

**МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕУПРУГОГО РАССЕЙНИЯ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ
В РАДИАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ
ОБЛУЧЕНИЕМ**

Постановка и актуальность задачи. Среди многочисленных технологий обработки материалов одной из наиболее гибких и адаптируемых является радиационная технология модификации кристаллической структуры облучением образцов пучками частиц с низкими энергиями [1]. Актуальность интеграции в современное производство этой технологии нуждается в разработке дистанционных неразрушающих непрерывных аналитических методов контроля соответствующих технологических процессов [2]. В то же время проблема аналитического контроля модификации состава и микроскопической структуры веществ непосредственно связана с учётом разнообразных каналов заселения локальных дефектообразующих центров в кристаллических матрицах образцов. Как правило разделить вклады таких каналов в процесс модификации структуры образца достаточно сложно из-за сложного характера внутрикристаллических межатомных взаимодействий [1]. Поэтому при исследовании влияния индивидуальных особенностей каналов энергетической релаксации обычно используют модельные кристаллические системы. Особо следует отметить класс ван-дер-ваальсовых кристаллов, среди которых модельными являются атомарные кристаллы инертных элементов, технологическое использование которых только начинается в настоящее время, но спектроскопические характеристики радиационно-индуцированных процессов в которых уже достаточно подробно исследованы [3]. Конденсированные инертные газы широко используются как в качестве модельных систем в фундаментальных исследованиях [3,4], так и в качестве рабочих сред детекторов частиц и позитронных модераторов [5]. Технологически модификация материалов электронными возбуждениями основана на явлении локализации этих возбуждений, сопровождающейся выделением энергии в окружающую решетку, что стимулирует разнообразные неупругие процессы. В отличие от традиционных технологий химической или механической обработки, в которых зачастую используются как высокая температура и давление для синтеза или модификации материалов, так и катализаторы для ускорения реакций, облучение является уникальным технологическим фактором, который может инициировать химическое преобразование при любой температуре и давлении, в любой фазе, и без использования катализаторов. Неупругая перестройка кристаллического окружения возбужденного центра возможна только в случае, если энергия электронных возбуждений превышает энергию связи кристалла. Этот энергетический критерий с запасом выполняется для ван-дер-ваальсовых кристаллов благородных газов, в частности, аргона, у которого ширина запрещенной зоны равна, $E_g = 14,16$ эВ, а энергия связи атома, $\varepsilon_b = 0,088$ эВ [3]. Кроме того, в данном классе кристаллов вследствие сильного взаимодействия с фононами экситоны и дырки автолокализуются, при этом реализуется множество каналов локализации: квазиатомные автолокализованные экситоны (A-STE), квазимолекулярные автолокализованные экситоны (M-STE), автолокализованные дырки (STH) и захваченные на ловушках электроны.

Как было показано в предыдущих работах, к данному классу кристаллов применим метод неразрушающего контроля радиационно-индуцированной модификации структуры образцов [6], основанный на применении кинетического анализа эволюции определенных, "дефектных", полос люминесценции возбужденных центров, локализованных вблизи дефектов кристаллической решетки [7]. Однако известно, что в заселении дефектообразующих локальных центров в кристаллах инертных элементов участвуют много каналов энергетической релаксации [3], и моделирование процессов релаксации позволит определить технологические параметры модификации структуры образцов.

В настоящей работе рассматривается процесс неупругого рассеяние фотоэлектронов в зоне проводимости кристаллов аргона с использованием в качестве люминесцентного детектора примеси СО. Селективное фотовозбуждение кристаллов с помощью синхротронного излучения позволяет создавать в зоне проводимости монохроматичные электроны с энергией равной разности энергии фотонов E и энергии запрещенной зоны E_g . Для исследования процессов неупругого рассеяния фотоэлектронов в ходе релаксации по зоне мы использовали кристаллы аргона, допированные примесью СО с концентрацией 10^{-4} , что позволяло избежать агрегации примесных молекул и исключить влияние межмолекулярного взаимодействия на исследуемые процессы. Использование именно системы СО/Аг было обусловлено тем, что в матрично-изолированном СО существует хорошо исследованная быстрая электронная релаксация в нижайшее возбужденное $a^3\Pi$ состояние [3], которое излучательно распадается, формируя систему полос Камерона.

