УДК 543.068.5, 538.95

А.Н. ОГУРЦОВ, докт. физ.-мат. наук

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОДПОРОГОВЫХ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИОКРИСТАЛЛАХ: 2. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ.

Фотолюмінесцентна спектроскопія при селективному збудженні атомарних кріокристалів імпульсним синхротронним випромінюванням використана як аналітичний метод для дослідження динаміки і взаємодії каналів енергетичної релаксації, що відбувається під час перебігу хімічних реакцій у твердому стані. На прикладі аналізу кореляції спектрів фотозбудження люмінесцентних смуг твердого аргону ідентифіковані випромінюючі центри різної природи.

Time-resolved photoluminescence spectroscopy under selective excitation of atomic cryocrystals by pulsed synchrotron emission is used as analytical method of investigation of energy relaxation dynamics and channels interaction during solid-state chemical reactions. The emission centers of different origin were identified on the basis of solid argon excitation spectra correlation analysis.

Аналитические методы, основанные на использовании люминесценции образцов, активно используются в настоящее время при исследовании процессов в электронной подсистеме кристаллов [1 – 6]. Настоящая работа, посвященная изложению современных методик в фотолюминесценции, продолжает серию статей, посвященных аналитическим методам в радиационных технологиях, начатую работой [1], в которой были изложены основы использования катодолюминесцентной спектроскопии в качестве аналитического метода исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в криокристаллах. Уникальной особенностью метода катодолюминесценции является возможность зондировать исследуемый образец по глубине, изменяя энергию электронного пучка. Однако классическая катодолюминесценция не позволяет селективно возбуждать избранные электронные состояния исследуемой системы и, кроме того, сама природа возбуждающих частиц, электронов, затрудняет разделение существенно бестоковых, экситонных, и электрон-дырочных, рекомбинационных, эффектов в процессах энергетической релаксации в конденсированных средах. Этих недостатков лишена фотолюминесценция [2], которую широко используют в качестве аналитического метода для мониторинга в реальном времени состояния облучаемых объектов в радиационных технологиях модификации материалов [3].

Как подчеркивалось в предыдущей статье [1], для качественного и количественного аналитического тестирования удобно использовать такие модельные системы, как атомарные криокристаллы [4], поскольку их свойства хорошо изучены, для них возможно восстановление после радиационной деградации и их люминесцентный отклик может быть численно рассчитан и представлен в виде градуировочных кривых и таблиц. При этом необходимо

отметить, что, вследствие особенностей электронной структуры, граница фундаментального поглощения кристаллов Xe, Kr, Ar и Ne лежит в области вакуумного ультрафиолета [5], в которой неэффективно использовать лазеры в качестве монохроматических источников фотонов, а наиболее широко используемым фотонным источником является синхротронное излучение [6].

Одной из наиболее эффективных из существующих на сегодняшний день экспериментальных установок является экспериментальная станция SUPERLUMI, позволяющая исследовать радиационные эффекты в атомарных криокристаллах при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением с временным разрешением. В данной работе описакны особенности её использования при работе с конденсированными инертными газами. Профессор Института экспериментальной физики университета Гамбурга Georg Zimmerer с момента создания в начале восьмидесятых годов двадцатого века установки SUPERLUMI [7] является бессменным руководителем и координатором международных исследовательских проектов связанных с этой установкой [8]. Под его руководством, в результате последовательных модификаций его сотрудниками E. Roick [9], T. Kloiber [10], D. Varding [11], M. Runne [12], B. Steeg [13], S. Vielhauer [14], исследовательский комплекс SUPERLUMI стал ведущим мировым центром фотолюминесцентных исследований криокристаллов. Установка SUPERLUMI смонтирована на канале I накопительного кольца DORIS-III Гамбургской синхротронной лаборатории HASYLAB Международного синхротронного центра DESY в городе Гамбург, Германия [15]. На рис. 1 представлена схема этой установки.

Оптическая схема установки объединяет четыре монохроматора.

1. Двухметровый первичный монохроматор нормального падения McPherson 15°, оборудованный двумя сменными дифракционными решетками 1200 штрихов/мм с алюминиевым (Al+MgF_2) и платиновым покрытием, спектральное распределение интенсивности которых приведено на рис. 2. Данный первичный монохроматор и представляет собой источник монохроматического излучения со спектральным разрешением 0,02 нм.

