

Гетерогенное кластерообразование в сверхзвуковой аргон–криптоновой струе по данным катодолюминесценции в ВУФ области спектра

Ю.С. Доронин¹, Е.А. Бондаренко², В.Н. Самоваров¹

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков 61103, Украина

E-mail: doronin@ilt.kharkov.ua

²Харьковский национальный экономический университет, кафедра физики и электроники
пр. Ленина, 9-а, г. Харьков, 61100, Украина

Статья поступила в редакцию 4 октября 2005 г., после переработки 7 ноября 2005 г.

Методом люминесценции исследованы процессы кластерообразования в сверхзвуковой аргон-криптоновой струе при малых концентрациях примесного криптона вплоть до $1 \cdot 10^{-3}$ %. Впервые методом ВУФ люминесценции в сверхзвуковых криогенных струях диагностировалась картина гетерогенного зародышеобразования начиная с самых ранних ее стадий. Основное внимание уделено поведению полос излучения, принадлежащих нейтральным эксимерам Ar_2^* , Kr_2^* и заряженным $(\text{Ar}_4^+)^*$, $(\text{Kr}_4^+)^*$ гомоатомным комплексам, а также гетероатомным эксиплексам $(\text{Ar}/\text{Kr})^*$. На первом этапе гетерогенной нуклеации зародышами могут являться атомы (димеры) криптона. Начиная с концентрации криптона в газовой смеси 0,02% и больше в кластере формируется многоатомный криптоновый кор. При ионизации таких кластеров ион располагается в криптоновом коре и его электрическое поле оказывает существенное влияние на параметры полосы излучения молекулы Ar/Kr , находящейся на аргон/криптоновой границе. Результаты работы демонстрируют высокую эффективность ВУФ спектроскопии для изучения процессов гетероатомного кластерообразования в сверхзвуковых струях.

Методом люмінесценції досліджено процеси кластероутворення у надзвуковому аргон-криптоновому струмені при малих концентраціях домішкового криптону до $1 \cdot 10^{-3}$ % включно. Вперше методом ВУФ люмінесценції у надзвукових криогенних струменях діагностувалася картина гетерогенної нуклеації починаючи з найперших її стадій. Основну увагу приділено поведінці смуг випромінювання, що належать нейтральним эксимерам Ar_2^* , Kr_2^* та зарядженим $(\text{Ar}_4^+)^*$, $(\text{Kr}_4^+)^*$ гомоатомним комплексам, а також гетероатомним эксиплексам $(\text{Ar}/\text{Kr})^*$. На першому етапі гетерогенної нуклеації зародками можуть бути атоми (димери) криптону. Починаючи з концентрації криптону в газовій суміші 0,02% і більше у кластері формується багатоатомний криптоновий кор. При іонізації таких кластерів іон розташовується у криптоновому корі і його електричне поле справляє істотний вплив на параметри смуги випромінювання молекули Ar/Kr , що перебуває на аргон/криптоновій границі. Результати роботи демонструють високу ефективність ВУФ спектроскопії для вивчення процесів гетероатомного кластероутворення у надзвукових струменях.

PACS: 78.60.Nk

Ключевые слова: кластер, гетерогенное кластерообразование, катодолюминесценция

Введение

В сверхзвуковых газовых струях, свободно расширяющихся в вакуум, реализуются значительные

степени пересыщения, что приводит к конденсации газа в жидкие капли с последующим образованием твердотельных кластеров [1]. Гетероатомные кла-

стеры на основе смеси инертных газов исследованы в этих условиях в значительно меньшей степени, чем гомоатомные кластеры. Существуют два основных способа получения в газовых струях свободных кластеров из двух и более инертных элементов. В методе, описанном в [2], на гомоатомные кластеры одного газа на определенном расстоянии от сопла конденсируют другой инертный газ. Подобным образом можно получать многослойные кластеры, состоящие из нескольких слоев отвердевших газов. В другом методе свободные гетероатомные кластеры формируются при истечении в вакуум сверхзвуковой струи из предварительно приготовленной смеси инертных газов [3–5]. Второй способ в наиболее «чистом» виде может отражать фундаментальные особенности гетерогенных процессов кластерообразования.