Експеримент. Для изучения каналов релаксации энергии электронного возбуждения, различных подпороговых неупругих процессов мы использовали фотолюминесцентную спектроскопию – селективное возбуждение импульсным синхротронным излучением на светосильной установке Superlumi, которая смонтирована на канале I накопительного кольца DORIS-III Гамбургской синхротронной лаборатории HASYLAB Международного синхротронного центра DESY в Германии. Фотолюминесценция исследовалась при селективном фотовозбуждении первичным монохроматором со спектральным разрешением $\Delta\lambda = 0,25$ нм в вакуумном ультрафиолете в диапазоне энергий фотонов 5–40 эВ и регистрации люминесценции вторичным монохроматором со спектральным разрешением $\Delta\lambda = 0,2$ нм в диапазоне энергий фотонов 4–45 эВ. Экспериментальная установка и методы выращивания образцов подробно описаны в работе [8].

Результаты и обсуждение. Спектр фотолюминесценции кристаллов аргона, допированных CO, приведен на рис. 1(а). Спектр фотовозбуждения полосы Камерона приведен на рис. 1(б). Спектр люминесценции состоит из полос *M* и *H* излучения кристаллов аргона и системы полос Камерона CO, формируемых переходами $a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$. На рис. 1(а) представлены $\nu'' \rightarrow \nu'$ переходы для $\nu'' = 0$ и $\nu' = 0, 1, 2$ системы полос Камерона. Стрелками указаны энергетические положения, для которых на рис. 2 записаны спектры фотовозбуждения.

Спектры фотовозбуждения полос Камерона демонстрируют высокую чувствительность люминесценции примесного CO к процессам генерации электрон-дырочных пар в матрице и процессам переноса энергии к примеси. Для примера на рис. 1(б) показан спектр возбуждения полосы Камерона $a^3\Pi (\nu' = 0) \rightarrow X^1\Sigma^+(\nu'' = 1)$ ($\lambda_{изл} = 219,5$ нм). $E_{CO} = 5,957$ эВ обозначает энергию нижайшего $X^1\Sigma^+(\nu'' = 0) \rightarrow a^3\Pi (\nu' = 0)$ триплетного перехода. Спектр фотовозбуждения люминесценции полос Камерона в диапазоне энергий выше E_g был измерен впервые.

Слабые линии на рис. 1(б) вблизи $h\nu = 8$ эВ соответствуют прямому фотовозбуждению матрично-изолированной молекулы CO спин-разрешенными переходами $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^3\Pi$ [9]. Спектральные особенности в области 12–14 эВ соответствуют возбуждению примесных молекул свободными экситонами матрицы. E_{FE} обозначает энергию нижайшего ($\Gamma(3/2), n = 1$) экситона. Выше первого порога на E_g спектр возбуждения демонстрирует эффективное заселение излучательных состояний примеси вследствие генерации электрон-дырочных пар.

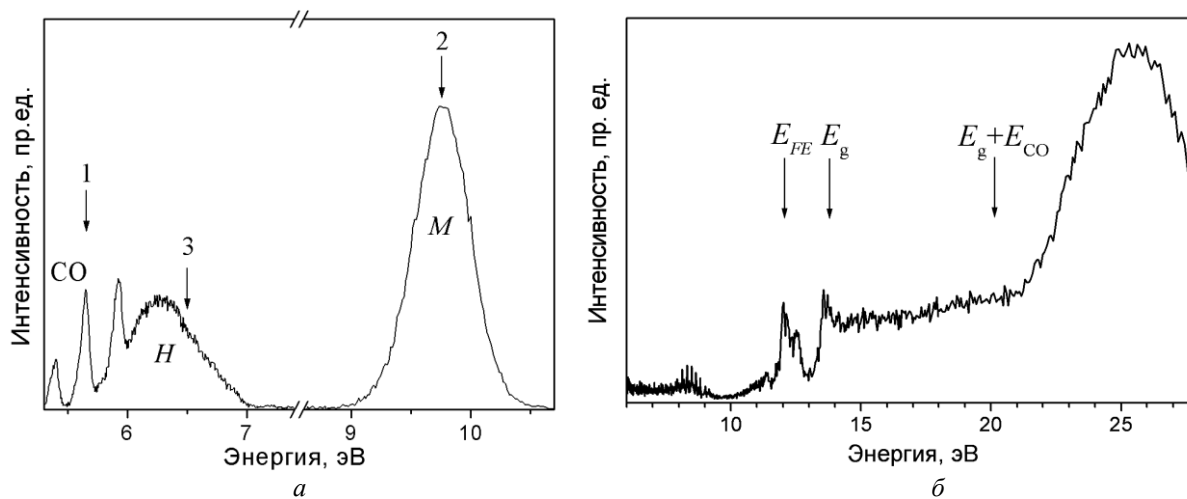


Рисунок 1 – Спектры кристалла аргона с примесью CO при $T = 5$ К:

a – спектр фотолюминесценции, при возбуждении фотонами с энергией $h\nu = 14,2$ эВ;

