

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

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДОРОНІН ЮРІЙ СТЕПАНОВИЧ

УДК 538.915

**ДИСЕРТАЦІЯ
РЕЛАКСАЦІЯ ЕЛЕКТРОННИХ ЗБУДЖЕНЬ В
ОДНОКОМПОНЕНТНИХ І ДВОКОМПОНЕНТНИХ
НАНОКЛАСТЕРАХ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Ю. С. Доронін

(підпис здобувача)

**Науковий керівник: Камарчук Геннадій Васильович,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник**

Харків – 2020

АНОТАЦІЯ

Доронін Ю. С. Релаксація електронних збуджень в однокомпонентних і двокомпонентних нанокластерах інертних газів –
Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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 Національної Академії Наук України, Харків, 2020.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню 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 у вакуум.

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. Представлений літературний огляд продемонстрував стан досліджень релаксації електронної підсистеми нанокластерів інертних елементів після їх збудження електронами або фотонами, а також структурних досліджень одно- і двокомпонентних нанокластерів на основі Ar, Kr і Xe. У розділі наведені приклади впливу розмірних ефектів на фізичні властивості нанокластерів інертних газів та механізми формування фотоелектронних спектрів для однокомпонентних та змішаних нанокластерів. Розглянуто

інформацію з літературних джерел про процеси утворення та релаксації електронних збуджень у гомогенних та змішаних кріокристалах інертних газів, важливу для аналізу та інтерпретації експериментальних результатів, отриманих в даній дисертаційній роботі. Пов'язано це з тим, що при певних розмірах нанокластери, як і кріокристали інертних газів мають гранецентровані кубічні (ГЦК) ґратки, вузли яких зайняті ідентичними атомами, зв'язаними між собою слабкими короткодіючими силами Ван-дер-Ваальса. В розділі також наведена інформація з літературних джерел відносно дослідження впливу розмірного квантування енергії у екситонній зоні на енергетичну релаксацію екситонів в нанокластерах аргону, криптону і ксенону та існування у нанокластерах інертних газів двох каналів релаксації екситонів, кожен з яких закінчується в різних радіаційних станах.

У другому розділі «Експериментальна база та методика дослідження» представлені основні конструкційні характеристики обладнання для проведення експериментів, а саме: генератора кластерного пучка, електронної гармати, системи напуску газу та системи реєстрації. Переважна більшість представлених в дисертаційній роботі результатів була отримана методом катодолюмінесцентної ВУФ спектроскопії. Описані методики визначення середнього розміру нанокластерів та приготування сумішей газів. Для визначення середнього розміру нанокластерів у даній роботі були використані співвідношення Хагени та градууювальні криві, отримані методом дифракції електронів на експериментальному стенді для структурних досліджень вільних кластерів інертних і молекулярних газів у ФТІНТ імені Б. І. Веркіна НАНУ. Використання метода катодолюмінесцентної ВУФ спектроскопії дозволило діагностувати картину гетерогенного зародкотворення, а також дослідити вплив малих концентрацій домішкових криптону і ксенону на формування у гетероатомних нанокластерах ексимерів, заряджених комплексів та гетероатомних ексиплексів інертних газів.

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 та аргону з ксеноном. Завданням дослідження було діагностувати картину гетерогенного зародкотворення, починаючи від самих ранніх стадій, а також дослідити вплив малих концентрацій домішкових криптону і ксенону на формування у гетероатомних нанокластерах ексимерів, заряджених комплексів та гетероатомних ексиплексів інертних газів. З використанням методу катодолюмінесценції простежено еволюцію спектрів ВУФ випромінювання змішаних аргон-криптонових та аргон-ксенонових нанокластерів в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-3}$ –1% домішкових криптону та ксенону у початковій газовій суміші. Отримана інформація про залежності інтенсивності смуг випромінювання нейтральних ексимерів Ar_2^* , Kr_2^* , Xe_2^* , заряджених комплексів $(Ar_4^+)^*$, $(Kr_4^+)^*$, $(Xe_4^+)^*$, а також ексиплексів $(Ar-Kr)^*$ і $(Ar-Xe)^*$ у гетероатомних нанокластерах від концентрації Kr та Xe у початковій газовій суміші. Продемонстровано високу ефективність ВУФ спектроскопії для вивчення процесів гетероатомного кластероутворення в залежності від початкової концентрації домішки у газовій суміші. У підсумку було встановлено, що у змішаних аргон-криптонових та аргон-ксенонових струменях зародками гетерогенного кластероутворення є малі (починаючи з димерів) наноагрегації криптону та ксенону. Отримані докази існування радіальної сегрегації в об'ємі гетерогенних нанокластерів під час зародкотворення та подальшого їх зростання. Результатом такої сегрегації є формування у нанокластерах Ar-Kr та Ar-Xe кора з ікосаедричною структурою, який складається виключно з атомів Kr і Xe, відповідно. Кор криптону у нанокластерах Ar-Kr має дифузну межу з оболонкою аргону, а у нанокластерах Ar-Xe формується кор ксенону з різкою границею.

Четвертий розділ «Дослідження екситонної люмінесценції ікосаедричних ксенон-аргонових нанокластерів» містить результати експериментального дослідження умов виникнення та існування у нанокластерах вільних поверхневих та об'ємних екситонів, а також їх еволюції у процесі формування бінарних ксенон-аргонових кластерів.

Методом катодолюмінесценції вперше у вільних нанокластерах ксенону зареєстровані спектральні смуги випромінювання вільних об'ємних (8,35 еВ) та поверхневих (8,23 і 8,31 еВ) екситонів. Загальна картина формування екситонної люмінесценції у некристалічному середовищі, яким є багат шаровий ікосаедр, виглядає наступним чином. Екситон після свого народження повинен швидко, за характерні фононні часи (внаслідок малого енергетичного бар'єру у неупорядкованому середовищі), заселити глибокі локальні стани, якими є збуджені молекулярні центри типу $(\text{Xe}_2)^*$. Він може також, локалізуючись на поверхні, викликати десорбцію збуджених атомів ксенону. Однак, якщо у кластері існують домішкові центри (аргон), які екситон не здатний іонізувати, виникає канал утворення екситон-домішкових комплексів.

При збільшенні вмісту аргонових атомів у кластері виникає взаємодія вільного екситона з агрегаціями аргону. Оскільки енергія зв'язку таких екситон-домішкових комплексів збільшується, спостерігається «червоний» зсув смуг люмінесценції. При повній фазовій сегрегації, коли ксеноновий кор вкритий оболонкою аргону, об'ємні екситони практично повністю конвертуються у глибокі локальні центри молекулярного типу.

У п'ятому розділі «Спектроскопічні дослідження переходу від квазікристалічної структури багат шарового ікосаедра до кристалічної ГЦК структури нанокластерів аргону, криптону та ксенону» застосовано новий підхід до кількісного аналізу інтегральної інтенсивності смуг у спектрах катодолюмінесценції кластерів інертних елементів, який враховує ступінь кластеризації речовини у надзвуковому струмені. Інтегральні інтенсивності досліджуваних смуг випромінювання у спектрах катодолюмінесценції

нанокластерів визначаються перерізом збудження одиниці об'єму речовини, що випромінює, густиною потоку збуджуючих частинок та ймовірністю реалізації радіаційного каналу, який відповідає за формування досліджуваної смуги, а також загальним обсягом речовини, яка бере участь у процесах збудження та подальшого випромінювання.

Комплексно досліджено спектри катодолюмінесценції в області смуг випромінювання нейтральних $(Rg_2)^*$ та заряджених ексимерних комплексів $(Rg_4^+)^*$ вільних нанокластерів аргону, криптону та ксенону в широкій області розмірів від 100 до 18000 атомів на кластер, що охоплює як квазікристалічну ікосаедричну, так і кристалічну ГЦК структури. З урахуванням теоретичної оцінки максимальної концентрації зв'язаних атомів c_{max} у надзвуковому струмені чистого атомарного газу у процесі його розширення встановлено, що частка речовини c_{cl} , сконденсованої у кластери, пропорційна логарифму середнього розміру кластерів сформованих у струмені, $c_{cl} \sim \ln \bar{N}$.

Отримано та проаналізовано напівемпіричне співвідношення $P_{rad} \sim \bar{N}^{1/3} I / \ln \bar{N}$, яке дає можливість використовуючи експериментальні значення інтегральної інтенсивності, I , відповідної смуги люмінесценції нанокластерів, визначити величину P_{rad} , яка відображає фізику процесів, що призводять до реалізації досліджуваних випромінювальних переходів усередині одного кластеру.

Застосування нового підходу дозволило за даними спектрів катодолюмінесценції нанокластерів аргону, криптону та ксенону виділити 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.

ABSTRACT

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

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics (PhD) by speciality 01.04.07 – solid state physics. – B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2020.

The thesis is devoted to the experimental study of mechanisms of radiation decay of the electron excitation in single- and two-component Ar-, Kr- and Xe-based nanoclusters and on the rules of the cluster formation in the supersonic jet adiabatically expanding into a vacuum.

In the **introduction** the relevance of the dissertation topic is motivated, and research aims and main problems, as well as objects, subject and methods are introduced. The scientific novelty and practical importance of the obtained results are formulated and outlined. The information on the personal contribution of the applicant, publications on the topic and the approbation of results, as well as the volume and structure of the dissertation are specified.

In the **first chapter**, "Experimental methods of inert gas nanoclusters research", a brief literature overview on the problems studied in the dissertation is given. The presented literature overview showed the status of the studies on the relaxation of the electron subsystem of inert element nanoclusters after their excitation by electrons or photons, as well as structural studies of one- and two-component Ar, Kr, and Xe-based nanoclusters. The section gives examples of the influence of dimensional effects on the physical properties of inert gas nanoclusters and the mechanisms of photoelectron spectra formation for single-component and mixed nanoclusters. The information received from literature sources on the processes of formation and relaxation of electronic excitations in homogeneous and mixed crystals of inert gases, important for the analysis and interpretation of experimental results obtained in this dissertation, is considered. This is because at certain sizes both inert gas nanoclusters and cryocrystals have face-centred lattices (FCC) with nodes being occupied by

identical atoms, which are connected by short-range van der Waals forces. The chapter also provides information from literature on the study of the effect of the dimensional quantization of energy in the exciton zone on the exciton energy relaxation in Ar, Kr and Xe nanoclusters, and on the existence of two exciton relaxation channels in inert gas nanoclusters, each of which ends in different radiation states.

In the **second chapter**, "Experimental setup and research methodology", the basic design characteristics of the experimental equipment are given: cluster beam generator, electron gun, gas leakage system and registration system. The vast majority of the results presented in the dissertation were obtained with cathodoluminescent VUV spectroscopy. The methods for determining the average size of nanoclusters and preparing gas mixtures are described. In the given work the Hagen equation and the calibration curves, which were obtained with an electron diffraction technique using the experimental setup for structural studies of free clusters of inert and molecular gases at the B. Verkin ILTPE of NASU, were applied for determining the average size of nanoclusters. The use of cathodoluminescent VUV spectroscopy allowed us to identify the heterogeneous nucleation and to study the effect of low concentrations of impurity Kr and Xe on the formation of excimers, charged complexes and heteroatomic exciplexes of inert gases in heteroatomic nanoclusters.

In the **third chapter**, "The study of radial segregation in free heterogeneous inert gas nanoclusters", the results of experimental research with the method of nucleotide cathodoluminescence in supersonic jets of Ar-Kr and Ar-Xe mixtures are given. The main goal was to study the process of heterogeneous nucleation, starting from the earliest stages, and investigate the effect of low concentrations of impurity Kr and Xe on the formation of excimers, charged complexes and heteroatomic exciplexes of inert gases in heteroatomic nanoclusters.

Using the cathodoluminescence method, the evolution of the VUV spectra of irradiated mixed argon-krypton and argon-xenon nanoclusters with the concentrations in the range of 10^{-3} -1% impurity krypton and xenon in the initial gas mixture was

monitored. The information on the dependence of the intensity of neutral Ar_2^* , Kr_2^* , Xe_2^* excimers, $(\text{Ar}_4^+)^*$, $(\text{Kr}_4^+)^*$, $(\text{Xe}_4^+)^*$ charged complexes as well as of $(\text{Ar-Kr})^*$ and $(\text{Ar-Xe})^*$ exciplexes emission bands in heteroatomic clusters on the concentration of Kr and Xe in the initial gas mixture was obtained.

The high efficiency of VUV spectroscopy for studies of heteroatomic cluster formation in nanoclusters depending on the initial concentration of the impurity gas in the gas mixture is shown. As a result, it was found that in the mixed argon-krypton and argon-xenon jets, the nuclei of heterogeneous cluster formation are small (starting from dimers) nanoaggregation of krypton and xenon. The evidence of radial segregation in the volume of heterogeneous nanoclusters during nucleation and their subsequent growth has been obtained. The result of such segregation is the formation in Ar-Kr and Ar-Xe nanoclusters of a core with an icosahedral structure consisting solely of Kr and Xe atoms, respectively. The krypton core in Ar-Kr nanoclusters has a diffuse boundary with the argon shell, and in Ar-Xe nanoclusters, a xenon core with a sharp interface border is formed.

The **fourth chapter**, "The exciton luminescence studies of icosahedral xenon-argon nanoclusters", contains the results of an experimental study of the conditions of origin and existence of surface and volume excitons in nanoclusters, as well as their evolution during the formation of binary Xe-Ar clusters, both with the argon shell and in the absence of it.

The bands of bulk (8.35 eV) and surface (8.23 and 8.31 eV) excitons were detected with the cathodoluminescence in free xenon nanoclusters. In clusters with the radius of $r_{cl} = 30 \text{ \AA}$ bulk exciton undergoes numerous elastic scatterings off the boundary between xenon and vacuum before it emits photon inside the cluster. It was found that surface excitons are less sensitive to the argon shell, so their weak emission bands are seen during the formation of the xenon core covered by a thin argon shell.

The overall picture of the formation of exciton luminescence in a non-crystalline medium, to which a multilayered icosahedron also belongs, is the following: after the creation, within characteristic phonon timescale (as a result of the low energy barrier

in a disordered environment) the exciton must rapidly populate deep local states, which are exciting centres of type $(Xe_2)^*$. It can also cause the desorption of excited xenon atoms while localizing on the surface. However, if there are impurity centres (argon) in the cluster that can not be ionized by exciton, a channel for the formation of an exciton-impurity complex exists.

In the case of increasing the number of argon atoms in the cluster, the interaction between exciton and argon aggregations takes place. Since the binding energy of such exciton-impurity complexes is increasing, a "red" shift of the luminescence bands is observed. At the full phase segregation, when the xenon core is completely covered by the argon shell, the bulk excitons are almost completely transformed into the deep local centres of molecular type.

The **fifth chapter**, "Spectroscopic studies of the transformation from quasicrystal structure of multilayer icosahedron to crystal FCC structure of argon, krypton and xenon nanoclusters", presents the new approach to the quantitative analysis of the integral intensity of the cathodoluminescence spectra of inert gas nanoclusters, which accounts for the degree of clustering of matter in the supersonic jet. The integral intensities of the studied emission bands in the cathodoluminescence spectra of nanoclusters are determined by the excitation cross-section of emitting matter, the density of the excitatory particles and the probability of existence of the radiation channel, which is responsible for the formation of the studied band, as well as by the overall amount of matter involved in the excitation and subsequent radiation processes.

The cathodoluminescence spectra in the wavelength region with the emission bands of neutral $(Rg_2)^*$ and charged excimer complexes $(Rg_4^+)^*$ of free argon, krypton and xenon nanoclusters are studied in a wide range of sizes from 100 to 18000 atoms per cluster, which covers both icosahedral and FCC structures. Taking into account theoretical estimates of the maximum concentration of bound atoms c_{max} in the supersonic jet of pure atomic gas during the process of its expansion, it was found that the fraction of matter c_{cl} condensed in clusters is proportional to the logarithm of the average size of clusters produced in the jet, $n_{cl} \sim \ln \bar{N} / \bar{N}$.

The semi-empirical ratio of $P_{\text{rad}} \sim \bar{N}^{1/3} I / \ln \bar{N}$ was obtained and analyzed that makes it possible to determine the value of P_{rad} using the experimentally found values of the integral intensity I of the corresponding luminescence band of nanoclusters, which reflects the physics of processes leading to the studied radiative transitions within one cluster.

Applying the newly developed approach to the cathodoluminescence spectra of argon, krypton, and xenon nanoclusters allowed us to identify two regions of medium-sized clusters, which have a quasicrystal phase with a fifth-order symmetry axis (structure of multilayer icosahedron) and crystal FCC phase.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Гетерогенное кластерообразование в сверхзвуковой аргон-криптоновой струе по данным катодолуминесценции 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-Хе / 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 / О. 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-Хе: 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.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

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, Киев, 2004, – С. 134
12. Спектроскопические, структурные и диагностические методы исследования кластеров инертных газов с помощью сверхзвуковых струй / Е. А. Бондаренко, Э. Т. Верховцева, Е. В. Гнатченко, А. Г. Данильченко, **Ю. С. Доронин**, С. И. Коваленко, В. Н. Самоваров, А. А. Ткаченко // Международная научная конференция «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства НАНСИС-2004» 12–14 октября 2004: сборник трудов – Україна, Киев, 2004, – С. 135

13. 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.
14. Екситонний спектр люмінесценції у вільних кластерах ксенону / В. Вакула, **Ю. Доронін**, М. Лібін, В. Самоваров // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА» 22–24 травня 2007: тези доп. – Україна, Львів, 2007 – С. 12.
15. 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
16. 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 «ЕВРИКА-2010» 19–21 травня 2010: тези доп. – Україна, Львів, 2010 – С. G3.
17. Luminescence of ionic centers from krypton and krypton-argon clusters/V.L. Vakula, **Doronin Yu. S.**, M.Yu. Libin, V.N. Samovarov // 1stInternational Conference for Young Scientists “LowTemperaturePhysics – 2010”, June 7–11 2010: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2010 – P. 163.
18. 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.
19. 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.

20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. 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.

26. 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.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОКЛАСТЕРІВ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	30
1.1. Структурні особливості нанокластерів інертних газів.....	31
1.2. Структурні дослідження змішаних гетерогенних кластерів.....	35
1.3. Розмірні ефекти при релаксації електронних збуджень в нанокластерах інертних газів.....	37
1.4. Синхротронні джерела електромагнітного випромінювання.....	46
1.5. Процеси утворення та релаксації електронних збуджень у кріокристалах інертних елементів.....	53
1.6. Висновки до розділу 1.....	57
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА БАЗА ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ.....	58
2.1. Опис експериментальної установки.....	59
2.2. Генератор кластерного пучка.....	62
2.3. Система напуску газу.....	63
2.4. Електронна гармата.....	65
2.5. Система реєстрації.....	67
2.6. Методика приготування сумішей газів.....	68
2.7. Визначення середнього розміру нанокластерів.....	68
2.8. Висновки до розділу 2.....	72
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ РАДІАЛЬНОЇ СЕГРЕГАЦІЇ У ВІЛЬНИХ ГЕТЕРОГЕННИХ НАНОКЛАСТЕРАХ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ.....	73
3.1. Механізм кластероутворення та радіальна сегрегація у нанокластерах Ar-Kr.....	74
3.1.1. Параметри проведення експерименту.....	74
3.1.2. Особливості спектрів нанокластерів Ar-Kr.....	76
3.1.3. Механізм гетерогенного зародкотворення у Ar-Kr	

	18
надзвуковому струмені.....	80
3.2. Нанокластери Ar-Xe.....	83
3.2.1. Спектри випромінювання змішаних нанокластерів Ar-Xe.....	84
3.2.2. Формування ксенонового кора у змішаних Ar-Xe нанокластерах.....	85
3.3. Висновки до розділу 3.....	89
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСИТОННОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ З ІКОСАЕДРИЧНИХ КСЕНОН-АРГОНОВИХ НАНОКЛАСТЕРІВ.....	
4.1. Формування у надзвуковому струмені нанокластерів Хе з оболонкою Ar та без неї.....	88
4.1.1. Екситони у нанокластерах Хе без оболонки Ar.....	91
4.1.2. Формування оболонки Ar у нанокластерах Хе та її вплив на об'ємні та поверхневі екситони.....	93
4.2. Еволюція екситонів у процесі формування бінарних ксенон- аргонових кластерів без оболонки аргону.....	97
4.2.1. Картина формування екситонної люмінесценції у багатошаровому ікосаедрі.....	103
4.3. Висновки до розділу 4.....	104
РОЗДІЛ 5. СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕХОДУ ВІД КВАЗІКРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ БАГАТОШАРОВОГО ІКОСАЕДРА ДО КРИСТАЛІЧНОЇ ГЦК СТРУКТУРИ НАНОКЛАСТЕРІВ АРГОНУ, КРИПТОНУ ТА КСЕНОНУ	
5.1. Новий підхід до аналізу спектрів катодолюмінесценції вільних кластерів інертних елементів.....	102
5.1.1. Вплив кластеризації на інтегральну інтенсивність смуг випромінювання нанокластерів.....	104
5.2. Аналіз спектрів катодолюмінесценції нанокластерів аргону.....	108
5.2.1. Еволюція молекулярних континуумів $(Ar_2)^*$ і $(Ar_4^+)^*$ зі зміною розміру та структури нанокластерів.....	110

	19
5.3. Спектри катодолюмінесценції нанокластерів криптону.....	113
5.4. Спектри катодолюмінесценції нанокластерів ксенону.....	116
5.5. Висновки до розділу 5.....	119
ВИСНОВКИ.....	121
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	124
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації.....	137

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

A-AJE	квазіатомний автолокалізований екситон
ВУФ	вакуумний ультрафіолет
ГЦК	гранецентроване кубічне пакування
ГЦП	гексагональне щільне пакування
ЗП	зона провідності
КЛ	катодолюмінесценція
M-AJE	квазімолекулярний автолокалізований екситон
ПК	персональний комп'ютер
СД	синхротронні джерела
УМР	ультрам'який рентген
ФЕС	фотоелектронна спектроскопія
AES	Оже-електронна спектроскопія
NEXAFS/XAS	біляпорогова тонка структура рентгенівського спектру поглинання/рентгенівська абсорбційна спектроскопія
UPS	ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія
XPS	рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
XES	рентгенівська емісійна спектроскопія

ВСТУП

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 можуть кардинально відрізнятися від їх масивних твердотільних аналогів, що створює передумови для продукування матеріалів з новими, унікальними властивостями.

На сьогодні у фізиці наноматеріалів склалася певна термінологія, у відповідності до якої наночастинки, що містять від 2 до 10^6 атомів (або молекул), прийнято називати нанокластерами. Численні експериментальні дослідження, проведені останнім часом, дозволили отримати великий обсяг інформації про наявність залежності фізико-хімічних властивостей нанокластерів від їх розміру і структури [1, 2]. Основні причини появи таких розмірних ефектів наступні:

- у міру зменшення розміру нанокластерів значно зростає частка поверхневих атомів, що призводить до некомпенсованості міжатомних потенціалів і може суттєво впливати на фононний спектр та пов'язані з ним термодинамічні властивості нанокластерів: теплоємність, теплове розширення, температуру плавлення, гратковий внесок в теплопровідність та інше;
- розмір нанокластера може дорівнювати значенням деяких фізичних величин, наприклад, довжині вільного пробігу електронів та розмірам магнітних доменів, що впливає на оптичні і магнітні властивості речовин, які пов'язані зі збудженнями їх екситонних або магнонних станів;
- при розмірі нанокластера, сумірному з довжиною хвилі де Бройля, починає грати важливу роль так званий квантово-розмірний ефект [3], який проявляється у тому, що атоми в об'ємі нанокластера формують безперервну енергетичну зону, а енергетичні рівні зовнішніх (поверхневих) атомів залишаються дискретними і чітко вираженими. Найяскравіше цей ефект

проявляється у нанокластерах напівпровідникових елементів та інертних газів, що мають екситони великого радіуса [4, 5].

Існуючі експериментальні методи дозволяють формувати одно- і багатокомпонентні нанокластери практично з будь-яких елементів періодичної системи [6, 7]. До найбільш використовуваних можуть бути віднесені наступні методики отримання нанокластерів:

- надзвукові струмені та молекулярні пучки;
- матрична ізоляція;
- осадження на поверхню.

Використання нанокластерів у вигляді пучків зручно як для їх генерації, так і для їх застосування [8]. При цьому забезпечується висока швидкість формування нанокластерів і їх доставка до місця використання. Крім того, дуже важливою перевагою методу з використанням надзвукових струменів і молекулярних пучків є те, що при отриманні та дослідженні вільних нанокластерів практично відсутній вплив фізико-хімічних характеристик підкладки на їх властивості.

У теперішній час експериментальні дослідження нанокластерів інертних газів аргону, криптону і ксенону активно розвиваються у багатьох науково-дослідних центрах з використанням новітнього устаткування та різних експериментальних методик. Інтерес до цих об'єктів обумовлений відносною простотою їх формування в надзвукових струменях, добре відомими силами міжатомної взаємодії, що носять ван-дер-ваальсівський характер і низькою реакційною здатністю інертних елементів. Крім того, нанокластерні струмені інертних газів є дуже гарною моделлю для відпрацювання методик формування нанокластерів на основі інших елементів з метою їх подальшого використання у області нанотехнологій.

Спектроскопічні дослідження вакуумного ультрафіолетового (ВУФ) і ультрам'якого рентгенівського (УМР) випромінювання витікаючих у вакуум надзвукових струменів інертних та молекулярних газів, які були проведені у

ФТІНТ імені Б. І. Веркіна НАНУ при створенні та модернізації імітатора ВУФ і УМР випромінювання Сонця [9], показали, що визначальним у формуванні ВУФ випромінювання імітатора є процес зіткнення електронів з нанокластерами інертних газів, утвореними у струмені в процесі гомогенної конденсації газу [10]. При цьому максимальна інтенсивність емісій, що випромінюються збудженими атомами і молекулами, десорбованими з нанокластерів, досягається у зіткненнях електронів з нанокластерами середнього розміру $\bar{N} \approx 50-100$ атомів у кластері. У подальших дослідженнях було показано, що нанокластери аргону і криптону з розмірами $10 < \bar{N} < 10^4$ ат/кл випромінюють у ВУФ діапазоні спектр, розподіл інтенсивності у якому залежить від характерного середнього розміру нанокластерів [11]. Окрім того, був виявлений вплив розмірного квантування енергетичного спектру усередині екситонних зон на релаксацію енергії екситонів у нанокластерах аргону та криптону і, відповідно, на залежність інтенсивності спектральних особливостей ВУФ спектрів від середнього розміру нанокластерів [5].

До початку виконання даної дисертаційної роботи практично були відсутні експериментальні дослідження процесів релаксації і радіаційного розпаду електронних збуджень у ВУФ області спектру 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 перебудовуваним спектральним розподілом, які можуть бути використані у фотохімії, фотобіології і фотохімічних технологіях.

При проведенні експериментальних робіт з використанням кластерних пучків важливо також знати, як відбувається формування нанокластерів в 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.

На підставі вищевикладеного, 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 гомо- і гетерогенного 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 ім. 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 і завдання дослідження. Мета роботи полягала в дослідженні 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. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

1. Розробити і реалізувати методику спектроскопічних досліджень гетерогенних нанокластерів у широкому інтервалі їх середніх розмірів.

2. Дослідити вплив процесу гетерогенного кластероутворення і пов'язаних з ним процесів сегрегації на спектри катодолюмінесценції двокомпонентних нанокластерів.

3. На підставі аналізу ВУФ спектрів катодолюмінесценції розробити методику кількісного аналізу інтегральних інтенсивностей молекулярних смуг випромінювання нанокластерів Ar, Kr і Xe з ікосаедричною структурою.

4. Дослідити особливості процесів релаксації та радіаційного розпаду електронних збуджень двокомпонентних нанокластерів на основі аргону, криптону та ксенону.

Об'єктом дослідження 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 у режимі реального часу.

В ході виконання даної роботи був отриманий ряд нових науково-обґрунтованих результатів, які є важливими для розуміння закономірностей радіаційного розпаду електронних збуджень у вільних одно- і двокомпонентних нанокластерах на основі Ar, Kr і Xe, а також механізмів гетерогенного кластероутворення в надзвуковому струмені, що адіабатично розширюється у вакуум.

Наукова новизна отриманих результатів. Серед пріоритетних результатів, отриманих у дисертаційній роботі, можна виділити нижченаведені, які виносяться на захист і мають фундаментальний характер:

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

2. Вперше методом ВУФ люмінесценції діагностована картина гетерогенного зародкотворення в нанокластерах Ar-Kr, починаючи з найбільш ранніх її стадій. Доведено, що на першому етапі гетерогенної нуклеації зародками є атоми або молекули криптону, на яких утворюються рідкі наноагрегації аргону. Надалі в результаті коагуляції вони перетворюються на більш великі утворення з чималою домішкою криптону, які при подальшому охолодженні стають твердотільними.

3. 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.

4. Вперше зареєстрована люмінесценція екситон-домішкових комплексів у двокомпонентних ксенон-аргонових нанокластерах, в яких домішкою є аргон. Інтенсивна смуга випромінювання екситон-домішкових комплексів спостерігалася в спектрах нанокластерів, що мають структуру багат шарового ікосаедра.

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 і 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 до 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 унеможлиблює 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 18 наукових роботах, серед яких 8 статей у провідних рецензованих українських та зарубіжних спеціалізованих наукових журналах, і 18 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 сторінки, включаючи 36 рисунків, 3 таблиці та список використаних джерел із 140 найменувань на 13 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОКЛАСТЕРІВ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1. Структурні особливості нанокластерів інертних газів

Фізичні та хімічні властивості нанокластерів інертних газів аргону, криптону та ксенону визначаються тим, що вони утворені атомами з заповненими зовнішніми електронними оболонками зі сферичною симетрією розподілу заряду. У основному стані ці атоми мають електронну конфігурацію ns^2np^6 , де $n = 3, 4$ і 5 для атомів аргону, криптону та ксенону, відповідно. У нанокластерах інертних газів атоми зв'язані між собою слабкими короткодійними силами Ван-дер-Ваальса, електронні стани сильно локалізовані і, отже, електрон у першому наближенні може бути «прив'язаний» до електронної хмари певного атому. Міжатомні взаємодії в нанокластерах інертних газів у більшості випадків можуть бути описані з достатньою точністю ефективним парним потенціалом Ленард-Джонса [12, 13]:

$$V_{LJ}(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (1.1)$$

де R - міжатомна відстань, ε – глибина потенційної ями, σ – відстань, на якій енергія взаємодії дорівнює нулю. Параметри ε та σ є характерними величинами для атомів відповідного інертного газу. Потенціал Ленард-Джонса для молекули Ar_2 з мінімумом у точці $r_{min} = \sqrt[6]{2}\sigma$ наведений на рис. 1.1. До основних особливостей цього потенціалу належать крута відштовхувальна гілка та неглибокий ван-дер-ваальсівський мінімум. За

великих R атоми притягуються, що відповідає членові $(\sigma/R)^6$ у формулі (1.1). На малих відстанях атоми відштовхуються внаслідок обмінної взаємодії (при перекритті електронних оболонок атоми починають сильно відштовхуватися), чому відповідає член $(\sigma/R)^{12}$.

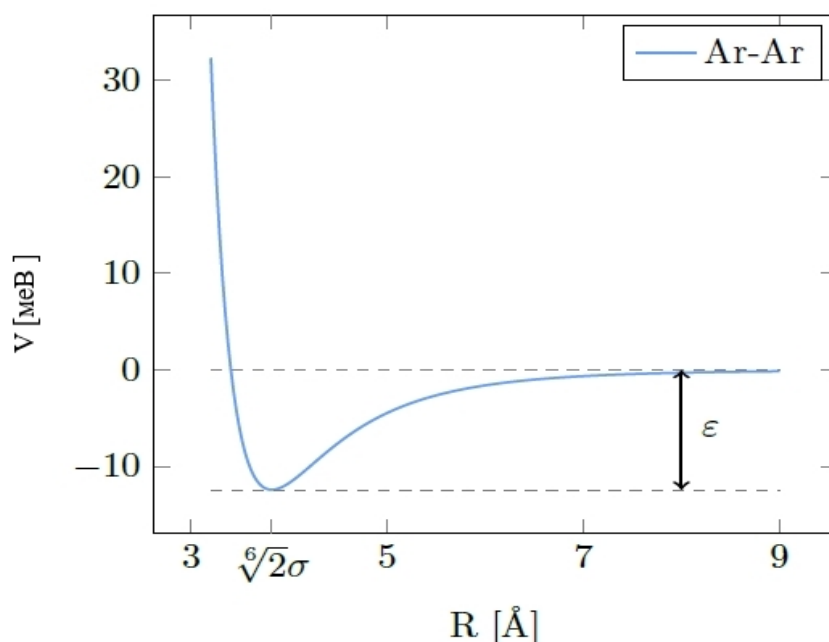


Рисунок 1.1. Потенціал Ленард-Джонса для молекули аргону з мінімумом $r_{\min} = \sqrt{2}\sigma$ [2].

У таблиці 1.1 наведені параметри σ та ϵ для аргону, криптону та ксенону [14, 15].

Таблиця 1.1. Параметри потенціалу Ленард-Джонса для атомів аргону, криптону та ксенону

Атом	σ (Å)	ϵ (meV)
Аргон	3,40	12,4
Криптон	3,63	17,3
Ксенон	3,96	23,1

Оскільки короткодіюча взаємодія атомів у області тяжіння характеризується вузькою і неглибокою ямою потенціалу, можна вважати,

що в нанокластерах інертних елементів має місце лише парна взаємодія між найближчими сусідами, яка не залежить від взаємодії цих атомів з іншими сусідами. Таку систему зручно описувати моделлю, атоми в якій замінені кулями [15], а нанокластери мають у першому наближенні сферичну форму.

Якщо ці кулі є жорсткими, тобто відстань між найближчими сусідами строго фіксована, то утворювана структура носить назву структури зі щільною упаковкою. На рис. 1.2 схематично показаний перетин октаедричного сферичного нанокластера та можливі місця розташування атомів. Видно, що залежно від того, де розташований атом, він взаємодіє з різним числом сусідів.

