

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б. І. ВЕРКІНА

Доронін Юрій Степанович



УДК 538.915

РЕЛАКСАЦІЯ ЕЛЕКТРОННИХ ЗБУДЖЕНЬ В ОДНОКОМПОНЕНТНИХ І
ДВОКОМПОНЕНТНИХ НАНОКЛАСТЕРАХ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі спектроскопії молекулярних систем та наноструктурних матеріалів Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна Національної академії наук України, м. Харків.

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Камарчук Геннадій Васильович,
Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, завідувач відділом спектроскопії молекулярних систем та наноструктурних матеріалів

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Сорокін Олександр Васильович,
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, заступник директора з наукової роботи.

доктор технічних наук, кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Старіков Вадим Володимирович,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» МОН України, доцент, завідувач кафедри технічної кріофізики.

Захист відбудеться *04 квітня* 2020 року о 15:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Леніна, 47.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Леніна, 47.

Автореферат розісланий *«04 березня»* 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03



О. І. Юзефович

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Синтез наноматеріалів у теперішній час є одним з найбільш затребуваних напрямків науки та техніки, що бурхливо розвивається. Властивості наноструктурних матеріалів з розмірами меншими за 100 нанометрів, які прийнято називати нанокластерами, можуть кардинально відрізнятися від їх масивних твердотільних аналогів, що створює передумови для продукування матеріалів з новими, унікальними властивостями.

Нанокластери інертних газів традиційно використовуються у багатьох науково-дослідних центрах як гарна модельна система для відпрацювання методик формування нанокластерів на основі інших елементів з метою їх дослідження та подальшого використання у області нанотехнологій. Для отримання нанокластерів інертних газів зазвичай застосовуються надзвукові газові струмені, що адіабатично розширюються у вакуум. Використання нанокластерів у вигляді пучків зручно, як для їх генерації, так і для їх застосування. При цьому забезпечується висока швидкість формування нанокластерів і їх доставка до місця використання. Дуже важливою перевагою методу з використанням надзвукових струменів є те, що при отриманні та дослідженні вільних нанокластерів відсутній вплив фізико-хімічних характеристик підкладки на їх властивості.

До початку виконання даної дисертаційної роботи практично були відсутні експериментальні дослідження у ВУФ області спектру процесів релаксації і радіаційного розпаду електронних збуджень для двокомпонентних нанокластерів на основі інертних газів при їх збудженні електронами. Інтерес до таких нанокластерів пов'язаний з можливістю використання багатокомпонентних кластерних пучків для створення джерел ВУФ і УМР випромінювання з перебудовуванням спектральним розподілом, які можуть бути застосовані у фотохімії, фотобіології і фотохімічних технологіях.

При проведенні експериментальних робіт з кластерними пучками важливо також знати, як відбувається формування нанокластерів у надзвуковому струмені, як впливатимуть на цей процес домішкові атоми і як вони у результаті будуть розподілені в об'ємі кластера. Метод катодолюмінесценції, використаний у дисертаційній роботі, дозволяє дослідити процеси гетерогенної нуклеації на ранніх її стадіях, коли зростання кластера стимулюється домішковими атомами, молекулами та наноагрегаціями.

Таким чином, метою роботи є отримання нових експериментальних даних про механізми радіаційного розпаду електронних збуджень у вільних одно- і двокомпонентних нанокластерах на основі Ar, Kr, Xe а також про взаємозв'язок цих механізмів з процесами кластероутворення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, що склали дисертаційну роботу, були виконані у відділі «Спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів» Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна Національної академії наук України у відповідності до тематичного плану інституту з відомчої тематики, яка затверджена Президією НАН України по темах: «Низькотемпературна динаміка

простих молекулярних твердих тіл» (номер державної реєстрації № 0104U003038, термін виконання 2004–2006 рр); «Кооперативні і розмірні ефекти в наноструктурах з ван-дер-вальсовими і водневими зв'язками» (№ 0107U000950, термін виконання 2007–2011 рр); «Елементарні збудження і фазові стани простих молекулярних твердих тіл і наноструктур» (№ 0112U002639, термін виконання 2012–2016 рр); «Термодинамічні властивості наноструктурованих систем, композитів, молекулярних твердих тіл в екстремальних умовах низьких температур» (№ 0117U002290, термін виконання 2017–2021 рр).

Мета дисертаційної роботи полягала у встановленні механізмів радіаційного розпаду електронних збуджень у вільних одно- і двокомпонентних нанокластерах на основі Ag, Kr і Xe методом ВУФ емісійної спектроскопії, а також закономірностей гетерогенного кластероутворення в надзвуковому струмені, що адіабатично розширюється.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- Розробити і реалізувати методику спектроскопічних досліджень гетерогенних нанокластерів у широкому інтервалі їх середніх розмірів.
- Дослідити вплив процесу гетерогенного кластероутворення і пов'язаних з ним процесів сегрегації на спектри катодолюмінесценції двокомпонентних нанокластерів.
- На підставі аналізу спектрів катодолюмінесценції у ВУФ області спектру розробити методику кількісного аналізу інтегральних інтенсивностей молекулярних смуг випромінювання нанокластерів Ag, Kr і Xe з ікосаедричною структурою.
- Дослідити особливості процесів релаксації та радіаційного розпаду електронних збуджень двокомпонентних нанокластерів на основі аргону, криптону та ксенону.

Об'єктом дослідження у роботі є процеси релаксації та радіаційного розпаду електронних збуджень одно- і двокомпонентних нанокластерів на основі аргону, криптону та ксенону.

Предметом дослідження є електронні збудження одно- і двокомпонентних нанокластерів на основі аргону, криптону та ксенону.

Методи дослідження. Прецизійна ВУФ спектроскопія катодолюмінесценції нанокластерів з ікосаедричною та кристалічною структурами. Вимірювання проводилися на спектроскопічному стенді, що складається з генератора кластерного пучка, електронної гармати, спектрометра-монохроматора з робочим діапазоном 50–250 нанометрів і системою автоматичної реєстрації спектрів в режимі реального часу.

Наукова новизна отриманих результатів. В процесі виконання дисертаційної роботи було отримано низку нових науково обґрунтованих результатів, які мають фундаментальний характер:

- Вперше методом ВУФ емісійної спектроскопії діагностована картина гетерогенного зародкотворення в нанокластерах Ag-Kr та Ag-Xe, починаючи з найбільш ранніх її стадій. Доведено, що на першому етапі гетерогенної нуклеації зародками є атоми або молекули криптону та ксенону, на яких утворюються рідкі

наноагрегації аргону. Надалі в результаті коагуляції з них формуються більш великі утворення з чималою домішкою криптону, які при подальшому охолодженні стають твердотільними.

- Вперше отримані спектри люмінесценції двокомпонентних систем, що демонструють ефект радіальної сегрегації в об'ємі гетерогенних нанокластерів. При цьому кор криптону, що формується у нанокластерах Ar-Kr, має дифузну межу з оболонкою аргону, а у нанокластерах Ar-Xe у таких же умовах формується кор ксенону з різкою межею.

- Вперше зареєстрована люмінесценція екситон-домішкових комплексів з двокомпонентних ксенон-аргонових нанокластерів, в яких домішкою є аргон. Інтенсивна смуга випромінювання екситон-домішкових комплексів спостерігалася в спектрах катодолюмінесценції нанокластерів, що мають структуру багатшарового ікосаедра.

- Запропонований і опробований новий метод кількісного аналізу інтегральної інтенсивності спектральних смуг катодолюмінесценції нанокластерів, що вперше дозволив визначити область переходу між квазікристалічною структурою багатшарового ікосаедру та кристалічною структурою ГЦК в нанокластерах аргону, криптону і ксенону.

Практичне значення отриманих результатів. Результати даної роботи можуть бути використані в дослідженнях взаємодії випромінювання інтенсивних імпульсних фемтосекундних лазерів з кластерними мішенями, а також при розробці компактних джерел ВУФ і УМР випромінювання із заданим спектральним розподілом, інтерес до яких дуже високий у фізиці плазми, фотохімії, фотобіології та фотохімічних технологіях.

На підставі проведеної роботи зроблені відповідні рекомендації по модернізації і удосконаленню експериментальних комплексів, що використовують імітатор ВУФ і УМР випромінювання Сонця для наземних випробувань космічних матеріалів.

Дослідження екситонної люмінесценції кластерів інертних газів, що представляє самостійний інтерес для фізики нанокластерів, відкриває нові підходи для вивчення ефектів квантового конфайнмента, зокрема в квантових точках на основі ван-дер-ваальсових і напівпровідникових нанокластерів.