б – Спектр возбуждения полосы Камерона 219,5 нм

Регистрация спектров возбуждения различных компонентов люминесценции системы CO/Ar в области энергий возбуждающих фотонов выше E_g (рис. 2) обеспечила возможность сканирования энергии фотоэлектронов при одновременном исследовании распространения фотоэлектронов по кристаллу к излучающим центрам различной природы [10].

Динамика фотоэлектронов в системе CO/Ar определяется иерархией характеристических энергий участвующих электронных состояний: энергией $E_{CO} = 5,96$ эВ нижайшего электронного перехода в молекуле CO $X^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$; энергией свободных экситонов в твердом аргоне $E_{FE} = 12,06$ эВ и энергией запрещенной зоны твердого аргона $E_g = 14,16$ эВ. Также можно выделить три принципиально различных

излучающих центра, формирующих спектр люминесценции [3]: примесные молекулы CO, излучающие полосы Камерона $a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$; автолокализованные экситоны, люминесценция которых (полоса M) формируется переходами $^{1,3}\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ в квазиэксимере Ar_2^* ; возбужденные автолокализованные дырки $(Ar_2^+)^*$, люминесценция которых формирует H-полосу.

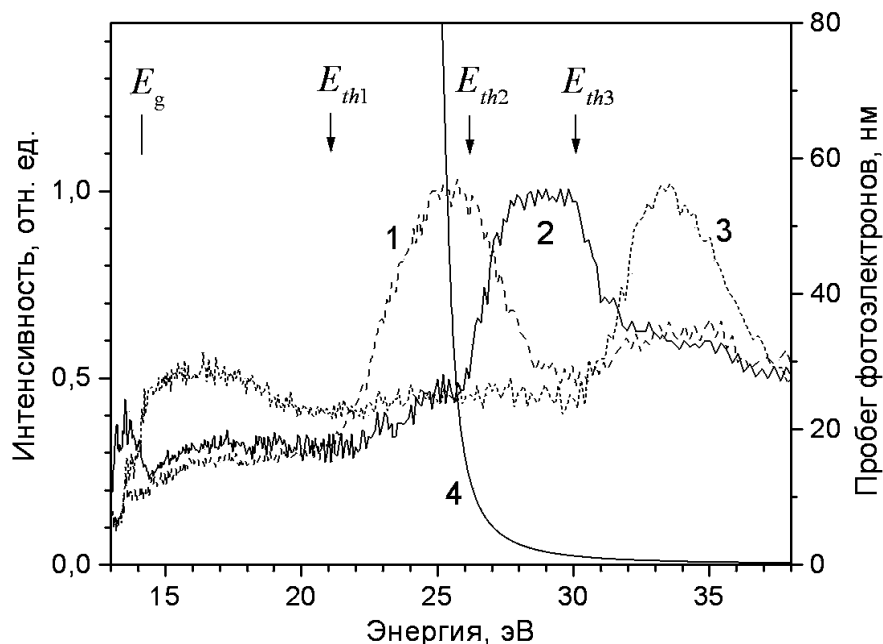


Рисунок 2 – Спектры возбуждения люминесценции твердого аргона, допированного CO.

Спектры 1, 2 и 3 записаны для энергий фотонов, отмеченных на рис. 1(а) стрелками и отнормированы на интенсивность в их максимумах.

Кривая 4 – длина свободного пробега фотоэлектронов в твердом аргоне

Спектры возбуждения полос M (кривая 2), H (кривая 3) и полосы системы Камерона $a^3\Pi(v' = 0) \rightarrow X^1\Sigma^+(v'' = 1)$ (кривая 1) представлены на рис. 2. При этом фотонные энергии (показанные на рис. 1(а) стрелками), на которых детектировались спектры возбуждения, были выбраны таким образом, чтобы выделить люминесценцию излучающих центров, перечисленных выше. Спектры возбуждения демонстрируют, что оба типа излучения – излучение матрицы и излучение примеси CO – наблюдаются вследствие создания электрон-дырочных пар фотонами с энергиями $h\nu \geq E_g$, при этом спектры возбуждения имеют характерный пороговый вид на фотонных энергиях $E_{th1} = 21$ эВ, $E_{th2} = 26$ эВ и $E_{th3} = 30$ эВ. Такое поведение объясняется следующим образом. Возбуждающий фотон с энергией $E > E_{th1}$ создает электрон-дырочную пару. "Горячий" фотоэлектрон может рассеяться неупруго на примеси CO с переходом в состояние с меньшей энергией, находясь в котором он имеет все ещё достаточно энергии, чтобы возбудить ещё одну молекулу примеси. Результатом этого (первого) процесса размножения электронных возбуждений будет существенное увеличение интенсивности излучения примеси при $E > E_{th1}$.