Задача настоящей работы состояла в том, чтобы для крайне низких концентраций примесного криптона вплоть до $10^{-3}\%$ методом катодолуминесценции исследовать зародышеобразование кластеров в сверхзвуковой струе из смеси аргона с криптоном. Средний размер кластеров составлял 150–200 атомов/кластер, а их диаметр был близок к 15 Å. Оптическая спектроскопия обладает высокой чувствительностью к малому содержанию примесных атомов в кластерах, и поэтому позволяет исследовать зародышеобразование на самых ранних стадиях, когда происходит формирование первой координационной сферы. Отдельный интерес представлял малоизученный вопрос о спектрах ВУФ излучения нейтральных и заряженных эксимерных молекул в таких смешанных кластерах.

Методика эксперимента

Свободные кластеры Ar/Kr формировались при истечении смеси этих газов с начальной температурой 250 К в вакуум через коническое сверхзвуковое сопло с диаметром критического сечения 0,34 мм, длиной диффузора 11 мм, углом конусности $8,6^\circ$ и отношением площадей выходного сечения к критическому 36,7. При этих параметрах сопла скорость направленного движения газа превосходила местную скорость звука в выходном сечении в 8 раз. Давление смеси на входе в сопло составляло 0,1 МПа, при этом концентрация криптона C в исходной смеси варьировалась от $10^{-3}\%$ до 1%. Этот интервал был выбран, чтобы исследовать влияние малых концентраций примесного криптона на процессы кластерообразования и на формирование и релаксацию электронных возбуждений в кластерах. Размеры кластеров определяли с помощью градуировочных зависимостей среднего числа атомов в кластере чистого аргона от парамет-

ров истечения. Эти зависимости получены методом дифракции электронов в работах [4–6]. Учитывая малые концентрации криптона, можно полагать, что средние размеры смешанных кластеров не сильно отличались от таковых для чистого аргона (150–200 атомов/кластер). Для откачки струи использован криогенный водородный насос.

Кластеры возбуждались электронным пучком с энергией $E = 1$ кэВ, на расстоянии 20 мм от выходного сечения сопла, где средний размер и температура кластеров (30–40 К) практически не меняются. Регистрацию спектров катодолуминесценции в области энергий ВУФ фотонов 7–11 эВ (180–112 нм) проводили с использованием монохроматора и солнечно-слепого ФЭУ–142. В этой области расположены хорошо известные полосы излучения нейтральных эксимеров Ar_2^* и Kr_2^* , заряженных комплексов типа $(\text{Ar}_4^+)^*$, $(\text{Kr}_4^+)^*$, а также гетероатомных молекул Ar/Kr^* [7,9]. Используя дейтериевую лампу, мы провели дополнительные исследования для доказательства отнесения полосы с максимумом 7,7 эВ (159 нм) к заряженным комплексам криптона $(\text{Kr}_4^+)^*$. При возбуждении чистых кластеров криптона фотонами с энергией ниже потенциала ионизации кластеров (11,8 эВ) полоса 7,7 эВ (159 нм) не обнаружена, однако четко наблюдалась полоса 8,3 эВ (148 нм) нейтрального эксимера Kr_2^* . Сказанное иллюстрирует рис. 1. Видно, что при катодовозбуждении кластеров криптона одновременно наблюдаются полосы Kr_2^* и $(\text{Kr}_4^+)^*$, но при фотовозбуждении полоса $(\text{Kr}_4^+)^*$ отсутствует. Это свидетельствует, что для формирования полосы 7,7 эВ необходимо присутствие в кластере иона. Все спектры записаны в одинаковых условиях возбуждения и регистрации, что