Огляд та аналіз літературних даних вказує на практичну відсутність адекватної теорії нуклеації в ізоентропійних надзвукових струменях газів, що унеможливорює глибоке розуміння механізмів кластеризації. Використання розробленої більш ніж півстоліття назад класичної теорії зародкотворення для опису процесів формування нанокластерів в надзвукових струменях дає в деяких випадках результати, що відрізняються на порядки величини. Отримана в дисертаційній роботі інформація про картину гетерогенного зародкотворення та формування нанокластерів різного складу і структури в процесі їх подальшого зростання може бути використана для верифікації та уточнення теоретичних моделей, що розробляються для опису процесів нуклеації в надзвукових струменях.

Використані в даній роботі методики можуть бути застосовані для генерації нейтральних і іонізованих кластерних пучків, призначених для очищення, травлення і згладжування поверхонь, а також для отримання оптичних, магнітних і магнітооптичних наноструктур при осадженні нанокластерів на підкладки.

Особистий внесок здобувача. Публікації, що становлять основу дисертації, виконані в співавторстві. У роботах [1–8] автор брав безпосередню участь у постановці завдання, експериментальних вимірах, обробці отриманих даних та формулюванні висновків. В роботі [2] автор брав участь у всіх спектроскопічних експериментах; частина досліджень, яка виконана методом дифракції електронів, належить співавторам. Здобувач брав активну участь у написанні статей, а також у підготовці матеріалів доповідей та їх оприлюдненні на конференціях та семінарах.

Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

Апробація матеріалів дисертації. Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на наступних міжнародних та вітчизняних конференціях:

- International Symposium "Atomic Cluster Collisions: Fission, Fusion, Electron, Ion and Photon Impact" (ISSACC 2003), July 18–21, 2003, Saint Petersburg, Russia;
- всеукраїнська конференція «НАНСИС 2004», 12–14 жовтня, 2004, Київ, Україна;
- Sixth International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2006), September 3–8, 2006, Kharkiv, Ukraine;
- всеукраїнська конференція молодих вчених «Фізика низьких температур» (КМВ-ФНТ-2008), 20–23 травня, 2008, Харків, Україна;
- Seventh International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2008), July 31st–August 5th, 2008, Wroclaw, Poland;
- International 41st EGAS Conference, 8–11 July, 2009, Gdansk, Poland;
- 1st International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS-LTP-2010), June 7–11, 2010, Kharkiv, Ukraine;
- 8th Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2010), July 26–31, 2010, Chernogolovka, Moscow region, Russia;
- The II International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics» (ICYS-LTP-2011), June 6–10, 2011, Kharkiv, Ukraine;
- International conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2015), Ukraine, August 26–29, 2015, Lviv, Ukraine;
- International conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2016), August 24–27, 2016, Lviv, Ukraine;
- XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 1–4 грудня, 2015, Харків, Україна;
- 12th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2018), 26–31 August, 2018, Wroclaw, Poland;
- International Meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-5)» 22–26 October, 2018, Uzhgorod, Ukraine.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у 25 наукових роботах, серед яких 8 статей у провідних рецензованих українських та зарубіжних

спеціалізованих наукових журналах та 17 тез доповідей у збірниках праць вітчизняних та міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації становить 141 сторінку, включаючи 40 рисунків, 3 таблиці та список використаних джерел із 140 найменувань на 13 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

В **анотації** стисло представлені результати проведених досліджень, зазначено їх наукову новизну, наведено ключові слова, а також список публікацій здобувача за темою дисертації.

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, визначені мета та основні завдання досліджень, об'єкти, предмет і методи досліджень. Сформульована та викладена наукова новизна і практичне значення отриманих результатів. Наведені дані про особистий внесок здобувача та публікації за темою дисертації, а також дані про апробацію результатів дисертації та її обсяг і структуру.

У **першому розділі** «Експериментальні методи дослідження нанокластерів інертних газів» наведено стислий огляд літератури із зазначенням проблем, вирішенню яких присвячена дисертація. У обзорі продемонстровано, що повна енергія нанокластерів при зміні їх розмірів визначається співвідношенням поверхневих та об'ємних атомів, а найбільш енергетично вигідна структура нанокластера визначається компромісом між внеском поверхневих атомів і мінімізацією об'ємної енергії. Навіть у великих кластерах, які містять декілька тисяч атомів, внесок поверхневих атомів залишається досить значним. Численні експериментальні дослідження структури ван-дер-ваальсівських нанокластерів інертних газів Ar, Kr, Xe, сформованих у надзвукових струменях, що були проведені за допомогою методу дифракції електронів, та різноманітні модельні розрахунки показали, що зі збільшенням розміру кластерів їх структура змінюється у послідовності – аморфна, ікосаедрична, кристалічна.

Електронографічні дослідження нанокластерів інертних газів, виконані для сопла з такими самими параметрами, як і в дисертаційній роботі, показали, що малі кластери, середній розмір яких $N_{\text{кл}}$ не перевищує 10^2 ат/кл, мають аморфну або поліікосаедричну структуру. У інтервалі середніх розмірів $10^2 < N_{\text{кл}} < 2 \cdot 10^3$ ат/кл, реалізується багатошарове ікосаедричне пакування атомів. Кластери Ar з середнім розміром, що перевищує $3 \cdot 10^3$ ат/кл, мають ГЦК структуру з дефектами пакування, щільність яких зменшується зі збільшенням $N_{\text{кл}}$, а у великих кластерах аргону з $N_{\text{кл}} = 2 \cdot 10^4$ ат/кл разом з ГЦК фазою формуються області ГЦП фази достатньо великих розмірів, частка якої росте зі збільшенням середнього розміру кластерів.

Гетерогенні кластери інертних газів, у порівнянні з гомогенними кластерами, є більш складним об'єктом дослідження, оскільки, крім розміру, на їх властивості впливає стехіометрія та просторовий розподіл компонентів суміші. Результати електронографічних досліджень показують, що склад бінарних кластерів,

сформованих у надзвукових струменях, істотно відрізняється від складу газової суміші на вході у сопло. Так званий «ефект збагачення» кластерів важким компонентом газової суміші експериментально спостерігався у гетерогенних нанокластерах Ar-Kr, Ar-Xe та Kr-Xe.

В розділі також наведена інформація про вплив розмірних ефектів на фізичні властивості нанокластерів інертних газів. При аналізі розмірних залежностей інтенсивності емісій у ВУФ області спектру був визначений критичний середній розмір нанокластерів $N_c \approx 100-200$ ат/кл, який розділяє два конкуруючих канали релаксації енергії екситонів. У нанокластері з $\bar{N} > N_c$ реалізується типовий для твердих тіл однофоновий процес релаксації енергії екситонів уздовж їх дисперсійної кривої, що призводить до скидання енергії в найнижчі екситонні s-зони. У результаті подальшої автолокалізації s-екситонів всередині кластерів утворюються центри типу збуджених коливально-релаксованих ексимерних молекул, які випромінюють потужні континууми у ВУФ області спектру. При зменшенні середнього розміру кластерів до величини $\bar{N} \leq N_c$ починає діяти новий конкуруючий канал релаксації енергії, який закінчується десорбцією збуджених атомів і ексимерних молекул за механізмом ексимерної дисоціації без випромінювання. Розгалуження процесу релаксації екситонів на два канали, кожен з яких закінчується в різних радіаційних станах, створює унікальну можливість для спостереження впливу розмірного квантування енергії на розподіл енергії екситонів між каналами методом катодолюмінесцентної ВУФ спектроскопії.

При аналізі розсіяння кластерного пучка на струмені гелію була знайдена унікальна кореляція між зареєстрованими кластерними іонами та нейтральними кластерами, незалежно від розподілу кластерів по розмірах. Автори отримали докази значної фрагментації кластерів при їх іонізації електронним ударом, а також виявили істотні відмінності в механізмах фрагментації кластерів аргону і криптону.

Представлений літературний огляд продемонстрував стан досліджень нанокластерів інертних газів з використанням синхротронних джерел електромагнітного випромінювання. Залежно від енергії використовуваних фотонів можуть збуджуватись та іонізуватись різні електронні оболонки атомів, що входять до складу кластерів. Фотони ВУФ діапазону (5–100 еВ) збуджують та іонізують низькоенергетичні електронні стани атомів, тобто в такому режимі може бути отримана інформація тільки про валентні оболонки. М'яке рентгенівське (100–1000 еВ) або рентгенівське (> 1000 еВ) випромінювання дозволяє зондувати внутрішні оболонки атомів. При фотозбудженні фотон з енергією $h\nu$ ініціює перехід електрона в атомі з нижчого енергетичного рівня на більш високий. Якщо енергія фотона перевищує енергію зв'язку електрона з атомом, електрон залишає атом з кінетичною енергією $E_k = h\nu - E_b(k)$, де $E_b(k)$ – енергія зв'язку або потенціал іонізації k-го рівня, E_k – кінетична енергія фотоелектронів, h – постійна Планка. Кінетична енергія фотоелектронів E_k відображає характер взаємодії досліджуваних атомів з іншими атомами у нанокластері. Метод дослідження нанокластерів, заснований на вимірюванні енергетичних спектрів електронів, які залишають атом у результаті фотоелектронної емісії, носить назву фотоелектронної спектроскопії.