2. VUV-1 (Vacuum Ultra-Violet) асимметричный вторичный монохроматор Pouey с дифракционной решеткой с переменным шагом (в среднем 1650 штрихов/мм). Монохроматор рассчитан на диапазон длин волн 50–300 нм и оборудован двумя детекторами: "солнечно-слепым" ФЭУ Hamamatsu R6836 с рабочим диапазоном 115-320 нм и импульсным MSP-детектором (Micro-Sphere-Plate), сенсибилизированным CsI-покрытием, с рабочим диапазоном 30–180 нм. Этот MSP-детектор обеспечивает временное разрешение 320 пс при уровне фона 5–10 срабатываний в секунду.

3. VUV-2 вторичный 1-метровый монохроматор нормального падения McPherson с голографической решеткой 1200 штрихов/мм, оборудованный позиционно-чувствительным PSD-детектором (Position-Sensitive Detector) многоканального типа, который позволяет одновременно регистрировать участок спектра длиной 120 нм с разрешением 0,1 нм в диапазоне 50–300 нм.

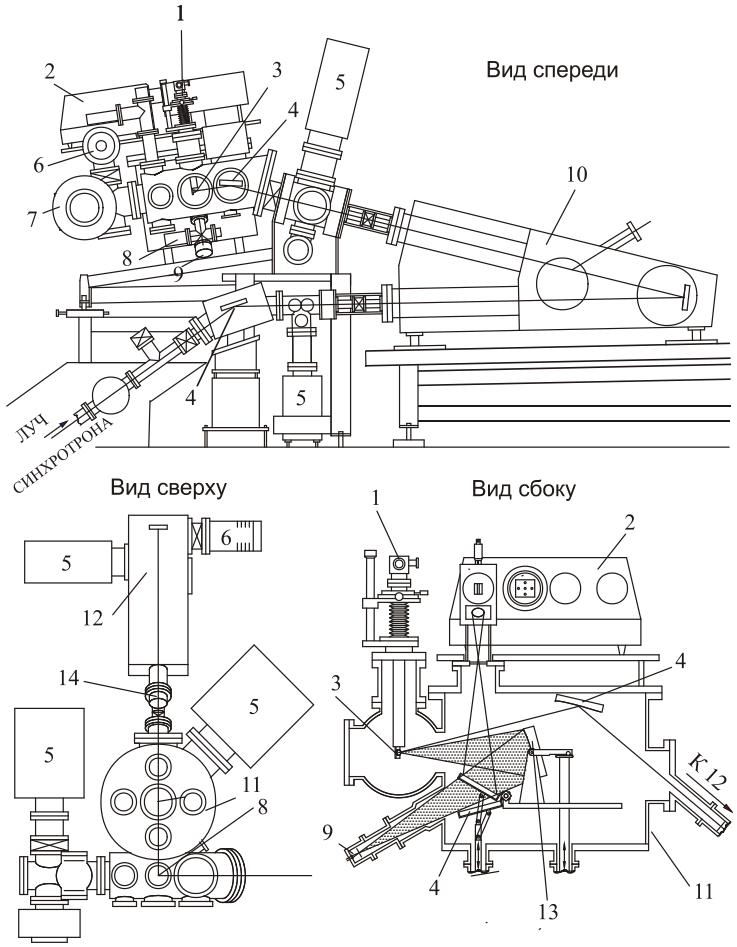

Рис. 1. Схема экспериментальной установки SUPERLUMI:
1 – криостат; 2 – вторичный монохроматор UVIS; 3 – образец; 4 – зеркала; 5 – ионные геттерные насосы; 6 – турбомолекулярные насосы; 7 – титановые сублимационные насосы; 8 – ФЭУ; 9 – MSP-детектор; 10 – первичный монохроматор; 11 – вторичный монохроматор VUV-1; 12 – вторичный монохроматор VUV-2; 13 – дифракционная решетка; 14 – PSD-детектор.

4. UVIS 0,5-метровый вторичный монохроматор BMSpectronic, рассчитанный на регистрацию спектров в диапазоне 190–1200 нм.

Оптическая схема синхротронного канала и установки обеспечивает поток фотонов на образец ~10^{12} фотонов/с·нм [14].