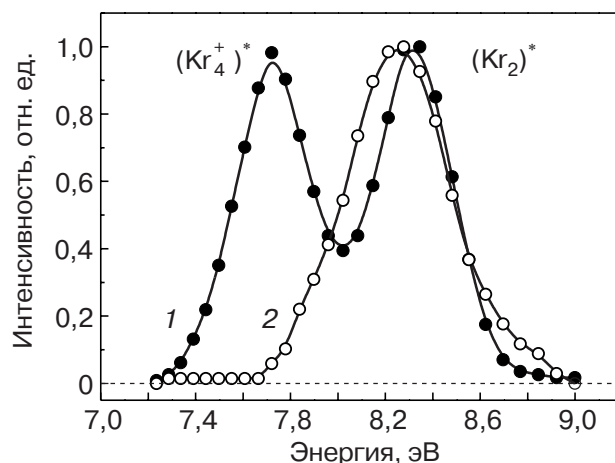


Рис. 1. Спектры излучения чистых кластеров криптона при возбуждении электронами с энергией 1 кэВ (1) и фотовозбуждении фотонами с энергией менее 10 эВ (2).

позволило проводить их количественное сравнение при изменении концентрации криптона.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены спектры излучения кластеров аргон/криптон для четырех концентраций криптона в исходной газовой смеси начиная с предельно низкой $1 \cdot 10^{-3} \%$. Там же указаны типы излучающих центров. Отнесение полосы M^* к определенному центру будет обсуждаться ниже. На рис. 3 в относительных единицах показана концентрационная зависимость тушения молекулы Ar_2^* (полоса с максимумом 9,76 эВ). На рис. 4 приведена концентрационная зависимость положения максимума полосы излучения M^* , для которой по сравнению с другими полосами наблюдается сильный сдвиг в коротковолновую область спектра при изменении концентрации криптона.

Ряд особенностей в представленных результатах, несомненно, интересен. Во-первых, как видно на рис. 2, даже при концентрации криптона в газовой смеси $10^{-3} \%$, когда один атом криптона приходится

на 10^5 атомов аргона, отчетливо наблюдается достаточно сильная полоса Kr_2^* (8,3 эВ). При концентрации $5 \cdot 10^{-3} \%$ ее интенсивность составляет примерно 30% от полосы излучения Ar_2^* . При увеличении концентрации криптона всего лишь до 0,02% наряду с полосой Kr_2^* уже отчетливо видна полоса заряженных комплексов $(Kr_4^+)^*$ с максимумом 7,7 эВ, которая характерна (см. рис. 1) для излучения этой молекулы в собственной матрице. Во-вторых, обращает на себя внимание экспоненциально резкий, практически пороговый, характер тушения полосы Ar_2^* от концентрации криптона (см. рис. 3). Одновременно пороговым образом происходит концентрационное смещение полосы M^* (см. рис. 4.)

Все рассмотренные особенности, насколько нам известно по литературным данным, в спектрах излучения смешанных кластеров наблюдаются нами впервые.

Прежде всего следует понять, каким образом при столь малых концентрациях криптона происходит резкое тушение молекулярных центров аргона и формирование молекулярных центров криптона. Дело в том, что для эффективного тушения необхо-