(ФЕС). Метод ФЕС дозволяє досліджувати як зовнішні, так і внутрішні електронні оболонки атомів і молекул, рівні енергії електронів, а також енергетичні зсуви, пов'язані з місцем розташування атомів у одно- та двокомпонентних нанокластерах, зондуючи поверхню нанокластерів і прилеглу до неї об'ємну фазу на глибинах від декількох ангстремів до 10^3 нм, залежно від енергії фотонів.

У розділі також наведено інформацію з літературних джерел про процеси утворення та релаксації електронних збуджень у гомогенних та змішаних кріокристалах інертних газів, яка є важливою для аналізу та інтерпретації експериментальних результатів, отриманих в даній дисертаційній роботі. Пов'язано це з тим, що при певних розмірах як нанокластери, так і кріокристали інертних газів мають гранецентровані кубічні (ГЦК) ґратки, вузли яких зайняті ідентичними атомами, зв'язаними між собою слабкими короткодійними силами Ван-дер-Ваальса.

Відсутність детальних досліджень впливу початкових умов у газовій суміші на процеси зародкотворення в надзвукових струменях, починаючи від самих ранніх стадій, значно ускладнює розуміння закономірностей радіаційного розпаду електронних збуджень у вільних одно- і двокомпонентних нанокластерах на основі Ar, Kr і Xe.

У другому розділі «Експериментальна база та методика дослідження» описані основні конструкційні характеристики спектроскопічної установки, на якій були виконані представлені в дисертаційній роботі дослідження ВУФ спектрів випромінювання нанокластерів інертних газів (рис.1).

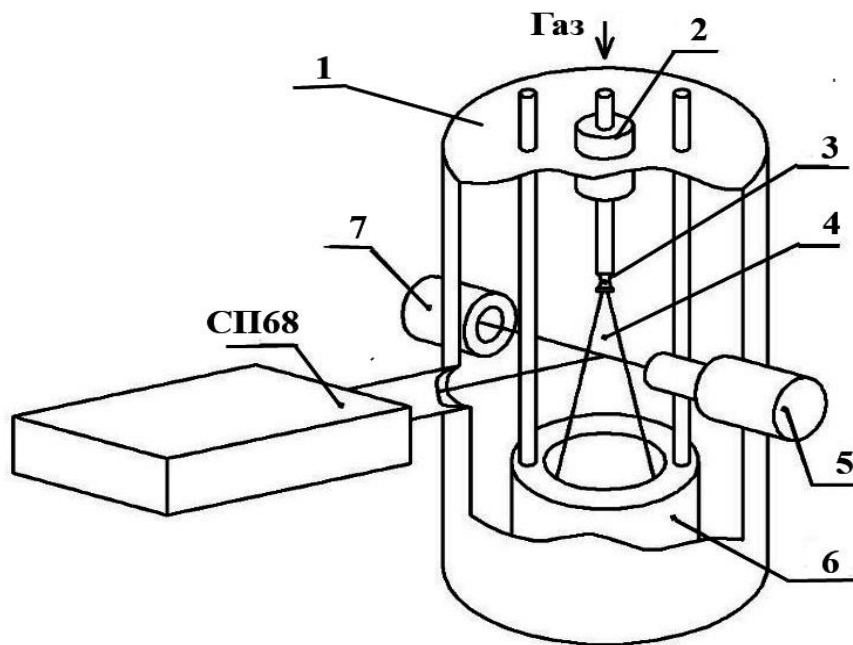


Рис.1. Схема експериментальної установки для дослідження ВУФ спектрів.

Установка складалася з наступних основних частин: генератора кластерного струменя (1) з теплообмінником (2) та надзвуковим соплом (3), електронної

гармати (5), циліндра Фарадея (7), спектрометра СП-68 з детектором випромінювання та системою реєстрації. Для відкачки надзвукового струменя газу (4) та підтримки робочого вакууму у камері генератора використовувався кріогенний водневий (6) конденсаційний насос. Нанокластери збуджувалися електронним пучком на відстані 30 мм від сопла. Випромінювання, що виникало у місці перетину кластерного струменя з електронним пучком, розкладалося у спектр вакуумним спектрометром, приєднаним до вакуумної камери генератора. Така геометрія експерименту забезпечувала проведення досліджень ВУФ спектрів випромінювання нанокластерів з локальної області надзвукового струменя, у якому практично відсутні зіткнення між компонентами кластерного пучка.

Для визначення середнього розміру нанокластерів у даній роботі було використане модифіковане співвідношення Хагени:

$$\bar{N} = 19,5 \left(\frac{k d_{eq}^{0,85}}{10^3} \frac{P_0}{T_0^{2,29}} \right)^{1,8 \pm 0,1}, \quad (1)$$

де P_0 і T_0 – тиск і температура газу на вході в сопло, $d_{eq} = 0,74 d / \tan \alpha$ для конічного сопла, d – критичний діаметр сопла, k – константа, яка залежить від типу газу. Відносна похибка у визначенні середнього розміру кластерів за результатами електронографічних вимірювань не перевищувала 10%. Температура нанокластерів становила 40 ± 5 К, 45 ± 3 К, 57 ± 3 К, відповідно для Ar, Kr та Xe.

Автоматичну роботу всіх складових частин системи реєстрації забезпечував персональний комп'ютер під управлінням спеціально розробленого програмного забезпечення.

Прецизійна ВУФ спектроскопія катодолюмінесценції нанокластерів, завдяки своїм особливостям, була оптимальним вибором для дослідження механізмів радіаційного розпаду електронних збуджень у вільних одно- і двокомпонентних нанокластерах на основі Ar, Kr і Xe, а також закономірностей гетерогенного кластероутворення в надзвуковому струмені, що адіабатично розширюється.

У третьому розділі «Дослідження радіальної сегрегації у вільних гетерогенних нанокластерах інертних газів» наведені результати експериментального дослідження методом катодолюмінесценції зародкотворення в надзвукових струменях сумішей аргону з криптоном (Ar-Kr) та аргону з ксеноном (Ar-Xe).

Спектри випромінювання нанокластерів Ar-Kr збуджених електронами були зареєстровані у інтервалі концентрацій Kr у газовій суміші на вході в сопло від $10^{-3}\%$ до 1%. На рис. 2 наведені спектри випромінювання нанокластерів Ar-Kr при концентрації криптону у газовій суміші від $1 \cdot 10^{-3}\%$ до 0,1%.

Як видно з рис. 2, навіть при концентрації криптону у газовій суміші $1 \cdot 10^{-3}\%$, тобто, коли на $1 \cdot 10^5$ атомів аргону припадає приблизно один атом криптону, чітко спостерігається досить інтенсивна смуга нейтрального ексимера Kr_2^* . Це свідчить про те, що незалежне утворення чистих нанокластерів аргону відсутнє навіть за край низьких концентрацій криптону. Крім того, поряд з інтенсивною смугою

нейтрального ексимеру криптону при домішкових концентраціях Kr в діапазоні 0,02% і більше спостерігається (рис. 2 (в, г)) смуга зарядженого комплексу $(\text{Kr}_4^+)^*$ (7,7 eV). Положення цієї смуги збігається з положенням аналогічної смуги у чистих кластерах криптону (рис. 3.1), коли заряджений комплекс оточений виключно оболонкою криптону.