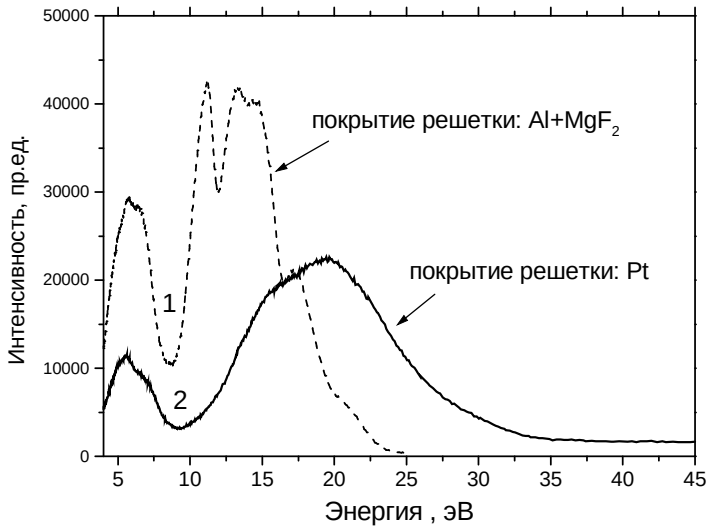

Рис. 2. Спектральное распределение интенсивности света от различных дифракционных решеток первичного монохроматора.

Спектры фотолюминесценции записываются при фиксированном селективном возбуждении, которое обеспечивается первичным монохроматором, при сканировании необходимого спектрального интервала вторичными монохроматорами.

Спектры фотовозбуждения люминесценции регистрируются детекторами вторичных монохроматоров при фиксированной длине волны регистрации, при этом сканирование спектров осуществляется первичным монохроматором. Полученные спектры нормализуются с учетом спектрального распределения интенсивности возбуждающего пучка (рис. 2).

Методика приготовления образцов. Методика приготовления образцов на данной установке аналогична методике, описанной в предшествующей работе [1] с учетом конструкционных различий аппаратуры для роста образцов (рис. 3). Образцы выращиваются из газовой фазы на охлаждаемой подложке гелиевого проточного криостата в ячейке (рис. 3), расположенной на конце манипулятора, который присоединяет ячейку к криостату перед выращиванием образцов и удаляет ячейку после завершения роста кристаллов и перед началом спектральных исследований [16]. Манипулятор, в свою очередь, присоединен к системе подачи газа (рис. 4). Конструкция криостата позволяет вращать подложку с образцом вокруг вертикальной оси криостата и перемещать образец в горизонтальной плоскости на расстояния до 2 см, осуществляя тем самым фокусировку схемы.

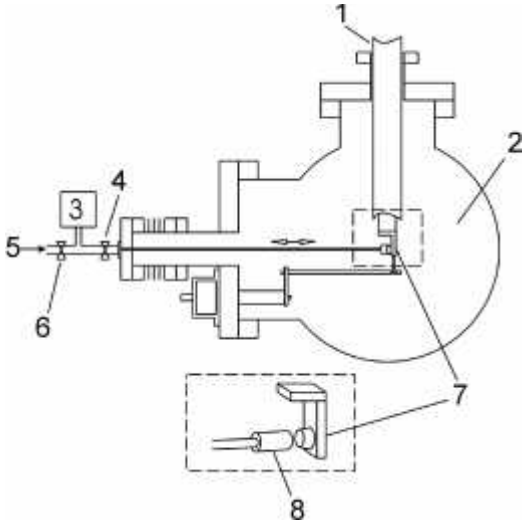

Рис. 3. Схема установки для выращивания образцов:
1 – гелиевый криостат; 2 – экспериментальная камера; 3 – манометр;
4 – высоковакуумный вентиль; 5 – конденсируемый газ; 6 – вентиль тонкого напуска;
7 – подложка; 8 – ячейка.

В ходе экспериментов на данной установке используются спектрально чистые газы с чистотой не хуже Xe (99,9990%), Kr (99,9990%), Ar (99,9995%), Ne (99,998%). Схема системы подачи газа (рис. 4) позволяет оперировать как с чистыми газами, так и с их смесями, не допуская попадания посторонних газов в баллоны с исходными газами. Перед каждым приготовлением газовой смеси система напуска газа прокачивается до 10^{-9} мбар. Учитывая особо высокую чувствительность образцов твердого криптона к наличию примесей (в первую очередь примеси ксенона), для криптона предусмотрена собственная система подачи газа (рис. 4).