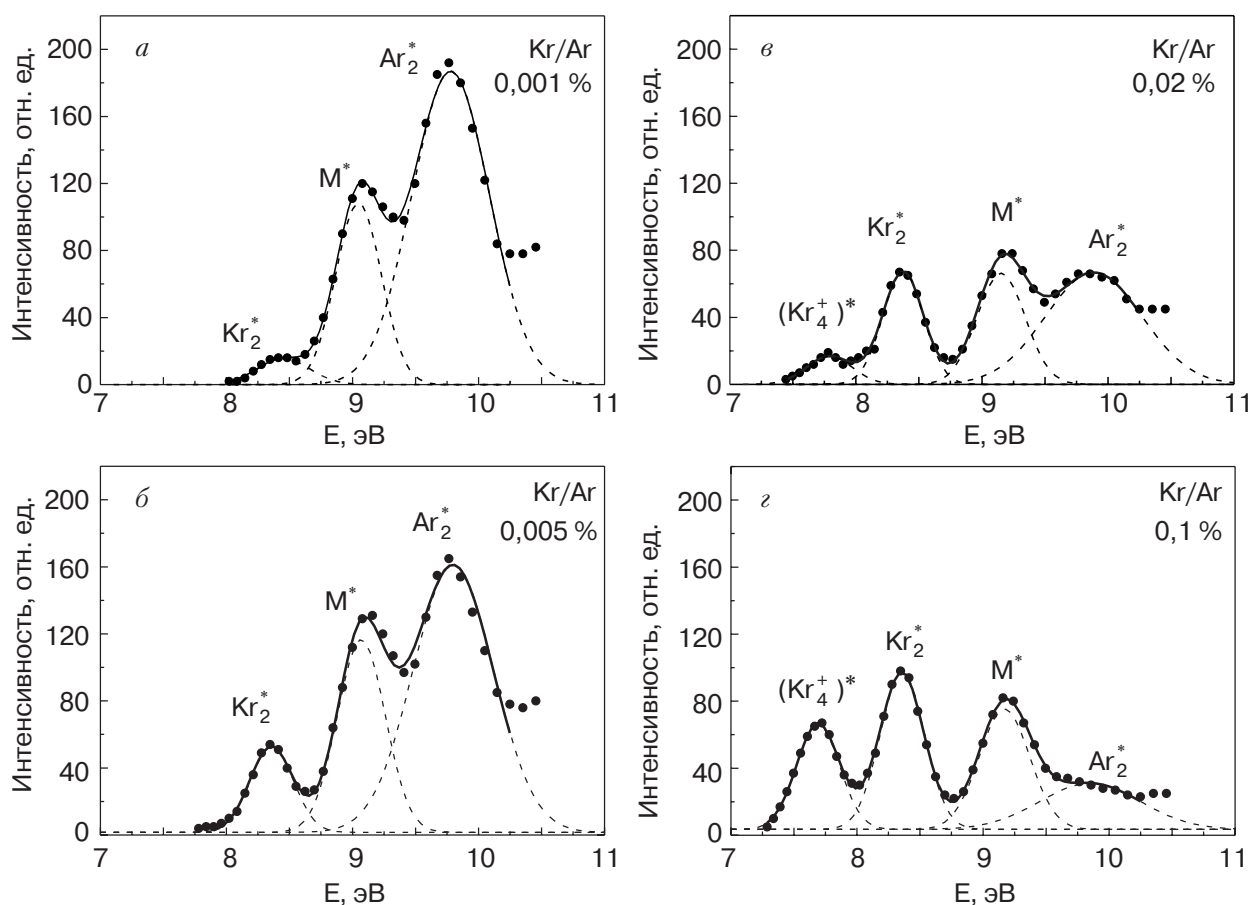


Рис. 2. Спектры свечения смешанных Ar–Kr кластеров при разных концентрациях примесного Kr в конденсирующейся газовой смеси. Указаны молекулярные центры свечения. Точки обозначают усредненные данные по ряду измерений, пунктир – разложение спектра на гауссовы составляющие, сплошная линия – сумма компонент разложения.