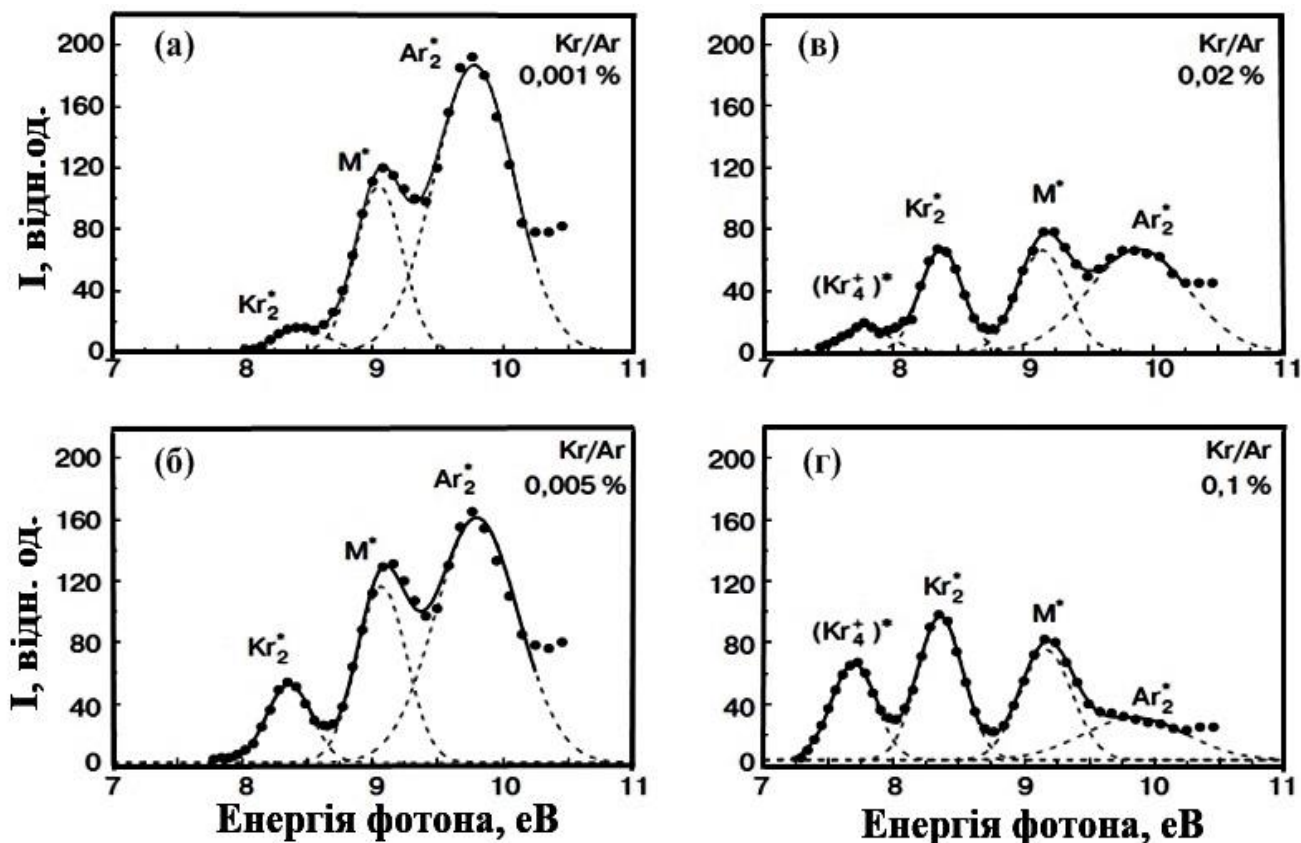


Рис. 2. Спектри випромінювання змішаних нанокластерів Ar-Kr у діапазоні концентрацій криптону у газовій суміші $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}\%$.

Зареєстрована кореляція між експоненціально різким, практично пороговим гасінням люмінесценції ексимерної молекули Ar_2^* (рис.3(а)) та одночасним концентраційним зміщенням $(\text{ArKr})^*$ смуги (рис. 3(б)) дозволила встановити картину гетерогенного зародкотворення у надзвуковому Ar-Kr струмені та фазової сегрегації у об'ємі гетерогенних Ar-Kr нанокластерів.

При охолодженні суміші Ar-Kr кожен атом (з деякою імовірністю димер) криптону може бути центром для швидкого створення багатоатомного аргонного зародка, який знаходиться у рідкому стані. Для цих зародків термодинамічно вигідним процесом є коагуляція, яка призводить до появи мікрокрапель з більшим розміром, у яких кількість атомів криптону може бути досить великою.

У гетерогенних утвореннях з характерним розміром більшим за 10 Å криптон має більшу енергію зв'язку, ніж аргон, і в результаті дифузії прагне до об'єднання у центрі мікрокраплі, що знижує загальну енергію системи. При подальшому охолодженні мікрокрапель формуються твердотільні гетероатомні нанокластери. Коагуляція таких гетероатомних зародків призводить до утворення нанокластерів

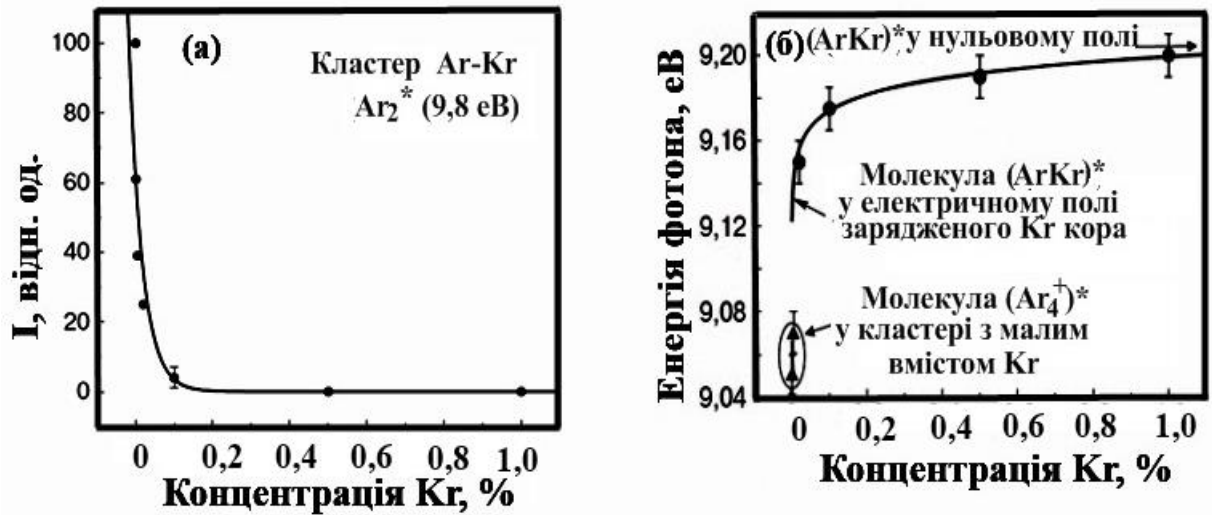


Рис.3. (а) Гасіння люмінесценції ексимерної молекули Ar_2^* , (б) зсув смуги $(ArKr)^*$ у змішаному кластері $Ar-Kr$ в залежності від концентрації домішкового Kr у газовій суміші.

$Ar-Kr$ з кором, сформованим переважно з атомів криптону. З огляду на приведену вище залежність (рис. 3(б)), було отримане співвідношення, що пов'язує розмір криптонового кора r_K (ефективна відстань від центрального іону до аргон-криптонової межі) з концентрацією криптону C :

$$r_K \propto [0,011 \cdot \ln(100 / C)]^{-1/4} \quad (2)$$

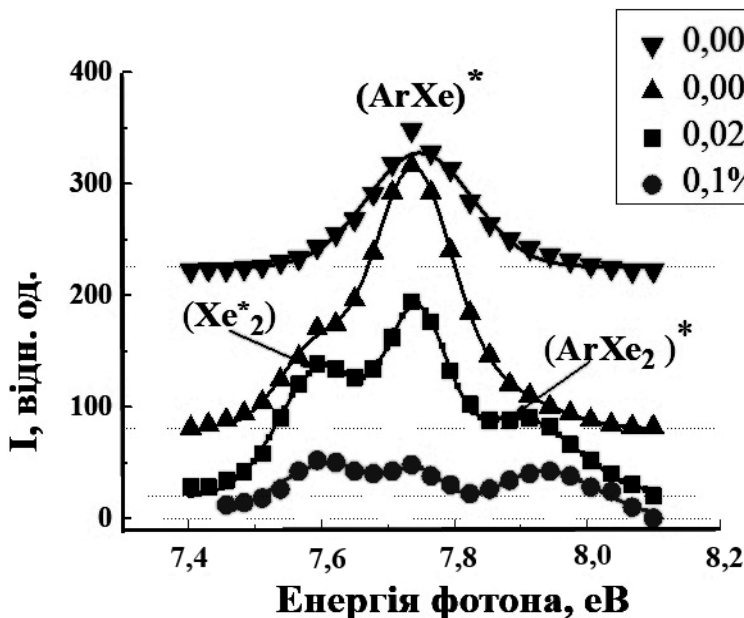


Рис.4. Спектральна еволюція нової групи смуг люмінесценції нанокластерів $Ar-Xe$ в залежності від концентрації ксенону у газовій суміші.