Оптическая схема установки фокусирует луч синхротрона на поверхности образца в пятно с размерами 0,5×5 мм. Диаметр подложки, на которой выращивается образец, составляет Ø=1 см. Это позволяет в ходе одного эксперимента на одном образце записывать несколько дозовых зависимостей, перемещая подложку так, чтобы "пятно" синхротрона попадало каждый раз на "свежий", необлученный участок образца.

Электронная система регистрации данных. Электронная система управления установкой и записи информации на базе рабочей станции DEC 3000/300 собрана из функциональных блоков в стандарте КАМАК (рис. 5). Сигнал с детектора после предусиления (предусилитель Ortec VT120) и дискриминации (блок Ortec 9327) поступает либо на счетчик (блок Canberra 1776) при измерении спектров, либо на время-амплитудный преобразователь

(ВАП Canberra 2145) при записи кривых затухания люминесценции. Многоканальный анализатор "Канберра 3501" используется в качестве виртуальной матрицы памяти для накопления информации при записи кривых затухания люминесценции.

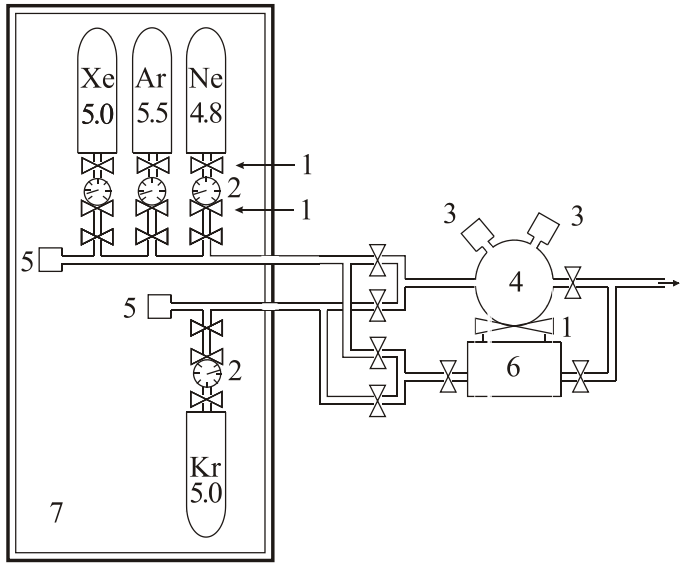

Рис. 4. Схема системы подачи газа:
1 – вентили; 2 – мембранные манометры; 3 – емкостные манометры; 4 – смесительная камера; 5 – ионизационные манометры; 6 – турбомолекулярный насос; 7 – бокс для баллонов высокого давления.

Сканирование монохроматоров осуществляется шаговыми двигателями. Шаг сканирования задается в единицах длин волн. Поэтому, при построении спектров в энергетической шкале, чтобы избежать деформации спектров, необходимо учитывать нормировочный коэффициент, поскольку шаг $\Delta\lambda = -hc(E)^{-2}\Delta E$ не линеен по энергиям.

Импульсное возбуждение. При регистрации кривых затухания люминесценции и использовании техники временных окон (time-windows) при записи спектров люминесценции и возбуждения можно использовать импульсные характеристики синхротронного источника: длительность возбуждающего синхротронного импульса t = 130 пс, интервал времени между двумя последующими импульсами равен T = 198 нс в режиме "5-bunch-mode", либо T = 964 нс в режиме "1-bunch-mode" работы синхротрона (рис. 6).