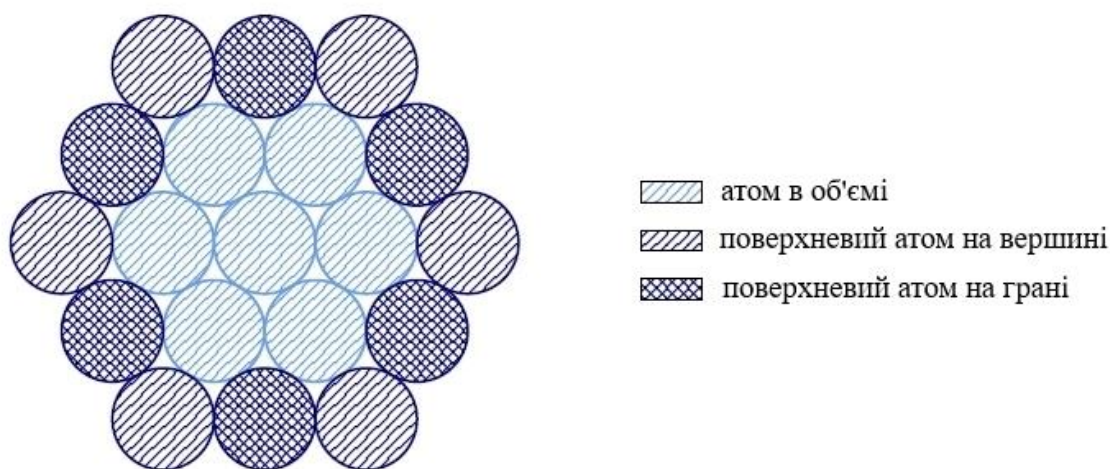


Рис. 1.2. Перетин октаедричного сферичного нанокластера та можливі місця розташування атомів в об'ємі та на поверхні нанокластера.

Найбільше число сусідів – 6, мають атоми, що знаходяться в об'ємі нанокластера. Атоми на поверхні, в залежності від їх розташування, мають різну кількість сусідів: 3 сусіда має поверхневий атом у вершині, 4 – поверхневий атом на грані. Енергія зв'язку атома в об'ємі вища, ніж на поверхні через більшу кількість сусідів. Повна енергія зв'язку нанокластера як функція числа частинок може бути записана наступним чином [16]:

$$\varepsilon_b = aN + bN^{\frac{2}{3}} + cN^{\frac{1}{3}} + d, \quad (1.2)$$

де перший член відповідає об'ємному внеску, тоді як інші представляють поверхневий внесок від граней, ребер та вершин. Таким чином, повна енергія нанокластерів, при зміні їх розмірів, визначається співвідношенням поверхневих та об'ємних атомів, а найбільш енергетично вигідна структура нанокластера буде компромісом між внеском поверхневих атомів і мінімізацією об'ємної енергії. На рис. 1.3 показано, як змінюється процентний вміст поверхневих атомів в щільно упакованому нанокластері, що має структуру ікосаедра, в залежності від повної кількості атомів у нанокластері [17].

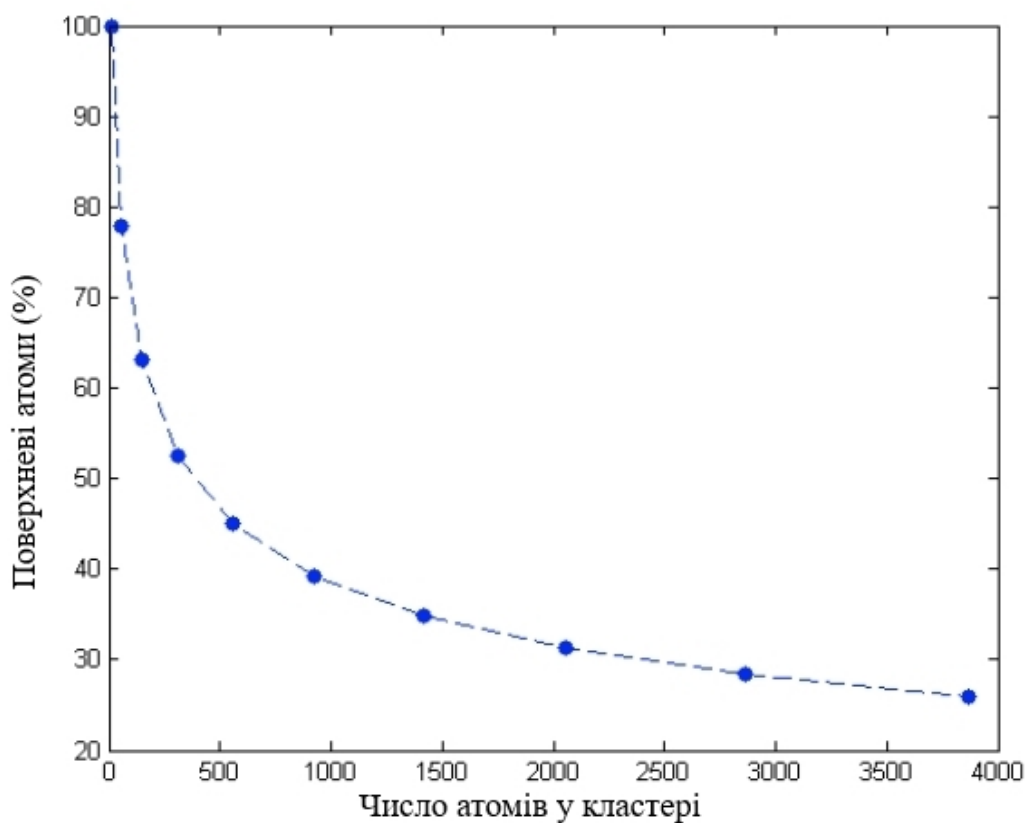


Рисунок 1.3. Процентний вміст поверхневих атомів в щільно упакованому нанокластері зі структурою ікосаедра.

Видно, що 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 [18–20], сформованих у надзвукових струменях, що були проведені за допомогою методу дифракції електронів, та різноманітні модельні розрахунки [21–28] показують, що зі збільшенням розміру кластерів їх структура змінюється у послідовності – аморфна, ікосаедрична, кристалічна. У роботах [22, 23] теоретично за допомогою методу молекулярної динаміки та експериментально були досліджені структурні переходи у великих кластерах аргону, що формуються у надзвуковому струмені газу. Встановлено, що кластери з $N_{\text{кл}} < 1000$ ат/кл мають ікосаедричну конфігурацію, яка відповідає мінімуму енергії, а кластери з $N_{\text{кл}} > 3000$ ат/кл – гранецентровану кубічну [22]. Перехід від ікосаедричної структури кластерів до гранецентрованої кубічної відбувається плавно у області середніх розмірів $N_{\text{кл}}$ від 1500 до 3500 ат/кл. Зазначимо, що багато експериментальних результатів по спостереженню структурних переходів у кластерах аргону залежно від числа атомів в них знаходяться у суперечності з результатами розрахунків [23, 28, 29], згідно з якими перехід від ікосаедричної структури до кристалічної (з урахуванням енергії зв'язку атомів у кластері) можливий тільки при $N_{\text{кл}} > 10^4$ ат/кл.

Електронографічні дослідження нанокластерів інертних газів [30–32], виконані для сопла з такими ж самими параметрами, як і в даній дисертації, показали, що малі кластери, середній розмір яких $N_{\text{сер}}$ не перевищує 10^2 ат/кл, мають аморфну або поліікосаедричну структуру. У інтервалі середніх розмірів $10^2 < N_{\text{сер}} < 2 \cdot 10^3$ ат/кл, реалізується багатошарове ікосаедричне пакування атомів. Згідно до результатів роботи [32] кластери Ar з середнім розміром, що перевищує $3 \cdot 10^3$ ат/кл, мають ГЦК структуру з дефектами пакування, щільність яких зменшується зі збільшенням $N_{\text{кл}}$. Крім того, було доведено, що у великих кластерах аргону з $N_{\text{кл}} = 2 \cdot 10^4$ ат/кл разом з ГЦК

фазою формуються області ГЩП фази достатньо великих розмірів [32], причому частка цієї фази росте зі збільшенням середнього розміру кластерів. Отримані дані дають підстави стверджувати, що ГЩП фаза формується у рідких краплях, що не є наслідком розмірного ефекту, пов'язаного з невеликим розміром твердотільного кластера. Таким чином, наведені результати досліджень кластерів аргону показують, наскільки складними та різноманітними можуть бути структурні (фазові) зміни у кластерах.

1.2. Структурні дослідження змішаних гетерогенних кластерів інертних елементів

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. Тобто, якщо надзвуковий струмінь складається з компонент А і В, на розмір нанокластерів та їх склад впливатимуть не тільки зв'язки, характерні для гомогенних кластерів А-А і В-В, але й зв'язок А-В, а також первинні відношення компонент А/В у газовій суміші. Раніше методом молекулярної динаміки була передбачена складна комплексна залежність структури гетерогенних кластерів від міжатомних відстаней та сил зв'язку [33]. Тому при дослідженні фізичних і хімічних властивостей гетерогенних кластерів виключно важливим є питання про їх концентраційний склад. Результати експериментальних робіт 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 при електроннографічному дослідженні гетерогенних кластерів Ar-Kr, Ar-Xe та Kr-Xe [34–37]. У цих системах коефіцієнт збагачення кластерів криптоном або ксеноном помітно перевищував одиницю і немонотонним чином залежав від сумарного тиску газу P_0 та концентрації Kr (Xe) на вході в сопло.

У гетерогенних кластерах Ar-N₂ спостерігався сильний ефект збагачення конденсованої фази атомами аргону як компонентом з вищою температурою плавлення [36].

Подальші дослідження гетерогенних кластерів дозволили авторам робіт [37, 38] представити узагальнений вигляд діаграми для бінарних ван-дер-ваальсівських кластерів з необмеженою розчинністю компонентів, що показує, за яких умов у бінарному струмені замість гетерогенних кластерів конденсуються однокомпонентні кластери важкого компонента. Діаграма в координатах «радіус кластеру – R -концентрація важкого компонента» приведена на рис. 1.4 [38].

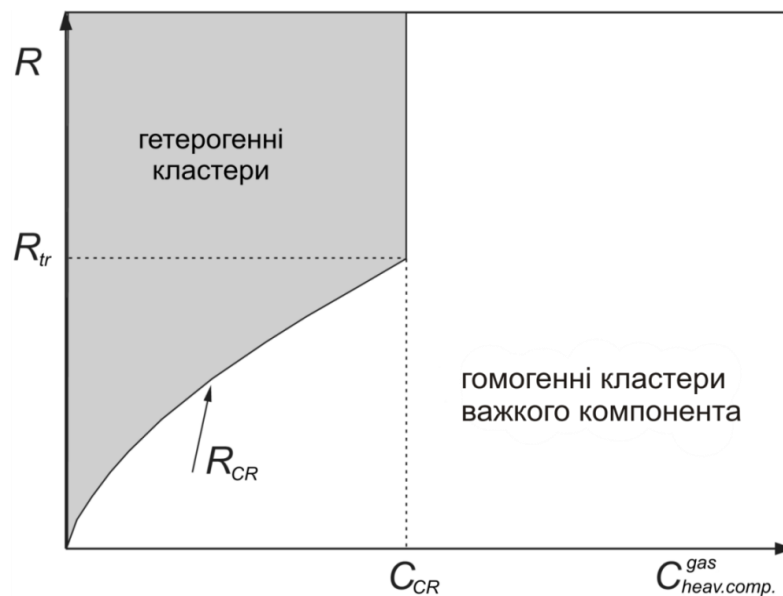


Рисунок 1.4. Діаграма в координатах «радіус кластеру – R -концентрація важкого компонента» в газовій суміші для бінарних ван-дер-ваальсівських кластерів [38].

Затемнена ділянка відповідає умовам формування гетерогенних кластерів, за яких реалізується ефект збагачення. Незатемнена ділянка відповідає області формування гомогенних нанокластерів важкого компонента. Гострий злам межі знаходиться у точці $C_{heav.comp.}^{gas} = C_{CR}$, $R_{CR} = R_{tr}$. Межа нижче C_{CR} визначається критичним радіусом початку формування

бінарних нанокластерів. Автори також припустили, що такий вигляд фазової діаграми є загальним і для інших бінарних кластерів з необмеженою розчинністю компонентів, наприклад для $\text{CD}_4\text{-Kr}$, $\text{N}_2\text{-O}_2$, Ar-O_2 , Kr-N_2 .

1.3. Розмірні ефекти при релаксації електронних збуджень в нанокластерах інертних газів

Дослідження впливу розмірних ефектів на фізичні властивості нанокластерів інертних газів є одним з актуальних напрямків сучасної нанофізики [39–43]. Раніше у роботах [5, 11] методом емісійної ВУФ спектроскопії був досліджений вплив розмірного квантування енергії у екситонній зоні на енергетичну релаксацію екситонів в нанокластерах аргону, криптону та ксенону. На рис. 1.5 представлені ВУФ спектри випромінювання надзвукових струменів аргону, криптону та ксенону в інтервалі довжин хвиль 100–200 нм, які були зареєстровані за наявності в них нанокластерів середнього розміру 100 ат/кл.

Праворуч на рис. 1.5 наведені спектри у другому порядку дифракції в області атомних резонансних переходів. При відсутності нанокластерів ВУФ спектри атомарних струменів складаються з двох резонансних ліній L_1 і L_2 , що спостерігаються при випромінюванні збуджених атомів зі станів (1P_1) та (3P_1). З появою у струменях нанокластерів характер спектрів змінюється – поряд з резонансними лініями атомів з'являються молекулярні смуги та континуум. При цьому інтенсивність ліній L_1 і L_2 значно збільшується у порівнянні з їх інтенсивністю у випадку струменя атомного складу через ефективну десорбцію з кластерів збуджених атомів (1P_1) та (3P_1) унаслідок їх бомбардування електронами [5]. За наявності в струменях інертних газів кластерів критичного середнього розміру, \bar{N}_c , у ВУФ області спектру спостерігаються широкі континууми RM_n , характерні для криокристалів

інертних газів [44–48]. Ці континууми пов'язані з випромінюванням локалізованих екситонів типу ексимерних молекул, утворених у нейтральних

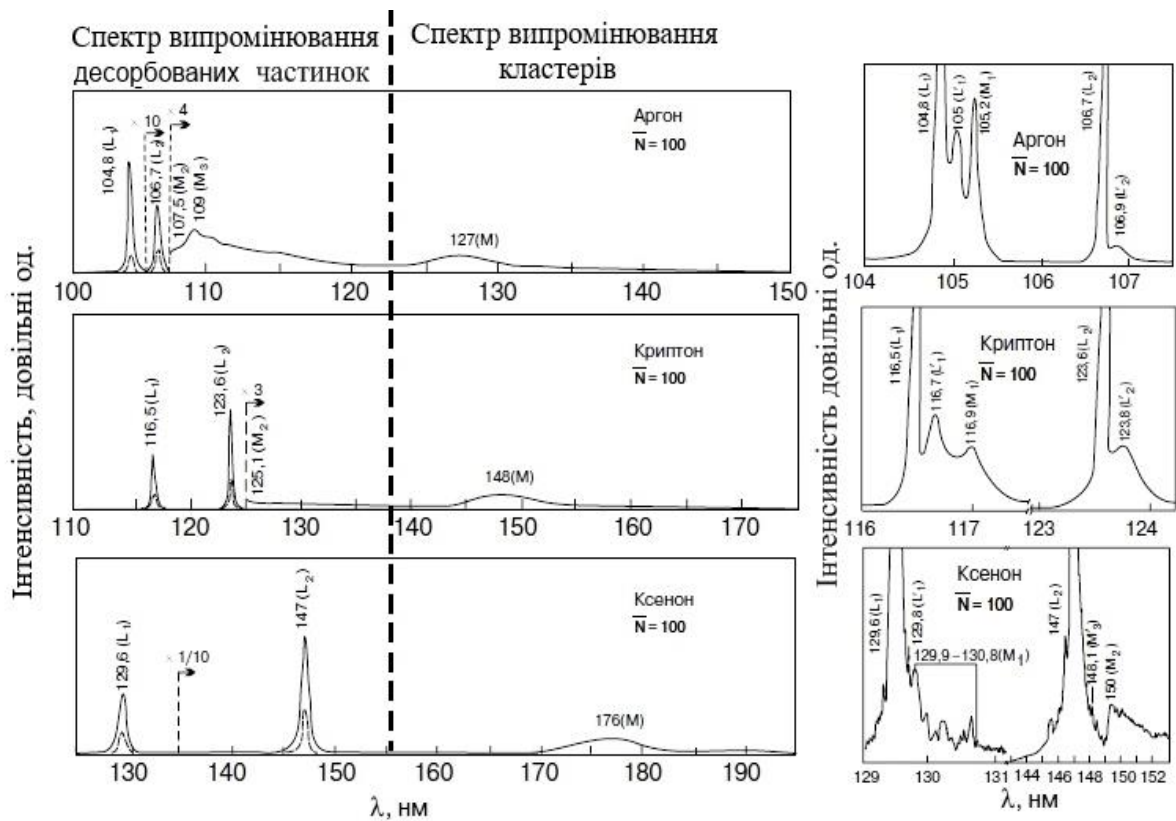


Рисунок 1.5. ВУФ спектри випромінювання надзвукових струменів аргону, криптону та ксенону в інтервалі довжин хвиль 100–200 нм.

кластерах в коливально-релаксованих станах у процесі автолокалізації екситонів з найнижчих s-зон [49, 50]. У кластерах аргону локалізовані екситони, які утворюються також в частково коливально-релаксованих станах $B^1\Sigma_u^{+v'}({}^3P_1+{}^1S_0)$, випромінюють континуум M_3 з максимумом інтенсивності у області 109 нм [5, 11]. Крім того, у розглянутих спектрах присутні емісії збуджених атомів і ексимерних молекул (див. рис. 1.5), десорбованих з кластерів інертних газів при бомбардуванні їх електронами:

(а) резонансні лінії L_1 і L_2 збуджених вільних атомів $R^*({}^1P_1, {}^3P_1)$, десорбованих з кластерів;

(б) вузькі смуги L'_1 і L'_2 збуджених атомів $R^*(^1P_1, ^3P_1)$, які після десорбції з кластерів локалізуються поблизу їх поверхні. Смуги L'_1 і L'_2 зміщені на 0,2 нм у бік великих довжин хвиль щодо резонансних ліній L_1 і L_2 ;

(в) смуги M_1 ексимерних молекул з малою енергією зв'язку в коливально-релаксованому стані $C^1\Sigma_u^+(^1P_1 + ^1S_0)$;

(г) смуги M_2 і M'_3 десорбованих ексимерних молекул в коливально-збуджених станах $^{1,3}\Sigma_u^{+,v}(^3P_{1,2} + ^1S_0)$.

Слід зазначити, що всі емісії, перераховані в пунктах (а)–(г), відсутні у ВУФ області спектрів катодолюмінесценції криокристалів аргону, криптону та ксенону за винятком ліній десорбованих атомів $Ar^*(^1P_1, ^3P_1)$ [46].

При аналізі розмірних залежностей інтенсивності емісій у ВУФ області спектру [11] був визначений критичний середній розмір нанокластерів $N_C \approx 100\text{--}200$ ат/кл, який розділяє два конкуруючих канали релаксації енергії екситонів. У нанокластері з $\bar{N} > N_C$ діє типовий для твердих тіл однофононний процес релаксації енергії екситонів уздовж їх дисперсійної кривої, що приводить до скидання енергії в найнижчі екситонні s-зони [46, 47]. У результаті подальшої автолокалізації s-екситонів усередині 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 починається у більш високоенергетичній р-зоні і закінчується десорбцією збуджених атомів і ексимерних молекул, за механізмом «ексимерної дисоціації без випромінювання», яка була вперше виявлена у роботі [11].

Радіаційний розпад збуджених десорбованих атомів призводить до випромінювання лінійчатих і смугастих спектрів у ВУФ області. На рис. 1.6 цей шлях релаксації позначений суцільними стрілками. Він починається з

високозбудженого терма ексимерної молекули R_2^{**} (з межою дисоціації $R^{**}(np^5(n+1)p)+R(^1S_0)$, де $n = 3, 4, 5$ для атомів Ar, Kr, Xe, відповідно), яка

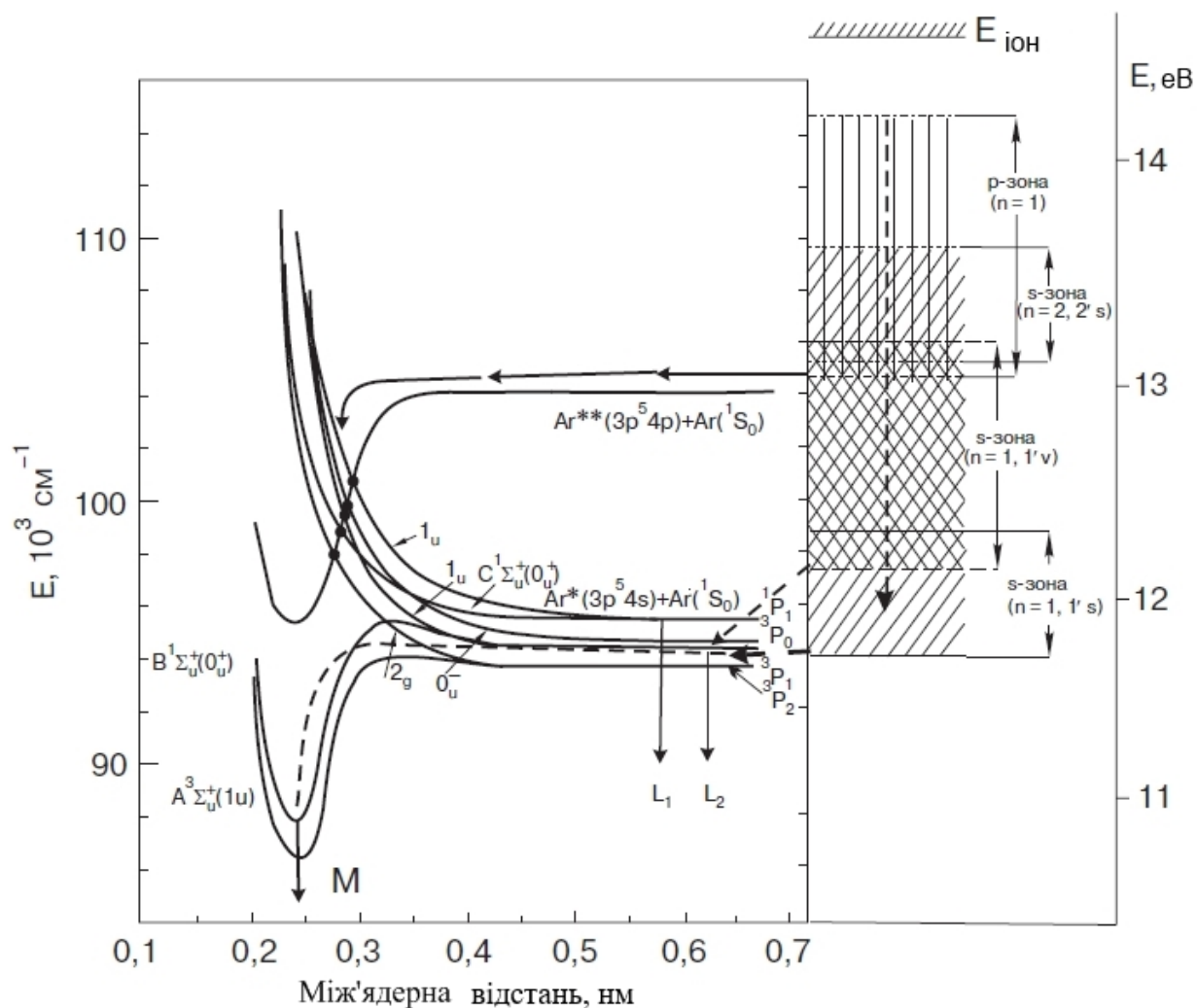


Рисунок 1.6. Енергетична схема релаксації екситонів у кластерах аргону. Ліворуч – потенційні криві деяких збуджених станів молекули аргону з межами дисоціації $Ar^*(3p^5 4s)+Ar(3p^6 ^1S_0)$ та $Ar^{**}(3p^5 4p)+Ar(3p^6 ^1S_0)$ [11]. Релаксаційний шлях екситонів: у малому кластері – ($\rightarrow\rightarrow$), у великому кластері (або кристалі) – ($- - \rightarrow$) [49]. Праворуч – схематичне зображення енергетичних зон поверхневих (s) та об'ємних (v) s і p екситонів кластерів Ar_{100} [50–53].

утворюється у процесі автолокалізації екситона з більш високоенергетичної р-зони ($n = 1, 1'$). Релаксаційний канал діє через коливальні рівні високо збудженого ексимерного терма, який перетинається з відштовхувальними термами найнижчих станів молекули з межами дисоціації $^1P_1+^1S_0$, $^3P_0+^1S_0$, $^3P_1+^1S_0$, $^3P_2+^1S_0$. Подальша релаксація може відбуватися по одному з відштовхувальних термів, що призводить до звільнення великої кінетичної енергії, достатньої для десорбції збудженого атома в одному зі станів 1P_1 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 . Крім збуджених атомів, з кластерів можуть також десорбувати ексимерні молекули в коливально-релаксованому стані, а також в коливально-збуджених станах, які випромінюють смуги M_1 , M_2 і M'_3 (рис. 1.5 і 1.6). Ці молекули виникають у результаті зіткнень утворених при дисоціації збуджених атомів в одному зі станів 1P_1 , 3P_1 , 3P_2 з атомами кластера в основному стані. Проведені у роботі [5] розрахунки показали, що суттєві зміни у процесі енергетичної релаксації повинні проявлятися у ВУФ спектрі катодолюмінесценції кластерів критичного середнього розміру $N_C = \Delta E_b / \hbar \omega_D$, де ΔE_b – ширина екситонної зони, g – ступінь виродження екситонних станів, $\hbar \omega_D$ – дебаївська енергія фонона. При цьому розрахований критичний розмір N_C нанокластерів аргону, криптону та ксенону знаходиться у області розмірів від 100 до 200 ат/кл, що добре узгоджується з діапазоном розмірів, у якому зареєстровані різкі зміни у розмірних залежностях інтенсивностей емісій двох релаксаційних каналів [11]. 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. Схожі канали десорбції були виявлені при дослідженні фрагментації нанокластерів аргону, криптону і ксенону, які бомбардуються електронами [54–56].

У роботі [57] автори досліджували фрагментацію кластерів аргону і криптону методом схрещених струменів. Кластери формувалися у

надзвуковому струмені аргону або криптону за допомогою конічного сопла з критичним діаметром 60 мкм і довжиною конуса 6 мм. Тиск газів на вході в сопло при кімнатній температурі дорівнював 2,5 бар. Кластерний пучок вводився у камеру зіткнень через скімер, де під прямим кутом перетинався гелієвим струменем, що вводився у камеру через діафрагму діаметром 30 мкм під тиском 30 бар. У якості детектора автори використовували час-пролітний (TOF) мас-спектрометр. Цей метод побудований на різній кінематичній поведінці кластерів залежно від їх розміру, що проілюстровано діаграмою Ньютона для кластерів криптону, приведеною на рис 1.7. Найбільше коло відповідає мономерам, менші – кластерам криптону з $N_{\text{кл}}$ від 2 до 7 ат/кл.

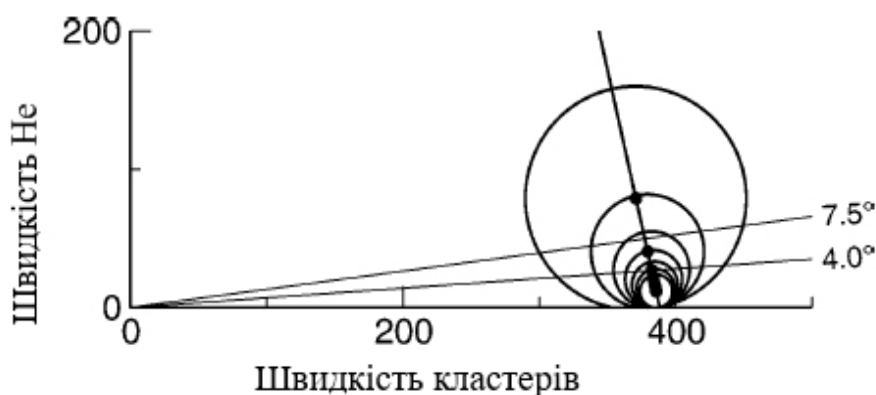


Рисунок 1.7. Діаграма Ньютона для кластерів криптону Kr_N , які розсіювалися на струмені гелію [57].

Аналіз розсіяння кластерного пучка на струмені гелію дозволив авторам знайти унікальну кореляцію 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.

У таблиці 1.2 наведені швидкості кластерів криптону різного розміру та атомів гелію, а також кути, на які відхиляються кластери криптону при

зіткненні з атомами гелію. Іонізація невеликих кластерів аргону приводить, головним чином, до утворення димерних іонів Ar_2^+ в межах від 70% для кластерів з $N = 3$ до 51% для кластерів з $N = 9$. Іонізація таких самих кластерів криптону призводить до фрагментації через мономерний іон Kr^+ в межах 97% для кластерів з $N = 3$ і 90% для кластерів з $N = 7$.

Таблиця 1.2. Швидкість та кут відхилення кластерів криптону при розсіянні на атомах гелію [57].

Число атомів, N	Швидкість v (м/с)	Кут відхилення $\Theta_{\text{макс}}$ (N)
1	395	23,3
2	388	12,9
3	371	8,6
4	369	6,5
5	368	5,3
6	368	4,4
7	367	3,7
Гелій	1740	-

У роботах [58, 59] автори досліджували втрати енергії електронів для нанокластерів Ag у залежності від енергії налітаючих електронів та розміру кластерів. На рис. 1.8 наведено спектри енергії втрат електронів для кластерів аргону в інтервалі розмірів від 120 до 3500 ат/кл при енергії налітаючих електронів $E_0 = 100$ еВ. Вертикальними лініями позначені положення

поверхневих і об'ємних екситонів для твердого аргону [60]. Пік, відповідальний об'ємному збудженню $3p^54s$ при 12,1 еВ спостерігається в спектрі при середньому розмірі кластерів 170 ат/кл [58].

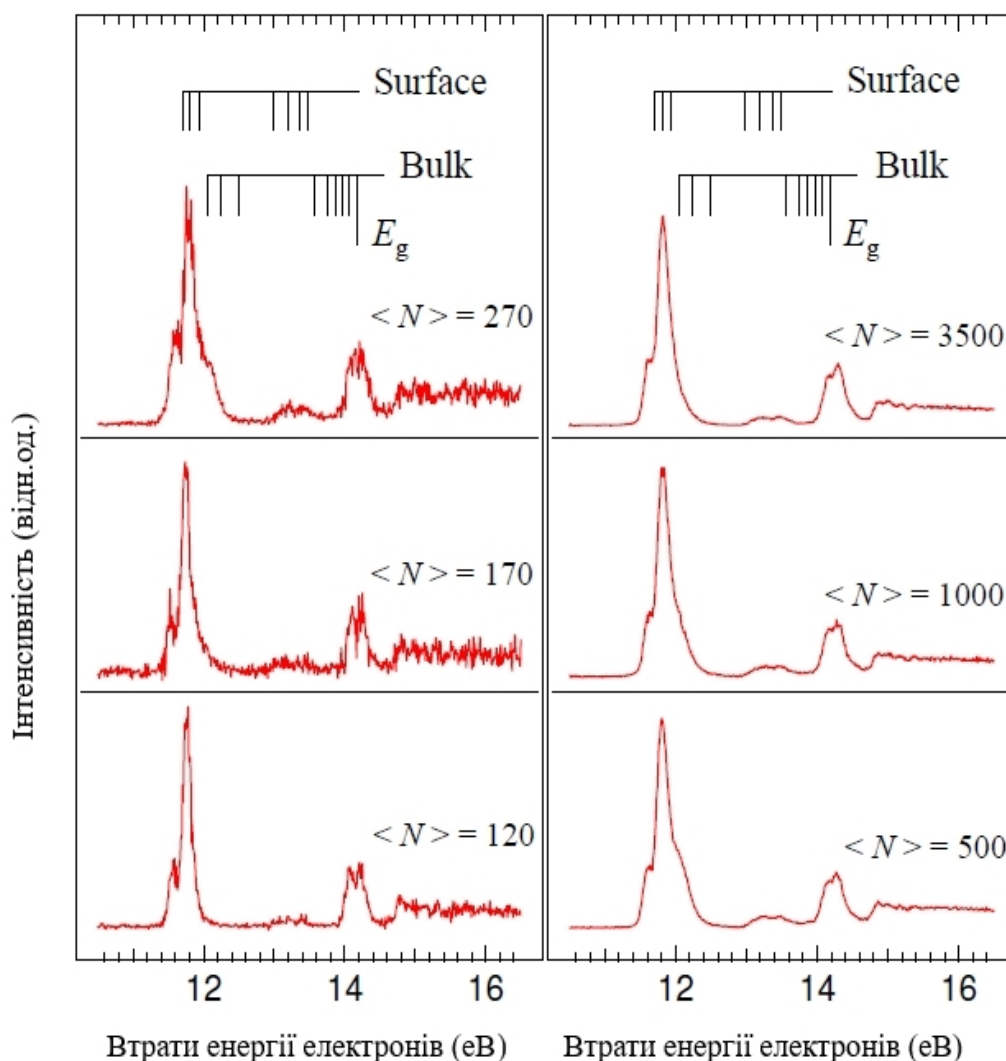


Рисунок 1.8. Спектри втрат енергії електронів нанокластерів аргону. Енергія електронів 100 еВ, кут спостереження 0^0 . Середній розмір кластерів 120–3500 ат/кл. Вертикальними лініями позначені положення поверхневих, об'ємних екситонів та ширина забороненої зони E_g для твердого аргону [60].

На рис. 1.9 наведена залежність інтенсивності I_B об'ємної лінії $3p^54s$ при 12,1 еВ від середнього розміру кластерів [59]. Інтенсивність об'ємної лінії

пронормована на $I = I_B + I_S$, де I_S – інтенсивність поверхневої лінії $3p^54s$. Зі збільшенням розміру кластерів до 500 ат/кл інтенсивність об'ємної лінії $3p^54s$ зростає відносно поверхневої складової, але при подальшому збільшенні розміру кластерів інтенсивність об'ємної лінії зменшується.