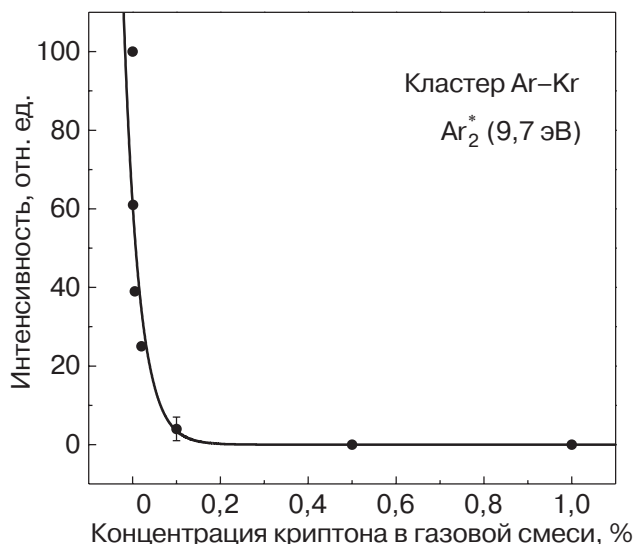


Рис. 3. Тушение эксимерной молекулы Ar₂^{*} в смешанном Ar-Kr кластере в зависимости от концентрации примесного Kr в газовой смеси.

дим, чтобы в каждом кластере аргона находились атомы криптона. Вместе с тем, как было указано выше, используемые нами концентрации криптона столь малы, что в рамках гомогенного зародышеобразования кластеров аргона вероятность присутствия криптона в каждом кластере очень мала: в случае $1 \cdot 10^{-3} \%$ один атом криптона приходится на 500 кластеров аргона, а при $5 \cdot 10^{-3} \%$ на 100 кластеров, что, конечно, не может объяснить наблюдаемую эффективность тушения. Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что независимое образование чистых кластеров аргона и криптона даже при крайне низких концентрациях криптона не имеет места. Наблюдаемая картина может быть объяснена в рамках гетерогенного зародышеобразования, когда начальный рост кластеров аргона стимулируется малыми агрегациями атомов криптона вплоть до одного атома. Коагуляция таких гетероатомных зародышей приводит к большим кластерам аргона, в которых криптон уже является кором (эту ситуацию более подробно обсудим ниже).

Именно в этом случае открывается очень эффективный канал тушения возбужденной оболочки аргона. Электрон-дырочные пары, создаваемые налетающими электронами в аргоновой оболочке, имеют энергию, близкую к величине запрещенной щели ($E_g \approx 16$ эВ), и могут эффективно отдавать свою энергию на ионизацию кора (11,8 эВ). Отметим, что в твердом аргоне экситон с квантовым числом $n = 3$, по своему уровню примыкающий к вершине зоны проводимости, имеет радиус около 20 Å, превышающий радиус кластера, что определяет высокую вероятность ионизации кора с выходом электрона за

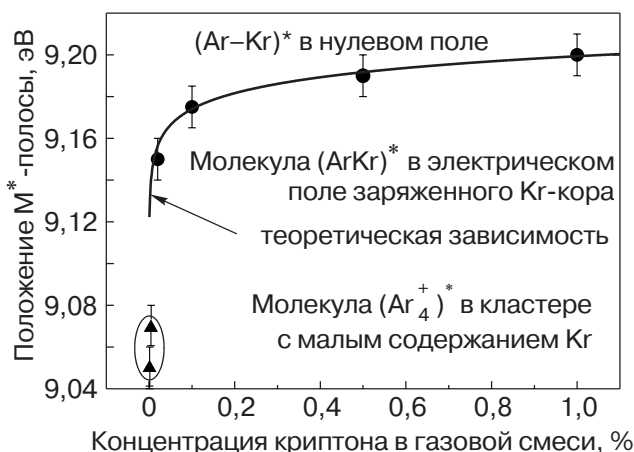


Рис. 4. Концентрационный сдвиг M -полосы свечения в смешанном Ar-Kr кластере. ▲ — излучение зарядового комплекса (Ar₄⁺)^{*}, ● — излучение молекулы (ArKr)^{*} в электрическом поле ионного криптонового кора (обсуждение см. в тексте).

