurtsov, E.V. Savchenko, O.N. Grigorashchenko, S.A. Gubin, M. Runne, A. Karl, J. Becker, G. Zimmerer, *Intrinsic and Extrinsic Exciton Trapping in Solid Ar, Kr, Xe*, in: *Excitonic Processes in Condensed Matter*, M. Schreiber (ed.), Dresden University Press, Dresden (1996).
- E.V. Savchenko, A.N. Ogurtsov, O.N. Grigorashchenko, and S.A. Gubin, *J. Luminesc.* **72–74**, 711 (1997).
- A.N. Ogurtsov, E.V. Savchenko, J. Becker, M. Runne, and G. Zimmerer, *J. Luminesc.* **76–77**, 478 (1998).

32. 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)].
33. В.В. van de Waal, *J. Chem. Phys.* **90**, 3407 (1989).
34. Д.Д. Солнышкин, *Структура и механизм образования кристаллической фазы кластеров инертных газов и азота*, Дисс. канд. физ.-мат. наук, Харьков (2000).

Новий підхід до дослідження спектрів катодолюмінесценції вільних кластерів інертних елементів з квазікристалічною та кристалічною структурою

В.Л. Вакула, О.Г. Данильченко, Ю.С. Доронін,  
Г.В. Камарчук, О.П. Конотоп, В.М. Самоваров,  
Г.О. Ткаченко

Запропоновано новий підхід до кількісного аналізу спектрів катодолюмінесценції вільних кластерів інертних елементів, які формуються в надзвуковому струмені, що витікає у вакуум. У рамках цього підходу, який враховує міру кластеризації речовини в струмені, проведено аналіз інтенсивностей смуг люмінесценції нейтральних та заряджених ексимерних комплексів  $(Rg_2)^*$  та  $(Rg_4^+)^*$ , виміряних для нанокластерів трьох інертних газів ( $Rg = Ar, Kr$  та  $Xe$ ) з середнім розміром від 100 до 18000 атомів/кластер (діаметром від 2 до 13 нм). Показано, що концентрація сконденсованої в кластери речовини, яка суттєво впливає на абсолютні значення інтегральної інтенсивності спектральних смуг, пропорційна логарифму середнього розміру кластерів у струмені. Аналіз нормованих інтенсивностей дав змогу за даними спектрів катодолюмінесценції виокремити дві області розмірів нанокластерів, що, відповідно до результатів електронографічних досліджень, можуть бути ідентифіковані як області реалізації в кластерах аргону, криптону та ксенону квазікристалічної ікосаедричної та кристалічної ГЦК структур, а також перехідну область, в якій обидві фази співіснують. Для кристалічних кластерів з ГЦК структурою встановлено, що світіння нейтральних молекул  $(Rg_2)^*$  відбувається з усього об'єму

кластера, у той час як заряджені комплекси  $(Rg_4^+)^*$  випромінюють переважно з приповерхневого шару.

Ключові слова: нанокластер, катодолюмінесценція, ікосаедрична структура, ГЦК структура, аргон, криптон, ксенон.

### A new approach to studying cathodoluminescence spectra of quasicrystalline and crystalline rare-gas clusters

V.L. Vakula, O.G. Danylchenko, Yu.S. Doronin,  
G.V. Kamarchuk, O.P. Konotop, V.N. Samovarov,  
and A.A. Tkachenko

The paper proposes a new approach to quantitatively analyzing cathodoluminescence spectra of substrate-free rare-gas clusters produced in a supersonic jet exhausting into a vacuum. The approach, which takes into account the level of substance clustering in the jet, is applied to analyze intensities of the luminescence bands of the neutral and charged excimer complexes  $(Rg_2)^*$  and  $(Rg_4^+)^*$  measured for nanoclusters of three rare gases ( $Rg = Ar, Kr, \text{ and } Xe$ ) with the average size ranging from 100 to 18000 atoms per clusters (diameters varying from 2 to 13 nm). The concentration of the clustered substance, which affects the absolute values of the integrated intensity of the spectral bands, is shown to be proportional to the logarithm of the average size of the clusters in the jet. Analysis of the normalized intensities allowed us to use our cathodoluminescence spectra to establish two ranges of average nanocluster size which, according to the electron diffraction studies, can be identified as those corresponding to the quasicrystalline icosahedral and crystalline fcc structures in clusters of argon, krypton, and xenon, as well as to find an intermediate area in which both structures coexist. It is shown that in fcc clusters the luminescence of the neutral molecules  $(Rg_2)^*$  comes from within the volume of the cluster, while the charged excimer complexes  $(Rg_4^+)^*$  emit mostly from a subsurface layer.

Keywords: nanocluster, cathodoluminescence, icosahedral structure, fcc structure, argon, krypton, xenon.