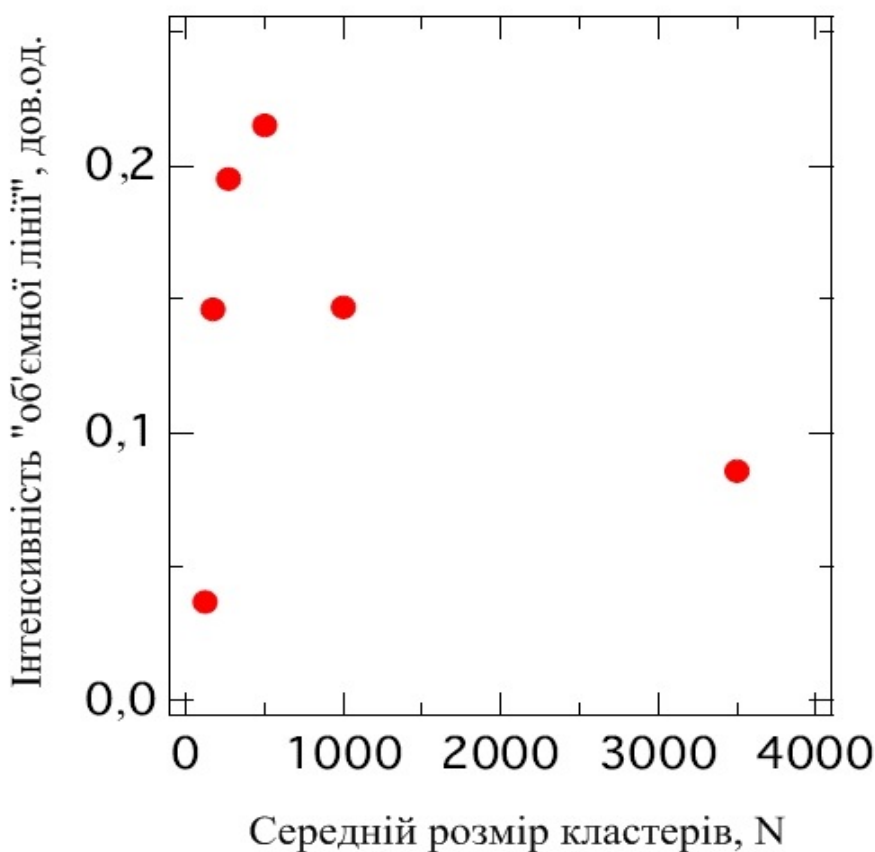


Рисунок 1.9. Залежність інтенсивності I_B об'ємної лінії $3p^54s$, при 12,1 еВ від середнього розміру кластерів. Інтенсивність об'ємної лінії пронормована на $I = I_B + I_S$, де I_S – інтенсивність поверхневої лінії $3p^54s$.

При інтерпретації результатів автори врахували зміну довжини вільного пробігу збуджуючих електронів в залежності від їх енергії у кластерах різного розміру.

1.4. Синхротронні джерела електромагнітного випромінювання

Синхротронні джерела (СД) випромінювання в останні тридцять років стали важливим інструментом у області спектроскопічних досліджень електронної та геометричної структури атомів, молекул і твердих тіл. Дослідження у ВУФ і УМР областях електромагнітного спектру дають дуже цінну інформацію для розуміння електронної структури твердого тіла [61]. На рис. 1.10 показана спрощена зонна схема твердого тіла з позначенням переходів, викликаних взаємодією СД випромінювання з твердим тілом [62]. Край фундаментального поглинання кристала пов'язаний з шириною забороненої зони E_g і викликаний переходом електрона з валентної зони (ЗВ) в зону провідності (ЗП). У забороненій зоні показані рівні, пов'язані з домішками і власними дефектами ґраток та приведені оптичні переходи (Д), що визначають структуру як фундаментального, так і домішкового поглинання кристала. Проте лише одна зонна схема без включення переходів екситонів не дозволяє надійно інтерпретувати всю структуру, яка спостерігається в області фундаментального поглинання. На схемі також наведені переходи, пов'язані з екситонами (Е) – колективними збудженими станами кристала. Кулонівська взаємодія електрона і дірки призводить до утворення зв'язаних станів і появи воднеподібної дискретної структури для щільності станів енергій (N), розташованих нижче края поглинання. Використання СД для дослідження спектрів твердих тіл дозволило розширити спектральну область вимірювань і систематично дослідити переходи з внутрішніх станів остову, що є плоскими в просторі квазіімпульса. Дослідження таких переходів дозволило отримати додаткову інформацію про структуру зони провідності. На рис. 1.10. також показані переходи, пов'язані з фотоемісією електронів.

З моменту своєї появи синхротронні джерела електромагнітного випромінювання активно використовуються при дослідженні нанокластерів з розмірами від одиниць до сотень атомів у кластері. Перші роботи з

використанням синхротронних джерел у ВУФ діапазоні при дослідженні нанокластерів інертних газів, що мають велику ширину забороненої зони, були виконані у 80-х роках минулого століття [63–65].

Залежно від енергії використовуваних фотонів можуть збуджуватись та

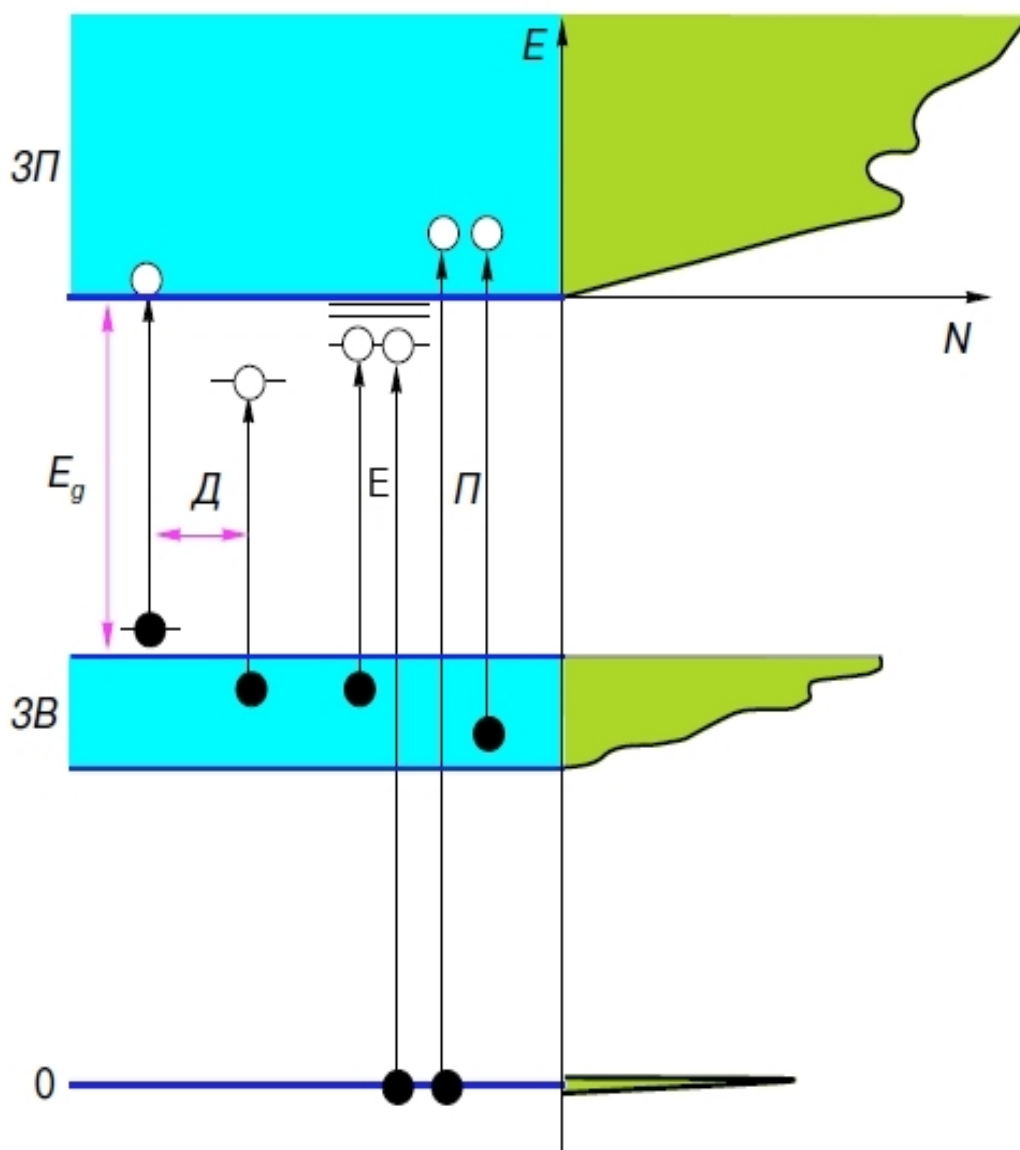


Рисунок 1.10. Схема взаємодії синхротронного випромінювання з твердим тілом: E – вісь енергій, E_g – ширина забороненої зони, $Д$ – переходи, пов'язані з домішками і власними дефектами ґраток, $Е$ – екситон, $П$ – фундаментальне поглинання, N – приведена щільність станів.

іонізуватися різні 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). Спектр фотоелектронів при цьому досліджують за допомогою електронних спектрометрів з високою роздільною здатністю (досягнута роздільна здатність до десятих часток еВ у рентгенівській області і до сотих часток еВ в ультрафіолетовій області).

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 нанокластері. На рис. 1.11 схематично зображені фізичні механізми основних спектроскопічних методів ФЕС. Метод NEXAFS/XAS заснований на вимірюванні тонкої структури коефіцієнта поглинання при енергіях, що на сотні електронвольт вище K -края поглинання досліджуваного атома. Метод дозволяє визначити взаємне розташування атомів у кластері з точністю до сотих ангстрема. Ультрафіолетові (UPS) і рентгенівські (XPS) фотоелектронні спектри дають інформацію про енергії іонізації зовнішніх і внутрішніх оболонок атомів. У AES (Auger Electron Spectroscopy) методі вимірюються кінетичні енергії оже-електронів, а в XES (X-ray Emission

Spectroscopy) детектуються фотони, що випромінюються в процесі заповнення вакансії у внутрішній оболонці валентним електроном. Перераховані методи дозволяють зондувати поверхню нанокластерів і прилеглу до неї об'ємну фазу на глибинах від декількох ангстремів до 10^3 нм залежно від енергії фотонів.

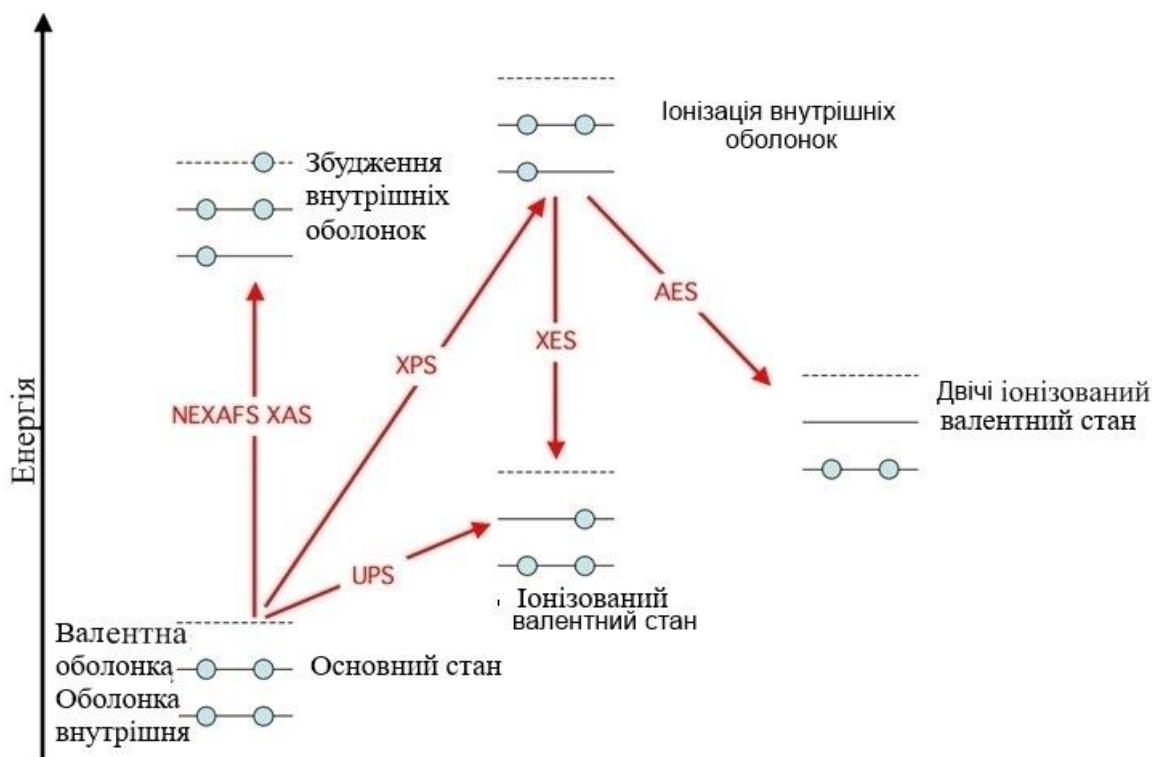


Рисунок 1.11. Основні методи ФЕС для дослідження нанокластерів з використанням синхротронних джерел випромінювання [66].

На рис.1.12 наведені фотоелектронні спектри, отримані при збудженні фотонами валентних (ліворуч) і внутрішніх (праворуч) оболонок Ar, Kr і Xe при середньому розмірі кластерів 1000 ат/кл [67]. В усіх спектрах присутні атомні лінії несконденсованого газу та широкі кластерні смуги. На лівій панелі рисунка представлений фотоелектронний спектр валентних оболонок Ar, Kr і Xe, у якому кластерні компоненти зміщені по енергії щодо атомних. Крім того, кластерні смуги значно ширші за атомні, наприклад, для ксенону напівширина смуги $5p_{3/2}$ становить 1,2 еВ, а смуги $5p_{1/2}$ – 0,4 еВ. На правій

панелі зображений фотоелектронний спектр зовнішніх субвалентних оболонок кластерів Ar, Kr і Xe при такому самому розмірі кластерів $N_{\text{сер}} = 1000$ ат/кл. Для наочності наведені тільки спин-орбітально розщеплені смуги $2p_{3/2}$ (Ar), $3d_{5/2}$ (Kr), $4d_{5/2}$ (Xe), де на осі «x» наведений зсув енергії зв'язку відносно атомних спектральних ліній. На всіх наведених фотоелектронних спектрах присутні атомні, поверхневі та об'ємні компоненти. Також на рис. 1.12 видно, що фотоелектронні спектри, отримані при збудженні внутрішніх оболонок більш інформативні, оскільки

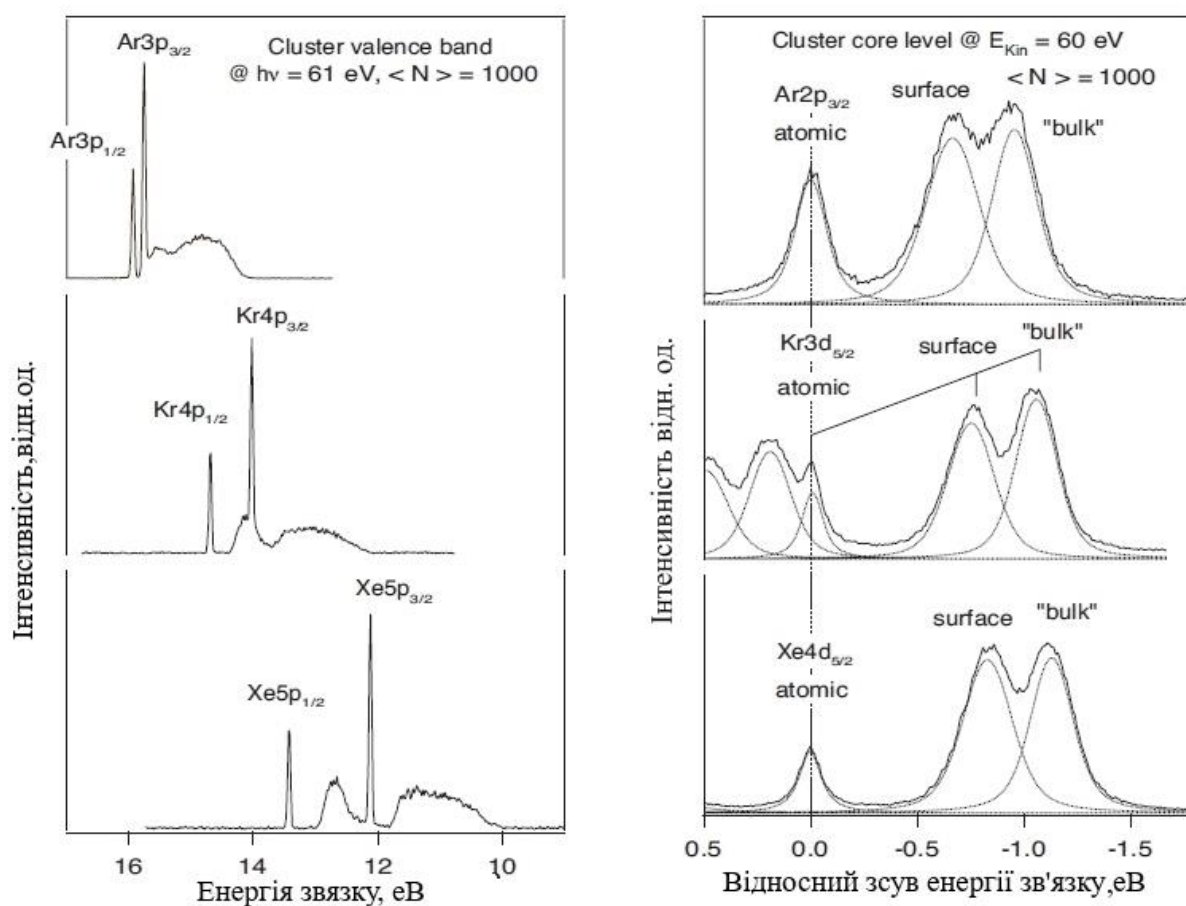


Рисунок 1.12. Фотоелектронні спектри кластерів Ar, Kr і Xe при $N_{\text{сер}} = 1000$ ат/кл [67].

дозволяють однозначно виділити у спектрах вклади поверхневих та об'ємних атомів. Для аргону аналогічне розділення спостерігалось раніше у роботі

[68], де наявність поверхневої та об'ємної компонент була пояснена відмінностями в поляризаційному екрануванні для атомів, розміщених на поверхні або у об'ємі кластерів. У роботі [69] при дослідженні нанокластерів інертних газів за допомогою методу XPS (рентгенівської фотоелектронної спектроскопії), по енергетичних зсувах у внутрішніх оболонках, також вдалося однозначно розділити внески поверхневих і об'ємних атомів в спектрах нанокластерів. Використовуючи цю ж методику автори [70] дослідили поверхневу структуру кластерів криптону з середнім розміром 30 ат/кл і показали, що різні енергетичні зміщення у внутрішніх оболонках пояснюються різним положенням атомів на поверхні кластера.

Гетерогенні кластери Ar-Kr і Ar-Xe, що формуються у надзвукових струменях, були досліджені з використанням фотоелектронної спектроскопії в роботах [71–73]. Для збудження внутрішніх 2р оболонок Ar з енергією зв'язку 250 еВ і 3d Kr з енергією зв'язку 95 еВ використовувалося м'яке рентгенівське випромінювання синхротрона MAX-lab (Лунд, Швеція). Фотоелектронні спектри реєструвалися електронним спектрометром Scienta SES-200. На рис 1.13 приведені фотоелектронні спектри однокомпонентних кластерів аргону, криптону та змішаних кластерів Ar-Kr [71]. Для формування кластерів використовувалося конічне сопло з діаметром критичного перетину 150 мкм і кутом конусності 10^0 та системою охолодження на основі елементів Пелт'є. Тиск газу на вході у сопло становив $P_0 = 2,3$ бар, температура $T_0 = -200^0$ С., концентрація криптону у газовій суміші з аргоном змінювалася від 0 до 9%. Спектри кластерів аргону та криптону реєструвалися при середньому розмірі 1000 ат/кл. На всіх спектрах присутні три особливості – атомна та дві кластерні. Атомний пік відповідає «0» еВ на шкалі «х». На підставі аналізу зареєстрованих енергетичних зміщень об'ємних та поверхневих смуг в залежності від концентрації криптону, автори [71] зробили висновок про те, що кластери дійсно є змішаними, в об'ємі кластерів переважають атоми криптону, а атоми аргону значною мірою розміщені на поверхні.

На відміну від Ar-Kr, у кластерах Ar-Xe [72] при концентраціях Xe у газовій суміші близько 3% атоми ксенону зосереджені в об'ємі кластера у вигляді ядра з чіткою межею, а атоми аргону при цьому розташовуються виключно на поверхні кластера. Структурні відмінності між кластерами Ar-Kr і Ar-Xe автори пояснили істотною відмінністю енергій когезії криптону і ксенону відносно аргону.

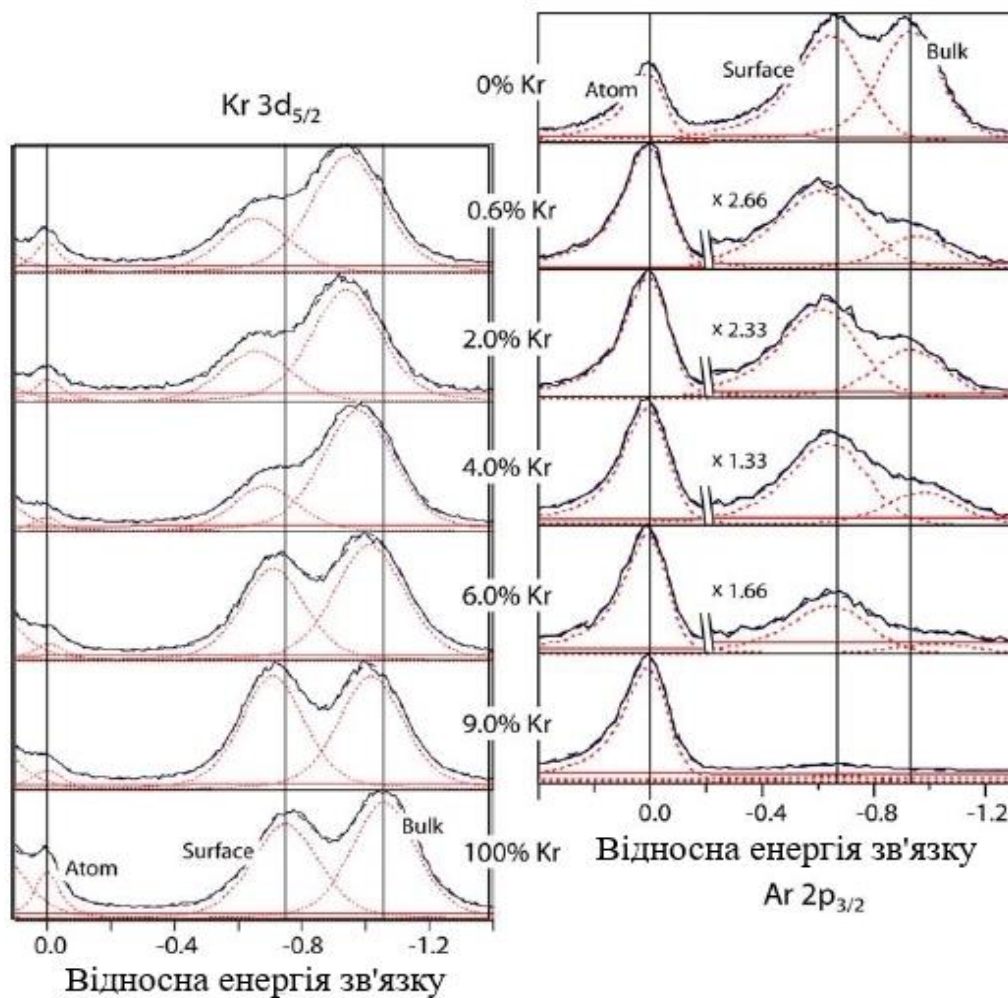


Рисунок 1.13. Фотоелектронні спектри однокомпонентних кластерів аргону, криптону і гетерогенних кластерів Ar-Kr при різних концентраціях Kr в газовій суміші. Середній розмір кластерів $N_{\text{сер}} = 1000$ ат/кл.

Об'ємна енергія когезії твердого аргону становить 0,08 еВ/атом, криптону – 0,118 еВ/атом і ксенону – 0,16 еВ/атом [74]. Тому за аналогією з

поверхневою сегрегацією для твердих тіл гетерогенний кластер буде мати найнижчу низькоенергетичну конфігурацію при розміщенні атомів з більш високою енергією когезії в об'ємі, а атомів з більш низькою енергією когезії – на поверхні. Аналогічні дослідження з використанням фотоелектронної спектроскопії в області м'якого рентгенівського випромінювання були також проведені для змішаних кластерів аргон-азот [75]. Вимірювання проводилися на ондуляторній лінії UVSOR-II BL3U прискорювача UVSOR-II [76]. Енергія збуджуючих фотонів 302 еВ була обрана в області енергії зв'язку електронів $2p_{3/2}$ оболонки Ar ($248,629 \pm 0,010$ еВ) [77]. Фотоелектрони з енергією близько 50 еВ реєструвалися напівсферичним енергетичним аналізатором SCIENTA SES-200. Гетерогенні кластери формувалися у надзвуковому струмені газової суміші Ar-N₂ за допомогою сопла з діаметром 50 мкм. Розмір кластерів оцінювався з використанням допрацьованого співвідношення Хагени [78] і складав 200 ат/кл при тиску на вході в сопло 0,5 МПа.

Інтенсивності фотоелектронних спектрів і зареєстровані енергетичні зміщення для кластерів Ar-N₂ різних розмірів порівнювалися з модельними структурами, реалізованими за допомогою методу Монте-Карло з урахуванням дипольної взаємодії [33]. У результаті автори прийшли до висновку, що в дослідженому діапазоні розмірів кластери мають оболонкову структуру. При цьому більшість атомів аргону знаходиться в об'ємі кластерів, а молекули азоту розміщені на поверхні.

1.5. Процеси утворення та релаксації електронних збуджень у кріокристалах інертних елементів

Для аналізу та інтерпретації експериментальних результатів, отриманих в даній дисертаційній роботі, важливою є інформація про процеси утворення та релаксації електронних збуджень у гомогенних та змішаних кріокристалах інертних газів. Пов'язано це з тим, що міжатомні взаємодії для

нанокластерів і кріокристалів інертних газів носять аналогічний характер. Крім того, 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-Вальса [12, 13].

Процеси формування, релаксації та розпаду електронних збуджень в кріокристалах, а також механізми перетворення енергії електронної підсистеми унаслідок локалізації електронних збуджень у структурні порушення кристалічних ґраток є сьогодні предметом інтенсивних експериментальних і теоретичних досліджень. Кріокристали аргону, криптону та ксенону формуються конденсацією з газової фази на охолоджених підкладках. Структурні властивості кріокристалів при цьому в значній мірі визначаються температурою, при якій проводилося їх вирощування [45, 60].

Детальні дослідження ВУФ випромінювання аргону в твердому і газоподібному станах при збудженні електронами або фотонами показали, що спектри люмінесценції твердого аргону практично співпадають зі спектрами люмінесценції газоподібного аргону у діапазоні 100–140 нм [79–81]. На підставі цього був зроблений висновок, що у кріокристалах інертних газів існує два канали автолокалізації екситонів в квазіатомні та квазіексимерні стани у вигляді збудженого атома або ексимерної молекули, які розташовані в мікропорожнині, утвореній при зміщенні навколишніх атомів [82–84].

Схема на рис 1.14 (а) у моделі конфігураційних координат ілюструє переходи, що формують смуги люмінесценції атомарних кріокристалів. У разі молекулярних автолокалізованих екситонів (М-АЛЕ) конфігураційною координатою Q_M є між'ядерна відстань у квазімолекулі (див. рис.1.14 б). У разі атомарних автолокалізованих екситонів конфігураційною координатою Q_A є радіус мікропорожнини – радіус першої конфігураційної сфери (рис. 1.14 в). На схемі також вказані бар'єри H_{max} , що розділяють стани вільних і

автолокалізованих екситонів, та енергія E^* , що виділяється в ґратку при автолокалізації екситонів. При квазіатомній автолокалізації порожнина утворюється за рахунок розштовхування найближчих сусідів електронною хмарою збудженого атома. У разі квазімолекулярної автолокалізації відбувається зближення сусідніх атомів ґратки з утворенням центру, схожого з ексимерною молекулою R_2^* , що супроводжується анізотропною

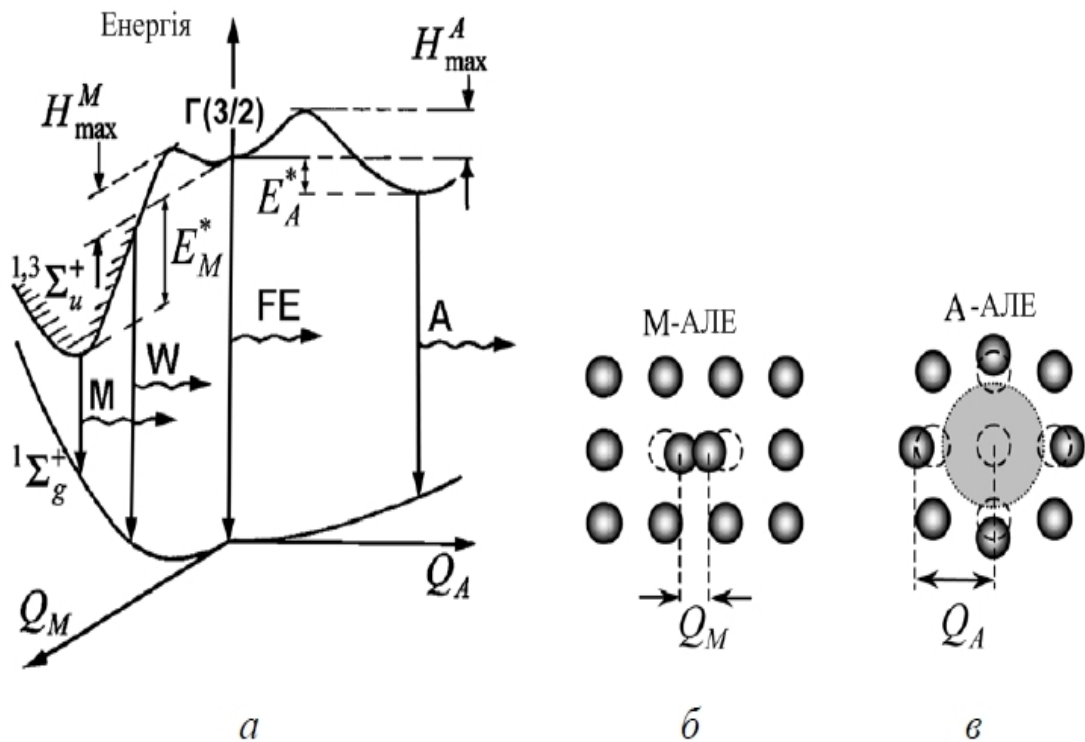


Рисунок 1.14. Потенційні криві і схематична структура квазіексимерних і квазіатомних автолокалізованих екситонів: *a* – схема потенційних кривих, *б* – схема квазімолекулярного автолокалізованого екситону (М-АЛЕ), *в* – схема квазіатомного автолокалізованого екситону (А-АЛЕ) [85].

деформацією ґратки. Ці дві ситуації відповідають різним напрямкам в конфігураційному просторі (рис. 1.14). Квазіексимерна автолокалізація екситонів енергетично вигідна для всіх інертних кристалів, у той же час квазіатомна автолокалізація екситонів реалізується лише в кристаллах

легких елементів – неона та аргона. Радіаційний розпад вільних екситонів і двох типів автолокалізованих екситонів призводить до формування в спектрах люмінесценції кристалів інертних газів смуги випромінювання FE , A , M , W (рис. 1.14, 1.15). Смуга люмінесценції вільних екситонів FE формується випромінювальними переходами з дна екситонної зони $\Gamma(3/2) n = 1$ (рис. 1.14). Радіаційний розпад квазімолекулярних екситонів формує смуги W

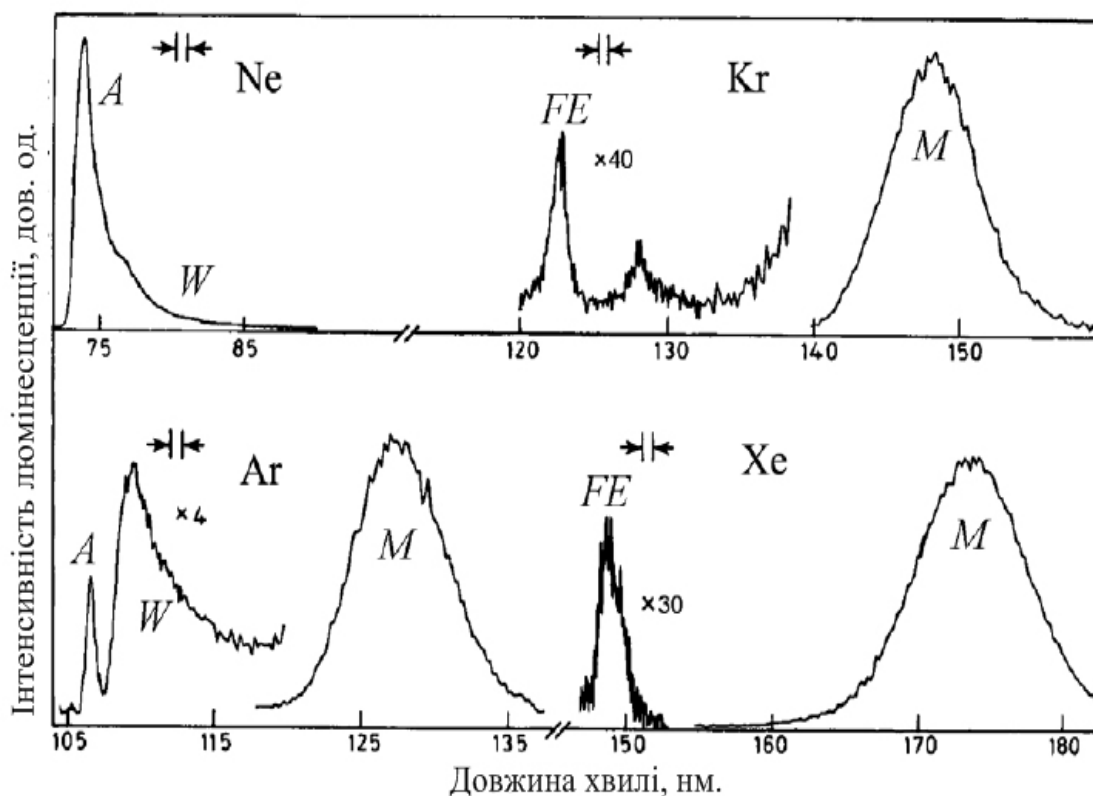


Рисунок 1.15. Типові спектри фотолюмінесценції твердих Ne, Ar, Kr і Хе при селективному синхротронному збудженні. Довжини хвиль збудження, дорівнюють, відповідно, 69 нм, 102 нм, 116 нм і 196 нм, $T = 6$ К [85].