пределы кластера. Этот канал тушения блокирует появление нейтральных эксимеров Ar₂^{*}, образующихся в результате рекомбинационной релаксации электрон-дырочных пар. Впрочем, даже конечная вероятность появления эксимеров Ar₂^{*} будет сопровождаться их тушением за счет передачи энергии на более низколежащие уровни криптона, что является хорошо известным процессом Ферстера-Декстера в примесных кристаллах. Как видно на рис. 3, при концентрации криптона 0,1% происходит полное тушение аргоновых центров, что говорит о почти полном отсутствии в струе чистых кластеров аргона.

Наряду с интенсивным свечением нейтрального эксимера криптона при примесных концентрациях 0,02 % и выше мы наблюдаем (см. рис. 2) свечение заряженного комплекса (Kr₄⁺)^{*}. Положение этой полосы (7,7 эВ) совпадает с положением аналогичной полосы в чистых кластерах криптона (см. рис.1), т.е. для случая, когда заряженный комплекс окружен застроенной оболочкой криптона. Поэтому можно говорить, что при указанных концентрациях криптоновый кор в смешанном кластере является многоатомным, а в результате ионизации кластера положительный ион располагается именно в криптоновом коре.

Для инертных газов структуру заряженного комплекса нередко представляют в виде нейтрального эксимера R₂^{*}, находящегося в электрическом поле иона R₂⁺ [7]. Положение полосы излучения комплекса $E[(R_4^+)^*]$ относительно положения полосы $E[(R_2^*)]$ имеет красный сдвиг, $E[(R_4^+)^*] = E[(R_2^*)] - \Delta E$, причем величина сдвига $\Delta E \propto 1/r^4$ зависит от расстояния r между ионом и эксимером. С изменением r ,

т.е. с изменением величины локального электрического поля, влияющего на поляризуемость димера R_2^* , происходит энергетический сдвиг полосы R_2^* . Отметим, что на расстояниях, соответствующих соседним узлам решетки в аргоне (7,1 Å) или в криптоне (7,5 Å), этот сдвиг имеет величину около 0,7 и 0,6 эВ соответственно (см., например, рис.1). Из-за малых размеров кластеров и, как следствие, высокой вероятности их ионизации многоатомные заряженные комплексы наиболее легко наблюдать в кластерных пучках. Тем не менее, как показано в работе [8], подобного рода заряженные комплексы при определенных условиях наблюдаются в объемных криосплавах на основе инертных газов.

Для определения условий возникновения заряженных комплексов можно проанализировать показанный на рис. 4 резкий сдвиг полосы M^* , коррелирующий с концентрационным тушением эксимеров аргона. При концентрациях криптона 0,001% и 0,005% (см. рис. 4) положение максимума этой полосы 9,05–9,07 эВ [7] соответствует свечению заряженного комплекса $(Ag_4^+)^*$. Можно полагать, что при столь малых концентрациях, когда криптоновый кор отсутствует, происходит ионизация аргоновой оболочки. При увеличении концентрации до 0,02%, когда образуется многоатомный криптоновый кор, полоса M^* пороговым образом сдвигается от 9,05 эВ к значению 9,15 эВ, а затем медленно смещается в коротковолновую область спектра. Обработка и анализ данных показывают, что положение полосы M^* при концентрациях 0,02% и выше может быть описано логарифмической зависимостью $E(M^*) = 9,25 + 0,011 \ln(C/100)$, показанной на рис. 4 сплошной линией. При концентрациях выше 1% положение M^* -полосы совпадает с положением полосы излучения 9,2–9,3 эВ гетероатомного эксиплекса Ag/Kr^* в отсутствие электрического поля [9]. По-видимому, наблюдаемое смещение этой полосы при концентрациях выше 0,02 % обусловлено воздействием электрического поля ионного кора криптона на эксиплекс Ag/Kr^* , который расположен на криптон-аргоновой границе смешанного кластера. Эта граница, вероятно, является размытой (диффузной), по обе стороны от нее образуются молекулы Ag/Kr^* .