Для суміші $Ar-Xe$ також було проведено дослідження спектрів люмінесценції змішаних нанокластерів $Ar-Xe$ у інтервалі концентрацій Xe у газовій суміші на вході в сопло від $10^{-3}\%$ до 1% . В спектрах була зареєстрована нова група смуг, еволюція якої в залежності від концентрації Xe у газовій суміші зображена на рис 4. Повне гасіння цієї групи смуг при концентрації ксенону понад $0,5\%$ свідчить про те, що в аргонівій матриці нанокластеру практично відсутні атоми і молекули ксенону, при цьому атоми Xe

утворюють у нанокластері компактну групу в вигляді кора, маючого різку межу з оболонкою аргону. Аргонна оболонка і кор у нанокластерах Ar-Kr і Ar-Xe при цьому мали ікосаедричну структуру.

Отримані результати продемонстрували високу ефективність ВУФ спектроскопії для вивчення процесів гетероатомного кластероутворення у нанокластерах в залежності від початкової концентрації домішки у газовій суміші.

Четвертий розділ «Дослідження екситонної люмінесценції з ікосаедричних ксенон-аргонових нанокластерів» містить результати експериментального дослідження смуг випромінювання вільних екситонів у нанокластерах Ar-Xe сформованих у надзвуковому струмені. На рис. 5 наведений спектр катодолуменесценції ксенон-аргонових кластерів без аргонної оболонки у діапазоні енергій фотонів 8-8,5 еВ, на якому позначена смуга 8,35 еВ, яка співпадає з положенням смуги випромінювання вільного об'ємного екситону з квантовим числом $n = 1$ у кристалі ксенону.

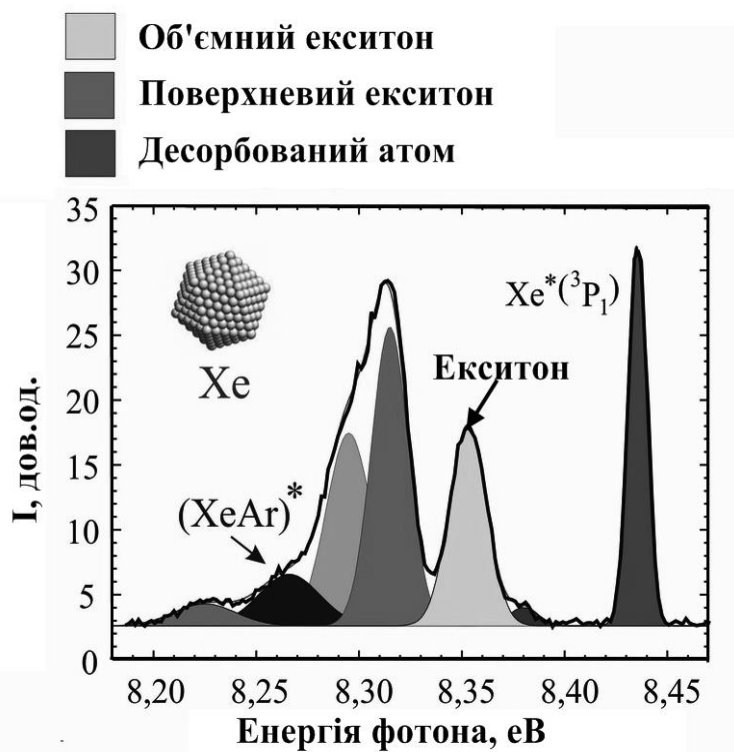


Рис.5. Спектр люмінесценції ксенон-аргонових нанокластерів з структурою багатошарового ікосаедра, сформованих при конденсації бінарної аргон-ксенонової суміші ($P_0 = 0,1$ МПа, $T_0 \approx 200$ К, $C_{Xe} = 2,5\%$)

Для з'ясування природи зареєстрованої смуги випромінювання 8,35 еВ були проведені дослідження еволюції її інтегральної інтенсивності та її енергетичного положення в залежності від концентрації ксенону C_{Xe} в первинній газовій суміші, результати яких наведені на рис.6 та рис. 7. Інтегральна інтенсивність екситонної смуги змінюється немонотонно з концентрацією, а положення її максимуму зсувається в бік менших енергій. Червоний зсув смуги і характер залежності її інтегральної інтенсивності від концентрації були пояснені залученням моделі екситон-домішкового комплексу.

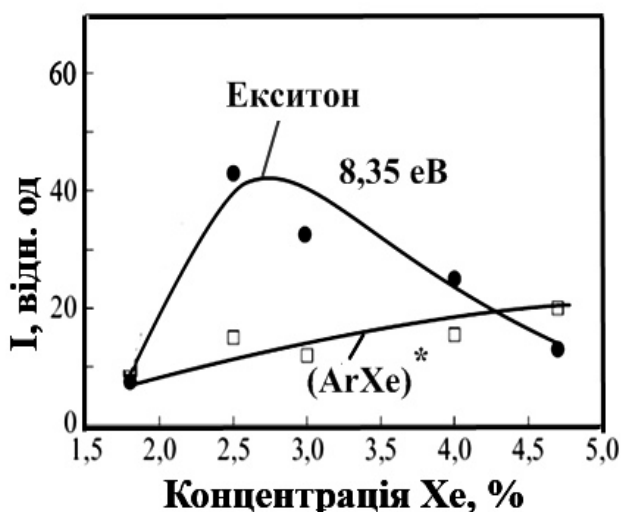


Рис. 6. Залежність інтегральних інтенсивностей випромінювання молекули $(ArXe)^*$ та смуги випромінювання вільного об'ємного екситона в залежності від концентрації ксенону у газовій аргон-ксеноновій суміші.

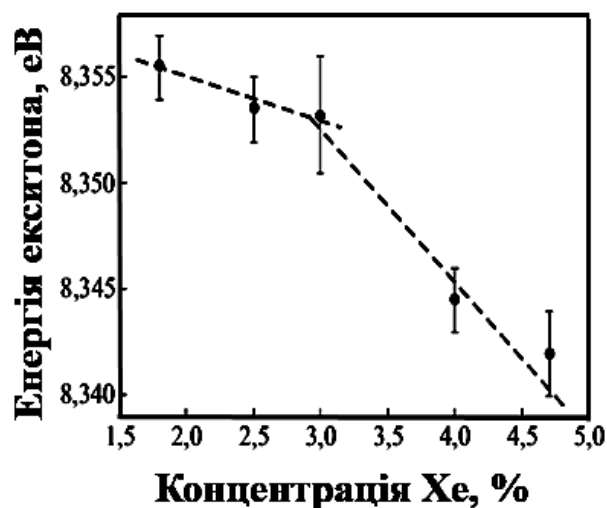


Рис. 7. Зсув енергетичного положення смуги випромінювання вільного об'ємного екситону (екситон-домішкового комплексу) в залежності від концентрації ксенону у аргон-ксеноновій газовій суміші

Загальна картина формування екситонної люмінесценції в некристалічному середовищі, яким є багаточаровий ікосаедр, виглядає наступним чином. При відсутності домішки вільний екситон після свого народження повинен швидко, за характерні фонові часи, заселити глибокі локальні стани, відповідні збудженим молекулярним центрам типу $(Xe_2)^*$. Однак, якщо в нанокластері існують домішкові центри (аргон), які екситон не здатний іонізувати, на них формуються екситон-домішкові комплекси. У разі невеликої енергії зв'язку і набагато меншої ширини екситонної зони рівень енергії екситон-домішкового комплексу розташовується дуже близько до найнижчого стану об'ємного екситона матриці. При цьому спостерігається значне збільшення сили осцилятора оптичного переходу і, відповідно, висока інтенсивність смуги випромінювання екситон-домішкового комплексу.

П'ятий розділ «Спектроскопічні дослідження переходу від квазікристалічної структури багаточарового ікосаедра до кристалічної ГЦК структури нанокластерів аргону, криптону та ксенону» присвячений застосуванню для аналізу спектрів катодолюмінесценції нового підходу, який враховує ступінь кластеризації речовини в надзвуковому струмені.

Спектри катодолюмінесценції нанокластерів аргону, криптону та ксенону реєструвалися у діапазоні енергій фотонів від 6 до 11,7 eV, де розташовані головні молекулярні континууми інертних газів, які випромінюються нейтральними та зарядженими збудженими молекулярними центрами $(Ar_2)^*$ та $(Ar_4^+)^*$ (див. рис. 8).