і M люмінесценції кристалів інертних газів (рис. 1.15), які відповідають першому і другому континуумам у спектрах випромінювання щільних інертних газів [86].

Таким чином, ВУФ спектри люмінесценції твердих інертних газів мають багату структуру, пов'язану з радіаційним розпадом вільних і

автолокалізованих екситонів атомного та молекулярного типів. При цьому основна частка інтенсивності випромінювання припадає на молекулярні смуги М-АЛЕ екситонів з об'єму кристалу, які є аналогами молекулярних континуумів нанокластерів аргону, криптону і ксенону [10, 11].

1.6. Висновки до розділу 1

Представлений літературний огляд продемонстрував стан досліджень релаксації електронної підсистеми нанокластерів інертних елементів після їх збудження електронами або фотонами, а також структурних досліджень одно- і двокомпонентних нанокластерів на основі Ar, Kr і Xe. Дослідження впливу розмірних ефектів на фізичні властивості нанокластерів інертних газів є одним з актуальних напрямків сучасної нанофізики. Але відсутність детальних досліджень впливу початкових умов у газовій суміші на процеси зародкотворення в надзвукових струменях, починаючи від самих ранніх стадій, значно ускладнює розуміння механізмів формування у гетероатомних нанокластерах ексимерів, заряджених комплексів та гетероатомних ексиплексів інертних газів.

Враховуючи вищевикладене, метою дисертаційної роботи є дослідження методом ВУФ емісійної спектроскопії механізмів радіаційного розпаду електронних збуджень у вільних одно- і двокомпонентних нанокластерах на основі Ar, Kr і Xe, а також встановлення закономірностей гетерогенного кластероутворення у надзвуковому струмені.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА БАЗА ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Для повноцінного використання потенціалу нанокластерів в науці та техніці важливо розуміти та контролювати як міняється залежно від розміру їх структура, склад і фізико-хімічні властивості. Оскільки нанокластери охоплюють широкий круг частинок розмірами від атомних до нанокристалічних [1, 2, 87, 88], їх дослідження є нетривіальним завданням і вимагає використання складного устаткування та новітніх експериментальних методик [6, 11, 78].

При вивченні електронної підсистеми гомогенних і гетерогенних нанокластерів, що утворюються при адіабатичному розширенні надзвукових струменів у вакуум, найчастіше використовується їх зондування електронами або фотонами [11, 78, 89]. Взаємодія налітаючих частинок з нанокластерами призводить до збудження та іонізації атомів і молекул, що входять до їх складу. Подальша послідовність процесів в нанокластерах за участю атомних і молекулярних іонів, електронів, а також атомів в основному і збуджених станах може бути досліджена за допомогою люмінесцентної спектроскопії [10, 11].

Переважає більшість представлених у дисертаційній роботі результатів була отримана методом катодолюмінесцентної (КЛ) ВУФ спектроскопії. Катодолюмінесценція – це оптичне випромінювання, що виникає при взаємодії електронного пучка з твердим тілом. Метод КЛ має низку переваг у порівнянні з такими традиційними оптичними методами, як фотолюмінесценція та фотопоглинання, а саме:

- Локальність вимірювань. Електронний пучок може бути сфокусований до малих розмірів. При цьому роздільна здатність методу визначається розміром області генерації катодолюмінесценції, а не перерізом електронного пучка.

- Висока чутливість. Невелика концентрація люмінесцентної домішки може давати істотний внесок у КЛ спектр.
- Можливість зміни щільності енергії збудження дозволяє досліджувати нелінійні ефекти.
- При зміні енергії електронів (прискорюючої напруги) змінюється глибина їх проникнення в нанокластери, що дозволяє досліджувати їх властивості на різній глибині, зокрема, приповерхневих шарів.
- У разі вивчення багатошарових структур варіювання енергії електронного пучка дозволяє вивчати транспорт носіїв заряду між шарами нанокластерів, розташованими на різній глибині.
- Метод КЛ дозволяє спостерігати та досліджувати оптично заборонені переходи.

У ряді експериментів, представлених у дисертаційній роботі, нанокластери збуджувалися фотонами ВУФ області спектру. У якості джерела фотонів у цих експериментах використовувалась дейтерій-неонова лампа з робочим діапазоном випромінювання 115–200 нм.

Нижче приводиться опис спектроскопічної установки, на якій були виконані представлені в дисертаційній роботі дослідження ВУФ спектрів випромінювання кластерів Ar, Kr та Xe, збуджених електронами або фотонами.

2.1. Загальний опис експериментальної установки

Для виконання завдань дисертаційної роботи була проведена модернізація базової спектроскопічної установки [10, 11], призначеної для дослідження ВУФ спектрів випромінювання атомарних і кластеризованих надзвукових струменів інертних та молекулярних газів. Для цього були розроблені та виготовлені:

- нова система напуску, в якій для охолодження робочих газів використовуються пари рідкого азоту, що дозволило дослідити нанокластери у більш широкому діапазоні розмірів;
- електронна гармата зі стабілізацією струму електронного пучка з катодом LaB_6 , який є більш стійким до забруднень і має кращі емісійні характеристики в порівнянні з барій-нікелієвим катодом, що використовувався раніше;
- система автоматичного сканування та реєстрації спектрів, яка дозволяє виводити та зберігати вимірюваний сигнал у вигляді файлів у персональному комп'ютері (ПК).

Загальний вигляд експериментальної установки наведений на рис. 2.1.

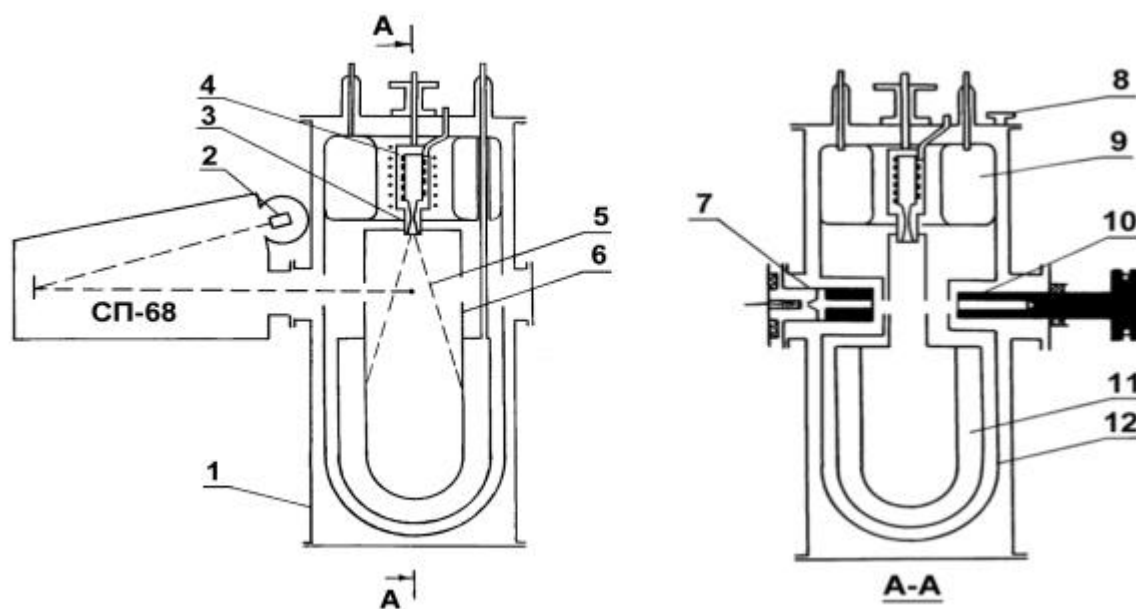


Рисунок 2.1. Схема експериментальної установки:

1 – генератор кластерного пучка; 2 – детектор випромінювання; 3 – конічне надзвукове сопло; 4 – теплообмінник; 5 – надзвуковий струмінь; 6 – екран криогенного насоса; 7 – електронна гармата; 8 – запобіжний клапан; 9 – азотна ємність; 10 – циліндр Фарадея; 11 – криогенний насос; 12 – азотний екран.

Установка є високовакуумним комплексом, що складається з генератора кластерного пучка 1, електронної гармати 7, монохроматора СП-68 і системи реєстрації випромінювання. Принцип її дії полягає у наступному. Досліджуваний газ або суміш газів з балону високого тиску через регулюючий редуктор, вентиль тонкого регулювання та камеру витікання потрапляє у теплообмінник 4 системи напуску газу. Проходячи по спіральному каналу теплообмінника, газ набуває заданої температури та витікає через конічне сопло 3 у вакуумну камеру генератора кластерного пучка. У сформованому надзвуковому струмені відбувається конденсація газу, зародження та формування нанокластерів. Електронна гармата 7 створює пучок електронів із заданою енергією та струмом, який перетинає вісь надзвукового струменя на відстані 30 мм від вихідного отвору сопла. Струм електронного пучка вимірюється циліндром Фарадея 10.

Випромінювання, що виникає у місці перетину кластерного струменя з електронним пучком, розкладається у спектр вакуумним спектрометром, приєднаним до вакуумної камери генератора кластерного пучка. Детектор випромінювання 2 розташований за вихідною щілиною монохроматора.

Нанокластери збуджувалися електронним пучком на відстані 30 мм від вихідного отвору сопла, при цьому реєструвалося випромінювання з циліндричної області діаметром приблизно 3 мм і довжиною 6 мм. У цій області надзвукового струменя формування кластерів практично завершене, їх середній розмір змінюється у межах $\pm 5\%$, а параметри системи газ-конденсат – у межах 15%. Така геометрія експерименту забезпечує проведення досліджень ВУФ спектрів кластерів з локальної області надзвукового струменя, у якому практично відсутні зіткнення між компонентами кластерного пучка.

Для проведення експериментів з фотозбудження нанокластерів замість електронної гармати 7 встановлювалося джерело ВУФ випромінювання з робочим спектральним діапазоном 115–200 нм. В якості випромінювача у цьому джерелі застосовується газорозрядна дейтерій-неонова лампа

ДНМ 100. Конструкція електродів лампи забезпечує концентрацію випромінювання у фіксованому об'ємі. При цьому світловий пучок має вигляд вузького конуса, що дозволяє ефективно фокусувати випромінювання лампи за допомогою зовнішніх оптичних систем. При цьому випромінювання виводиться через торцеве вікно, виготовлене з MgF_2 .

Для живлення лампи використовується стабілізоване джерело постійного струму. Охолодження лампи забезпечується вентилятором, вбудованим у корпус випромінювача.

2.2. Генератор кластерного пучка

Вакуумна камера генератора кластерного пучка (рис.2.1) має вигляд циліндра з діаметром 180 мм і заввишки 490 мм. На верхньому фланці камери змонтований водневий конденсаційний насос 11, азотна ємність 9, система напуску газу з юстирувальним пристроєм і запобіжний клапан 8. Камера має три вікна для приєднання електронної гармати, циліндра Фарадея та вакуумного монохроматора СП-68, а також ще одне вікно для візуального спостереження надзвукового струменя. Для вимірювання залишкового тиску у камері генератора використовуються термопарний (ПМТ-4) та іонізаційний (ПМІ-2) детектори тиску.

Надзвуковий струмінь газу, що витікає через сопло у вакуумну камеру генератора кластерного пучка, відкачується кріогенним конденсаційним насосом, який охолоджується рідким воднем. Мідний екран 12, припаяний до азотної ємності, захищає кріогенний насос від теплового випромінювання стінок камери, електронної гармати, циліндра Фарадея та теплообмінника системи напуску. Витрата рідкого водню складає в середньому 1л/час, що визначається типом робочого газу, а також кількістю конденсату на поверхні насосу. Після закінчення експерименту та розморожування кріогенного насосу, скидання надмірного тиску виконується через запобіжний клапан 8,

відрегульований на спрацьовування при підвищенні тиску у вакуумній камері більше ніж $1,2 \cdot 10^5$ Па.

2.3. Система напуску газу

Система напуску газу схематично зображена на рис. 2.2. Вона складається з конічного сопла 1, теплообмінника 2, трубопроводу 13, камери витікання 10, манометра 11, вентиля тонкого регулювання 12 та юстирувального пристрою 8, 9.

Теплообмінник у вигляді товстостінного мідного блоку має внутрішній спіральний прямокутний канал, розміри якого вибрані таким чином, що температура газу після проходження через теплообмінник не відрізняється від температури блоку більше, ніж на 2 К, а перепад тиску газу по довжині каналу не перевищує 10^3 Па. Герметичність каналу забезпечується мідним стаканом, запресованим у блок. У мідному стакані розміщується нагрівач з ніхромовою спіраллю 5 та пазами для прокачування газоподібного азоту.

Конструкція теплообмінника забезпечує зміну температури робочого газу на вході в сопло в діапазоні від 110 до 700 К. Охолодження теплообмінника виконується газоподібним азотом, що подається через переливалку з азотного дьюару на дно стакана теплообмінника. Швидкість охолодження регулюється нагрівачем на переливалці азотного дьюару.

Вимірювання температури робочого газу здійснюється двома хромель-копелевими термопарами 14. Одна з них закріплюється на теплообміннику, друга встановлюється безпосередньо у газі перед соплом. Термо-е.р.с. термопар вимірюється цифровим вольтметром і через інтерфейс передається до персонального комп'ютера. Газ або суміш газів з балону високого тиску подається у теплообмінник через редуктор, вентиль тонкого регулювання 12, камеру витікання 10, трубопровід 13 і надходить до сопла. Надзвукове конічне сопло має наступні параметри: кут конуса $8,6^\circ$, діаметр критичного

отвору $d_{кр} = 0,34$ мм, відношення площин вихідного та критичного перерізів $S_{вих}/S_{кр} = 36,7$.

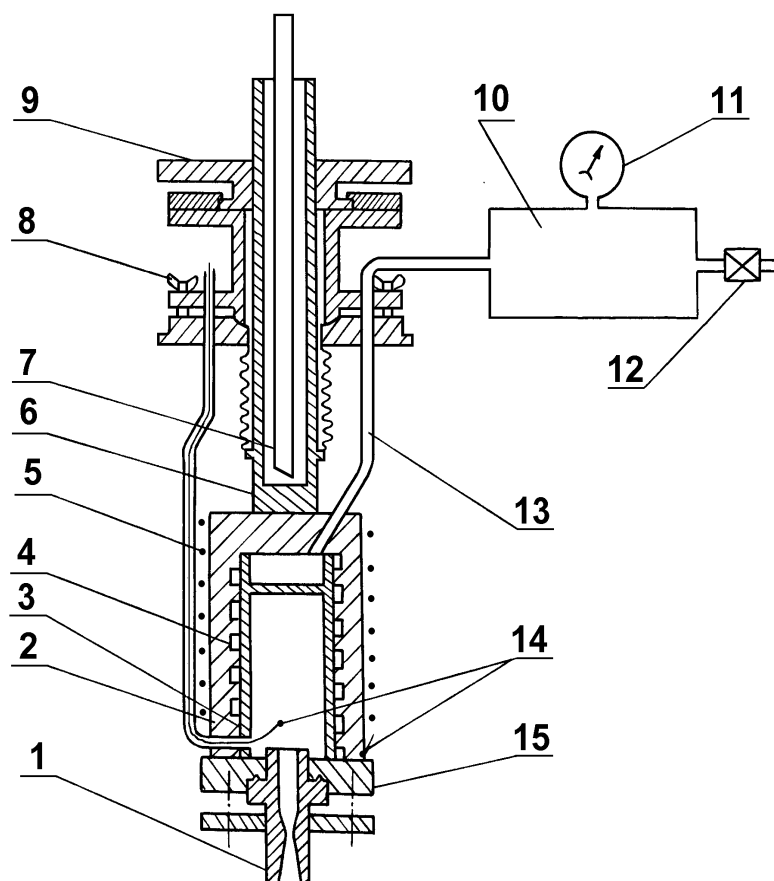


Рисунок 2.2. Система напуску газу.

- 1 – конічне сопло; 2 – теплообмінник; 3 – мідний стакан;
 4 – спіральний канал; 5 – ніхромова спіраль; 6 – шток; 7 – трубка;
 8 – юстирувальний гвинт; 9 – гайка; 10 – камера витікання;
 11 – манометр; 12 – вентиль; 13 – трубопровід; 14 – термопари;
 15 – фланець.

Юстирувальний пристрій 8 системи напуску дозволяє переміщувати сопло уздовж осі струменя та в площині, перпендикулярній до неї, що дає можливість проводити юстирування кластерного струменя відносно електронного пучка та вхідної щілини монохроматора. Відстань від

вихідного отвору сопла до вісі електронного пучка та центру вхідної щілини монохроматора може при цьому змінюватися від 0 до 35 мм.

2.4. Електронна гармата

Для збудження атомів, молекул і кластерів у надзвуковому струмені використовується двохелектродна гармата Пірса з непрямим підігрівом, яка зображена на рис. 2.3. Гармата формує осесиметричний пучок електронів діаметром 1–2 мм та енергією від 100 до 2000 еВ і струмом, який може змінюватись від 1 до 50 мА.

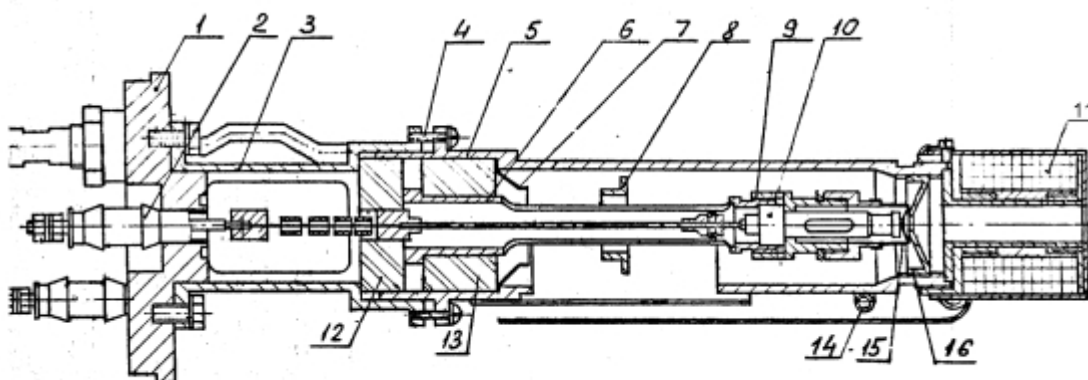


Рисунок 2.3. Схема електронної гармати.

1 – фланець; 2 – гермовводи; 3 – перехідник; 4 – гвинт; 5 – патрубок;
6 – стійка; 7 – екран; 8 – кільце; 9 – гайка; 10 – катодний блок; 11 – магнітна лінза; 12, 13 – ізолятори; 14 – змійовик; 15 – фокусуєчий електрод; 16 – анод.

Головним вузлом електронної гармати є катодний блок 10, схематично зображений на рис. 2.4. На різьбову частину молібденового вводу 1 нагвинчують крайні витки нагрівальної спіралі 4 з вольфрамового дроту діаметром 0,3 мм. Напряга живлення нагрівача катода та прискорююча

напруга на катод при заземленому аноді подаються через гермовводи 2 на фланці гармати (див. рис.2.3).

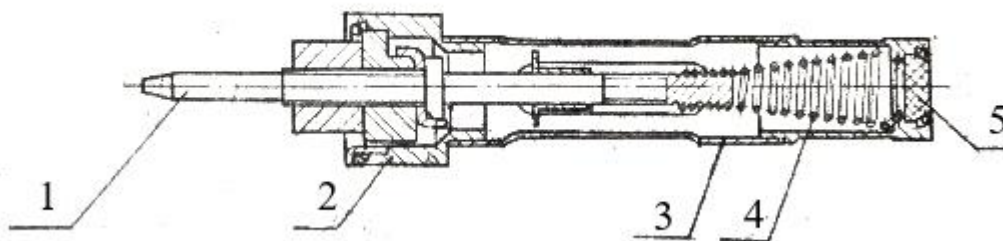


Рисунок 2.4. Катодний блок.

1 – ввід; 2 – ізолятор; 3 – корпус; 4 – спіраль; 5 – лантан-боридний (LaB₆) катод.

Деталі електронної гармати зібрані співвісно на мідному патрубку. Для охолодження магнітної лінзи та анода на патрубок напаяний зміювик 14, через який подається охолоджуюча вода (див. рис. 2.3). Мідний анод 16 може переміщуватись по внутрішньому різьбленню патрубка, що дозволяє встановлювати оптимальну для нормальної роботи гармати відстань анод-катод. Магнітна лінза 11, яка поміщена в оболонку з магнітної сталі, має 500 витків дроту МГТФ-0,07. Магнітна лінза закріплена на зовнішньому різьбленні мідного патрубка. Гармата встановлена на фланці з трьома гермовводами 2 і отворами, через які подається вода для охолодження магнітної лінзи. Оптимальний режим роботи електронної гармати досягається при діаметрі отвору в аноді 3 мм, зазорі між катодом і конічним електродом 0,2 мм та при відстані між анодом і конічним електродом 1–2 мм.

Блок живлення електронної гармати забезпечує електроживлення, контроль, регулювання та стабілізацію параметрів електронного пучка (струму емісії, енергії електронів, струму фокусування) у заданому діапазоні з необхідною точністю.

Струм пучка вимірюється виготовленим з міді циліндром Фарадея (з внутрішнім діаметром 16 мм і завглибшки 20 мм), який також охолоджується під час експериментів проточною технічною водою.

2.5. Система реєстрації

Спектроскопічні вимірювання виконувалися за допомогою вакуумного монохроматора нормального падіння СП-68 з вдосконаленою системою реєстрації. У якості диспергуючого елемента у монохроматорі використовується платинована дифракційна ґратка, що має 600 штрихів/мм та радіус кривизни 1 метр. Робочий спектральний діапазон монохроматора 50-250 нм, дисперсія – 1,66 нм/мм. Спектри досліджувалися у діапазоні довжин хвиль 100-200 нм при ширинах щілини монохроматора 25-50 мкм. Випромінювання реєструється за вихідною щілиною монохроматора сонячно-сліпим фотоелектронним помножувачем ФЕП-142 або вторинно-електронним помножувачем ВЕП-6 залежно від того, у якому діапазоні довжин хвиль проводяться вимірювання. Сигнал з виходу помножувачів записується у режимі рахунку фотонів за допомогою апаратно-програмного комплексу, схематично показаного на рис. 2.5. Комплекс складається з

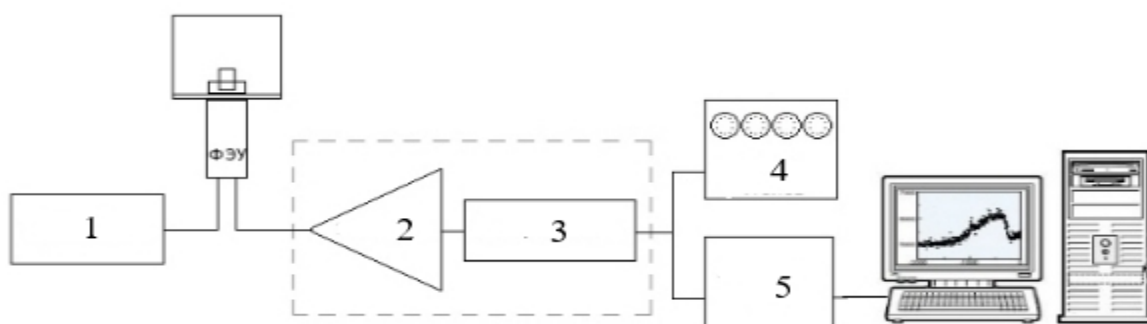


Рисунок 2.5. Апаратно-програмний комплекс.

1 – високовольтний блок живлення Б5-24 А; 2 – підсилювач; 3 – дискримінація; 4 – лічильник імпульсів; 5 – інтерфейс для зв'язку з комп'ютером.

модуля підсилювача 2, дискримінатора 3, лічильника фотонів 4, а також інтерфейсу обміну з ПК 5. У якості блоку живлення для детекторів випромінювання використовується стабілізоване джерело напруги 1 – Б5-24 А.

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

2.6. Методика приготування сумішей газів

У експериментальних дослідженнях використовувалися гази високої чистоти. Для приготування сумішей газів була виготовлена компактна установка з камерою змішувача, двома зразковими манометрами і відкачною системою з азотною вакуумною пасткою. До змішувача через редуктори та систему трубопроводів герметично під'єднуються балони з компонентами суміші і балон, в якому безпосередньо готується суміш. Балон для суміші заздалегідь відкачується при прогріванні та промивається аргоном. Контроль концентрації компонентів у суміші проводиться по їх парціальних тисках. У сумішах Ar-Kr і Ar-Xe мінімальна концентрація Kr і Xe складала 0,001%.

2.7. Визначення середнього розміру нанокластерів

Ключовими параметрами для опису нанокластерів, що формуються в надзвукових струменях, є їх розмір та число атомів у кластері. Складність процесу формування нанокластерів в умовах нерівноважної конденсації в надзвуковому струмені, особливо за профільованими соплами, не дозволяє аналітично визначити основні параметри кластерного потоку. Тому для їх визначення традиційно використовують комбінацію експериментальних методів, таких як мас-спектрометрія [78], дифракція електронів [18–20, 31] та електромагнітного випромінювання [7], а також розсіювання кластерів на

газовій мішені [57, 90]. З цих методик тільки мас-спектрометрія відноситься до прямих методів вимірювання. Основна проблема всіх наведених методів в тому, що при формуванні кластерів в надзвукових струменях частка конденсату зазвичай не перевищує 30% і в струмені завжди присутні несконденсовані атоми та молекули. Крім того, доводиться мати справу з широким розподілом кластерів по розмірах і тим, що кластери та атоми у процесі адіабатичного розширення по-різному розподіляються по поперечному перетину струменя. Нанокластери найбільших розмірів зосереджуються на вісі струменя, а при наближенні до меж струменя їх розмір і концентрація зменшуються.

Мас-спектрометрія дозволяє безпосередньо визначати число атомів у нанокластерах, але при цьому необхідно враховувати вплив процесу фрагментації, який практично завжди присутній при іонізації нанокластерів електронами. Слід підкреслити, що фрагментація дуже ефективна для нанокластерів інертних газів, які мають малу енергію зв'язку між атомами.

Фрагментація відсутня при використанні непрямих методів визначення розмірів кластерів: дифракції електронів і світла, розсіянні кластерів в самому струмені та на газових мішенях. Але такі методи припускають використання емпіричних констант, визначення яких вимагає складних процедур калібрування.

У роботах відомого німецького вченого Хагени [91, 92], на підставі законів подібності для ізоентропійного розширення та великої кількості експериментальних результатів з кластеризації в надзвукових струменях, був введений так званий безрозмірний параметр конденсації Γ^* , що дозволяє оцінити середній розмір сформованих кластерів для заданого газу залежно від початкових умов та геометрії сопла:

$$\Gamma^* = K_{ch} (P_0 \cdot d_{eq}^{0.85} \cdot T_0^{-2.5}), \quad (2.1)$$

де P_0 (мбар) – тиск і T_0 (К) – температура газу на вході в сопло; $d_{eq} = 0,74 d/\tan\alpha$ для конічного сопла, d (мкм) – критичний діаметр, α (град.) – кут конусу; K_{ch} – константа конденсації, залежна від типу газу. Значення K_{ch} для аргону, криптону та ксенону приведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Значення константи конденсації K_{ch} для Ar, Kr та Xe.

	Ar	Kr	Xe
K_{ch}	1646	2980	5554

У загальному випадку залежність розміру кластерів \bar{N} (ат/кл) від Γ^* має вигляд: $\bar{N} = A(\Gamma^*/1000)^\gamma$, де константа A і показник ступеня γ різні для малих і великих Γ^* . При цьому, якщо величина $\Gamma^* < 200$, конденсація в надзвуковому струмені відсутня, для випадку $200 < \Gamma^* < 1000$ характерна проміжна ступінь кластеризації струменя, $\Gamma^* > 1000$ відповідає розвиненій стадії конденсації з утворенням великої кількості кластерів.

По мірі накопичення експериментальних результатів неодноразово робилися спроби уточнити співвідношення Хагени. Наприклад, у роботі [90] було запропоновано використання різних значень констант A та γ , залежно від величини Γ^* : якщо $\Gamma^* < 350$, то конденсація відсутня; для $350 < \Gamma^* < 1800$, $A = 38,4$ і $\gamma = 1,64$; якщо $\Gamma^* > 1800$, $A = 33$ і $\gamma = 2,35$. Тоді для малих Γ^* маємо:

$$\bar{N} = 38,4 \cdot (\Gamma^*/1000)^{1,64}, \quad (2.2)$$

а для великих Γ^* :

$$\bar{N} = 33 \cdot (\Gamma^*/1000)^{2,35}. \quad (2.3)$$

За результатами мас-спектрометричних вимірювань R. Karnbach [76] запропонував свій емпіричний вираз для визначення середнього розміру кластерів:

$$\bar{N} = 10^{1,903 \log \Gamma^* - 4,139} \quad (2.4)$$

Слід зазначити, що для фіксованих значень параметра Γ^* на сьогодні існують розбіжності, приблизно з коефіцієнтом 2, між експериментальними результатами, отриманими не тільки різними методами, але і по одній і тій же методиці різними авторами [93]. Ці розбіжності можуть бути пояснені відмінностями у самих методах вимірювань та істотними відмінностями параметрів сопел.

Для визначення середнього розміру нанокластерів \bar{N} у даній роботі були використане модифіковане співвідношення Хагени:

$$\bar{N} = 19,5 \left(\frac{k d_{eq}^{0,85} P_0}{10^3 T_0^{2,29}} \right)^{1,8 \pm 0,1} \quad (2.5)$$

де P_0 і T_0 – тиск і температура газу на вході в сопло, $d_{eq} = 0,74 d / \tan \alpha$ для кінцевого сопла, d – критичний діаметр сопла, k – константа, яка залежить від типу газу. Модифікація виразу була зроблена згідно з результатами вимірювань отриманими методом дифракції електронів на експериментальному стенді для структурних досліджень вільних кластерів інертних і молекулярних газів у ФТІНТ імені Б.І. Веркіна НАНУ [31, 38]. Відносна похибка у визначенні середнього розміру кластерів за результатами електроннографічних вимірювань не перевищувала 10%. Структура та температура нанокластерів вимірювалися також методом дифракції електронів. Температура кластерів, визначена за величиною параметрів ґратки та її температурної залежності для острівкових плівок отверділих інертних газів [94], виявилася рівною 40 ± 5 К, 45 ± 3 К, 57 ± 3 К для нанокластерів Ar, Kr та Xe, відповідно [11].

2.8. Висновки до розділу 2

Завдяки своїм особливостям прецизійна ВУФ спектроскопія катодолюмінесценції нанокластерів є оптимальним вибором для дослідження ВУФ спектрів випромінювання гомо- та гетероатомних нанокластерів Ar, Kr та Xe, збуджених електронами або фотонами. Слід зазначити, що для успішного вирішення завдань, поставлених в дисертації, були розроблені та виготовлені: нова система напуску газу, в якій для охолодження робочих газів використовуються пари рідкого азоту; електронна гармата з катодом LaB₆ зі стабілізацією струму електронного пучка; система автоматичного сканування та реєстрації спектрів, яка дозволяє виводити та зберігати вимірюваний сигнал у вигляді файлів у персональному комп'ютері.

Для визначення середнього розміру нанокластерів у даній роботі були використані співвідношення Хагени та градувальні криві, отримані методом дифракції електронів на експериментальному стенді для структурних досліджень вільних кластерів інертних і молекулярних газів у ФТІНТ імені Б.І. Веркіна НАНУ.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ РАДІАЛЬНОЇ СЕГРЕГАЦІЇ У ВІЛЬНИХ ГЕТЕРОГЕННИХ НАНОКЛАСТЕРАХ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ

У надзвукових газових струменях, які вільно розширюються у вакуум, реалізуються значні ступені пересичення, що призводить до конденсації газу у вигляді рідких крапель з подальшим утворенням з них твердотільних кластерів [95]. Гетероатомні нанокластери на основі суміші інертних газів досліджені в цих умовах в значно меншій мірі, ніж гомоатомні кластери. Існують два основних способи формування вільних кластерів у надзвуковому струмені суміші з двох або більше інертних елементів. У методиці, описаній у роботі [96], на гомоатомні кластери на фіксованій відстані від сопла конденсують інший інертний газ. Подібним чином можна сформувати багат шарові кластери, які можуть складатися з декількох шарів твердих газів. У другому способі вільні гетероатомні нанокластери формуються у надзвуковому струмені з попередньо приготованої суміші інертних газів [34, 97, 98]. Цей спосіб був використаний у даній дисертаційній роботі у зв'язку з тим, що він у найбільш «чистому» вигляді відображає фундаментальні особливості гетерогенних процесів кластероутворення у надзвуковому струмені.

Для дослідження розчинів інертних газів у конденсованому стані у вигляді плівок, сформованих конденсацією суміші газів на кріопідкладках, досить успішно використовується оптична спектроскопія [85]. Але оптичні спектри випромінювання гетероатомних кластерів інертних елементів, на відміну від гомоатомних, досліджені в значно меншій мірі. Спектри люмінесценції вільних гетероатомних кластерів в ВУФ області представляють особливий інтерес у зв'язку з тим, що вони несуть інформацію про процеси гетерогенної нуклеації на ранніх стадіях, насамперед, коли зростання нанокластера стимулюється домішковими атомами, молекулами та наноагрегаціями [71–73]. Також молекулярні смуги

у спектрах випромінювання гетероатомних кластерів повинні відображати ефекти, пов'язані з фазовим розшаруванням, коли атоми важких інертних газів утворюють кор нанокластера, а більш легкі, поверхнево активні, формують його зовнішню оболонку.

У даному розділі наведені результати експериментального дослідження методом катодолюмінесценції зародкотворення в надзвукових струменях сумішей аргону з криптоном (Ar-Kr) [98] та аргону з ксеноном (Ar-Xe) [99, 100]. Завданням дослідження було діагностувати картину гетерогенного зародкотворення, починаючи від самих ранніх стадій, а також дослідити вплив малих концентрацій домішкових криптону і ксенону на формування у гетероатомних нанокластерах ексимерів, заряджених комплексів та гетероатомних ексиплексів інертних газів.

3.1. Нанокластери Ar-Kr

3.1.1. Параметри проведення експерименту

Вільні нанокластери Ar-Kr формувалися при витіканні суміші газів з початковою температурою 250 К у вакуум через конічне надзвукове сопло з діаметром критичного перетину 0,34 мм, довжиною дифузора 11 мм, кутом конусності $8,6^\circ$ і відношенням площі вихідного перетину до критичного 36,7. При цих параметрах сопла швидкість спрямованого руху газу перевершувала місцеву швидкість звуку у вихідному перерізі у 8 разів. Тиск суміші на вході в сопло становив 0,1 МПа, концентрація криптону при цьому варіювалася від $10^{-3}\%$ до 1%. Цей інтервал концентрацій був обраний для дослідження впливу малих концентрацій домішкового криптону на процеси кластероутворення та на формування і релаксацію електронних збуджень у кластерах. З огляду на малі концентрації криптону, за середній розмір змішаних кластерів був взятий середній розмір кластерів аргону, визначений з використанням модифікованого співвідношення Хагени [78, 100]. У всьому діапазоні домішкових концентрацій Kr середній розмір кластерів становив 150–200 атомів / кластер, а їх діаметр був близький до 15 Å.