По мере увеличения размера кора и, следовательно, увеличения расстояния от аргон-криптоновой границы до центрального иона электрическое поле на этой границе ослабляется. Учитывая зависимость $\Delta E \propto 1/r^4$, несложно получить соотношение, связывающее размер криптонового кора r_c (эффективное расстояние от центрального иона до аргон-криптоновой границы) с концентрацией криптона: $r_c \propto [0,011 \ln(100/C)]^{-1/4}$, где множитель при логарифме дан в электронвольтах, а

соответствующее ему значение в градусах $T = 127$ К. В этой связи обратим внимание на следующее. Как показали наши расчеты, конденсация начинается, когда температура газа за критическим сечением в сверхзвуковой области снижается от начальной 250 К до температуры жидкой капли 60 К. В этом случае химический потенциал примесного криптона в этой капле равен $kT \ln C$. В итоге можно говорить, что размер криптонового кора определяется удвоенным химическим потенциалом примесного атомарного криптона.

Приведенные результаты свидетельствуют о гетерогенном характере кластерообразования в смеси аргон/криптон. Однако сразу возникает вопрос о том, каким образом при столь малых концентрациях примеси могут возникать криптоновые зародыши. Дело в том, что как показали наши расчеты по стандартным соотношениям для движения газа в сверхзвуковом сопле, взятым из монографии [10], в условиях нашего эксперимента и параметров сопла пересыщение Ag/Kr смеси происходит на расстоянии 1,5 мм от критического сечения. Это расстояние газ проходит за время около 10^{-6} с. При концентрации 0,005% характерное время столкновения атомов криптона составляет около 10^{-5} с, а характерное время столкновений аргон/аргон и криптон/аргон составляет 10^{-9} с. Следовательно, столкновения атомов криптона между собой практически отсутствуют. В итоге мы с необходимостью приходим к следующей картине гетерогенного зародышеобразования.

При охлаждении газа в сверхзвуковой струе каждый атом (с некоей вероятностью димер) криптона служит центром для быстрого создания многоатомного аргонового зародыша, который находится в жидком состоянии. Для этих образований термодинамически выгодным процессом является коагуляция, приводящая к появлению более крупных микрокапель, где число атомов криптона может быть достаточно большим. В таких крупных гетерогенных образованиях с характерным размером 10 Å и более криптон, имеющий большую энергию связи, чем аргон, в результате диффузии стремится к объединению в центре микрокапли, что понижает общую энергию системы. По мере охлаждения микрокапель формируются твердотельные гетероатомные кластеры. Наиболее эффективная область остывания капельно-газовой смеси примыкает к выходному сечению сопла [11]. На расстоянии 20 мм от сопла, где в данной работе проводилось катодовозбуждение, кластеры находятся в твердотельном состоянии.

В этой связи укажем, что в работе [12] с точки зрения термодинамической стабильности была теоретически обоснована модель сегрегации в криптон-аргоновом кластере, в рамках которой криптону выгодно образовывать кор кластера. Кроме того, в

работе [3], выполненной на сверхзвуковой струе смеси аргон/криптон при высоких концентрациях криптона (0,6 % и выше), методом фотоэлектронной спектроскопии было показано, что атомы криптона в основном занимают объемное положение в центре кластера.

Заключение

В настоящей работе методом катодолуминесценции прослежена эволюция спектров ВУФ излучения смешанных аргон-криптоновых кластеров в интервале концентраций примесного криптона в исходной газовой смеси $10^{-3}\%$ –1%. Основное внимание уделено поведению полос излучения, принадлежащих нейтральным эксимерам Ar_2^* , Kr_2^* и заряженным $(\text{Ar}_4^+)^*$, $(\text{Kr}_4^+)^*$ гомоатомным комплексам, а также гетероатомным эксиплексам Ar/Kr^* . Впервые методом ВУФ люминесценции в сверхзвуковых криогенных струях диагностирована картина гетерогенного зародышеобразования начиная с самых ранних ее стадий. Сделан вывод о том, что на первом этапе гетерогенной нуклеации зародышами могут являться атомы (димеры) криптона, на которых образуются жидкие наноагрегации аргона. В дальнейшем в результате коагуляции они превращаются в крупные образования с достаточно большим содержанием криптона, которые при последующем охлаждении становятся твердотельными. Начиная с концентрации криптона в газовой смеси 0,02% и больше в кластере формируется многоатомный криптоновый кор. При ионизации таких кластеров ион располагается в криптоновом коре и его электрическое поле оказывает существенное влияние на параметры полосы излучения гетероатомной молекулы Ar/Kr , находящейся на аргон-криптоновой границе, имеющей диффузный характер. Результаты работы демонстрируют высокую эффективность ВУФ спектроскопии для изучения процессов гетероатомного кластерообразования и изменения размеров кора в кластерах в зависимости от начальной концентрации примеси в газовой смеси.