На підставі даних спектроскопічних досліджень і аналізу процесу кластероутворення у надзвуковому струмені було встановлено, що частка

сконденсованої речовини в струмені пропорційна логарифму середнього розміру нанокластерів: $c_{cl} \sim \ln \bar{N}$. Це дало можливість зв'язати кількість нанокластерів з їх середнім розміром співвідношенням: $n_{cl} \sim \ln \bar{N} / \bar{N}$, та записати вираз для інтегральної інтенсивності досліджуваних смуг випромінювання:

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

Використовуючи експериментальні значення інтегральної інтенсивності I відповідної смуги люмінесценції нанокластерів та вираз (3) була визначена величину P_{rad} , яка відображає фізику процесів, що призводять до реалізації досліджуваних випромінювальних переходів усередині одного кластеру. Для аналізу спектрів було зручно розділити логарифмічну та степеневу залежності і використовувати нормовану інтегральну інтенсивність $I/\ln \bar{N}$.

Згідно з виразом (3) були розраховані усереднені інтегральні інтенсивності смуг люмінесценції $(Ar_2)^*$ та $(Ar_4^+)^*$ нанокластерів аргону в діапазоні середніх розмірів від 500 до 8900 ат/кл. Аналіз розмірних залежностей інтегральних інтенсивностей цих смуг (див. рис. 9), дав можливість визначити дві області

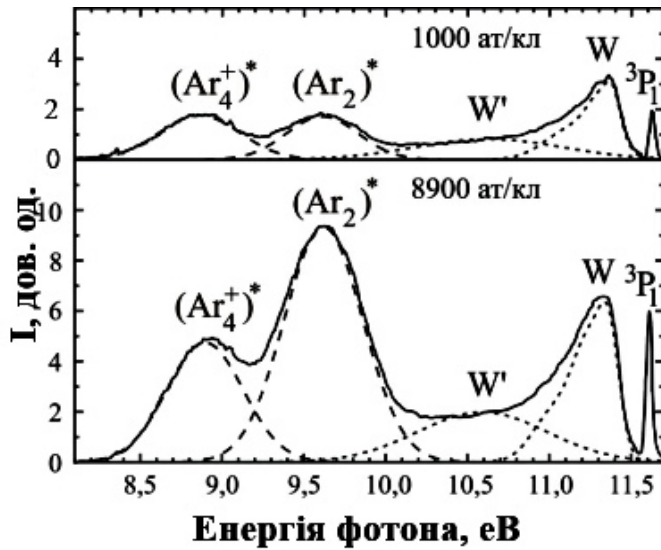


Рис. 8. Спектри катодолумінесценції нанокластерів аргону з $\bar{N} \approx 1000$ ат/кл та $\bar{N} \approx 8900$ ат/кл.

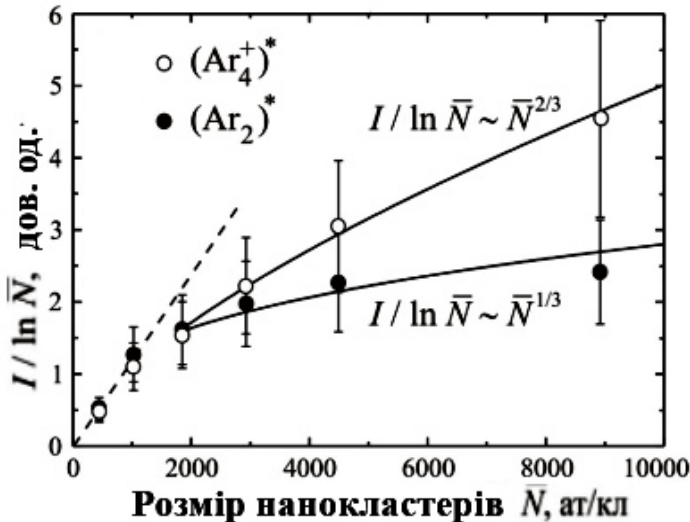


Рис.9. Залежності інтегральних інтенсивностей смуг випромінювання $(Ar_2)^*$, $(Ar_4^+)^*$ від середнього розміру нанокластерів.

розмірів нанокластерів, які характеризуються різним ходом нормованої інтегральної інтенсивності $I/\ln \bar{N}$. Для нанокластерів з $\bar{N} \geq 1800$ ат/кл спостерігається нелінійне зростання нормованих інтенсивностей смуг $(\text{Ar}_2)^*$ та $(\text{Ar}_4^+)^*$ зі збільшенням розміру нанокластерів $\bar{N}$. Їх поведінка добре описується степеневою залежністю $I/\ln \bar{N} \sim \bar{N}^\alpha$ з показниками степеня $\alpha = 2/3$ для $(\text{Ar}_2)^*$ і $\alpha = 1/3$ для $(\text{Ar}_4^+)^*$. У області розмірів кластерів 1000–1800 ат/кл нормовані інтенсивності смуг $(\text{Ar}_2)^*$ і $(\text{Ar}_4^+)^*$ мають однакову залежність від $\bar{N}$, яка в межах похибки вимірювань може бути добре описана лінійною функцією: $I/\ln \bar{N} \sim \bar{N}$.

Було встановлено, що різна поведінка нормованих інтегральних інтенсивностей смуг випромінювання $(\text{Ar}_2)^*$ і $(\text{Ar}_4^+)^*$ пов'язана з відмінностями у структурі нанокластерів. Перехідна область ($\bar{N} = 1000$ –1800 ат/кл) відображає наявність у струмені кластерів як кристалічної (ГЦК), так і квазікристалічної (ікосаедричної) структур, при цьому для малих нанокластерів ($\bar{N} \leq 1000$ ат/кл) домінує ікосаедрична структура з лінійною залежністю нормованих інтегральних інтенсивностей для обох молекулярних смуг $(\text{Ar}_2)^*$ і $(\text{Ar}_4^+)^*$ від розміру нанокластерів. Нанокластери аргону з розмірами $\bar{N} \geq 1800$ ат/кл мають кристалічну ГЦК структуру.

Аналіз поведінки залежностей нормованих інтегральних інтенсивностей смуг $(\text{Ar}_2)^*$ і $(\text{Ar}_4^+)^*$ від розміру нанокластерів та їх відмінностей дозволив також зробити висновок, що нейтральні ексимери $(\text{Ar}_2)^*$ випромінюють переважно з усього об'єму нанокластера, а комплекси $(\text{Ar}_4^+)^*$ – з його поверхневого шару, оскільки саме з нього найбільш імовірна десорбція електронів, які вивільняються після іонізації нанокластера, та, відповідно, найменш імовірна їх рекомбінація з позитивно зарядженими комплексами $(\text{Ar}_4^+)^*$.

Згідно з виразом (3) також були розраховані усереднені інтегральні інтенсивності смуг люмінесценції $(\text{Kr}_2)^*$ і $(\text{Kr}_4^+)^*$ нанокластерів криптон та $(\text{Xe}_2)^*$ і $(\text{Xe}_4^+)^*$ нанокластерів ксенону в широкій області розмірів від 100 до 18000 ат/кл. Для нанокластерів криптон та ксенону, як і для нанокластерів аргону, були визначені діапазони середніх розмірів, що відповідають квазікристалічній структурі з віссю симетрії 5-го порядку і кристалічній ГЦК структурі.

Таким чином, встановлено, що для кристалічних нанокластерів інертних газів з ГЦК структурою випромінювання нейтральних збуджених молекул відбувається з усього об'єму нанокластера, у той час як заряджені комплекси випромінюють переважно з його поверхневого шару. Застосований новий підхід до кількісного аналізу інтегральної інтенсивності смуг випромінювання нейтральних та заряджених ексимерних комплексів нанокластерів інертних елементів продемонстрував суттєвий вплив їх структури на процеси релаксації електронних збуджень.