Для відкачування газів надзвукового струменя використовувався криогенний водневий насос. Кластери збуджувалися на відстані 30 мм від вихідного перетину сопла електронним пучком з енергією $E = 1000$ еВ і струмом $I = 20$ мА. Реєстрація спектрів катодолюмінесценції у діапазоні енергій ВУФ фотонів 7–11 еВ (112–180 нм) виконувалася з використанням монохроматора (зі спектральним розділенням 0,05 нм) і сонячно-сліпого ФЕП-142. У цій області спектру розташовані добре відомі смуги випромінювання нейтральних ексимерів Ar_2^* і Kr_2^* , заряджених комплексів типу $(\text{Ar}_4^+)^*$ та $(\text{Kr}_4^+)^*$, а також гетероядерних молекул Ar-Kr^* [10, 11, 98].

Для підтвердження того, що смуга 7,7 еВ випромінюється зарядженим комплексом криптонів $(\text{Kr}_4^+)^*$, були проведені додаткові дослідження, у яких замість електронної гармати для збудження нанокластерів використовувалася дейтерієва лампа ДНМ 100 з робочим спектральним діапазоном 115–200 нм (6–10,8 еВ). На рис 3.1 наведені спектри люмінесценції нанокластерів криптонів розміром 1100 ат/кл у області випромінювання молекулярних континуумів Kr_2^* (8,3 еВ) та $(\text{Kr}_4^+)^*$ (7,7 еВ) при їх збудженні електронами

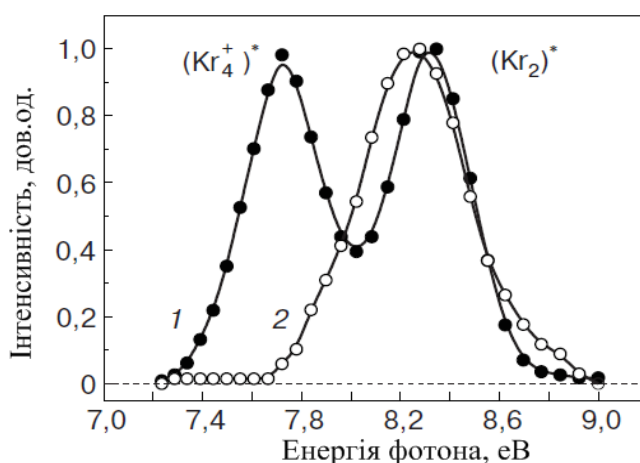


Рисунок 3.1. Спектри випромінювання однокомпонентних нанокластерів криптонів при їх збудженні електронами з енергією 1 кеВ – 1, та фотозбудженні фотонами з енергією менше 10 еВ – 2.

з енергією 1 кеВ і фотонами з енергіями меншими за 10 еВ. При опроміненні нанокластерів криптону фотонами з енергією нижче потенціалу іонізації Kr (11,8 еВ) в спектрі чітко спостерігається смуга 8,3 еВ нейтрального ексимера Kr_2^* , але відсутня смуга світіння заряджених ексимерних комплексів $(Kr_4^+)^*$ (7,7 еВ), що підтверджує її іонну природу.

3.1.2. Особливості спектрів нанокластерів Ar-Kr при різних концентраціях Kr

Спектри випромінювання змішаних нанокластерів Ar-Kr при різних концентраціях Kr наведені на рис. 3.2. У спектрах слід виділити кілька цікавих особливостей. По-перше, як видно з рис. 3.2 а, навіть при концентрації криптону у газовій суміші $1 \cdot 10^{-30}\%$, коли один атом криптону

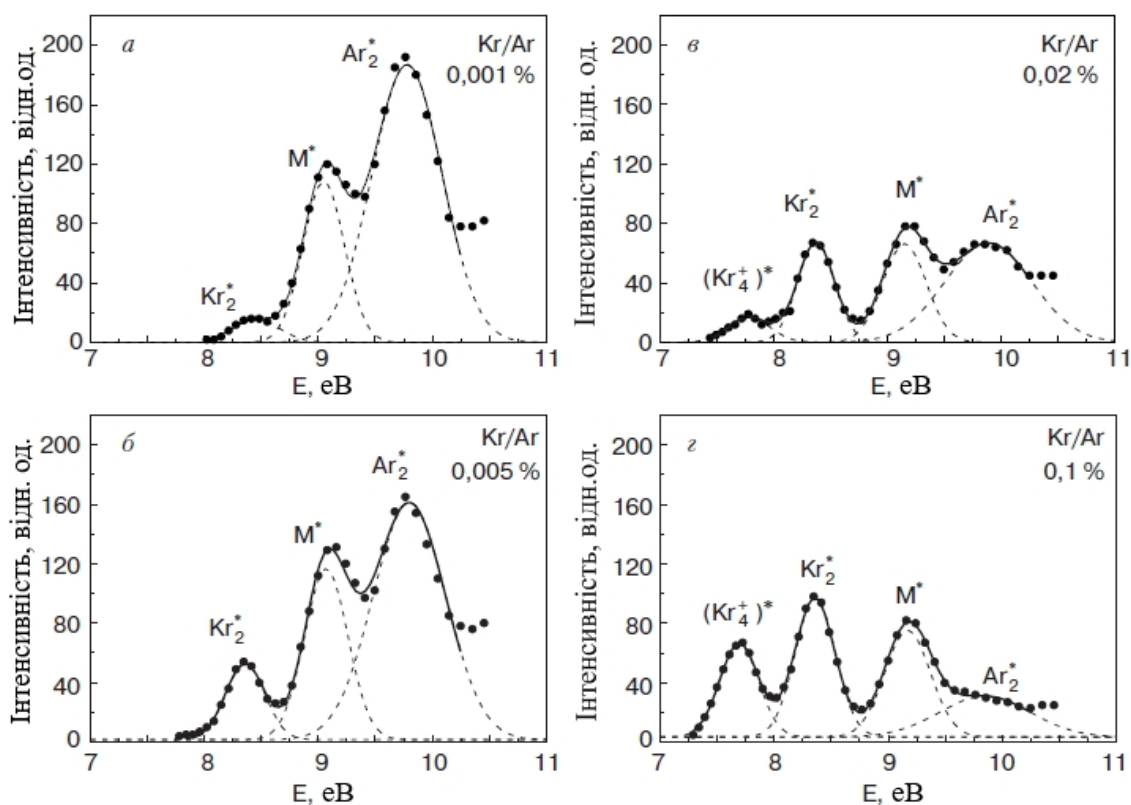


Рисунок 3.2. Спектри випромінювання змішаних кластерів Ar-Kr при різних концентраціях Kr у газовій суміші. Чорними кружками позначені усереднені дані кількох вимірювань, пунктиром – розклад спектрів на гаусові складові, суцільна лінія – сума компонент розкладу.

припадає приблизно на 10^5 атомів аргону, виразно спостерігається досить інтенсивна смуга ексимера Kr_2^* (8,3 еВ). При концентрації криптону $5 \cdot 10^{-3} \%$ (рис. 3.2 б) її інтенсивність становить приблизно 30% від інтенсивності смуги випромінювання Ar_2^* .

При подальшому збільшенні концентрації криптону до 0,02% поряд зі смугою Kr_2^* чітко видно смугу заряджених комплексів $(Kr_4^+)^*$ з максимумом 7,7 еВ (рис. 3.2 в), яка характерна для випромінювання цієї молекули з власної матриці (див. рис. 3.1). По-друге, звертає на себе увагу експоненціально різке, практично порогове, гасіння люмінесценції ексимерної молекули Ar_2^* в залежності від концентрації криптону (див.рис. 3.3) Одночасно відбувається концентраційне зміщення смуги M^* (рис. 3.4), максимум якої збігається з положенням смуги випромінювання

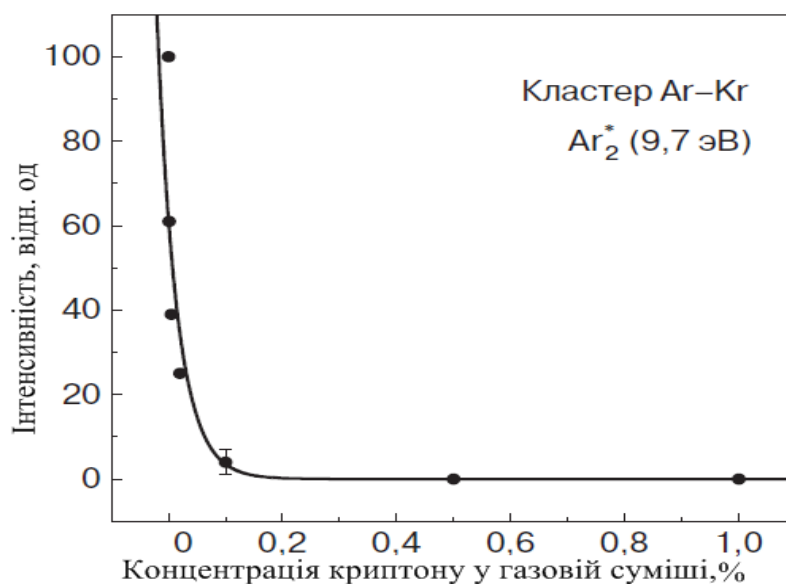


Рисунок 3.3. Гасіння люмінесценції ексимерної молекули Ar_2^* в змішаному нанокластері Ar-Kr в залежності від концентрації домішкового Kr у газовій суміші.

гетероатомних ексимерів Ar-Kr* [98]. Всі розглянуті особливості в спектрах випромінювання змішаних кластерів спостерігалися вперше. Як було показано вище, при малих концентраціях криптону відбувається різке гасіння

люмінесценції молекулярних центрів аргона і формування молекулярних центрів криптону. Для їх ефективного гасіння необхідно, щоб у кожному кластері аргона перебували атоми криптону. Але використані у роботі концентрації криптону настільки малі, що у рамках майже гомогенного

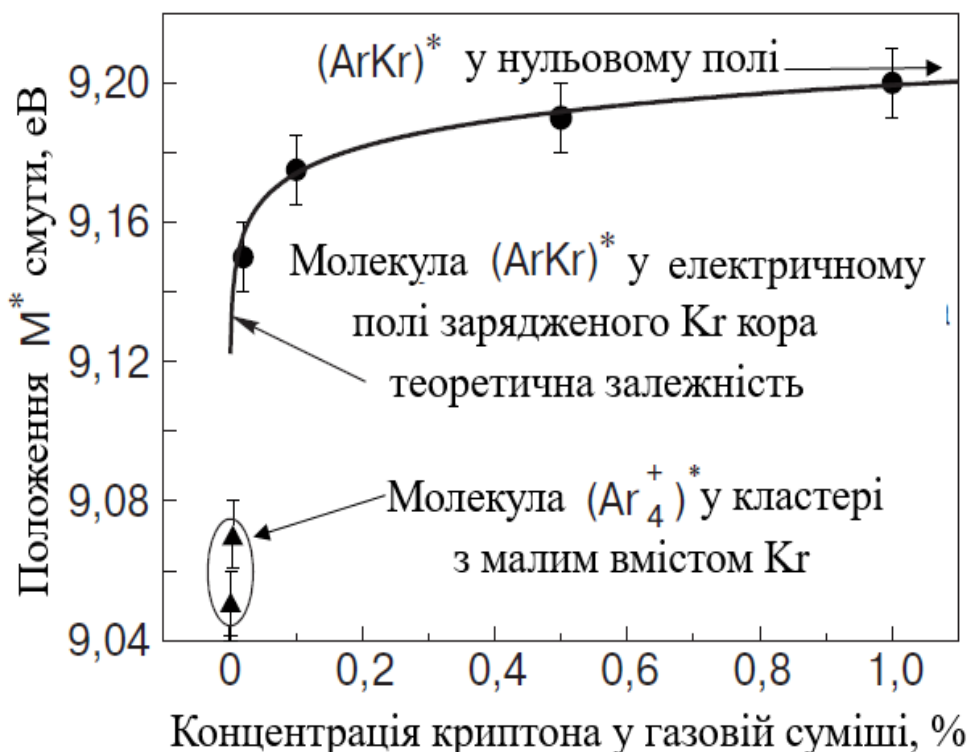


Рисунок 3.4. Концентраційний зсув смуги M^* у змішаному кластері Ar-Kr. Чорні трикутники – випромінювання зарядового комплексу $(Ar_4^+)^*$, чорні кружки – випромінювання молекули $(ArKr)^*$ у електричному полі іонізованого кора криптону.

зародкотворення кластерів аргона ймовірність присутності атомів криптону у кожному нанокластері дуже мала. У разі концентрації Kr $1 \cdot 10^{-3}\%$ один атом криптону припадає приблизно на 500 кластерів аргона, а при $5 \cdot 10^{-3}\%$ – на 100 кластерів, що, звичайно, не може пояснити зареєстровану ефективність гасіння люмінесценції ексимерної молекули Ar_2^* . Таким чином, отримані результати свідчать про те, що незалежне утворення чистих кластерів аргону відсутнє навіть за вкрай низьких концентрацій криптону. Картина, що

спостерігається, може бути пояснена у рамках гетерогенного зародкотворення, коли початкове зростання кластерів аргону стимулюється малими агрегаціями атомів криптону, починаючи з одного атома. Коагуляція таких гетероатомних зародків призводить до утворення нанокластерів Ar-Kr з кором, сформованим переважно з атомів криптону.

Саме в цьому випадку відкривається дуже ефективний канал гасіння збудженої оболонки аргону. Електронно-діркові пари, утворені у аргонівій оболонці налітаючими електронами, мають енергію близьку до величини енергії забороненої щілини $E_g \approx 16$ eV і можуть бути джерелом ефективної іонізації кора (11,8 eV). Відзначимо, що у твердому аргоні екситон з квантовим числом $n = 3$ за рівнем своєї енергії прилягає до вершини зони провідності та має радіус близько 20 Å, який перевищує радіус кластеру, що визначає високу ймовірність іонізації кора з виходом електрону за межі нанокластеру та блокуванням утворення нейтральних ексимерів Ar_2^* у результаті рекомбінаційної релаксації електронно-діркових пар. Втім, навіть кінцева ймовірність появи ексимерів Ar_2^* буде супроводжуватися їх гасінням за рахунок передачі енергії на нижчележачі рівні криптону, що є добре відомим процесом Ферстера-Декстера у змішаних кріокристалах [85]. Повне гасіння люмінесценції аргонівих центрів при концентрації криптону 0,1%, як видно з рис. 3.3, свідчить про практично повну відсутність у струмені чистих нанокластерів аргону. Поряд з інтенсивною смугою нейтрального ексимеру криптону при домішкових концентраціях Kr в діапазоні 0,02% і більше спостерігається (рис. 3.2 в, г) смуга зарядженого комплексу $(Kr_4^+)^*$ (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. Це свідчить про те, що при зазначених концентраціях криптоновий кор у змішаному кластері є багатоатомним і саме в ньому розташовується позитивний іон.

3.1.3. Механізм гетерогенного зародкотворення у Ar-Kr надзвуковому струмені

Для кластерів інертних газів структура зарядженого комплексу може бути представлена у вигляді нейтрального ексимера R_2^* , що знаходиться в електричному полі іону R_2^+ [5]. При цьому положення смуги випромінювання комплексу $E [(R_4^+)^*]$ має червоний зсув щодо положення смуги $E [R_2^*]$:

$$E [(R_4^+)^*] = E [R_2^*] - \Delta E, \quad (3.1)$$

де величина зсуву $\Delta E \propto 1/r^4$ залежить від відстані r між іоном та ексимером. Зі зміною r , тобто зі зміною величини локального електричного поля, що впливає на здатність поляризації ексимера R_2^* , відбувається енергетичний зсув смуги R_2^* . Слід відзначити, що на відстанях, відповідних сусіднім вузлам ґратки у аргоні (7,1 Å) або у криптоні (7,5 Å), цей зсув, згідно з виразом (3.1), має величини близько 0,7 і 0,6 еВ, відповідно.

З точки зору виникнення заряджених комплексів можливо проаналізувати показаний на рис. 3.4 різкий зсув смуги M^* , що корелює з концентраційним гасінням люмінесценції ексимерів аргону. При малих концентраціях криптонової оболонки, які дорівнюють 0,001% і 0,005% (див. рис. 3.2), положення максимуму цієї смуги 9,05–9,07 еВ відповідає випромінюванню зарядженого комплексу $(Ar_4^+)^*$ [10, 11]. Це означає, що при малих концентраціях Kr, коли криптоновий кор у нанокластері ще не сформований, іонізується виключно аргонова оболонка. При збільшенні концентрації до 0,02%, коли утворюється багатоатомний криптоновий кор, смуга M^* пороговим чином зсувається від 9,05 еВ до значення 9,15 еВ, а потім повільно зміщується в короткохвильову область спектру (рис. 3.4). Аналіз отриманих у даній роботі експериментальних результатів показує, що положення смуги M^* при концентраціях Kr 0,02% і вище може бути описане наступною логарифмічною залежністю:

$$E(M^*) = 9,25 + 0,011 \ln(C / 100), \quad (3.2)$$

якій на рис. 3.4 відповідає суцільна лінія. При концентраціях вище 1% положення смуги M^* добре збігається з положенням смуги випромінювання гетероатомних ексимерів $Ar-Kr^*$ у області 9,2–9,3 еВ за відсутності електричного поля [102]. Ці факти дають можливість стверджувати, що зареєстроване зміщення цієї смуги при концентраціях більших 0,02% пов'язане з впливом електричного поля іонного кора криптону на ексимер $Ar-Kr^*$, який розташований на криптон-аргоновій границі у змішаному кластері. При збільшенні концентрації Kr у суміші, зростає розмір кора та одночасно збільшується відстань від аргон-криптонової межі до центрального іона, у результаті чого електричне поле на цій границі послаблюється.

З огляду на приведену вище залежність (рис. 3.4), було отримане співвідношення, що пов'язує розмір криптонового кора r_k (ефективна відстань від центрального іону до аргон-криптонової межі) з концентрацією криптону:

$$r_k \propto [0,011 \cdot \ln(100 / C)]^{-1/4}, \quad (3.3)$$

де множник при логарифмі наведений у еВ, а відповідне йому значення температури у градусах дорівнює $T = 127$ К. У зв'язку з цим звернемо увагу на наступне. Як показали наші розрахунки [98], конденсація у струмені починається, коли температура газу за критичним перетином сопла в надзвуковій області знижується від початкової 250 К до температури рідкої краплі 60 К. В цьому випадку хімічний потенціал домішкового криптону краплі дорівнює $kT \cdot \ln C$, а розмір криптонового кора буде визначатися подвоєним хімічним потенціалом домішкового атомарного криптону.

Сукупність отриманих результатів свідчить про гетерогенний характер кластероутворення у суміші аргон-криптон. Однак одразу виникає питання,

як при таких малих концентраціях криптонової домішки можуть утворюватись криптонові зародки. Справа в тому що, як показали розрахунки за стандартними співвідношеннями для руху газу в надзвуковому соплі, виконані згідно з монографією [103], в умовах нашого експерименту з відповідними параметрами сопла пересичення суміші Ar-Kr відбувається на відстані 1,5 мм від його критичного перетину. Цю відстань газ проходить приблизно за 10^{-6} с. При концентрації 0,005% характерний час зіткнень атомів криптону між собою становить близько 10^{-5} с, а характерний час зіткнень аргон-аргон та криптон-аргон становить 10^{-9} с. Отже, зіткнення атомів криптону між собою в таких умовах практично відсутні.

У підсумку приходимо до наступної картини гетерогенного зародкотворення. При охолодженні газу в надзвуковому струмені 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 \AA 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. Найбільш ефективна область охолодження крапельно-газової суміші примикає безпосередньо до вихідного перетину сопла [104].

Катодозбудження нанокластерів в даній роботі проводилося на відстані 30 мм від сопла, де вони вже знаходяться в твердотільному стані. Слід зазначити, що у роботі [33] була теоретично обґрунтована модель сегрегації в Ar-Kr нанокластерах з точки зору термодинамічної стабільності, в рамках якої криптону вигідно утворювати кор кластеру. Крім того, у роботі [71], виконаній з використанням надзвукового струменя суміші аргон-криптон при концентраціях криптону 0,6% і вище, методом фотоелектронної

спектроскопії було також показано, що атоми криптону займають переважно об'ємне становище у центрі кластера.

Таким чином, з використанням методу катодолюмінесценції простежено еволюцію спектрів ВУФ випромінювання змішаних аргон-криптонових кластерів в інтервалі концентрацій домішкового криптону у початковій газовій суміші $1 \cdot 10^{-3}$ –1%. Була отримана інформація про залежності інтенсивності смуг випромінювання нейтральних ексимерів Ar_2^* , Kr_2^* , заряджених комплексів $(\text{Ar}_4^+)^*$ і $(\text{Kr}_4^+)^*$, а також ексиплексів $(\text{Ar-Kr})^*$ у гетероатомних нанокластерах від концентрації Kr у початковій газовій суміші.

3.2. Нанокластери Ar-Xe

Гетероатомні нанокластери Ar-Xe формувалися у надзвуковому струмені з використанням конічного сопла з такими самими параметрами, як і в експериментах з Ar-Kr. На відстані 30 мм від вихідного перетину сопла гетероатомні кластери збуджувалися електронним пучком з енергією 1 кеВ і током 20 мА. Випромінювання розкладалося у спектр монохроматором і реєструвалося в діапазоні 6–10,5 еВ сонячно-сліпим фотоелектронним помножувачем ФЕП-142. Використання катодолюмінесцентної методики дало можливість дослідити нанокластери, що формуються в газовій суміші з дуже низьким початковим вмістом домішки Xe, починаючи з концентрації $C = 10^{-3}\%$. Вимірювання були проведені при $C = 0,001; 0,005; 0,02; 0,1; 0,5; 1\%$ [98, 99]. Тиск суміші на вході в сопло становив $P_0 = 0,1$ МПа, температура $T_0 = 250$ К. При таких концентраціях домішкового ксенону середній розмір гетероатомних кластерів, як і для суміші Ar-Kr, не повинен відрізнятися від середніх розмірів кластерів чистого аргону при початкових параметрах T_0 і P_0 газової суміші на вході в сопло. Як показали електронографічні вимірювання, кластери у всьому діапазоні використаних у даній роботі домішкових концентрацій Xe мають середній розмір 400 ат/кл, що відповідає чотирьом

заповненим оболонкам і мають ікосаедричну структуру з віссю симетрії 5-го порядку. Температура нанокластерів у зоні збудження становила близько 40 К [99].

3.2.1. Спектри випромінювання змішаних нанокластерів Ar-Xe

Спектри випромінювання змішаних нанокластерів Ar-Xe при концентраціях ксенону $C = 0,001; 0,02$ і $0,5\%$ представлені на рис. 3.5 (а, б, в).

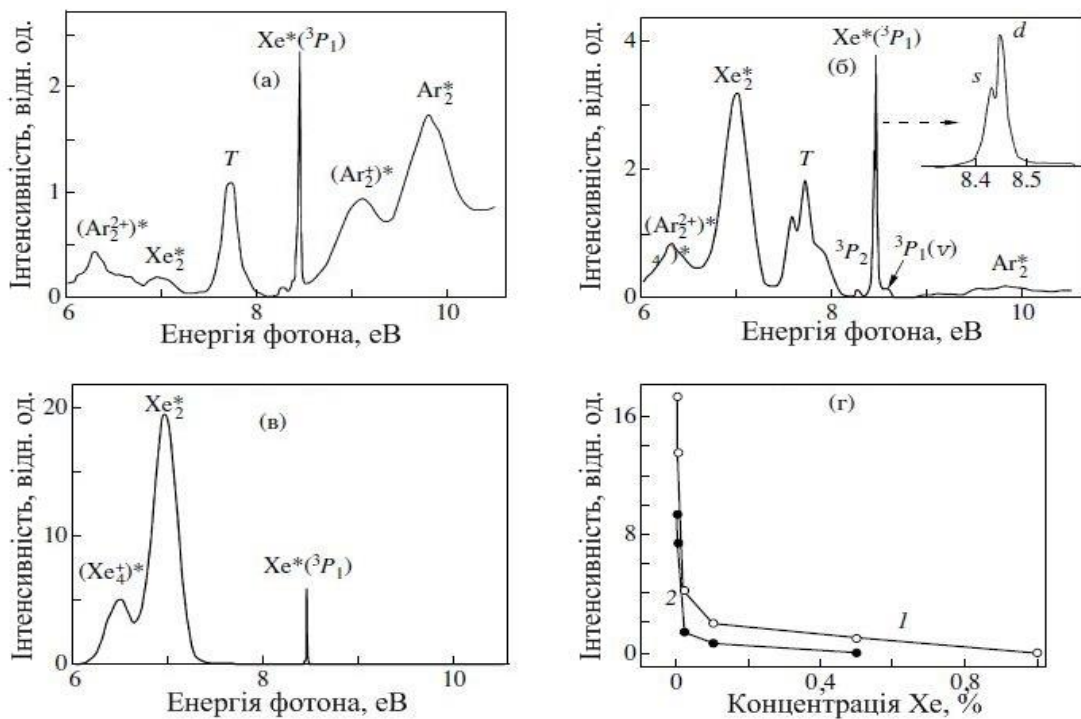


Рисунок 3.5. Спектри катодолумінесценції аргон-ксенонових кластерів і криві гасіння аргонових центрів у змішаних кластерах в залежності від концентрації ксенону у газовій суміші: (а) $C = 0,001\%$.; (б) $C = 0,02\%$, на вставці наведена тонка структура атомарних ліній Xe^* ; (в) $C = 0,5\%$; (г) криві гасіння ексимерних центрів: 1 – Ar_2^* і 2 – $(Ar_4^+)^*$.

Належність молекулярних смуг певним випромінюючим центрам позначена у відповідності до робіт [10, 11, 105]. Буквою T на рисунку позначена нова група смуг, зареєстрована у діапазоні 7,4–8,1 еВ. На рис. 3.5(б) при

концентрації 0,02% наведене більш докладне розшифрування атомарних ліній випромінювання ксенону, виходячи із загальної картини формування атомарного випромінювання з кріоцисталів [46]. До випромінювання з атомарних станів Хе (3P_1), див. рис. 3.5 (б), відносяться наступні лінії: d (8,44 eV) – перехід у вільному атомі, десорбованому з кластера; s (8,43 eV) – перехід у приповерхневому атомарному центрі; ν (8,55 eV) – перехід у атомарному центрі в аргоновій матриці. Як видно з рисунка 3.5(б), у даній роботі також спостерігався перехід зі стану 3P_2 (8,24 eV) збуджених атомів ксенону на поверхні кластера (у вільному атомі цей стан є метастабільним, $\tau \approx 150$ с, і йому відповідає перехід з енергією 8,31 eV). На рис. 3.5(г) приведені криві гасіння смуг ексимерних молекул $(Ar_4^+)^*$ і Ar_2^* в залежності від концентрації ксенону.

З наведених спектрів добре видно, наскільки різким є гасіння смуг аргонових центрів $(Ar_4^+)^*$ і Ar_2^* при збільшенні концентрації ксенону у початковій газовій суміші. Пороговий характер гасіння цих смуг у області $C < 0,1\%$ з одночасним різким зростанням молекулярних смуг He_2^* і $(He_4^+)^*$ доводить, що в надзвуковому струмені утворюються змішані кластери, в яких домішковий ксенон ефективно перехоплює збудження від аргонової матриці.

3.2.2. Формування ксенонового кора у змішаних Ar-Хе нанокластерах

Розрахунки з термодинаміки конденсації суміші Ar-Хе при параметрах використаного сопла і початкових P_0 і T_0 показали, що аргон конденсується приблизно на відстані 1,5 мм від критичного перетину сопла, ксенон – на відстанях 0,7–1 мм [99, 100]. Але через малу частоту зіткнень атомів ксенону між собою, що дорівнює $\sim 10^6$ – 10^7 с $^{-1}$, в порівнянні з частотою зіткнень атомів аргону між собою $\sim 10^9$ с $^{-1}$, на зазначеній вище відстані можливе утворення тільки невеликих наноагрегацій ксенону. Саме такі агрегації можуть служити ефективними зародками для гетерогенного кластероутворення. Сформовані на першому етапі рідкі гетерогенні

нанокластери можуть додатково захоплювати ксенон з газової фази з одночасною десорбцією атомів аргону, що мають меншу енергію зв'язку. У результаті цих процесів може відбуватися помітне збагачення нанокластерів важким інертним атомом у порівнянні з його вмістом у газовій суміші [34]. Спектральна еволюція групи смуг T , а також криві розгоряння та гасіння цих смуг, в залежності від концентрації ксенону в вихідній газовій суміші наведені на рис.3.6 (а, б). Видно, що при концентрації ксенону $C = 0,001\%$

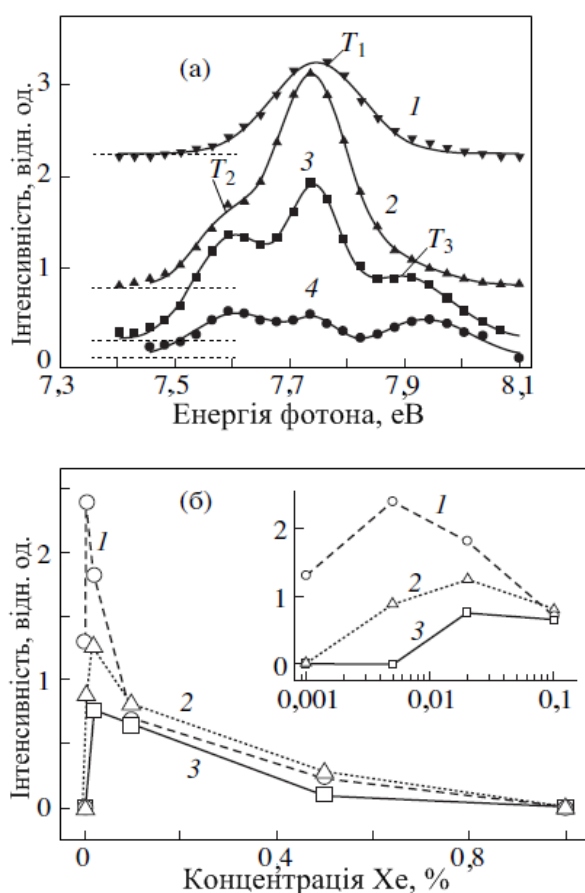


Рисунок 3.6. Спектри катодолумінесценції нанокластерів Ag-Xe у області T -полос і криві гасіння цих смуг в залежності від концентрації ксенону в вихідній газовій суміші: а) смуга T_1 – радіаційний центр $(\text{AgXe})^*$; смуга T_2 – ексимер Xe_2^* у матриці аргону; смуга T_3 – молекула $(\text{AgXe}_2)^*$, $C = 0,001$ (1), 0,005 (2), 0,02 (3), 0,1% (4) (криві зміщені відносно одна одної, штрихами показані нульові рівні; б) криві гасіння смуг T_1 (1), T_2 (2) і T_3 (3); на вставці показана початкова ділянка цих смуг в напівлогарифмічному масштабі.

у спектрі з'являється смуга T_1 з максимумом 7,74 еВ. При збільшенні концентрації ксенону до 0,005% додатково спостерігається смуга T_2 7,6 еВ, а при великих концентраціях ще одна смуга T_3 з максимумом 7,9 еВ. В інтервалі концентрацій 0,001–0,02% відбувається зростання інтенсивності цих смуг (див. рис. 3.6 (б)), однак при концентрації понад 0,02% інтенсивність всіх смуг знижується і при $C > 0,5\%$ смуги групи T не спостерігаються. Звернемо увагу також на те, що в області концентрацій ксенону більших за 0,1% відбувається повне гасіння аргонових центрів (див. рис. 3.5 (г)).

Поява інтенсивної смуги T_1 (7,74 еВ) при малих концентраціях Хе, а також її еволюція від концентрації дозволяє надійно віднести її до випромінювання гетероатомних ексимерів (Ar-Xe)* у матриці аргону. Таким чином, в даній роботі вперше експериментально доведена належність нової смуги випромінювання 7,74 еВ до молекул (Ar-Xe)* в конденсованій фазі.