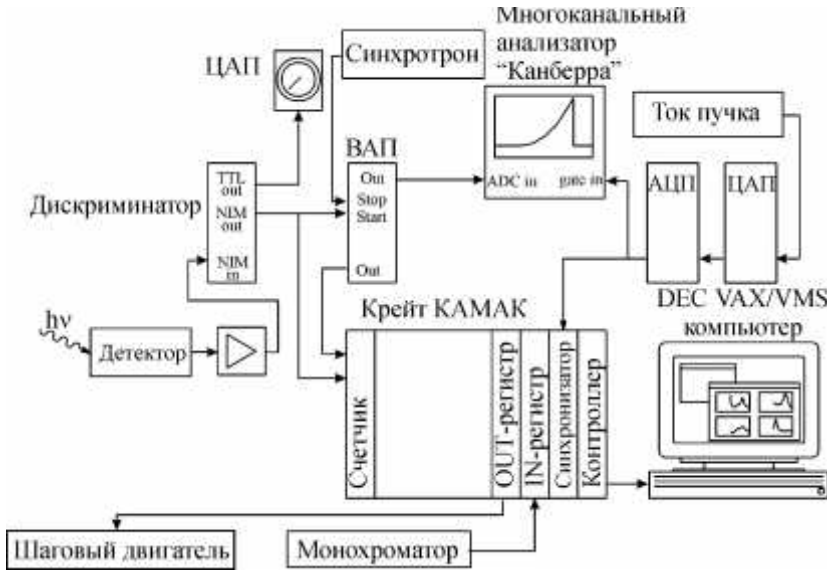

Рис. 5. Блок-схема системы обработки сигнала.

С учетом увеличения времени t вследствие переходных процессов в электронно-регистрирующей аппаратуре, эффективная полуширина возбуждающего импульса составляет t = 0,4 нс.

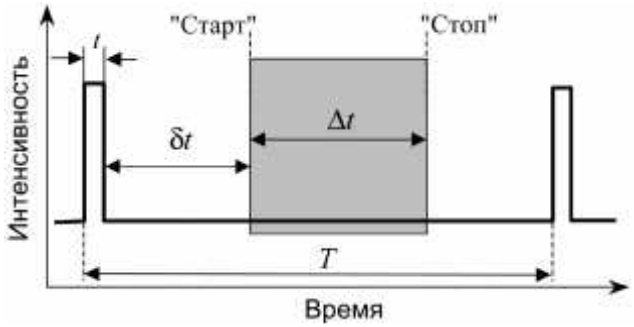

Рис. 6. Диаграмма времен при записи спектров с использованием техники временных окон.

Используя линии задержки и "старт-стоп" синхронизацию счетчиков и время-амплитудных преобразователей (рис. 5), возможно задавать временное окно, в котором происходит запись информации с детектора – ширину окна Δt и смещение во времени δt окна относительно возбуждающего импульса.

Этим методом спектроскопии с временным разрешением удобно разделять "быстрые" процессы, происходящие за время жизни свободного экситона, и "медленные" процессы, связанные с каскадными, прыжковыми механизмами распространения электронных возбуждений по кристаллу. Использование техники временных окон позволяет также в ряде случаев существенно снизить отношение сигнал-шум, если включать детекторы только во временном интервале, актуальном для данного типа эмиссии.

Селективное возбуждение полос люминесценции твердого Ar. В качестве примера использования синхротронного источника фотонов для селективного возбуждения эмиссионных полос различной природы на рис. 7 приведены нормированные спектры возбуждения полос *W*, *M* и *H* криокристаллов Ar [5], записанные в максимумах соответствующих полос.

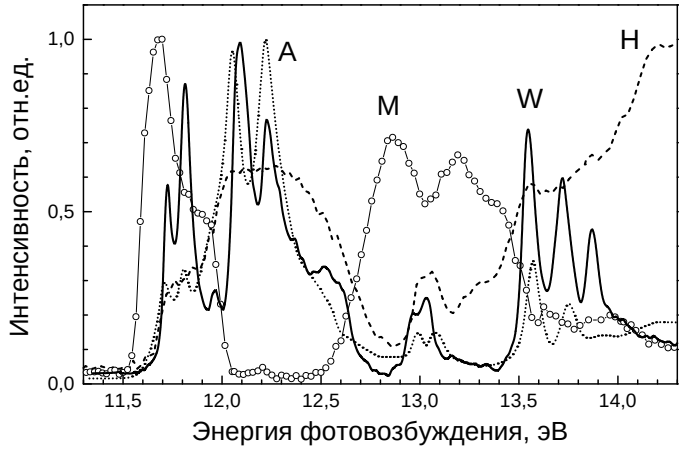

Рис. 7. Спектры фотовозбуждения полос *W*, *M* и *H* твердого аргона; *A* – спектр поглощения кристаллического аргона.