ВИСНОВКИ

Дисертаційну роботу присвячено встановленню методом ВУФ люмінесцентної спектроскопії механізмів радіаційного розпаду електронних збуджень у вільних одно- і двокомпонентних нанокластерах на основі Ar, Kr та Xe, а також закономірностей гетерогенного кластероутворення в надзвуковому струмені, що адіабатично розширюється. До основних узагальнених результатів і висновків дисертації слід віднести такі:

1. Вперше встановлено, що у змішаних аргон-криптонових та аргон-ксенонових надзвукових струменях зародками гетерогенного кластероутворення є малі (починаючи з атомів та димерів) наноагрегації криптону та ксенону.
2. Вперше отримані спектри люмінесценції двухкомпонентних систем, що демонструють ефект радіальної сегрегації в об'ємі гетерогенних нанокластерів. При цьому кор криптону, що формується у нанокластерах Ar-Kr має дифузну межу з оболонкою аргону, а у нанокластерах Ar-Xe у таких же умовах формується кор ксенону з різкою межею.
3. Вперше у спектрах випромінювання нанокластерів Ar-Xe зі структурою багат шарового ікосаедра зареєстрована смуга на довжинах хвиль вільних екситонів у кріокристалах Xe. Доведено, що вона випромінюється екситон-домішковими комплексами сформованими у некристалічному середовищі, яким є багат шаровий ікосаедр.
4. Вперше у рамках нового підходу до кількісного аналізу інтегральної інтенсивності смуг випромінювання нейтральних та заряджених ексимерних комплексів у спектрах катодолюмінесценції кластерів інертних елементів, врахована ступінь кластеризації речовини у надзвуковому струмені.
5. Вперше за даними спектрів катодолюмінесценції вільних нанокластерів аргону, криптону та ксенону з розмірами від 100 до 18000 атомів на кластер виділено дві області середніх розмірів кластерів, які характеризуються квазікристалічною фазою з віссю симетрії п'ятого порядку (структура багат шарового ікосаедра) та кристалічною ГЦК фазою.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гетерогенное кластерообразование в сверхзвуковой аргон-криптоновой струе по данным катодолюминесценции в ВУФ области спектра / Е.А. Бондаренко, **Ю. С. Доронин**, В. Н. Самоваров. *ФНТ*. 2006. Т. 32, № 3. С.337–342.
2. Обнаружение эффекта расслоения на чистые компоненты в смешанных кластерах Ar-Xe / А.Г. Данильченко, **Ю. С. Доронин**, С. И. Коваленко, В. Н. Самоваров. *Письма в ЖЭТФ*. 2006. Т. 84, В. 6. С. 385–389.
3. Прямое наблюдение свободных экситонов в спектрах люминесценции кластеров ксенона / В. Л. Вакула, А. Г. Данильченко, **Ю. С. Доронин**, С. И. Коваленко, М. Ю. Либин, В. Н. Самоваров. *ФНТ*. 2007. Т. 33, № 4. С. 515 – 518.

4. Luminescence evidence for bulk and surface excitons in free xenon clusters / O. G. Danylchenko, **Yu. S. Doronin**, S. I. Kovalenko, M. Yu. Libin, V. N. Samovarov. *Phys. Rev. A*. 2007. V. 76, Iss. 4. P. 043202–1–043202-6.
5. Спектроскопия смешанных кластеров Ar-Xe: эффект формирования ксенонового ядра / **Ю. С. Доронин**, В. Н. Самоваров. *Оптика и спектроскопия*. 2007. Т. 102, №6. С. 983–987.
6. Наблюдение экситонной люминесценции из икосаэдрического ксенон-аргонового кластера / В. Л. Вакула, А. Г. Данильченко, **Ю. С. Доронин**, С. И. Коваленко, М. Ю. Либин, В. Н. Самоваров. *ФНТ*. 2009. Т. 35, №12. С 1215–1220.
7. Neutral and charged excimer complexes in cathodoluminescence spectra from substrate-free icosahedral and crystalline clusters of argon / **Yu. S. Doronin**, V. L. Vakula, G. V. Kamarchuk, A. A. Tkachenko, V. N. Samovarov. *Вісник ХНУ, серія «Фізика»*. 2015. В. 23. С. 32–35.
8. 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. *ФНТ*. 2016. Т. 42, № 2. С. 207–211.
9. Strong influence of size quantization of energy spectrum on exciton relaxation in inert element clusters / E. T. Verkhovtseva, E. A. Bondarenko, **Yu. S. Doronin**, A. M. Ratner // International Symposium "Atomic Cluster Collisions: Fission, Fusion, Electron, Ion and Photon Impact" (ISACC 2003), July 18–21, 2003: Europhysics Conference Abstracts published by European Physical Society – Russia, St. Petersburg, 2003.– vol. 27D, P.115.
10. Size effect in the desorption of excited particles from inert elements clusters excited electron beam / E. T. Verkhovtseva, E. A. Bondarenko, **Yu. S. Doronin** // International Symposium "Atomic Cluster Collisions: Fission, Fusion, Electron, Ion and Photon Impact" (ISACC 2003), July 18–21, 2003: Europhysics Conference Abstracts published by European Physical Society – Russia, St. Petersburg, 2003. – vol. 27D, P.116.
11. Размерный эффект при релаксации электронных возбуждений в нанокластерах инертных элементов / Е. А. Бондаренко, Э. Т. Верховцева, **Ю. С. Доронин**, В. Н. Самоваров // Международная научная конференция «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства НАНСИС-2004» 12–14 октября 2004: сборник трудов – Україна, Київ, 2004. – С. 134
12. Segregation of atoms in mixed argon-xenon clusters, according to optical spectroscopy data / **Doronin Yu. S.**, V. N. Samovarov // Sixth International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2006) September 3–8, 2006: book of abstr. – Ukraine, Kharkov, 2006. – p. 51.
13. Экситонный спектр люмінесценції у вільних кластерах ксенону / В. Вакула, **Ю. Доронін**, М. Лібін, В. Самоваров // Міжнародна конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЄВРИКА» 22–24 травня 2007: тези доп. – Україна, Львів, 2007. – С. 12.

14. Luminescence of exciton-impurity complexes in binary argon-xenon clusters/ O. Danylchenko, **Yu. Doronin**, S. Kovalenko, M. Libin, V. Vakula, V. Samovarov // 41stEGAS conference July 8–11 2009: book of abstr. – Poland, Gdańsk, 2009. – P. 85
15. Люмінесценція заряджених центрів у кластерах Kr та Kr-Ar / **Ю. С. Доронін**, В. Л. Вакула, М. Ю. Лібін, В. Н. Самоваров // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЄВРИКА-2010» 19–21 травня 2010: тези доп. – Україна, Львів, 2010. – С. G3.
16. Luminescence of ionic centers from krypton and krypton-argon clusters/V. L. Vakula, **Doronin Yu. S.**, M. Yu. Libin, V. N. Samovarov // 1st International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2010”, June 7–11 2010: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2010. – P. 163.
17. Charged molecular centers in pure Kr and mixed Kr-Ar clusters / V. L. Vakula, **Yu. S. Doronin**, M. Yu. Libin, and V. N. Samovarov // 8thConference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC-2010) July 26–31 2010: book of abstr. – Russia, Chernogolovka, 2010. – P. 78.
18. Composition of heterogeneous clusters: comparison of electron diffraction and spectroscopic data / O. Y. Tkachenko, O. P. Konotop, **Yu. S. Doronin** // VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2015”, June 2–5 2015: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 132.
19. An experimental setup for investigating free clusters / **Yu. S. Doronin**, O. G. Danylchenko, E. V. Gnatchenko, G. V. Kamarchuk, S. I. Kovalenko, O. P. Konotop, A. N. Nechay, V. N. Samovarov, A. A. Tkachenko, V. L. Vakula // 3rd International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 26–29 2015: book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2015. – P. 463.
20. Specific features formation of heterogeneous clusters in a supersonic gas jet / O. Y. Tkachenko, **Yu. S. Doronin**, O. G. Danylchenko, O. P. Konotop // 3rd International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 26–29 2015: book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2015. – P. 490.
21. Spectroscopic studies of Argon clusters generated in a supersonic jet / **Yu. S. Doronin** V. N. Samovarov, A. A. Tkachenko, V. L. Vakula // XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals» September 27–October 4, 2015: book of abstr. – Ukraine, Chynadiyovo, Zakarpattia, 2015. – P 222.
22. Conversion of electron beam energy into vacuum ultraviolet radiation of mixed argon–xenon nanoclusters / O. Y. Tkachenko, **Yu. S. Doronin**, A. A. Tkachenko, V. L. Vakula // 4rd International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 26–29 2016: book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2016. – P. 571.
23. Spectroscopic study of Ar clusters generated in a supersonic jet / O. Y. Tkachenko, **Yu. S. Doronin**, A. A. Tkachenko, V. L. Vakula // 4rd International Research and Practice Conference “Nanotechnology and

- Nanomaterials”, August 24–27 2016: book of abstr. – Ukraine, Lviv, 2016. – P. 572.
24. Interaction of electrons with nanoclusters of atomic and molecular gases / **Doronin Yu. S.**, Danylchenko O. G., Konotop O. P., Tkachenko A. A., Vakula V. L. // International Meeting "Clusters and nanostructured materials (CNM-5)" October 22–26 2018: book of abstr. – Ukraine, Uzhgorod, 2018. – P 332.
 25. Vacuum Ultraviolet Study of Substrate-Free Nanoclusters of Argon, Krypton, and Xenon Excited by an Electron Beam / O. P. Konotop, O. G. Danylchenko, **Yu. S. Doronin**, G. V. Kamarchuk, V. N. Samovarov, A. A. Tkachenko, and V. L. Vakula // 12th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2018) August 26–31 2018: book of abstr. – Poland, Wrocław, 2018. – P13.