Смуга 7,6 еВ, яка раніше спостерігалася в змішаних кріокристалах Ar-Xe, була віднесена до випромінювання ексимера Xe_2^* в нерелаксованому матричному оточенні аргону [108]. В об'ємних кріокристалах така смуга розгоряється при збільшенні температури понад 20 К, тобто температура 40 К для аргон-ксенонових кластерів в наших експериментах відповідає умовам її появи. У зв'язку з цим слід зауважити, що Ar-Xe кластери в наших умовах це квазікристали, що полегшує появу навколо збуджених центрів нерелаксованого матричного оточення. При подальшому збільшенні концентрації ксенону з'являється смуга 7,9 еВ, яка раніше не спостерігалася, але її концентраційна поведінка аналогічна смугам 7,74 еВ і 7,6 еВ (див. рис. 3.6(б)). Це дозволяє віднести цю смугу до центрів випромінювання, які знаходяться у матриці аргону. Смуга 7,9 еВ може бути віднесена до випромінювання трьохатомного ексимерного комплексу (Xe-Ar-Xe)* у матриці аргону, при цьому атом аргону в цій лінійній молекулі є центральним. Така ідентифікація базується на результатах теоретичної роботи [108]. Дотримуючись положень цієї роботи можна стверджувати, що

у разі лінійної молекули на основі інертних атомів типу (A-B-A)* мінімум збудженого терма розташований на більшій відстані, ніж для ексимерної молекули (A-B)*. Це призводить у нашому випадку до блакитного зсуву смуги (Xe-Ar-Xe)* на величину кілька десятих еВ у порівнянні зі смугою (Ar-Xe)*. Дуже цікавою особливістю групи смуг T є їх повне гасіння при концентрації ксенону понад 0,5% в умовах, коли в спектрі спостерігаються інтенсивні смуги випромінювання лише ксенонових центрів Xe_2^* і $(\text{Xe}_4^+)^*$ (див. рис. 3.5(в)). У цій же області концентрацій не спостерігається атомарна лінія Xe^* ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$), що відповідає випромінюванню ксенону з об'єму аргонової матриці. Така поведінка, безсумнівно, свідчить про наступне: по-перше, в аргоновій матриці кластера практично відсутні атоми і молекули ксенону; по-друге, атоми ксенону утворюють в кластері компактну групу в вигляді кора кластера. Згідно з теоретичними висновками, в гетерогенних кластерах інертні атоми з більшою енергією зв'язку повинні утворювати кор кластера, а атоми з меншою енергією зв'язку утворюють його зовнішню оболонку [33]. З огляду на високу чутливість люмінесцентного методу, відсутність в спектрах групи смуг T досить переконливо свідчить про формування різкої інтерфейсної межі між ксеноновим кором кластера і зовнішньою аргоновою оболонкою. Таким чином, судячи з рис. 3.6 (б), ксеноновий кор починає утворюватися при концентраціях ксенону у вихідній суміші більших за 0,02%, коли відбувається граничне гасіння всіх центрів у матриці аргону. При концентраціях 0,5% і більше (включаючи $C = 2\%$) спостерігалось випромінювання тільки цього кора. Характер світіння ксенонового кора (див. рис. 3.5 (в)) дозволяє зробити деякі висновки про його структуру. Так, присутність в змішаних нанокластерах молекули $(\text{Xe}_4^+)^*$, а також збіг смуги її випромінювання з аналогічною смугою для кластерів чистого ксенону [10, 11], безсумнівно вказує на те, що сформований кор складається не менше ніж з двох координаційних сфер (≈ 50 атомів). Крім того, звернемо увагу на те, що положення смуги випромінювання Xe_2^* при концентрації 0,5% має значення 7,05 еВ, а не 7,2 еВ, як це спостерігається в

бездефектних кристалічних структурах твердого ксенону. Відомо, що смуга 7,05 еВ відповідає випромінюванню Xe_2^* з неупорядкованої (в тому числі рідкої) фази ксенону [109]. Це означає, що ксеноновий кор, як і аргонна оболонка, має ікосаедричну структуру. Після утворення ксенонового кора в спектрах присутнє випромінювання вільних атомів ксенону у стані $^3\text{P}_1(d)$, як видно з рис. 3.5 (б). Ці центри випромінювання з'являються, швидше за все, у результаті двох послідовних процесів. На першому етапі збуджені атоми ксенону десорбують з кора, а на другому – з зовнішньої оболонки. У цьому випадку вони повинні пройти відстань 7–9 Å (приблизно дві постійні ґратки аргону). Слід зазначити, що у роботі [110] обговорювалась можливість десорбції збуджених атомів не тільки з поверхні, а також з глибини кластерів.

Таким чином, аналіз всієї сукупності експериментальних результатів дозволяє зробити висновок про гетерогенний характер зародкотворення в надзвукових аргон-ксенонових струменях. Отримана інформація про залежності інтенсивності смуг випромінювання нейтральних ексимерів Ar_2^* , Xe_2^* , заряджених комплексів $(\text{Ar}_4^+)^*$, $(\text{Xe}_4^+)^*$, а також ексиплексів $(\text{Ar-Xe})^*$ у гетероатомних нанокластерах від концентрації Хе у газовій суміші свідчить про формування різкої границі між ксеноновим кором кластеру і зовнішньою аргонною оболонкою.

3.3. Висновки до розділу 3

Методом катодолюмінесценції простежена еволюція спектрів ВУФ випромінювання гетерогенних нанокластерів Ar-Kr та Ar-Xe у інтервалі концентрацій домішкових криптону та ксенону у початковій газовій суміші 10^{-3} –1%. Продемонстровано високу ефективність ВУФ спектроскопії для вивчення процесів гетероатомного кластероутворення у нанокластерах в залежності від початкової концентрації домішки у газовій суміші. У підсумку були отримані наступні основні результати.

1. Вперше в надзвукових кріогенних струменях Ar-Kr та Ar-Xe діагностована картина гетерогенного зародкотворення, починаючи з самих ранніх її стадій. Встановлено, що у змішаних аргон-криптонових та аргон-ксенонових струменях зародками гетерогенного кластероутворення є малі (починаючи з димерів) наноагрегації криптону та ксенону.

2. Отримано докази ефекту радіальної сегрегації в об'ємі гетерогенних нанокластерів під час зародкотворення та подальшого їх зростання. Експериментальні дані свідчать про формування у нанокластерах Ar-Kr та Ar-Xe кора з ікосаедричною структурою, який складається виключно з атомів Kr і Xe, відповідно. Кор криптону у нанокластерах Ar-Kr має дифузну межу з оболонкою аргону, а у нанокластерах Ar-Xe формується кор ксенону з різкою інтерфейсною границею.

3. Вперше виявлена нова смуга випромінювання 7,9 eV, яка може бути віднесена до випромінювання трьохатомного ексимерного комплексу (Xe-Ar-Xe)* у матриці аргону, при цьому атом аргону в цій лінійній молекулі є центральним. У разі лінійної молекули на основі інертних атомів типу (A-B-A)* мінімум збудженого терма розташований на більшій відстані, ніж для ексимерної молекули (A-B)*, що призводить до блакитного зсуву смуги (Xe-Ar-Xe)* на кілька десятих eV у порівнянні зі смугою (Ar-Xe)*.

4. Вперше екпериментально доведено, що смуга 7,74 eV, яка з'являється при малих концентраціях Xe, випромінюється гетероатомними ексимерами (Ar-Xe)* у матриці аргона.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСИТОННОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ З ІКОСАЕДРИЧНИХ КСЕНОН-АРГОНОВИХ НАНОКЛАСТЕРІВ

Кріокристали інертних елементів Хе, Kr і Ar є найпростішими модельними об'єктами для дослідження динаміки та кінетики екситонних збуджень у широкозонних діелектриках. Їх енергетичний спектр містить два типу екситонних станів: когерентні (вільні екситони) та автолокалізовані, причому останні відповідають ексимерним молекулярним Rg_2 -центрам. Для чистих інертних кріокристалів досить повно експериментально та теоретично вивчені основні характеристики екситонних збуджень, особливості екситон-фононної взаємодії та оцінений їх час життя [44, 111, 112]. Показано, що відносний баланс між когерентними та автолокалізованими екситонами, що співіснують у ґратці, визначається висотою та формою адіабатичного бар'єру, що розділяє їх в конфігураційному просторі. Межа відносного балансу між ними може бути зміщена введенням дефектів та домішок у кріокристал. У роботах [112, 113] відзначено, що домішки ксенону з концентраціями 10^{-3} – $10^{-1}\%$ у криптоні призводять до зростання інтенсивності домішкової люмінесценції за відсутності падіння власного випромінювання матриці. Більш того, реєструвалося його збільшення на 20% у порівнянні з інтенсивністю випромінювання з чистого кристалу криптону. У масивних кристалах ксенону люмінесценція вільних екситонів спостерігалася тільки в досконалих бездефектних зразках, при цьому її інтенсивність різко зростала при зниженні температури кристалу менше, ніж 60 К [114].

У вільних кластерах інертних газів екситонні рівні проявляються в спектрах поглинання, сформованих за характерний час масштабу 10^{-14} – 10^{-15} с. У роботах [115–117] показано, що екситонні рівні, як поверхневі, так і об'ємні, можуть існувати у нанокластерах з розміром 50–150 ат/кл. Час життя вільного екситона значно більший ($\sim 10^{-9}$ с), тому він може ефективно затухати при взаємодії з домішками, дефектами, поверхнею кристала а також

за рахунок автолокалізації в збуджені атомарні та молекулярні центри. До даного дослідження не повідомлялося про спостереження люмінесценції від об'ємних і поверхневих екситонів у вільних нанокластерах інертних газів, у тому числі ксенону. Разом з тим, виявлення екситонної люмінесценції нанокластерів інертних газів має не лише самостійний інтерес для фізики кластерів, але й відкриває нові підходи для вивчення ефектів квантового конфайнмента, у тому числі в квантових точках на основі ван-дер-ваальсових кластерів. Наприклад, у даний час квантові ефекти широко вивчаються методом люмінесценції в напівпровідникових кластерах [4, 118].

У даному розділі наведені результати експериментального дослідження вільних екситонів в аргон-ксенонових (Ar-Xe) нанокластерах, сформованих у надзвуковому струмені [119–121]. Завданням дослідження було визначити умови виникнення та існування поверхневих і об'ємних екситонів у нанокластерах зі структурою багат шарового ікосаедра та простежити їх еволюцію у процесі розпаду системи, починаючи з первинного ксенон-аргонового розчину.

4.1. Формування у надзвуковому струмені нанокластерів Хе з оболонкою Ar та без неї

Експерименти були проведені на вільних нанокластерах Хе та Ar-Xe, сформованих у надзвуковому струмені в процесі його ізоентропійного розширення у вакуум [10, 11, 120–122]. Концентрація ксенону у газовій суміші варіювалася в інтервалі 1–3,0 %. Тиск P_0 і температура T_0 суміші газів на вході в сопло змінювалися від 0,05 МПа до 0,25 МПа та від 240 до 160 К, відповідно. Нанокластери збуджувалися на відстані 30 мм від вихідного отвору сопла електронами з фіксованою енергією $E = 1$ кеВ і струмом $I = 20$ мА, що дозволило провести кількісні порівняння спектрів, отриманих при різних початкових умовах. Спектри катодолюмінесценції реєструвалися у спектральному діапазоні 8–8,5 еВ, де розташовані резонансні лінії

випромінювання атомів Хе (3P_1) та смуги випромінювання об'ємних і поверхневих екситонів кріокристалів ксенону, а також поблизу 7 еВ, де спостерігається молекулярна смуга випромінювання Хе₂^{*}.

Змінюючи експериментальні параметри (такі, як концентрація ксенону в первинній суміші газоподібних аргону і ксенону, температура і тиск суміші на вході в сопло), можна було отримувати кластери ксенону двох типів: з оболонкою аргону та нанокластери Хе без вмісту аргону. Кластери Хе без оболонки Ar були отримані у фіксованому діапазоні концентрацій Хе у первинній газовій суміші. В той же час кластери з оболонкою аргону формувалися при більш високих або більш низьких концентраціях Хе. Розмір кора ксенону у нанокластерах Ar-Xe залежить від параметрів газу на вході в сопло та може відрізнитися на порядок величини, що призводить до помітних відмінностей в спектрах катодолюмінесценції.

Як було показано раніше, для параметрів газової суміші на вході в сопло $C_{Xe} = 1\%$, $T_0 = 245\text{ K}$, $P_0 = 0,1\text{ МПа}$ нанокластери складаються з двох компонентів: ксенонового кора та оболонки аргону [99–100]. Слід зазначити, що при цьому аргонова оболонка нанокластерів не має ксенону, а кор ксенону практично не містить аргону, тобто відбувається фазовий поділ на дві чисті компоненти з чіткою межею між ними. Про це, зокрема, свідчить той факт, що у матриці Ar відсутнє випромінювання гетероядерної молекули (ArXe)^{*} і молекули Хе₂^{*}. Крім того, у роботах [34, 36] було показано, що у разі конденсації бінарних сумішей Ar-Kr і Ar-Xe, концентрація більш важкої домішки у нанокластерах може перевищувати її концентрацію у первинній газовій суміші приблизно на один порядок величини. Для використаних у даному дослідженні параметрів концентрація ксенону у нанокластерах становила близько 10%.

4.2. Екситон-домішкові комплекси у багат шарових ікосаедричних нанокластерах Хе-Аг

Спільні спектроскопічні та електронографічні дослідження кластерів Аг-Хе [99, 100] показали, що в певних умовах має місце практично повний розпад системи на чисті твердотільні компоненти. У зв'язку з цим було цікаво простежити еволюцію екситонів у процесі розпаду системи з початкового ксенон-аргонового розчину.

У даному розділі представлені результати дослідження ксенон-аргонових кластерів без аргонової оболонки зі збільшенням в них вмісту аргонової компоненти [121]. Концентрація ксенону $C_{\text{Хе}}$ у початковій суміші газів варіювалася у інтервалі від 1,8 до 4,7% при постійному тиску $P_0 = 0,1$ МПа і температурі $T_0 = 190\text{--}200$ К. Вимірювання спектрів люмінесценції були проведені при щілинах спектрометра 25 мкм, що забезпечило спектральний дозвіл 0,002 еВ у досліджуваному інтервалі довжин хвиль. На рис. 4.1 наведені дифрактограми для ксенон-аргонової суміші з концентрацією ксенону $C_{\text{Хе}} = 2,5\%$ і 4,7% (а), а також спектр катодолюмінесценції для $C_{\text{Хе}} = 2,5\%$ (б).

На дифрактограмі для $C_{\text{Хе}} = 2,5\%$, як видно з рис. 4.1 (а), відсутні максимуми у області $s = 3,9 \text{ \AA}^{-1}$ (311); $5,3 \text{ \AA}^{-1}$ (331) + (421) і $6,1 \text{ \AA}^{-1}$ (333) + (511), які характерні для кластерів аргону. Це свідчить про те, що у цьому випадку аргон не утворює оболонки з декількох моношарів на поверхні ксенонного кора. Однак при $C_{\text{Хе}} = 4,7\%$ з'являються розмиті максимуми у місці розташування піків аргону (331)/(420) при $5,3 \text{ \AA}^{-1}$ і (333)/(511) при $6,1 \text{ \AA}^{-1}$, що є ознакою відчутного збільшення некристалічного аргонового компонента у приповерхневих шарах ксенонного кластера на початковому етапі фазової сегрегації. Слід підкреслити, що при цьому міжатомна відстань, яка визначається за положенням ксенонних максимумів, залишається практично незмінною, оскільки у внутрішніх шарах вміст аргону практично не змінюється. Згідно з електронографічними даними число атомів у кластері

при таких параметрах дорівнює приблизно 1000 ат/кл, а температура кластерів – приблизно 50 К [121, 126]. На рис. 4.1 (б) наведений спектр катодолюмінесценції, на якому тонкими лініями показано його розкладання на гаусові складові та їх сумарна обвідна.

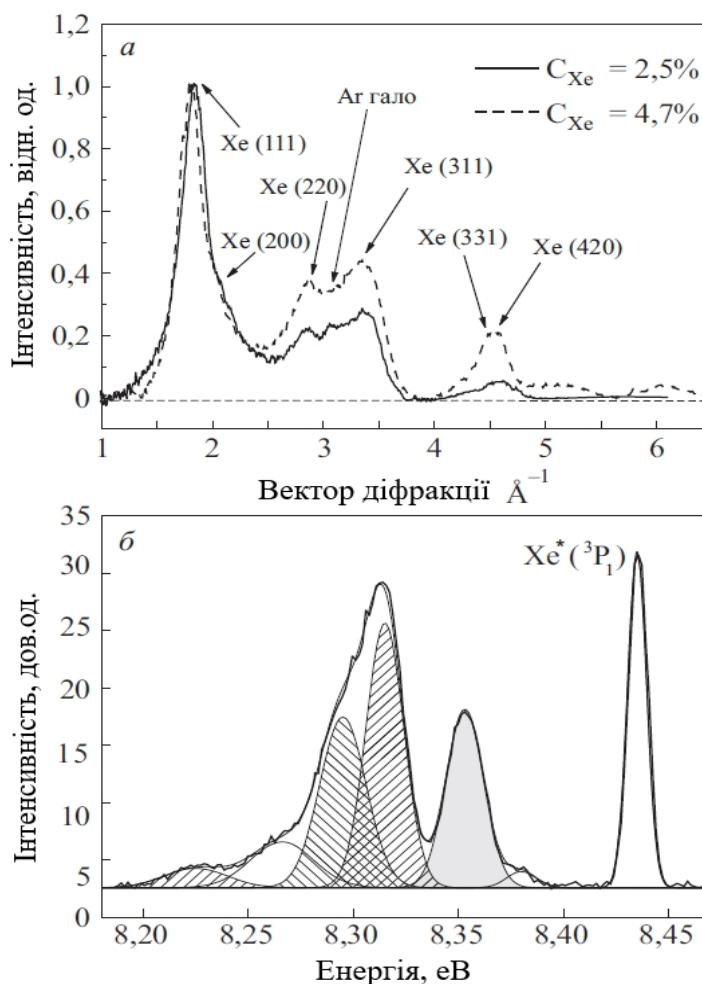


Рисунок 4.1. Дифрактограми (а) і спектр люмінесценції (б) від ксенон-аргонових кластерів зі структурою багат шарового ікосаедра, сформованих при конденсації бінарної аргон-ксенонової суміші ($P_0 = 0,1$ МПа, $T_0 \approx 200$ К, $C_{\text{Xe}} = 2,5\%$ і $4,7\%$).

Смуга 8,35 еВ (напівширина якої складає 21 меВ) співпадає з положенням смуги випромінювання об'ємного екситону $\Gamma(3/2)$ з квантовим числом $n = 1$ із кристалічного ксенону (8,33 еВ при $T = 50$ К напівширина 9 меВ) [123]. Смуги 8,23 еВ (35 меВ) та 8,32 еВ (21 меВ) виникають внаслідок

розщеплення кристалічним полем смуги випромінювання поверхневого екситона, а смуга 8,38 еВ раніше спостерігалася в спектрах люмінесценції масивних зразків твердого ксенону і була пов'язана з поверхневим поляритоном [112]. Інтенсивна лінія люмінесценції 8,44 еВ (11 меВ) випромінюється десорбованими атомами ксенону, які знаходяться далеко від поверхні кластера. Смуга 8,30 еВ (26 меВ) розташована у області забороненого переходу $^3P_2-^1S_0$, для якого заборона може зніматися поблизу поверхні зразка. Смуга 8,27 еВ (35 меВ) пов'язана з випромінюванням ексиплексної молекули $(ArXe)^*$ [128], що додатково свідчить про присутність аргону у кластері.

Розглянемо еволюцію інтенсивності смуг люмінесценції вільних об'ємного та поверхневого екситонів та їх енергетичне положення в залежності від концентрації ксенону C_{Xe} в первинній газовій суміші. На рис. 4.2 наведені залежності інтегральної інтенсивності ексиплексної смуги, екситонних смуг об'ємного (8,35 еВ) та поверхнево-дозволеного характеру

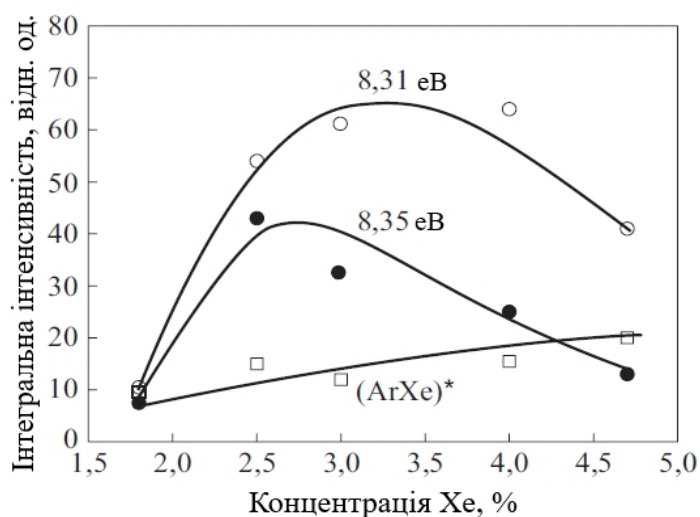


Рисунок. 4.2. Поведінка інтегральних інтенсивностей випромінювання ексиплексної молекули $(ArXe)^*$, а також смуг випромінювання об'ємного (8,35 еВ) та поверхневого (8,31 еВ) екситонів в залежності від концентрації ксенону у первинній аргон-ксеноновій суміші.

(8,31eВ) від концентрації Хе у газовій суміші. Інтенсивність ексиплексної смуги (ArXe)* безперервно зростає зі збільшенням $C_{\text{Хе}}$ у досліджуваному інтервалі концентрацій. У той же час зростання інтенсивності екситонних смуг спостерігається у інтервалі концентрацій від 1,8 до 2,5%, після чого у інтервалі 2,5–3,0% починається їх зменшення. При $C_{\text{Хе}} = 4,7\%$ вони мають інтенсивність у кілька разів меншу в порівнянні з їх максимальними значеннями. Слід зазначити, що у разі збільшення концентрації ксенону від 2,5 до 4,7%, спостерігалось зростання інтенсивності молекулярної смуги (Xe₂)* при 7,0 eВ, що свідчить, як і в разі криокристалів ксенону, про локалізацію екситону у неупорядкованій ґратці з утворенням зв'язаного збудженого молекулярного центру (у впорядкованій ґратці ця смуга люмінесценції розташована біля 7,2 eВ) [130]. На рис. 4.3 відображений «червоний» зсув смуги 8,355 eВ об'ємного екситону зі збільшенням

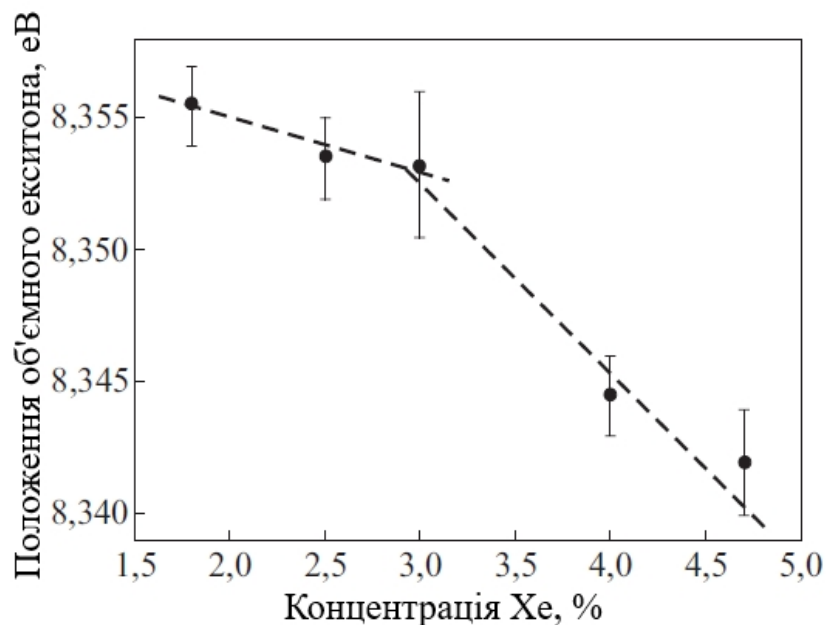


Рисунок 4.3. «Червоний» зсув енергетичного положення смуги випромінювання об'ємного екситона (екситон-домішкового комплексу) в залежності від концентрації ксенону у аргон-ксеноновій газовій суміші.

концентрації ксенону. Для інших смуг зсув не спостерігався. До концентрації Хе 3% зсув невеликий, приблизно 2 меВ, але при подальшому збільшенні концентрації спостерігається його значне зростання. За даними електронографії (див. рис. 4.1 (а)) при збільшенні $C_{\text{Хе}}$ відбувається зростання вмісту аргонного компонента у кластері. Оскільки при цьому міжатомні відстані практично не змінюються, зсув екситонної смуги може бути пов'язаний саме зі зміною концентрації атомів аргону у кластері. У той же час, відомо, що до «червоного» зсуву екситонних смуг може призводити формування екситон-домішкових комплексів [130]. У даному випадку це буде відповідати утворенню зв'язаного стану екситона у матриці ксенону з атомами (або агрегаціями) аргону.

Масштаб цього зсуву (кілька меВ) залежить від енергії зв'язку і може змінюватися в залежності від структури домішкового центру. При збільшенні концентрації ксенону у газовій суміші, нанокраплі, які зароджуються на першому етапі формування твердих агрегацій, стають більш «гарячими» за рахунок виділення прихованої теплоти конденсації. При цьому посилюється процес дифузії поверхнево-активних атомів аргону у зовнішні шари краплі, тобто, відбувається збагачення зовнішніх шарів аргонном. Це збагачення збільшує ймовірність утворення екситон-домішкових комплексів на 2-х, 3-х та багатоатомних агрегаціях аргону.

Збільшення «червоного» зсуву при концентраціях Хе 2,5–3% можливо пов'язати з тим, що при зростанні числа атомів аргону у кластері, поряд з екситон-домішковими комплексами, на одиночному атомі аргону починають ефективно виникати, особливо поблизу поверхні, екситон-домішкові комплекси на аргонних агрегаціях, які мають більшу енергію зв'язку. Одночасно поруч з цими комплексами, за рахунок спотворення ґратки, знижується бар'єр локалізації, тобто збільшується ймовірність релаксації екситонів на глибокі локальні рівні молекулярних центрів $(\text{Хе}_2)^*$, які випромінюють широку смугу з максимумом поблизу 7,0 еВ.

За нашими даними, ця локалізація посилюється при концентрації ксенону у газовій суміші більшої за 2,5–3%, тобто, коли відбувається значний зсув екситонних смуг з одночасним зменшенням їх інтенсивностей (див. рис. 4.6). Кількість ексиплексних комплексів $(\text{XeAr})^*$ у цьому діапазоні концентрацій зростає, при цьому у процесі локалізації екситонів поряд з ексимерними молекулами $(\text{Xe}_2)^*$ утворюються гетероядерні збуджені центри.

4.2.1. Картина формування екситонної люмінесценції у багат шаровому ікосаедрі

Загальна картина формування екситонної люмінесценції у некристалічному середовищі, яким є багат шаровий ікосаедр, виглядає наступним чином. За відсутності домішки вільний екситон після свого народження повинен швидко, за характерні фонові часи (внаслідок малого енергетичного бар'єру у неупорядкованому середовищі), заселити глибокі локальні стани, якими є збуджені молекулярні центри типу $(\text{Xe}_2)^*$. Він може також, локалізуючись на поверхні, викликати десорбцію збуджених атомів ксенону. Однак, якщо у кластері існують домішкові центри (аргон), які екситон не здатний іонізувати, виникає канал утворення екситон-домішкових комплексів. У разі невеликої енергії зв'язку та набагато меншої ширини екситонної зони рівень енергії екситон-домішкового комплексу буде розташований дуже близько до найнижчого стану об'ємного екситона матриці. Для інертних газів рівні енергії об'ємних екситонів існують у кластерах з числом атомів 50–100 і вище, у тому числі і у випадку багат шарового ікосаедра, що підтверджується вимірами спектрів збудження люмінесценції (спектрами поглинання з характерним часом масштабу 10^{-14} с) [116, 125, 131]. Більш того, за даними оптичного поглинання, рівень енергії об'ємного екситона існує навіть у рідкому ксеноні, коли у флукутуючому середовищі виникає короткоживучий кластер. Однак за час 1–3 пс такий екситон зникає з утворенням ексимерної молекули $(\text{Xe}_2)^*$ [132]. У ксеноні ширина найнижчої екситонної зони $\Gamma(3/2)$ дорівнює $\Delta \approx 1$ еВ, а енергія ван-

дер-ваальсового зв'язку екситона на атомі аргону становить $s \approx 2$ меВ при радіусі взаємодії 6 \AA , близькому до міжплощинної відстані у твердому ксеноні (для обчислень можуть бути використані дані роботи [134], з урахуванням того, що радіус екситона у ксеноні становить $\approx 3 \text{ \AA}$). Як відомо, для молекулярних і напівпровідникових кристалів значення $\Delta/\varepsilon \approx 10^3$ відповідає ефекту гігантського збільшення сили осцилятора оптичного переходу $f \propto (\Delta/\varepsilon)^{3/2}$ екситон-домішкового комплексу [131]. Саме з цієї причини екситон проявляється з високою інтенсивністю у спектрах випромінювання з некристалічного середовища. У разі збільшення вмісту аргонів атомів у кластері, вмикається взаємодія екситона з агрегаціями аргону. Оскільки енергія зв'язку таких екситон-домішкових комплексів збільшується, спостерігається «червоний» зсув смуги люмінесценції. Крім того, виявлено, що максимуми випромінювання поверхневих екситонної та поляритонної смуг помітно менш чутливі до вмісту аргону.

При повній фазовій сегрегації, коли ксеноновий кор вкритий оболонкою аргону, вільні об'ємні екситони практично повністю конвертуються у глибокі локальні центри молекулярного типу. Збуджені атоми ксенону, маючи надлишок кінетичної енергії, здатні навіть «прострілювати» оболонку аргону та випромінювати у вигляді надповерхневого або десорбованого атомів [120, 121, 135].

4.3. Висновки до розділу 4

1. Вперше у вільних нанокластерах ксенону методом катодолюмінесценції зареєстровані смуги вільних об'ємних (8,35 еВ) та поверхневих (8,23 і 8,31 еВ) екситонів.

2. Сформовано загальну картину виникнення екситон-домішкової люмінесценції у некристалічному середовищі, яким є багаточисельний ікосаедр.

3. Виявлено, що смуга люмінесценції 8,27 eV ексиплекса (ArXe)*, яка досить чутлива до формування оболонки аргону, може служити зондом при вивченні фазової сегрегації в змішаних кластерах.

4. Отримані результати відкривають нові можливості для дослідження екситонних рівнів у неупорядкованих конденсованих середовищах інертних елементів шляхом створення екситон-домішкових рівнів з гігантськими силами осцилятора.

РОЗДІЛ 5

СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕХОДУ ВІД КВАЗИКРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ БАГАТОШАРОВОГО ІКОСАЕДРА ДО КРИСТАЛІЧНОЇ ГЦК СТРУКТУРИ НАНОКЛАСТЕРІВ АРГОНУ, КРИПТОНУ ТА КСЕНОНУ

5.1. Новий підхід до аналізу спектрів катодолюмінесценції вільних кластерів інертних елементів

Дослідження спектрів катодолюмінесценції нанокластерів, що формуються у надзвукових струменях, є одним з найбільш інформативних методів дослідження динаміки електронної підсистеми як гомогенних, так і гетерогенних нанокластерів. У наших роботах [10, 11, 98, 99] та роботах інших дослідницьких груп [125, 131] був показаний вплив фазового складу струменя та розмірів нанокластерів інертних газів на процеси релаксації електронних збуджень в нанокластерах а також на вигляд та розподіл інтенсивності зареєстрованих ВУФ спектрів катодолюмінесценції [135].

Однією з найважливіших кількісних характеристик у цих спектрах є інтегральна інтенсивність досліджуваних смуг випромінювання нанокластерів. Вона містить цінну інформацію про процеси утворення та релаксації електронних збуджень, що у випадку кластерів значною мірою визначаються складом кластеру та його структурою. Оскільки інтегральна інтенсивність смуг залежить від усього об'єму кластеризованої речовини, що збуджується в струмені, її значення залежать не лише від усереднених характеристик окремого кластера, але й від загальної кількості кластерів у струмені. І це становить значну проблему, оскільки надзвуковий струмінь, окрім сконденсованої частини речовини у вигляді кластерів різного розміру, має також несконденсований газоподібний компонент. При зміні середньозваженого розміру кластерів, що задається режимом витікання струменя (параметрами газової суміші на вході в сопло), буде також

змінюватися і рівень конденсації речовини в струмені (загальна кількість кластеризованої речовини), що неодмінно матиме вплив на інтенсивність отриманих спектрів. Це значно ускладнює аналіз спектрів з точки зору еволюції спектральних характеристик при зміні середнього розміру кластера та пов'язаних з ним структури і фізичних властивостей. Для вирішення цієї проблеми було необхідно розробити новий підхід до аналізу спектрів катодолюмінесценції нанокластерів, який би враховував зміну частки кластеризованої речовини в струмені при зміні режиму його витікання. У цьому розділі викладено результати експериментальних досліджень нанокластерів трьох інертних газів – аргону, криптону та ксенону, що дали змогу реалізувати цей новий підхід.

Вільні нанокластери аргону, криптону і ксенону формувалися методом адіабатичного розширення струменя відповідного газу у вакуум через надзвукове конічне сопло з критичним діаметром $d_{кр} = 0,34$ мм, кутом розхилу конуса $8,6^{\circ}$ і співвідношенням площин вихідного та критичного перерізів $S_v/S_{кр} = 36,7$. Розмір і структура нанокластерів задавалися зміною температури газоподібних аргону, криптону та ксенону на вході у сопло. Тиск газу при цьому підтримувався постійним $P_0 = 0,1$ МПа. Визначення середнього розміру кластерів у струмені здійснювалося у відповідності з модифікованим співвідношенням Хагени [37, 38, 78], яке було отримане за результатами електронографічних досліджень, проведених з використанням сопла з такими самими параметрами, як і в даній дисертаційній роботі. Температура кластерів у досліджуваному інтервалі розмірів була незмінною і становила близько 40 К для аргону, 50–60 К для криптону та 80 К для ксенону. Нанокластери збуджувалися електронами з енергією $E_{ел} = 1$ кеВ та струмом $I_{ел} = 20$ мА, а в деяких експериментах – фотонами з енергією, що не перевищувала $E_{ф} = 10$ еВ. Діапазони досліджуваних середніх розмірів нанокластерів становили 500–8900 ат/кл для аргону, 100–8500 ат/кл для криптону та 160–18000 ат/кл для ксенону та охоплювали наступні структури – аморфну поліікосаедричну, квазікристалічну багат шарового

ікосаедра та кристалічну ГЦК структуру (з можливою домішкою ГПУ фази для найбільших кластерів) [30, 31].

Спектри катодолюмінесценції реєструвалися у діапазоні енергій фотонів від 6 до 11,7 eV, де розташовані головні молекулярні континууми інертних газів, які пов'язані з нейтральними та зарядженими збудженими молекулярними центрами (ексимерними комплексами), що виникають як результат локалізації екситонів, найнижчі енергетичні стани яких ефективно заселяються при зіткненні кластерів з електронами [5, 11].

5.1.1. Вплив кластеризації на інтегральну інтенсивність смуг випромінювання нанокластерів

Характерні спектри катодолюмінесценції нанокластерів аргону, криптону та ксенону з приблизно однаковим розміром наведені на рис. 5.1. У спектрах присутні дві інтенсивні смуги, які випромінюються нейтральними ексимерними молекулами $(Rg_2)^*$ та зарядженими ексимерними комплексами $(Rg_4^+)^*$, $Rg = Ar, Kr, Xe$. У разі нанокластерів аргону, крім випромінювання з найнижчих коливально-релаксованих станів ексимерної молекули $(Ar_2)^*$, спостерігається так звана «гаряча» люмінесценція, пов'язана з радіаційними переходами зі збуджених коливальних станів.