Из сравнения формы спектров возбуждения полос люминесценции со спектром поглощения твердого аргона (кривая *A* на рис. 7 из работы [17]) видно, что полоса *W*, формируемая излучательным распадом эксимеров аргона, образующихся при десорбции [18] образца, возбуждается подобно полосе *H*, формируемой излучательным распадом автолокализованных дырок [19], что свидетельствует о подобии в процессах энергетического заселения данных излучающих состояний, в то время, как особенности спектра возбуждения квазимолекулярной полосы *M* антикоррелируют с соответствующими особенностями спектров возбуждения полос *W* и *H*, что подтверждает предположение о ветвлении каналов энергетической релаксации вблизи дна зоны проводимости [20]. Кроме того, наличие в спектре возбуждения полосы *W* особенностей, соответствующих энергиям поверхностных экситонов

(таблица, [17]), свидетельствует о доминировании поверхностных процессов в ходе формирования и десорбции излучающего эксимера [6].

Таблица

Энергетическое положение объемных поперечных, продольных (L) и поверхностных экситонов и положение дна зоны проводимости E_g по отношению к потолку валентной зоны в твердом аргоне, эВ.

j	Объемные экситоны				L	Поверхностные экситоны				E_g
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4		s = 1		s = 2		
j = 3/2	12,06	13,57	13,87	13,97	12,5	11,71	11,81	12,99	13,07	14,15
j = 1/2	12,24	13,75	14,05			11,93				

Наиболее интенсивной особенностью спектра возбуждения полосы M, является пик при $h\nu$=11,55 эВ, энергия которого меньше нижайшего из экситонных состояний (таблица). Недавние исследования криокристаллов при селективном фотовозбуждении в этой области ниже дна экситонных зон обнаружили резонансное заселение квазимолекулярных состояний [21], образованных еще в основном состоянии кристалла, вследствие сближения атомов из-за термического разупорядочивания кристаллической решетки [22].

В качестве примеров использования техники временных окон можно привести результаты работ [23-25] по разделению процессов фотонного отклика криокристаллов ксенона и криптона и выделению двух типов молекулярных локализованных экситонов.

И, наконец, фотолюминесценция используется в настоящее время для мониторинга процессов радиационно-индуцированной модификации кристаллической структуры образцов в радиационных нанотехнологиях, использующих генерацию и локализацию электронных возбуждений [5].

Таким образом, фотолюминесцентная спектроскопия с временным разрешением, основанная на использовании селективного возбуждения образцов синхротронным излучением, является уникальным аналитическим методом, позволяющим исследовать динамику релаксационных процессов в твердом теле, взаимодействие различных каналов релаксации электронного возбуждения, пространственное разделение поверхностных и объемных возбуждений и разделение во времени экситонных и рекомбинационных процессов. В комбинации с катодолюминесцентной спектроскопией данная методика может быть эффективно использована для аналитического контроля твердотельных реакций дефектообразования и десорбции, а также для сертификации выращиваемых кристаллов инертных элементов.