Авторы выражают благодарность С.И. Коваленко, А.Г. Данильченко, В.Л. Вакуле за помощь в работе и плодотворное обсуждение полученных результатов.

1. Б.М. Смирнов, *УФН* **173**, 609 (2003).
2. T. Laarman, K. von Haefen, H. Wabnitz, and T. Moller, *Surf. Rev. Lett.* **9**, 111 (2002).

3. M. Lundwall, M. Tchapyguine, G. Ohrwall, R. Feifel, A. Lindblad, A. Lindgren, S. Sorensen, S. Svensson, and O. Bjorneholm, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 433 (2004).
4. Э.Т. Верховцева, Е.А. Бондаренко, Ю.С. Доронин, *ФНТ* **30**, 47 (2004).
5. С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, В.В. Еременко, *ФНТ* **20**, 961(1994); С.И. Коваленко, Д.Д. Солнышкин, Э.Т. Верховцева, В.В. Еременко, *ФНТ* **23**, 190 (1997).
6. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **30**, 226 (2004).
7. Е.А. Бондаренко, Э.Т. Верховцева, Ю.С. Доронин, А.М. Ратнер, *Оптика и спектроскопия* **70**, 1015 (1991); Э.Т. Верховцева, Е.А. Бондаренко, Ю.С. Доронин, *Хим. физ.* **10**, 956 (1991); R. Muller, M. Joppien, and T. Moller, *Z. Phys.* **D26**, 370 (1993).
8. А.Г. Белов, М.А. Блудов, Е.А. Бондаренко, Ю.С. Доронин, В.Н. Самоваров, Е.М. Юртаева, *ФНТ* **30**, 1315 (2004).
9. K. Pressel, G. Seitfudem, and J. Fricke, *J. Phys. Solid State Phys* **20**, 4571 (1987); W. Sasaki, S. Kubodera, and J. Kawanaka, *PROC. SPIE*, **3092**, 378 (1997); G. Zimmerer, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 629 (1998).
10. Л.Г. Лойцянский, *Механика жидкости и газа*, Наука, Москва (1987).
11. А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, *ЖЭТФ* **125**, 222 (2004).
12. A.S. Clarke, R. Kapral, and G.N. Patey, *J. Chem. Phys.* **101**, 2432, (1994).

Heterogeneous cluster formation in a supersonic argon–krypton jet by the cathodoluminescence data in the VUV spectral region

Yu.S. Doronin, E.A. Bondarenko,
and V.N. Samovarov

The processes of cluster formation in a supersonic argon–krypton jet at low concentrations of impurity krypton down to $1 \cdot 10^{-3}\%$ are studied. The spectroscopic method of luminescence of clusters in the vacuum ultraviolet spectral region is used, the clusters being excited by an electron beam. It is shown that the luminescent method makes it possible to diagnose the heterogeneous character of cluster formation at its initial stage. Evidence has been obtained that large mixed clusters with a multiatomic krypton core are formed through coagulation of argon microdrops containing small aggregations of krypton down to one atom. Under ionization of such mixed the ion is in the krypton core.

Keywords: cluster, heterogeneous cluster formation, cathodoluminescence