Інтегральні інтенсивності досліджуваних смуг випромінювання у спектрах катодолюмінесценції нанокластерів визначаються перерізом збудження одиниці об'єму речовини, що випромінює, густиною потоку збуджуючих частинок та ймовірністю реалізації радіаційного каналу, який відповідає за формування досліджуваної смуги, а також загальним обсягом речовини, яка бере участь у процесах збудження та подальшого випромінювання. При збудженні нанокластерів електронним пучком постійної густини інтегральна інтенсивність I пропорційна перерізу

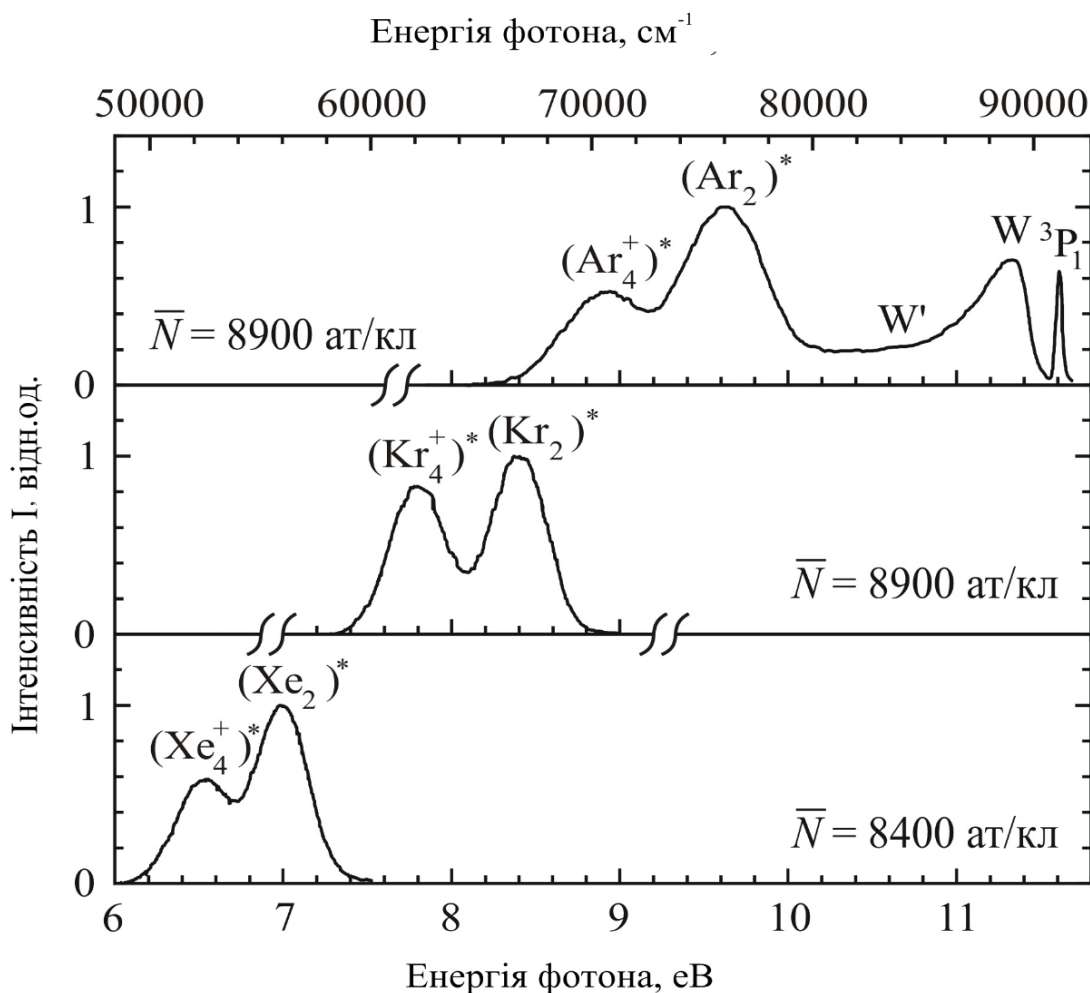


Рисунок 5.1. Спектри катодолумінесценції нанокластерів аргону, криптону і ксенону, що містять смуги випромінювання нейтральних ексимерних молекул $(Rg_2)^*$ та заряджених ексимерних комплексів $(Rg_4^+)^*$, $Rg = Ar, Kr, Xe$.

збудження нанокластера, кількості збуджених кластерів та ймовірності реалізації каналу релаксації збуджень:

$$I \sim \sigma_{\text{exc}} n_{\text{cl}} P_{\text{rad}}, \quad (5.1)$$

де I – інтегральна інтенсивність смуги випромінювання, σ_{exc} – переріз збудження одного нанокластера, n_{cl} – кількість збуджених нанокластерів, а P_{rad} – ймовірність реалізації радіаційного каналу.

Кількість збуджених нанокластерів n_{cl} визначається загальною кількістю кластеризованої у надзвуковому струмені речовини N_{cl} і середнім розміром \bar{N} кластерів у зоні збудження:

$$n_{cl} = N_{cl} / \bar{N}. \quad (5.2)$$

При цьому величину N_{cl} можливо виразити через ступінь кластеризації речовини у струмені:

$$N_{cl} = n_0 c_{cl}, \quad (5.3)$$

де n_0 – загальна кількість атомів речовини в струмені, а c_{cl} – частка атомів, сконденсованих у кластери. Тоді:

$$n_{cl} = c_{cl} n_0 / \bar{N}. \quad (5.4)$$

У роботі [88] була проведена теоретична оцінка максимальної концентрації зв'язаних атомів c_{max} у надзвуковому струмені чистого атомарного газу у процесі його розширення:

$$c_{max} \sim \frac{T_*}{\varepsilon_0} \ln N_{max}, \quad (5.5)$$

де N_{max} – максимальна кількість атомів у кластері наприкінці процесу розширення, T_* – температура початку конденсації, а ε_0 – середня енергія зв'язку атомів кластера, яка припадає на один атом.

Для нанокластерів великих розмірів середня енергія зв'язку слабо залежить від розміру кластера і близька до значень макроскопічної системи, при цьому їх відношення може вважатися константою. Оскільки в експериментах нанокластери збуджувались у тій частині струменя, де вони мають практично найбільший середній розмір і процес їх подальшого зростання вже завершений [10, 11], можна вважати, що максимальний розмір кластерів у струмені N_{max} пропорційний середньому (середньозваженому) розміру досліджуваних кластерів \bar{N} ($N_{max} = A\bar{N}$), а частка сконденсованої у кластери речовини c_{cl} визначається виразом (5.5) з точністю до числового

множника A під логарифмом: $c_{cl} \sim \ln A \bar{N}$. У цьому випадку вираз (5.4) можливо представити у наступному вигляді:

$$n_{cl} \sim (n_0 \ln \bar{N} / \bar{N} + n_0 \ln A / \bar{N}), \quad (5.6)$$

або у разі припущення малості другого члена у виразі (5.6) для кластерів з розмірами, досліджуваними у даній дисертаційній роботі:

$$n_{cl} \sim n_0 \ln \bar{N} / \bar{N}. \quad (5.7)$$

Оскільки n_0 визначається тиском газу на вході у сопло p_0 ($p_0 \sim n_0$), то:

$$n_{cl} \sim p_0 \ln \bar{N} / \bar{N}. \quad (5.8)$$

В проведених експериментах тиск p_0 залишався незмінним, тому:

$$n_{cl} \sim \ln \bar{N} / \bar{N}. \quad (5.9)$$

Переріз збудження нанокластера електронами у загальному випадку є функцією від енергії електронів і розміру нанокластера. У разі збудження нанокластерів електронами з однаковою енергією, у якості перерізу збудження σ_{exc} може бути взятий геометричний переріз кластера, пропорційний $\bar{N}^{2/3}$. Тоді з урахуванням залежності $\sigma_{exc} \sim \bar{N}^{2/3}$ і виразу (5.9) для n_{cl} , вираз (5.1) для інтегральної інтенсивності I матиме вигляд:

$$I \sim \bar{N}^{2/3} n_{cl} P_{rad} \sim \bar{N}^{-1/3} \ln \bar{N} P_{rad}. \quad (5.10)$$

Вираз (5.10) дає можливість, використовуючи експериментальні значення інтегральної інтенсивності I відповідної смуги люмінесценції нанокластерів, отримати інформацію про величину P_{rad} , яка відображає фізику процесів, що призводять до реалізації досліджуваних випромінювальних переходів усередині одного кластера. Для аналізу спектрів зручно розділити логарифмічну та степеневу залежності і використовувати нормовану інтегральну інтенсивність $I/\ln \bar{N}$:

$$I / \ln \bar{N} \sim \bar{N}^{-1/3} P_{\text{rad}}; \quad P_{\text{rad}} \sim \bar{N}^{1/3} I / \ln \bar{N}. \quad (5.11)$$

У наступних підрозділах співвідношення (5.11) буде застосовано для аналізу спектрів катодолюмінесценції вільних нанокластерів трьох інертних елементів – аргону, криптону та ксенону.

5.2. Аналіз спектрів катодолюмінесценції нанокластерів аргону

Спектри катодолюмінесценції з розкладанням на гаусові компоненти для квазікристалічних ($\bar{N} \approx 1000$ ат/кл, діаметр кластера 42 Å, верхня крива) та кристалічних ($\bar{N} \approx 8900$ ат/кл, діаметр кластера 87 Å, нижня крива) нанокластерів аргону наведені на рис. 5.2 а [135]. Розкладання спектрів на гаусові компоненти було проведено для смуг випромінювання коливально-релаксованої ексимерної молекули $(\text{Ar}_2)^*$ 9,6 еВ та зарядженого ексимерного комплексу $(\text{Ar}_4^+)^*$ 8,9 еВ (штрихована лінія), а також смуг W' і W з максимумами при 10,6 і 11,3 еВ, відповідно, пов'язаних з випромінюванням з «гарячих» (частково коливально-релаксованих та нерелаксованих) станів молекули $(\text{Ar}_2)^*$ (пунктирні лінії). Асиметрична смуга W апроксимована сумою трьох гаусіанів. Врахування смуг W' і W було необхідне для більш коректного розрахунку інтегральних інтенсивностей смуг $(\text{Ar}_2)^*$ та $(\text{Ar}_4^+)^*$.

Слід зазначити, що в спектрах плівкових кріокристалів аргону при селективному фотозбудженні або збудженні електронами смуга $(\text{Ar}_4^+)^*$ не була зареєстрована, а смуга $(\text{Ar}_2)^*$ мала зміщення у короткохвильову область приблизно на 0,1 еВ [137, 138]. При цьому інтенсивність «гарячої» люмінесценції (смуги W' і W) була меншою на порядок величини відносно смуги $(\text{Ar}_2)^*$. У кріокристалах смуга випромінювання нейтральних коливально-релаксованих ексимерів $(\text{Ar}_2)^*$ має форму обвідної двох смуг, які пов'язані з радіаційним розпадом ексимерних молекул, утворених у результаті автолокалізації вільних екситонів (компонента при 9,78 еВ), а

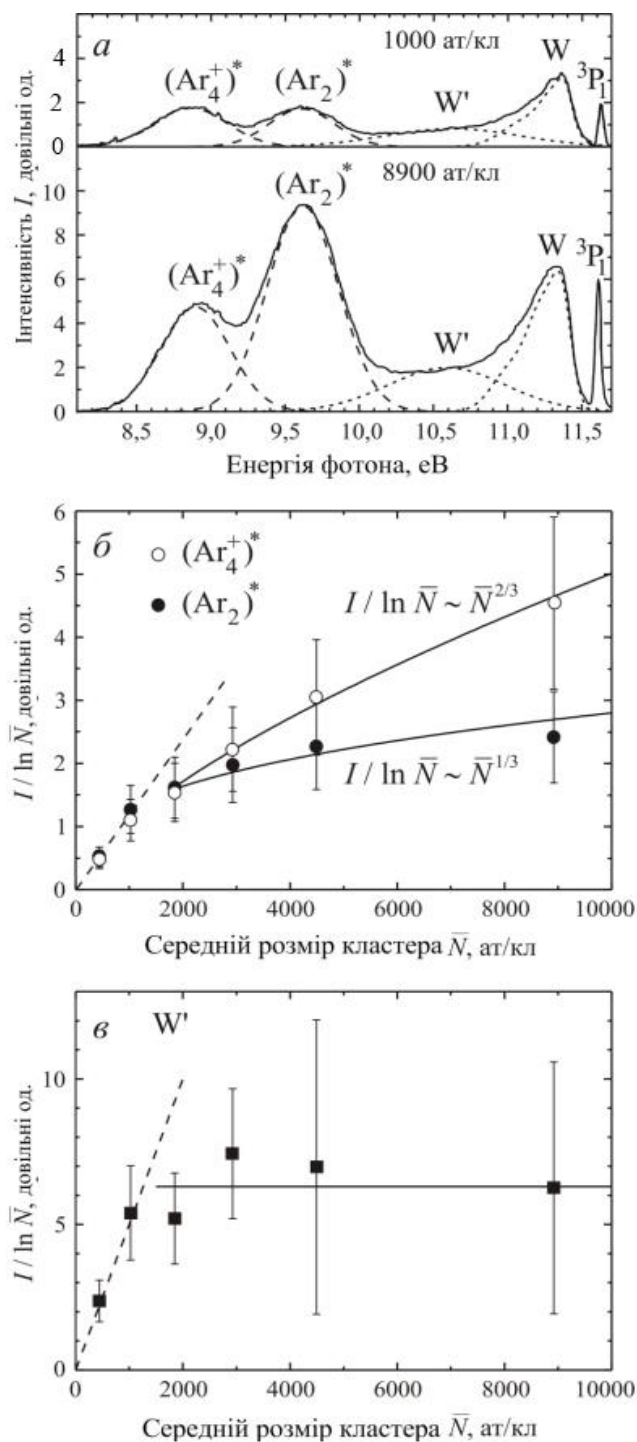


Рисунок 5.2. Спектри люмінесценції кластерів аргону розміром $\bar{N} \approx 1000$ і 8900 ат/кл. Експериментальні дані представлені суцільними лініями, розкладання спектрів на гаусові компоненти показано штриховими $(Ar_2)^*$ і $(Ar_4^+)^*$ і пунктирними W' і W лініями (а), залежності нормованих на $\ln \bar{N}$ інтегральних інтенсивностей від середнього розміру нанокластерів для смуг $(Ar_2)^*$, $(Ar_4^+)^*$ (б) та W' (в).

також внаслідок локалізації екситонів на структурних дефектах та різного роду неоднорідностях кристалічної ґратки, у тому числі індукованих електронами (компонент при 9,6 еВ) [139]. У нанокластері найбільш ефективний канал для локалізації екситонів забезпечують дефекти, які формуються у великій кількості у процесі його росту, тому смуга $(Ar_2)^*$ на рис. 5.2 (а) складається лише з довгохвильової компоненти при 9,6 еВ і добре описується одиночним гаусовим контуром. Аномально висока інтенсивність «гарячої» люмінесценції (W' і W) в нанокластерах може бути пов'язана зі значним внеском десорбованих із нанокластерів молекул [11].

5.2.1. Еволюція молекулярних континуумів $(Ar_2)^*$ і $(Ar_4^+)^*$ зі зміною розміру та структури нанокластерів

Еволюція молекулярних континуумів $(Ar_2)^*$ і $(Ar_4^+)^*$ зі зміною розміру (і структури) нанокластерів була досліджена для нанокластерів аргону в діапазоні середніх розмірів від 500 до 8900 ат/кл. Для вибраних значень середнього розміру кластерів були розраховані усереднені інтегральні інтенсивності смуг $(Ar_2)^*$ і $(Ar_4^+)^*$. Розмірні залежності цих інтенсивностей I , нормованих на $\ln \bar{N}$ згідно з виразом (5.11), показані на рис. 5.2 (б). Видно, що для обох смуг існують дві області розмірів кластерів, які характеризуються різним ходом нормованої інтегральної інтенсивності $I/\ln \bar{N}$. У області кластерів з $\bar{N} \geq 1800$ ат/кл нормовані інтенсивності зростають нелінійно зі зростанням \bar{N} . Їх поведінка добре описується степеневою залежністю $I/\ln \bar{N} \sim \bar{N}^\alpha$ з показниками степеня $\alpha = 2/3$ для молекули $(Ar_2)^*$ та $\alpha = 1/3$ для зарядженого ексимерного комплексу $(Ar_4^+)^*$.

Використовуючи вираз (5.11), можливо перейти від інтенсивності I до величини P_{rad} , яка характеризує ймовірність висвічування молекули з одного кластеру. Тоді для нейтральних ексимерних молекул $(Ar_2)^*$ маємо $P_{\text{rad}} \sim \bar{N}$, а для заряджених ексимерних комплексів $P_{\text{rad}} \sim \bar{N}^{2/3}$. Це означає, що ймовірність висвічування нейтрального ексимера $(Ar_2)^*$ з нанокластеру

аргону пропорційна загальній кількості атомів у кластері, тобто його об'єму ($\bar{N} \sim \bar{R}^3$, $P_{\text{rad}} \sim \bar{R}^3$, де \bar{R} – середній радіус кластера). У той же час випромінювання комплексу $(\text{Ar}_4^+)^*$ визначається кількістю атомів, які містяться у певному приповерхневому шарі, об'єм якого пропорційний площі поверхні кластеру ($P_{\text{rad}} \sim \bar{R}^{2/3}$). Цей факт добре узгоджується з припущенням, що радіаційний розпад зарядженого ексимерного комплексу відбувається переважно у поверхневому шарі нанокластеру, оскільки саме з нього найбільш імовірна десорбція електронів, які вивільняються після іонізації нанокластеру, та, відповідно, найменш імовірна їх рекомбінація з позитивно зарядженими комплексами $(\text{Ar}_4^+)^*$. 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: $I / \ln \bar{N} \sim \bar{N}$.

Електронографічні вимірювання показують, що нанокластери Ar з розмірами $\bar{N} \leq 2000$ ат/кл мають аморфну поліікосаедричну або квазікристалічну структуру багат шарового ікосаедра [20, 30, 31]. Таким чином, можливо припустити, що різна поведінка нормованої інтегральної інтенсивності смуг $(\text{Ar}_2)^*$ і $(\text{Ar}_4^+)^*$ пов'язана з відмінностями у структурі кластерів. Перехідна область в такому випадку буде відображати наявність у струмені кластерів як кристалічної (ГЦК), так і квазікристалічної (ікосаедричної) структур, при цьому у області малих кластерів ($\bar{N} \leq 1000$ ат/кл) буде домінувати ікосаедрична структура з лінійною залежністю нормованої інтегральної інтенсивності смуг від розміру кластерів для обох молекулярних смуг. Відхилення нормованої інтенсивності смуги $(\text{Ar}_2)^*$ від смуги $(\text{Ar}_4^+)^*$ для ікосаедричних нанокластерів ($\bar{N} \leq 1000$ ат/кл) у бік менших значень, у порівнянні з ГЦК фазою, може бути якісно пояснене тим, що середня енергія зв'язку ε_0 атомів у нанокластері з ікосаедричною структурою має більші значення, ніж у нанокластерах з ГЦК структурою

[18]. Тоді у разі непостійного ε_0 , див. вираз (5.5), вираз (5.11) буде мати вигляд: $I / \ln \bar{N} \sim \bar{N}^{-1/3} P_{\text{rad}} / \varepsilon_0$. Близькі значення нормованих інтенсивностей обох смуг для нанокластерів з $\bar{N} \leq 1000$ ат/кл пов'язані з тим, що у таких кластерах приповерхнева область, з якої найбільш імовірна емісія електронів, характеризується структурою багат шарового ікосаедра, який складається лише з 6-ти атомних шарів (сфер Маккея) [140]. Тому розподіл об'єму кластера на поверхневі і внутрішні шари у цій області розмірів недоречний.

До структури кластера чутлива і смуга «гарячої» люмінесценції W' , що відображає переходи з частково релаксованих коливальних станів нейтральної ексимерної молекули $(\text{Ar}_2)^*$ (рис. 5.2 (в)). Внесок в неї можуть давати ексимерні молекули, що знаходяться на поверхні, а також ті, що десорбують з об'єму кластеру [11, 84]. Складність виділення контуру цієї смуги значно ускладнює аналіз розмірних залежностей її нормованої інтенсивності. Наприклад, у області кристалічних кластерів (1800–8900 ат/кл), вона може бути представлена у вигляді комбінації з декількох степеневих функцій. Проте якісний аналіз її поведінки дозволяє стверджувати, що вона так само, як і смуги висвічування релаксованих молекул $(\text{Ar}_2)^*$ і $(\text{Ar}_4^+)^*$, чутлива до структури кластерів, а її нормована інтенсивність локалізує перехід від квазікристалічної фази до кристалічної в тій же області розмірів кластерів $\bar{N} = 1000\text{--}1800$ ат/кл.

Таким чином, на прикладі нанокластерів аргону показано, що новий підхід до аналізу спектрів катодолюмінесценції, який враховує ступінь кластеризації речовини в надзвуковому струмені, дає можливість отримувати з них інформацію про структуру кластерів, зокрема, визначати діапазон середніх розмірів кластерів з квазікристалічною (ікосаедричною) та кристалічною структурами, а також область співіснування цих двох структур.

5.3. Спектри катодолюмінесценції нанокластерів криптону

На рис. 5.3 (а) наведено приклади спектрів катодолюмінесценції нанокластерів криптону у області розмірів, що охоплює як ікосаедричну, так і ГЦК фазу. Як і у випадку з кластерами аргону, у спектрах присутні дві

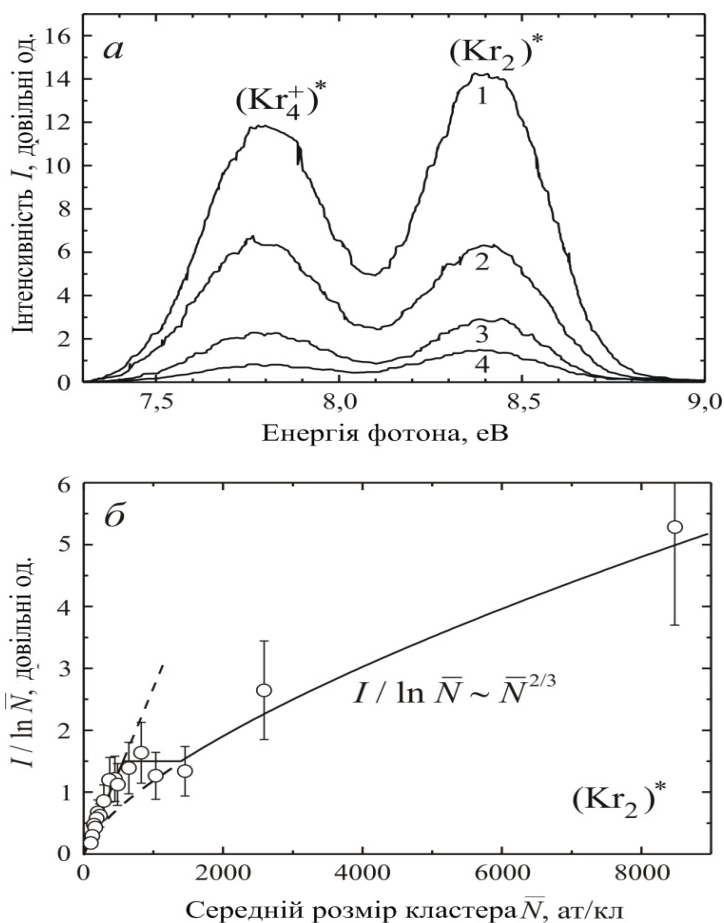


Рисунок 5.3. (а) – спектри люмінесценції смуг $(\text{Kr}_2)^*$ і $(\text{Kr}_4^+)^*$ для кристалічних (ГЦК) кластерів криптону, що містять 8500 ат/кл (1) і 2600 ат/кл (2), та квазікристалічних (ікосаедричних) кластерів розміром 1000 ат/кл (3) і 290 ат/кл (4); (б) – залежність нормованої інтенсивності $I / \ln \bar{N}$ смуги $(\text{Kr}_2)^*$ від середнього розміру кластерів.

інтенсивні смуги, які випромінюються нейтральними ексимерними молекулами $(\text{Kr}_2)^*$ та зарядженими ексимерними комплексами $(\text{Kr}_4^+)^*$. Усереднена за кількома вимірюваннями нормована інтегральна інтенсивність смуг $(\text{Kr}_2)^*$ і $(\text{Kr}_4^+)^*$ в залежності від середнього розміру кластерів наведена на рис. 5.3 (б). Так само, як і в розглянутому вище випадку з кластерами аргону, в наведеній залежності для кластерів криптону можливо виділити дві ділянки з якісно різним ходом і перехідну область між ними. Для кластерів з $\bar{N} \geq 1500$ ат/кл нормована інтенсивність смуги $(\text{Kr}_2)^*$ пропорційна $\bar{N}^{2/3}$, що говорить про те, що імовірність випромінювання нейтральної молекули $(\text{Kr}_2)^*$ пропорційна об'єму кластера ($P_{\text{rad}} \sim \bar{N}$). Для малих кластерів із середнім розміром $\bar{N} \leq 600$ ат/кл нормована інтенсивність має лінійний хід в межах похибки вимірювань і обробки результатів. Діапазон переходу між двома типами залежностей знаходиться, таким чином, у межах розмірів 600–1500 ат/кл. Згідно з даними електронографії [28], кластери криптону, що містять 1500 атомів і більше, мають кристалічну ГЦК структуру, а кластери менших розмірів – квазікристалічну фазу з ікосаедричною структурою.

Залежність нормованої інтегральної інтенсивності для смуги випромінювання заряджених ексимерних комплексів $(\text{Kr}_4^+)^*$ від розміру кластерів показана на рис. 5.4 (а). При розмірах більших за 1000–1500 ат/кл наведена інтегральна інтенсивність описується залежністю $I / \ln \bar{N} \sim \bar{N}^{1/3}$, з чого випливає, що ймовірність висвічування смуги $(\text{Kr}_4^+)^*$, так само як і смуги $(\text{Ar}_4^+)^*$, пропорційна площі поверхні кластера, а значить, заряджені ексимерні комплекси і в разі кристалічних кластерів криптону випромінюють з максимальною ефективністю з приповерхневого шару кластера. В області малих розмірів кластерів з $\bar{N} \leq 600$ –1000 ат/кл характер залежності змінюється, що продемонстровано у більшому масштабі на рис. 5.4 (б).

Практично у всій області, що відповідає ікосаедричній структурі кластерів, хід нормованої інтегральної інтенсивності має лінійну залежність $I / \ln \bar{N} \sim \bar{N}$. Лише для найменших кластерів ($\bar{N} \leq 230$ ат/кл) спостерігаються

відхилення, які виходять за межі похибки експерименту. Ці відхилення можливо пояснити двома причинами, а саме: зміною типу ікосаедричної

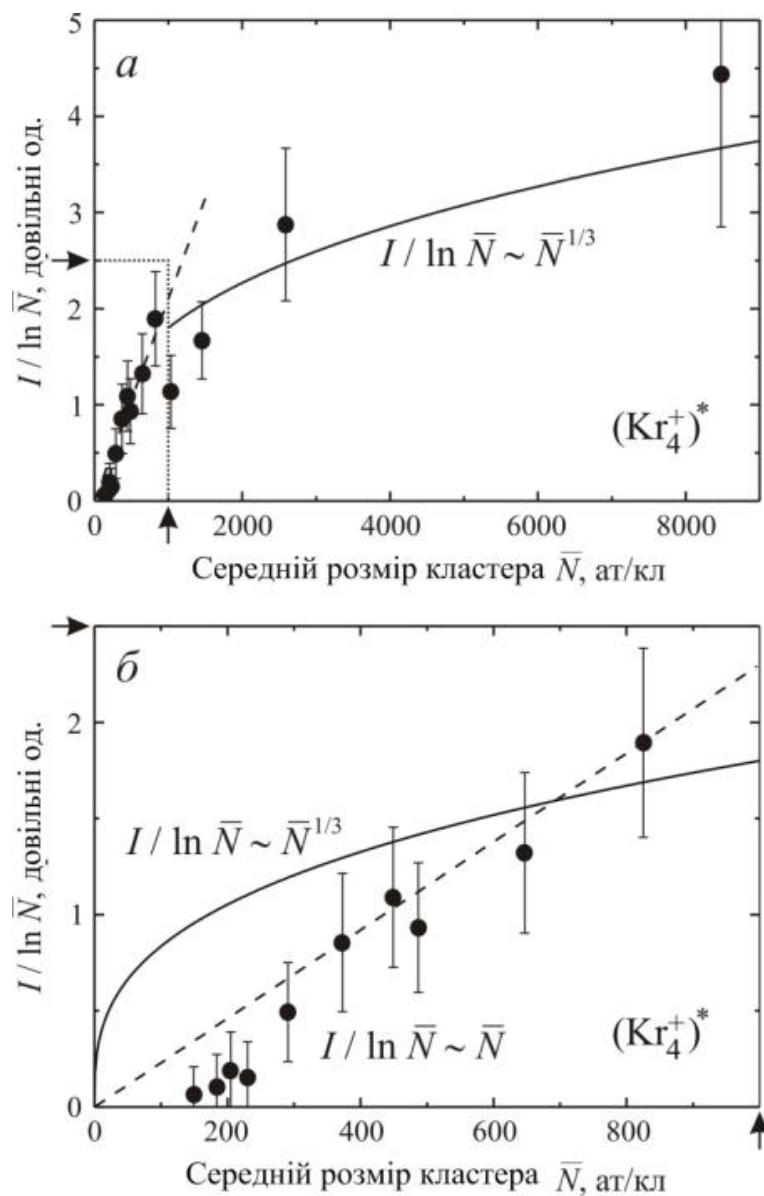


Рис. 5.4. Залежність нормованої інтенсивності $I / \ln \bar{N}$ смуги $(\text{Kr}_4^+)^*$ від середнього розміру кластерів, (а) у всьому діапазоні розмірів кластерів і (б) в області малих кластерів, виділеної в (а) пунктиром і стрілками.

структури кластерів, кластери розміром $\bar{N} \geq 500$ ат/кл мають переважно впорядковану структуру багат шарового ікосаедра, а менші кластери –

аморфну поліікосаедричну фазу; та збільшенням похибки у визначенні середнього розміру кластерів некристалічної структури при зменшенні розміру кластерів.

Перехідна область розмірів між двома структурами кластера для смуги випромінювання заряджених ексимерних комплексів $(\text{Kr}_4^+)^*$ виражена у меншій мірі, ніж для нейтральних ексимерів $(\text{Kr}_2)^*$ (600–1500 ат/кл). Це може бути пов'язане з тим, що інтенсивність смуги $(\text{Kr}_4^+)^*$ у цілому нижче інтенсивності смуги $(\text{Kr}_2)^*$ і розкид її значень зростає зі зменшенням розміру кластерів сильніше, тому необхідна більша кількість експериментальних точок для надійного виділення цієї області за спектрами $(\text{Kr}_4^+)^*$.

Таким чином, отримані експериментальні дані для нанокластерів криптоні дозволяють з достатньою впевненістю говорити про існування двох типів розмірної залежності нормованої інтенсивності смуг нейтральних ексимерів і заряджених ексимерних комплексів, які добре корелюють з даними електронографічних досліджень, як і в випадку з кластерами аргону, що верифікує вираз (5.5) для частки сконденсованої в кластери речовини, а відтак свідчить на користь запропонованого підходу до аналізу спектрів катодолюмінесценції кластерів інертних елементів.

5.4. Спектри катодолюмінесценції нанокластерів ксенону

Розглянемо результати аналогічних досліджень, які були проведені для кластерів ксенону. На рис. 5.5 (а) наведені спектри катодолюмінесценції ікосаедричних і кристалічних нанокластерів різного розміру зі смугами, які належать нейтральним ексимерам $(\text{Xe}_2)^*$ та зарядженим комплексам $(\text{Xe}_4^+)^*$. Як і для кластерів криптоні смуга випромінювання заряджених ексимерних комплексів $(\text{Xe}_4^+)^*$ має значну інтенсивність, близьку до інтенсивності смуги нейтральних ексимерів. Залежність нормованої інтенсивності смуги $(\text{Xe}_2)^*$ від розміру кластерів представлена на рис. 5.5 (б). Для неї можливо виділити три області розмірів кластерів, що характеризуються різною поведінкою

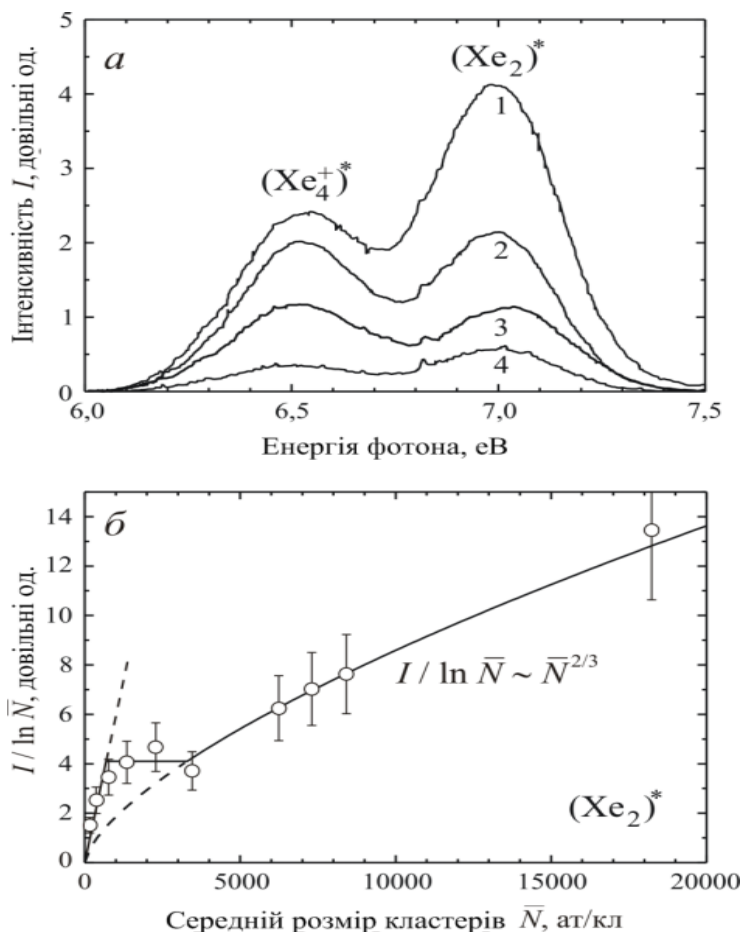


Рисунок 5.5. (а) Спектри катодолюмінесценції для (ГЦК) нанокластерів ксенону, що містять: (1) – 18000 ат/кл; (2) – 6200 ат/кл; (3) – 3500 ат/кл.; (4) квазікристалічні (ікосаедричні) кластери розміром 370 ат/кл. (б) залежність нормованої інтенсивності смуги $(\text{Xe}_2)^*$ від середнього розміру кластерів.