Список литературы: **1**. *Огурцов А.Н.* Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в криокристаллах: 1. Катодолюминесцентная спектроскопия / Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Збірник наукових праць. Тематичний випуск: Хімія, хімічні технології та екологія. – Харків: НТУ "ХПІ". – 2005. – № 52. – С.51–64. **2.** Luminescence of solids / Ed. by Vij D.R. – New York: Plenum Press, 1998. – 427 p. **3.** *Itoh N., Stoneham A.M.* Materials Modification by Electronic Excitation. – Cambridge: Cambridge University Press, 2001. – 520 p. **4.** Криокристаллы / Под ред Б.И.Веркина и А.Ф.Прихотько. – Киев: Наукова думка, 1983. **5.** *Огурцов А.Н.* Радиационные нанотехнологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 1. Локализация электронных возбуждений и подпороговое дефектообразование // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2005. – №4. – С. 66–75. **6.** *Ogurtsov A.N.* Advances in Spectroscopy of Subthreshold Inelastic Radiation-Induced Processes in Cryocrystals / Spectroscopy of Emerging Materials / Ed. by E.C. Faulques, D.L. Perry, A.V. Yeremenko. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000.– P. 45–56. **7.** *Gürtler P., Roick E., Zimmerer G., Pouey M.* SUPERLUMI: a high flux VUV spectroscopic device for luminescence measurements // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. – 1983. – V. 208, № 1-3. – P. 835-839. **8.** *Zimmerer G.* Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. – 1991, V. 308, № 1-2. – P. 178-186. **9.** *Roick E.* Relaxationsprozesse in festen Edelgasen untersucht mit energie- und zeitaufgelöster Lumineszspectroskopie. – Hamburg: DESY, 1984. – 147 p. **10.** *Kloiber T.* Erosion fester Edelgase durch photonenstimulierte Desorption neutraler Edelgasatome und moleküle. – Hamburg: DESY, 1989. – 119 p. **11.** *Varding D.* Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen dynamischer Eigenschaften freier Exzitonen in den festen Edelgasen Krypton und Xenon. – Hamburg: DESY, 1994. – 148 p. **12.** *Runne M.* Dynamik angeregter Edelgasatome auf der Oberflach Edelgas-dotierter Edelgasfestkörper. – Hamburg: DESY, 1997. – 150 p. **13.** *Steeg B.* Erzeugung sekundärer Exzitonen in festem Xenon untersucht mit Hilfe der Lumineszenzspektroskopie. – Hamburg: DESY, 1999. – 141 p. **14.** *Vielhauer S.* Innerschalenanregungen und sekundäre Exzitonen in Edelgasfestkörpern. – Hamburg: DESY, 2003. – 136 p. **15.** Experimental Stations at HASYLAB. – Hamburg: DESY, 1997. – 112 p. **16.** *Laasch W. Hagedorn H., Kloiber T., Zimmerer G.* Fine structure of the luminescence of solid Ne and its relation to exciton trapping and desorption induced by excitonic excitation // Phys. Stat. Sol. (b). – 1990. – V. 158, № 2. – P. 753-767. **17.** *Saile V., Skibowski M., Steinmann W., Gurtler P., Koch E.E., Kozevnikov A.* Observation of Surface Excitons in rare-gas solids // Phys. Rev. Lett. – 1976. – V. 37, № 5. – P. 305-308. **18.** *Ogurtsov A.N., Savchenko E.V., Kirm M., Steeg B., Zimmerer G.* VUV-radiation induced creation of intrinsic neutral and charged trapped centers in rare gas crystals // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 1999. – V. 101-103, № 1. – P. 479-483. **19.** *Ogurtsov A.N., Savchenko E.V., Becker J., Runne M., Zimmerer G.* Radiative relaxation of optically generated intrinsic charged centers in solid Ar // J. Luminesc. – 1998. – V. 76&77, № 1. – P. 478-481. **20.** *Ogurtsov A.N., Ratner A.M., Savchenko E.V., Kisand V., Vielhauer S.* Branched relaxation of electronic excitations in rare-gas crystals with traps of different types // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – V. 12, № 12. – P. 2769-2781. **21.** *Ogurtsov A.N., Stryganyuk G., Vielhauer S., Zimmerer G.* Luminescence of self-trapped excitons in rare-gas cryocrystals under selective photoexcitation at the edge of exciton absorption, HASYLAB Annual Report 2004 Part I. – Hamburg: DESY, 2005. – P. 509–510. **22.** *Gavartin J.L., Shluger A.L.* Thermal fluctuations, localization, and self-trapping in a polar crystal: Combined shell-model molecular dynamics and quantum chemical approach // Phys. Rev. B. – 2001. V. 64, № 24. – P. 245111–245113. **23.** *Ogurtsov A.N., Savchenko E.V., Gminder E., Vielhauer S., Zimmerer G.* Photon yield from solid krypton and xenon at the edge of exciton absorption // Surf. Rev. Lett. – 2002. – V. 9, № 1. – P. 45-49. **24.** *Reimand I., Gminder E., Kirm M., Kisand V., Steeg B., Varding D., Zimmerer G.* An analysis of electron-hole recombination in solid xenon with time-resolved luminescence spectroscopy // Phys. Stat. Sol. (b). – 1999. – V. 214, № 1. – P. 81-90. **25.** *Ogurtsov A.N., Gminder E., Kirm M., Kisand V., Steeg B., Vielhauer S., Zimmerer G.* Two types of molecular trapped centers in rare gas solids / HASYLAB Annual Report 1999 Part I – Hamburg: DESY. – 2000. – P. 335-336.

Поступила в редакцию 31.01.06