АНОТАЦІЯ

Доронін Ю. С. Релаксація електронних збуджень в однокомпонентних і двокомпонентних нанокластерах інертних газів – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2020.

В дисертації представлені результати досліджень методом ВУФ емісійної спектроскопії механізмів радіаційного розпаду електронних збуджень у вільних одно- і двокомпонентних нанокластерах на основі Ar, Kr і Xe, а також закономірностей гетерогенного кластероутворення в надзвуковому струмені, що адіабатично розширюється.

Діагностована картина гетерогенного зародкотворення в нанокластерах Ar-Kr та Ar-Xe, починаючи з найбільш ранніх її стадій. Отримані докази існування в об'ємі гетерогенних нанокластерів радіальної сегрегації, яка призводить до формування у нанокластерах кора з більш важкої компоненти.

Досліджена еволюція екситон-домішкових комплексів у нанокластерах ксенону з малою домішкою аргону, що випромінюють на довжинах хвиль вільних екситонів у криокристалах Xe.

Розглянуто та застосовано новий підхід до кількісного аналізу інтегральної інтенсивності смуг випромінювання локалізованих екситонів типу коливально-релаксованих ексимерних молекул $(Rg_2)^*$ і $(Rg_4^+)^*$ утворених, відповідно, в нейтральних і іонних нанокластерах аргону, криптону та ксенону. Визначено дві області середніх розмірів кластерів, які характеризуються квазікристалічною фазою з віссю симетрії п'ятого порядку (структура багат шарового ікосаедра) та кристалічною ГЦК фазою.

Ключові слова: надзвуковий струмінь, нанокластер, катодолюмінесценція, гетерогенна нуклеація, середній розмір кластера, радіальна сегрегація, зародкотворення, кор нанокластера, релаксація електронних збуджень, екситон, екситон-домішковий комплекс.

АННОТАЦИЯ

Доронин Ю. С. Релаксация электронных возбуждений в однокомпонентных и двухкомпонентных нанокластерах инертных газов – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.07 «Физика твердого тела». – Физико-технический институт низких температур имени Б. И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2020.

В диссертации представлены результаты исследований методом ВУФ эмиссионной спектроскопии механизмов радиационного распада электронных возбуждений в свободных одно- и двухкомпонентных нанокластерах на основе Ar, Kr и Xe, а также закономерностей гетерогенного кластерообразования в сверхзвуковой струе, адиабатически расширяющейся в вакуум.

Диагностирована картина гетерогенного зародышеобразования в нанокластерах Ar-Kr и Ar-Xe, начиная с самых ранних ее стадий. Полученные результаты свидетельствуют о том, что независимое образование чистых нанокластеров аргона в сверхзвуковой струе отсутствует даже при крайне низких концентрациях криптона и ксенона в первичной газовой смеси. При охлаждении газа в сверхзвуковой струе каждый атом (с некоторой вероятностью димер) криптона или ксенона является центром для быстрого образования многоатомного аргонового зародыша, который находится в жидком состоянии. Для этих зародышей термодинамически выгодным процессом является коагуляция, которая приводит к появлению микрокапель большого размера, в которых количество атомов криптона или ксенона может быть достаточно большим. При дальнейшем охлаждении микрокапель формируются твердотельные гетероатомных нанокластеры.

В гетерогенных образованиях с характерным размером больше 10 Å криптон и ксенон, имеющие большую энергию связи чем аргон, диффундируют в центр микрокапли, что снижает общую энергию системы. В результате в икосаэдрических нанокластерах Ar-Kr и Ar-Xe образуется кор состоящий исключительно из атомов Kr и Xe, соответственно. Кор криптона в нанокластерах Ar-Kr имеет при этом размытую границу с оболочкой аргона, а в нанокластерах Ar-Xe формируется кор ксенона с резкой границей.

Исследована эволюция экситон-примесных комплексов в нанокластерах ксенона с малой примесью аргона, излучающих на длинах волн свободных экситонов в криокристаллов Xe. Общая картина формирования экситонной люминесценции в некристаллических среде, которым является многослойный икосаэдр, выглядит следующим образом. При отсутствии примеси свободный экситон после своего рождения должен быстро, за характерные фононные времена, заселить глубокие локальные состояния, соответствующие возбужденным молекулярным центрам типа $(Xe_2)^*$. Однако, если в кластере существуют примесные центры (аргон), которые экситоны не способен ионизировать, возникает канал образования экситон-примесных комплексов.

В случае небольшой энергии связи и гораздо меньшей ширины экситонной зоны уровень энергии экситон-примесного комплекса располагается очень близко к нижайшему состоянию объемного экситона матрицы. При этом наблюдается значительное увеличение силы осциллятора оптического перехода и, соответственно, высокая интенсивность полосы излучения экситон-примесного комплекса.

Предложен и применен новый подход к количественному анализу интегральной интенсивности полос излучения локализованных экситонов типа колебательно-релаксированных эксимерных молекул $(Rg_2)^*$ и $(Rg_4^+)^*$ ($Rg = Ar, Kr, Xe$) образованных, соответственно, в нейтральных и ионных нанокластерах аргона, криптона и ксенона. На основании данных спектроскопических исследований и анализа процесса кластерообразования в сверхзвуковой струе было установлено, что доля сконденсированного вещества в струе пропорциональна логарифму среднего размера нанокластеров $c_{cl} \sim \ln \bar{N}$. Это позволило связать количество нанокластеров с их средним размером соотношением: $n_{cl} \sim \ln \bar{N} / \bar{N}$.

Анализ спектров катодолюминесценции свободных нанокластеров аргона, криптона и ксенона, выполненный с учетом доли конденсата в струе, позволил выделить две области средних размеров нанокластеров, которые характеризуются квазикристаллической фазой с осью симметрии пятого порядка (структура многослойного икосаэдра) и кристаллической ГЦК фазой.

Было также обнаружено, что нейтральные эксимеры $(Rg_2)^*$ излучают преимущественно из всего объема нанокластера, а заряженные комплексы $(Rg_4^+)^*$ с его поверхностного слоя, поскольку именно из него наиболее вероятно десорбция электронов, которые высвобождаются после ионизации нанокластеров, и, соответственно, наименее вероятна их рекомбинация с положительно заряженными комплексами.

Ключевые слова: сверхзвуковая струя, нанокластер, катодолюминесценция, гетерогенная нуклеация, средний размер кластера, радиальная сегрегация, зародышеобразование, кор нанокластера, релаксация электронных возбуждений, экситоны, экситон-примесный комплекс.

ABSTRACT

Doronin Yu. S. Relaxation of the electron excitations in single-component and two-component inert gas nanoclusters – Manuscript.

Dissertation for the degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Doctor of Philosophy) in the field of 01.04.07 “Solid State Physics”. – B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine.

In the dissertation the results of the study of mechanisms of radiation decay of the electron excitation in single- and two-component Ar-, Kr- and Xe-based nanoclusters as

well as of the rules of the cluster formation in the supersonic jet adiabatically expanding into a vacuum are given.

The pattern of heterogeneous nucleation in the Ar-Kr and Ar-Xe nanoclusters, starting from its earliest stages, has been diagnosed. The evidences of the existence of radial segregation in the volume of heterogeneous nanoclusters, which leads to the formation of a core from the heavier component in nanoclusters, were obtained.

The evolution of exciton-impurity complexes in xenon nanoclusters with small argon impurity, which emit at wavelengths corresponding to free exciton emission in Xe cryocrystals, was studied.

A new approach to the quantitative analysis of the integral emission intensity of localized excitons of the type of oscillatory-relaxed excimer molecules $(Rg_2)^*$ and $(Rg_4^+)^*$ formed in the neutral and ionic argon, krypton and xenon nanoclusters respectively was considered and applied. Two regions of medium-sized clusters characterized by a quasicrystalline phase with a fifth-order symmetry axis (which is a structure of a multilayered icosahedron) and a crystalline FCC phase are identified.

Keywords: supersonic jet, nanocluster, cathodoluminescence, heterogeneous nucleation, average cluster size, radial segregation, nucleation, nanocluster core, relaxation of electron excitation, exciton, exciton-impurity complex.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 052-20.
Підписано до друку 18.02.2020. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

СТИЛЬ [®]
ИЗДАТ
ТИПОГРАФІЯ
www.stil-izdat.com