залежності нормованої інтенсивності смуги $(\text{Xe}_2)^*$:

- область кристалічних нанокластерів ($\bar{N} \geq 3000$ ат/кл) із залежністю $I / \ln \bar{N} \sim \bar{N}^{2/3}$, це свідчить про те, що смуга $(\text{Xe}_2)^*$ випромінюється зі всього об'єму кластера;
- область ікосаедричних нанокластерів ($\bar{N} \leq 1000$ ат/кл) з лінійним ходом нормованої інтенсивності, перехід до якої відображає зміну енергії зв'язку між атомами при зміні структури нанокластерів;

- перехідна область ($1000 \leq \bar{N} \leq 3000$ ат/кл), що містить кластери обох фаз.

Результати аналізу поведінки смуги заряджених ексимерних комплексів $(\text{Xe}_4^+)^*$ в залежності від середнього розміру нанокластерів представлені на рис. 5.6.

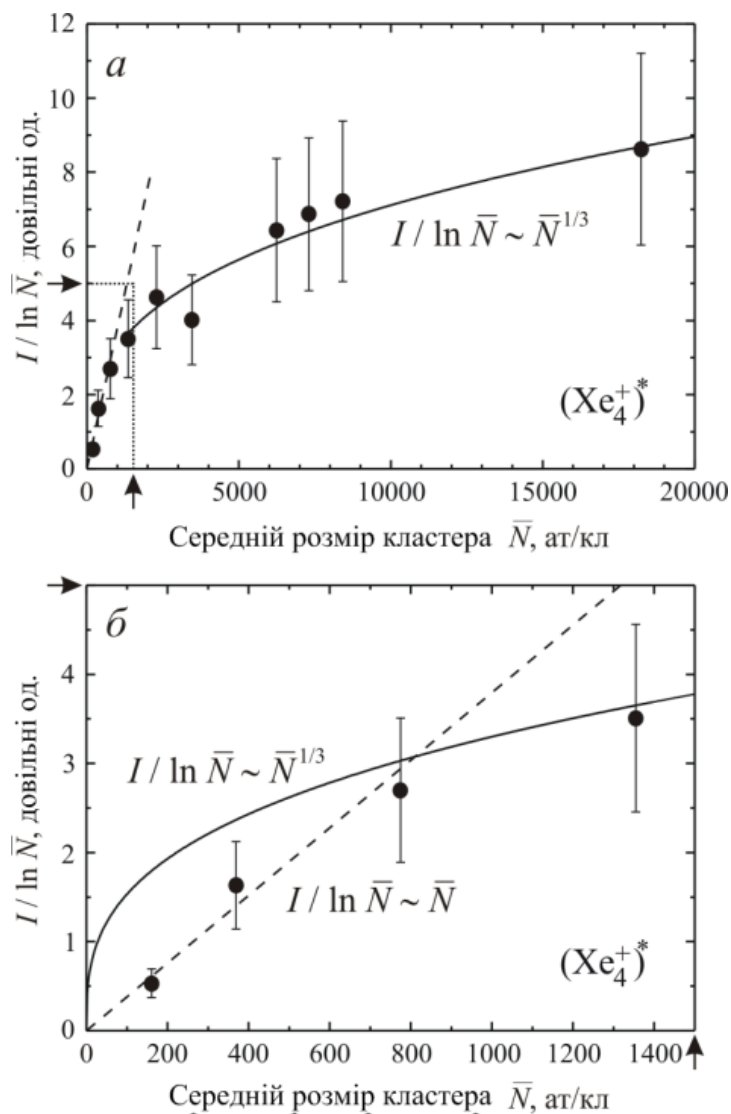


Рисунок 5.6. Залежності нормованої інтенсивності смуги $(\text{Xe}_4^+)^*$ від середнього розміру кластерів, (а) – у всьому діапазоні розмірів кластерів, (б) – у області малих кластерів.

Для смуги випромінювання $(\text{Xe}_4^+)^*$ нанокластерів з кристалічною структурою (рис.5.6 (а)) спостерігається залежність $I / \ln \bar{N} \sim \bar{N}^{1/3}$, яка

характерна для випромінювання молекул з приповерхневого шару кластера. Лінійний хід нормованої інтенсивності смуги зображений на рис. 5.6 (б) у вигляді залежності $I / \ln \bar{N} \sim \bar{N}$ відповідає ікосаедричним кластерам. Як і в кластерах криптону, в кластерах ксенону перехідна область між двома типами структур виражена слабо. Однак сам перехід від однієї структури до іншої проявляється досить чітко і укладається в інтервал значень середніх розмірів кластерів $\bar{N} \approx 1000\text{--}3000$ ат/кл (див. рис. рис.5.6 (а), (б)).

Таким чином, в рамках нового підходу, що враховує частку кластеризованої речовини в надзвуковому струмені, для нанокластерів ксенону отримано інформацію про діапазони їхніх середніх розмірів, що відповідають квазікристалічній структурі з віссю симетрії 5-го порядку і кристалічній ГЦК структурі.

5.5. Висновки до розділу 5

1. Вперше комплексно досліджено спектри катодолюмінесценції в області смуг випромінювання нейтральних $(Rg_2)^*$ та заряджених ексимерних комплексів $(Rg_4^+)^*$ вільних нанокластерів аргону, криптону та ксенону в широкій області розмірів від 100 до 18000 атомів на кластер, що охоплює як квазікристалічну ікосаедричну так і кристалічну ГЦК структури.

2. Розроблено та застосовано новий підхід до кількісного аналізу інтегральної інтенсивності I смуг у спектрах катодолюмінесценції кластерів інертних елементів, який вперше враховує ступінь кластеризації речовини у надзвуковому струмені. Показано, що частка речовини c_{cl} , сконденсованої у кластери, пропорційна логарифму середнього розміру кластерів сформованих у струмені, $c_{cl} \sim \ln \bar{N}$.

3. Застосування розробленого нами підходу дозволило вперше за даними спектрів катодолюмінесценції виділити дві області середніх розмірів кластерів, які характеризуються квазікристалічною фазою з віссю симетрії

п'ятого порядку (структура багаточарового ікосаедра) та кристалічною ГЦК фазою.

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена дослідженню 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 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.

3. Вперше у нанокластерах Ar-Xe зі структурою багат шарового ікосаедра зареєстрована смуга на довжинах хвиль вільних екситонів у кріокристалах Хе. 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 багаточарового ікосаедра) та кристалічною ГЦК фазою.

Достовірність представлених у дисертації результатів забезпечується використанням стандартних експериментальних методів та апробованих методик і відтворюваністю результатів експерименту.

Отримана в дисертаційній роботі картина 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 дослідження екситонної люмінесценції в квантових точках на основі ван-дер-ваальсових і напівпровідникових нанокластерів, для дослідження перехідної області співіснування ікосаедричної та ГЦК фаз, генерації кластерної плазми, формування нейтральних та іонізованих кластерних пучків, призначених для очищення, травлення і згладжування поверхонь, а також для отримання оптичних, магнітних і магнітооптичних наноструктур при осадженні нанокластерів на підкладки.

Подяка

Висловлюю свою щирю вдячність моєму науковому керівнику доктору фізико-математичних наук Камарчуку Геннадію Васильовичу за всебічну підтримку, постійну допомогу на всіх етапах роботи, особливо на її вирішальній стадії.

Дякую всім моїм співавторам по науковим публікаціям, співробітникам відділу Спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів доктору фізико-математичних наук Самоварову Володимирі Миколайовичу, Вакулі В. Л., Ткаченко Г. О., Данильченку О. Г. та Конотопу О. П. за участь та допомогу в проведенні експериментів, досвідчені та цінні поради, дружню підтримку в процесі роботи та плідні дискусії.

Автор вдячний всім співробітникам відділу Спектроскопії молекулярних систем та наноструктурних матеріалів за тепле ставлення, постійну підтримку та інтерес до даної роботи.

Щиро дякую моїй сім'ї за терпіння, підтримку та любов.

Висловлюю окрему подяку рецензентам моєї роботи, кандидату фізико-математичних Зінов'єву Петру Васильовичу та кандидату фізико-математичних Солодовнік Ангеліні Олександрівні за цінні поради та зауваження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Jena Puru and Castleman Jr. A. W. Clusters: A bridge across the disciplines of physics and chemistry. *PNAS*. 2006. V.103. P. 10560–10569.
2. Castleman Jr. A. W., Bowen K. H. Clusters: Structure, Energetics, and Dynamics of Intermediate States of Matter. *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 12911–12944.
3. Эфрос Ал. Л. Эфрос А. Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре. *ФТП*. 1982. Т. 16, № 7. С. 1209–1214.
4. Kanemitsu Y., Ando M., Matsuda K., Saiki T., White C. W. Photoluminescence spectra and dynamics of single CdS nanocrystals studied by scanning near-field optical microscopy. *Physica Status Solidi (A) Applied Research*. 2002. V. 190. P. 537–540.
5. Верховцева Э. Т., Бондаренко Е. А., Доронин Ю. С., Ратнер А. М. Влияние размерного эффекта в спектре энергии экситонов кластеров инертных элементов на релаксацию экситонов. *ФНТ*. 2000. Т. 32, № 10. С. 1246–1255.
6. Clusters of Atoms and Molecules IT. Solvation and Chemistry of Free Clusters, and Embedded, Supported, and Compressed Clusters / Ed H. Haberland. New York: Springer-Verlag, 1994. 412 p.
7. U. Kreibig, M. Vollmer. Optical Properties of Metal Clusters. *Springer Series in Materials Science*. 1995. vol. 25. 535 p.
8. Карпенко А. Ю., Батурін В. А. Джерела кластерного пучка. Частина 2. Формування кластерних пучків у соплових джерелах. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2012. Т. 4, № 4. С. 04015.
9. Верховцева Э. Т., Яременко В. И., Телепнев В. Д. Газоструйный имитатор ВУФ- и УМР- излучения Солнца и воздействие его излучения на материалы. *Косм. наука и технол.* 1998. Т. 4, № 2. С. 102–109.

10. Bondarenko E. A., Verkhovtseva E. T., Doronin Yu. S. Ratner A. M. New emission continua of rare-gas clusters in the VUV region. *Chem. Phys. Letters*. 1991. V. 182. P. 638–642.
11. Верховцева Э. Т., Бондаренко Е. А., Доронин Ю. С. Размерный эффект в десорбции возбужденных атомов и молекул из кластеров инертных элементов при бомбардировке их электронами. *ФНТ*. 2004. Т. 30, № 1, С. 47–68.
12. Physics of cryocrystals / Ed. by V. G. Manzhelii, Yu. A. Freiman. New York: AIP Press, 1997. 691 p.
13. Rare gas solids / Ed. by M. L. Klein, J. A. Venables. London: Academic Press, 1977. 1229 p.
14. Chemical shifts of small heterogeneous Ar-Xe clusters / Lindblad A. [et al.]. *Phys. Rev. B*. 2011. V. 83. P. 12–14.
15. Förstel M. Investigation of non-local autoionization processes in rare gas clusters. 2012. PhD thesis. TU Berlin.
16. Martin T. P. Shells of atoms. *Phys. Rep.* 1996. V. 273. P. 199–241.
17. Allpress, J. G. & Sanders, J. V. The Structure and Stability of Small Clusters of Atoms. *Australian Journal of Physics*. 1970. V. 23. P. 23–36.
18. Farges J. Homogeneous nucleation in a free argon jet; Observation of clusters by electron diffraction. *J. Cryst. Growth*. 1975. V.31. P.79–86.
19. Farges J., deFeraudy M. F., Raoult B., Torchet G. Noncrystalline structure of argon clusters. II. Multilayer icosahedral structure of Ar_N clusters 50 < N < 750. *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. P. 3491–3501.
20. Kovalenko S. I., Solnyshkin D. D., Verkhovtseva E. T., Eremenko V. V. Electron diffraction study on the rise of crystal phase in rare-gas and nitrogen clusters. *Cryst. Growth*. 1998. V. 191. P. 553–557.
21. Lee J. W., Stein G. D. Electron diffraction experiments on argon clusters nucleated in helium using Laval nozzle beams. *Surf. Sci.* 1985. V. 156. P. 112–120.

22. Lee J. W., Stein G. D. Structure change with size of argon clusters formed in laval nozzle beams. *Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 2450–2457.
23. van de Waal B. W., Torchet G., de Feraudy M.-F. Structure of large argon clusters Ar_N , $103 < N < 105$: experiments and simulations. *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 33. P. 57–63.
24. Torchet G., de Feraudy M.-F., Loreaux Y. Electron diffraction studies on mixed $\text{Ar} + \text{N}_2$ clusters. *Mol. Struct.* 1999. V. 486. P. 261–267.
25. Lawrence S. Bartell, Edward J. Valente, Jacques C. Caillat. Electron diffraction studies of supersonic jets. Nucleation of various phases of sulfur hexafluoride, selenium hexafluoride, and tellurium hexafluoride. *Phys. Chem.* 1987. V. 91 P. 2498–2503.
26. Molecular dynamics study of the phase transitions in sulfur hexafluoride clusters of various size / Beniere F. M. [et al.]. *Phys. Chem.* 1993. V. 97 P. 10472–10477.
27. Torchet G., de Feraudy M.-F., Raoult B. $(\text{SF}_6)_N$ clusters, $100 \lesssim N \lesssim 3000$, produced in a $\text{SF}_6 + \text{Ne}$ gas expansion: Size, temperature, and solid phase transition. *Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 3074–3083.
28. van de Waal B. W. Stability of face-centered cubic and icosahedral Lennard-Jones clusters. *Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 3407.
29. van de Waal B. W. An atomic-scale model of fcc crystal-growth. *Z. Phys. D.* 1991. V. 20. P. 349–352.
30. Коваленко С. И., Солнышкин Д. Д., Верховцева Э. Т. К вопросу о механизме трансформации икосаэдрических кластеров инертных газов в ГЦК агрегации. *ФНТ.* 2000. Т. 26, № 3. С. 279–282.
31. Данильченко А. Г., Коваленко С. И., Самоваров В. Н. Электронографическое исследование структурных превращений в свободных кластерах аргона. *ФНТ.* 2004. Т. 30, № 2. С. 226–232.

32. Данильченко А. Г., Коваленко С. И., Самоваров В. Н. Электронография ГЦК-ГПУ перехода в кластерах аргона при изменении их размера. *ФНТ*. 2008. Т. 34, № 11. С. 1220–1224.
33. Clarke A. S., Kapral R., Patey N. Structure of two-component clusters. *J. Chem. Phys.* 1994. V.101. P. 2432–2445.
34. Данильченко А. Г., Коваленко С. И., Конотоп А. П., Самоваров В. Н. Концентрационный состав и эффект обогащения тяжелым компонентом свободных кластеров Ar-Kr и Kr-Xe. *ФНТ*. 2011. Т. 37, № 6. С. 670–676.
35. Данильченко А. Г., Коваленко С. И., Конотоп А. П., Самоваров В. Н. Размер гетерогенных кластеров при конденсации смесей Ar-Kr в сверхзвуковой струе. *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38, № 7. С. 64–32.
36. Konotop O. P., Kovalenko S. I., Danylchenko O. G., Samovarov V. N. Composition of Ar-Kr, Kr-Xe, and N₂-Ar Clusters Produced by Supersonic Expansion of Gas Mixtures. *J. Clust. Sci.* 2015. V. 26. P. 863–875.
37. Данильченко А. Г., Коваленко С. И., Самоваров В. Н. Экспериментальная проверка соотношения Хагены для больших кластеров, сформировавшихся в коническом сопле. *ПЖТФ*. 2008. Т. 34, № 23. С. 87–94.
38. Данильченко А. Г., Коваленко С. И., Конотоп А. П., Самоваров В. Н. Диагностика состава и размера кластеров, сформированных в сверхзвуковых струях газовых смесей Ar-Kr. *ФНТ*. 2015. Т. 41, № 8. С. 820–829.
39. Berry R. S., Smirnov B. M. Nucleation Processes in a Cluster Plasma. *Nucleation Theory and Applications* / Ed. Schmelzer J.W.P., Ropke G., Priezzhev V.B. Dubna: JINR, 2006. P. 82.
40. Möller T. Optical properties and electronic excitation of rare gas clusters. *Z. Phys. D.* 1991. V. 20. P. 1–7.
41. Wörmer J., Möller T. On the nature of bulk and surface excitation in argon clusters. *Z. Phys. D.* 1991.V. 20. P. 39–42.
42. Arbeiter J. M., Fennel T. Rare-gas clusters in intense VUV, XUV and soft

- pulses: signatures of the transition from nanoplasma-driven cluster expansion to Coulomb explosion in ion and electron spectra. *New Journal of Physics*. 2011. V. 13. P. 053022.
43. Investigation of the interaction of xenon cluster with intense EUV–FEL pulses using pulsed cluster beam source and momentum imaging spectrometer / Nagaya. K. [et al.]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2010. V. 181. P. 125–128
44. Zimmerer G., Hot Photo-Carriers, Excitons, Desorption, and Surface Diffusion in Rare Gas Solids. *J. Low Temp. Phys.* 1998. V. 111. P. 629–644.
45. Криокристаллы / Под ред. Б. И. Веркина, А. Ф. Прихотько. К.: Наукова Думка, 1983. 526 с.
46. Runne M., Zimmerer G., Excitonic excitations and desorption from rare-gas solids. *Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res. B*. 1995. V.101. P. 156–168.
47. Song K. S. and Williams R. T. Self-Trapped Excitons. *Springer Series in Solid-State Sciences*. 1996. V. 105. 410 p.
48. Ratner A. M. Free atoms and the simplest atomic crystals. *Physics Reports*. 1996. Vol. 296. P. 197–332.
49. Joppien M., Müller R., Wormer J., Moller T. Observation of cluster-specific excitations in Xe_N clusters. *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. P. 12984.
50. Midler R., Joppien M., Moller T. Excitation and radiative decay of neutral and ionic Ar_N clusters studied by fluorescence spectroscopy. *Z. Phys. D*. 1993. V. 26. P. 370–372.
51. Arakawa T., Adachi T., Hirayama T., Sakurai M. Absolute yields of the exciton-induced desorption at the surface of solid rare gases. *Fiz. Nizk. Temp.* 2003. V. 29. P. 342–350.
52. Elastic scattering measurements of the Ar_2^* ($3\Sigma_u^+$) well depth / Gillen K. T. [et al.]. *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. P. 1925–1929.
53. Michaelson R. C., Smith A. L. Potential curves from emission continua. IV. The upper state of the vacuum uv continua of Ar_2 . *J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. P. 2566–2574.

54. Kedzierski W., McConkey J. W. Fluorescence following electron impact on argon clusters *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 6521–6525.
55. Malone C. P., Kedzierski W., McConkey J. W. Electron impact excitation of krypton clusters. 2002. *Eur. Phys. J. D.* V. 18. P. 87–92.
56. Malone C. P., Kedzierski W., McConkey J. W. Electron impact excitation of xenon clusters. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2003. V. 36. P. 3607–3620.
57. Steinbach Christof, Farník Michal, Buck Udo. Electron Impact Fragmentation of Size-Selected Krypton Clusters. *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 9108–9115.
58. Electronic excitation processes in rare gas clusters studied by electron energy loss spectroscopy / Hayato Kubotera [et al.]. *Applied Surface Science.* 2009. V. 256. P. 1046–1049.
59. Surface-sensitive measurements of excitonic processes in rare gas clusters by electron energy loss spectroscopy / Kubotera Hayato [et al.]. *Journal of Physics: Conference Series.* 2011. V. 288. P. 012012.
60. Schwentner N., Koch E.-E., and Jortner J. Electronic excitations in condensed rare gases. *Springer Tracts in Modern Physics.* 1985. V.107. 239 p.
61. Electronic structure and excited state dynamics of clusters: What can we learn from experiments with synchrotron radiation / T. Moller [et al.]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 1999. V. 101–103. P. 185–191.
62. В. В. Михайлин. Синхротронное излучение в исследовании свойств вещества. *Соросовский образовательный журнал.* 1996. № 9. С. 100–106.
63. Mass spectrometric and photoionisation investigations of the structure of heterogeneous clusters / Ding A. [et al.]. *Sur. Science.* 1985.V. 156. P. 282–291.
64. Kamke W., Kamke B., Kiefel H.-U., Hertel I.V. Intramolecular penning ionization in benzonitrile–rare gas clusters. *Chem. Phys. Lett.* 1985. V. 122. P. 356–360.

65. Stapelfeldt J., Wörmer J., Möller T. Evolution of Electronic Energy Levels in Krypton Clusters from Atom to the Solid. *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. P. 98–101.
66. Björneholm O., Ohrwall G., Tchapyguine M. Free clusters studied by core-level spectroscopies. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.* 2009. V. 601. P. 161–181.
67. From localised to delocalised electronic states in free Ar, Kr and Xe clusters / R. Feifel [et al.]. *The European Physical Journal D. Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics.* 2004. V. 30. P. 343–351.
68. Björneholm O., Federmann F., Fössing F., Möller T. Core level binding energy shifts and polarization screening: A combined experimental and theoretical study of argon clusters. *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. P. 1846–1854.
69. The size of neutral free clusters as manifested in the relative bulk-to-surface intensity in core level photoelectron spectroscopy / Tchapyguine M. [et al.]. *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120. P. 345–356.
70. Photoionization of small krypton clusters in the Kr 3d regime: Evidence for site-specific photoemission / Hatsui T. [et al.]. *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. P. 154304.
71. Radial surface segregation in free heterogeneous argon/krypton clusters / Lundwall Marcus [et al.]. *Chemical Physics Letters.* 2004. V. 392. P. 433–438.
72. Variable surface composition and radial interface formation in self-assembled free, mixed Ar/Xe clusters / Tchapyguine M. [et al.]. *Phys. Rev. A.* 2004. V. 69. P. 031201.
73. Chemical shifts of small heterogeneous Ar/Xe clusters / Lindblad A. [et al.]. *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. P. 125414.
74. Kittel C. Introduction to Solid State Physics. New York: Wiley, 1996. 704 p.
75. Structures of mixed argon-nitrogen clusters / Masanari Nagasaka [et al.]. *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137. P. 214305.
76. Hatsui Takaki, Shigemasa Eiji, Nobuhiro Kosugi. Design of a transmission grating spectrometer and an undulator beamline for soft x-ray emission studies. *AIP Conf. Proc.* 2004. V. 705. P. 921–924.

77. Core-electron binding energies in the soft X-ray range obtained in X-ray emission / Pettersson L. [et al.]. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1982. V. 27. P. 29–37.
78. CLULU: An experimental setup for luminescence measurements on van der Waals clusters with synchrotron radiation / Karnbach R. [et al.]. *Rev. Sci. Instrum.* 1993. V. 64. P. 2838–2849.
79. Wilkinson P.G. Mechanism of the Argon Emission Continuum in the Vacuum Ultraviolet. I. *Can. J. Phys.* 1967. V. 45. P. 1715–1727.
80. Freeman D. E., Yoshino K., Takana Y. Emission spectrum of rare gas dimers in the vacuum UV region II. Rotational analysis of band system I of Ar₂. *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. P. 1780–1793.
81. Tanaka Y., Walker W. C., Yoshino K. Emission Spectrum of rare gas dimers in the vacuum uv regions I. Ar₂. *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. P. 380–392.
82. Jortner J., Meyer L., Rice S. A., Wilson E.G. Localized. Excitation in Condensed Ne, Ar, Kr and Xe. *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. P. 4250–4253.
83. Фуголь И. Я., Савченко Е. В., Белов А. Г., Полторацкий Ю. Б. Особенности эмиссионного спектра твердого аргона. *Письма в ЖЭТФ.* 1974. Т.19, № 6. С. 378–382.
84. Reimann C. T., Brown W. L., Grosjean D. E., Nowakowski M. J. Dimer desorption from solid argon films electronically excited by MeV He ions. *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. P. 43–55.
85. Огурцов А. Н. Модификация кристаллов электронными возбуждениями: монография, Харьков: НТУ «ХПИ», 2009. 368 с.
86. Lorents D. C., Olson R. E., Huestis David Lee. Excimer Formation and Decay Processes in Rare Gases. *Stanford Res. Int. Simiannual Tech. Rep.* 1972. V.1. 36 p.
87. Johnston Roy L. Atomic and Molecular Clusters. Masters Series in Physics and Astronomy: Editor David S. Betts. Department of Physics and Astronomy. University of Sussex. Brighton. UK. 2002. 256 p.

88. Б. М. Смирнов. Процессы в плазме и газах с участием кластеров. *УФН*. 1997. Т.167, № 11. С. 1169–1200.
89. Interatomic scattering in energy dependent photoelectron spectra of Ar clusters / M. Patanen [et al.]. *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. P. 124306.
90. Buck U., Krohne R. Cluster size determination from diffractive He atom scattering. *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 5408 – 5415.
91. Hagena O. F. Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows. *Surf. Sci.* 1981. V. 106. P. 101–116.
92. Hagena O. F. Cluster ion sources. *Rev. Sci. Instrum.* 1992. V. **63**. P. 2374–2379.
93. Korobeishchikov N. G., Roenko M. A., Tarantsev G. I. Mean Gas Cluster Size Determination from Cluster Beam Cross-Section. *Journal of Cluster Science*. 2017. V. 28. P. 2529–2547.
94. Коваленко С. И., Багров Н. Н. Структура тонких поликристаллических пленок аргона и неона. *ФТТ*. 1969. Т. 11, № 10. С. 2724–2731.
95. Смирнов Б. М. Генерация кластерных пучков. *УФН*. 2003. Т. 173. С. 609 – 648.
96. Electronic energy dissipation processes in doped rare gas clusters with a shell-like structure / Laarman T. [et al.]. *Surf. Rev. Lett.* 2002. V. 9. P. 111–116.
97. Radial surface segregation in free heterogeneous argon-krypton clusters / Lundwall M. [et al.]. *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 392. P. 433 –438.
98. Бондаренко. Е. А., Доронин Ю. С., Самоваров В. Н. Гетерогенное кластерообразование в сверхзвуковой аргон-криптоновой струе по данным катодолюминесценции в ВУФ области спектра. *ФНТ*. 2006. Т. 32, № 3. С. 337-342.
99. Данильченко А. Г., Доронин Ю. С., Коваленко С. И., Самоваров В. Н. Обнаружение эффекта расслоения на чистые компоненты в смешанных кластерах Аг-Хе. *Письма в ЖЭТФ*. 2006. Т. 84, В. 6. С. 385–389.

100. Доронин Ю. С., Самоваров В. Н. Спектроскопия смешанных кластеров Ar-Xe: эффект формирования ксенонового ядра. *Оптика и спектроскопия*. 2007. Т. 102, №6. С. 983–987.
101. Pressel K., Seifudem G., Fricke J. Self-trapped exciton emissions from pure and doped Ar. *J. Phys. Solid State Phys.* 1987. V. 20. P. 4571–4580.
102. Zimmerer G. Creation, motion, and decay of excitations in rare-gas solids, in *Excited-State Spectroscopy in Solids* / Ed. U. M. Grassano, N. Terzi. North Holland. Amsterdam. 1987. p. 37.
103. Л. Г. Лойцянский, *Механика жидкости и газа: учебник для вузов*, Москва: Дрофа, 2003. 840 с.
104. Востриков А. А., Дубов Д. Ю. Генерация кластеров при свободном расширении молекулярных газов в вакуум. *ЖЭТФ*. Т. 125, № 2. С. 222–232.
105. Бондаренко Е. А., Верховцева Э. Т., Доронин Ю. С., Ратнер А. М. Образование четырехатомного комплекса эксимер R_2^* –молекулярный ион R_2^+ в кластерах инертных газов при бомбардировке электронами. *Оптика и спектроскопия*. 1991. Т.70, №.5. С. 1015–1020.
106. Griegel T., Drotleff H. W., Hammer J. W., Petkau K. The third continuum of the rare gases emitted by heavy ion beam induced plasmas. *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. P. 4581–4588.
107. Gedanken A., Raz B., Jortner J. Emission spectra of solid rare-gas alloys. *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. P. 5471–5483.
108. Ratner A. M., Fugol' I. Ya., Belov A. G., Steshenko Yu. L. Competition and transfer of excimer resonant bindings in rare-gas crystals. *Phys. Lett. A*. 1989. V. 137. P. 403–408.
109. Petterson M., Zadoyan R., Eloranta J., Schwentner N., Apkarian V. A. Strong-Field Excitation of Liquid and Solid Xe Using Intense Femtosecond Pulses. *J. Phys. Chem.* 2002. V. 106. P. 8308–8316.

110. Laarman T., von Haeften K., Wabnitz H., Moller T. Energy relaxation and quenching processes of doped rare-gas clusters with a shell-like geometric structure. *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 3043–3051.
111. Fugol' Ya. Free and self-trapped excitons in cryocrystals: kinetics and relaxation processes. *Adv. Phys.* 1988 V. 37. P. 1–35.
112. Kink R., Lohmus A., Selg M. Emission of free and self-trapped excitons in crystalline xenon. *J. Mol. Struct.* 1980. V.61. P. 309–312.
113. Спектроскопическое исследование эксимерных состояний в системе Хе-Kr / И. Я. Фуголь [и др.]. *Опт. и спектр.* 1986. Т. 61. №5. С. 961–965.
114. Фуголь И. Я., Белов А. Г., Юртаева Е. М., Свищев В. Н. Экситонно - стимулированная диффузия примеси Хе в криокристаллах Kr. *ФНТ.* 1987. Т. 13, №3. С. 288–296.
115. Wormer J., Guzielski V., Stapelfeldt J., Moller T. Fluorescence excitation spectroscopy of xenon clusters in the VUV. *Chem. Phys. Lett.* 1989. V.159. P. 321–326.
116. Stapelfeldt J., Wormer J., Moller T. Evolution of electronic energy levels in krypton clusters from atom to the solid. *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. P. 98–101.
117. Wormer J., Joppien M., Zimmerer G., Moller T. Formation and confinement of Wannier excitons in free argon clusters. *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. P. 2053–2056.
118. Бондарь Н. В., Возный В. Л., Тельбиз Г. М., Швец А. В. Экситонная фотолюминесценция квантовых точек znse и cds в боросиликатных стеклах, полученных золь-гель-методом. *Оптика и спектроскопия.* 2004. Т. 97, № 4. С. 611–618.
119. Прямое наблюдение свободных экситонов в спектрах люминесценции кластеров ксенона / В. Л. Вакула [и др.]. *ФНТ.* 2007. Т. 33, № 4. С. 515–518.
120. Luminescence evidence for bulk and surface excitons in free xenon clusters / O. G. Danylchenko [et al.]. *Phys. Rev. A.* 2007. V. 76. P.043202–1.

121. Наблюдение экситонной люминесценции из икосаэдрического ксенон-аргонового кластера / В. Л. Вакула [и др.]. *ФНТ*. 2009. Т. 35, №12. С. 1215–1220.
122. Exciton-induced desorption and surface-type luminescence of Kr atoms from Kr-doped solid Ar / Runne M. [et al.]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 1993. V. 82. P. 301–309.
123. Фуголь И. Я., Огурцов А. Н., Григоращенко О. Н., Савченко Е. В. Образование дефектов в кристаллах Хе, стимулированное азтолокализацией экситонов в квазимолекулярные состояния. *ФНТ*. 1992. Т. 18, №1. С.44–50.
124. А. Г. Данильченко, С. И. Коваленко, В. Н. Самоваров. Электронография двухкомпонентных кластеров Ar-Kr: особенности нуклеации, механизмов роста и структурных состояний. *ФНТ*. 2006. Т. 32, № 12. С. 1551–1559.
125. Electronic and geometric structure of doped rare-gas clusters: surface, site and size effects studied with luminescence spectroscopy / R. von Pietrowski [et al.]. *Eur. Phys. J. D*. 2006. V. 38. P. 323–336.
126. Коваленко С. И., Солнышкин Д. Д., Бондаренко Е. А., Верховцева Э. Т. Формирование и рост кристаллической фазы в кластерах инертных газов. *ФНТ*. 1997. Т. 23, №2. С. 190–196.
127. Structural Models for Clusters Produced in a Free Jet Expansion / Farges J. [et al.]. *Adv. Chem. Phys.* 1988. V. 70. P. 45.
128. Nowak G., Fricke J. The heteronuclear excimers ArKr*, ArXe* and KrXe. *J. Phys. B*. V. 18. P. 1355–1368.
129. Exciton self-trapping into diatomic and triatomic molecular complexes in xenon cryocrystals / A. N. Ogurtsov [et al.]. *ФНТ*. 2003. Т. 29, № 9/10. С. 1125–1129
130. Рашба Э. И. Гигантские силы осцилляторов, связанные с экситонными комплексами. *ФТП*. 1974. Т. 8, № 7. С. 1241–1256.

131. Joppien M., Muller R., Wormer J., Moller T. Observation of cluster-specific excitations in Xe_N clusters *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. P. 12984.
132. Peterson E. S., Schwartz B. J., Harris C. B. The dynamics of exciton tunneling and trapping in condensed xenon on ultrafast time scales. *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 1693–1702.
133. Branched relaxation of electronic excitations in rare-gas crystals with traps of different types / A. N. Ogurtsov [et al.]. *J. Phys. Condens. Matter*. 2000. V. 12. P. 2769–2782.
134. Гнатченко Е. В., Нечай А. Н., Ткаченко А. А., Самоваров В. Н. Исследование поверхности кластеров ксенона по спектрам поляризационного тормозного излучения: псевдокристаллическое состояние. *ФНТ*. 2012. Т. 38, № 12. С. 1446–1454.
135. Новый подход к исследованию спектров люминесценции свободных икосаэдрических и кристаллических нанокластеров аргона / Ю. С. Доронин [и др.]. *ФНТ*. 2016. Т. 42, № 2. С. 207–211.
136. Structural Models for Clusters Produced in a Free Jet Expansion / Farges J. [et al.]. *Adv. Chem. Phys.* 1988. V. 70. P. 45.
137. Низкотемпературная десорбция твердого аргона, стимулированная горячими экситонами / Савченко Е. В. [и др.]. *ФНТ*. 1993 Т. 19, № 5. С. 586–590.
138. Zimmerer G., Electronic sputtering from rare-gas solids. *Nucl. Instrum. Meth. B*. 1994. V. 91. P. 601–613.
139. Intrinsic and extrinsic exciton trapping in solid Ar, Kr, Xe / Ogurtsov A. N. [et al.]. In: *Excitonic Processes in Condensed Matter*, ed. M. Schreiber, Dresden University Press, Dresden. 1996. P. 195.
140. Mackay A. L. A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Cryst.* 1962. V. 15. P. 916–918.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Гетерогенное кластерообразование в сверхзвуковой аргон-криптоновой струе по данным катодоллюминесценции 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 Аг-Хе / 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 Аг-Хе: 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.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

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, Киев, 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. Екситонний спектр люмінесценції у вільних кластерах ксенону / В. Вакула, **Ю. Доронін**, М. Лібін, В. Самоваров // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА» 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 «ЕВРИКА-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 // 1stInternational Conference for Young Scientists “LowTemperaturePhysics – 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.