Пороговая энергия E_{th1} может быть оценена в рамках упрощенной теории, которая рассматривает переход между двумя параболическими энергетическими зонами, экстремумы которых находятся в Γ -точке зоны Бриллюэна, $\vec{k} = 0$ [11]:

$$E_{th1} = E_g + E_{CO} \cdot \left(1 + \frac{m_e}{m_h}\right). \quad (1)$$

Используя литературные значения эффективной массы электрона ($m_e = 0,48m_0$, m_0 – масса покоя свободного электрона) и дырки ($m_h = 5,3m_0$) [3], получаем пороговую энергию $E_{th1}^{Ar} = 20,7$ эВ. Длина свободного пробега электронов с энергией $E \approx E_{th1}$ превосходит межатомное расстояние твердого аргона в несколько сот раз. Кривая 4 на рис. 2 представляет зависимость длины свободного пробега электронов в твердом аргоне, рассчитанную по формуле Швентнера, описывающей зависимость длины свободного

пробега $L(E)$ електрона від його енергії E , відсчитаної від максимуму валентної зони, в атомарних кристаллах [12].

$$L(E) = C \frac{\sqrt{E - E_g}}{(E - E_{sc})^2}, \quad (2)$$

де C і E_{sc} – константи, визначені експериментально методом фотоелектронної спектроскопії для всіх кристалів [12]. Для аргону $C = 10 \text{ нм} \cdot \text{эВ}^{3/2}$, $E_{sc} = 24,5 \text{ эВ}$. З збільшенням енергії збуджуючих фотонів довжина вільного пробігу створюваних фотоелектронів різко зменшується, і при значеннях енергії рівній другій характеристичній енергії E_{th2} довжина вільного пробігу стає порівнянною з постійною решітки. Енергія $E_{th2} = E_g + E_{FE}$, являючись пороговою для створення екситонів, чітко виражена в спектрі збудження M -полоси. В цьому випадку утворюється електрон-поляронний комплекс, що складається з електрон-дірочної пари, оточеної поляризаційним хмарою, і додаткового екситона. Такий (другий) процес розмноження електронних збуджень був запропонований теоретично [13] і багаторазово перевірений експериментально [3, 10, 12] для атомарних кристалів.

Перенос енергії до приміси вимагає великих значень L . Як тільки L зменшується до величин, порівнянних з постійною решітки, перенос енергії до примісних молекул СО стає менш ефективним, в той час як кількість електронних збуджень матриці за механізмом формування електронно-поляронного комплексу зростає. Це пояснює поведінку спектрів збудження в області енергій $E \approx E_{th2}$.

Дальніше збільшення енергії збуджуючих фотонів призводить до ситуації, коли процеси народження фотоелектрона і його неупругого розсіяння можуть відбуватися на сусідніх атомах решітки або навіть на одному і тому ж атомі [12]. Генерація вторинної електрон-дірочної пари в ході неупругого розсіяння фотоелектрона призводить до утворення власного збудженого іонного центру. Порогова енергія для формування вторинної електрон-дірочної пари визначається з відношення, аналогічного (1):

$$E_{th3} = E_g + E_g \cdot \left(1 + \frac{m_e}{m_h}\right). \quad (3)$$

Розрахована за (3) енергія $E_{th3}^{Ar} = 29,6 \text{ эВ}$ близька до виміряної експериментально енергії $E_{th3} = 30 \text{ эВ}$. Конкуренція процесів генерації іонних центрів і екситонів відображена в поведінці спектрів збудження H і M в області енергій вище E_{th3} .

Висновки. Таким чином, отримані дані свідчать про те, що в системі СО/Аг відбувається неупруге розсіяння електронів трьох типів: (1) фотоелектрони з великою довжиною вільного пробігу неупруго розсіюються на примісних молекулах, (2) електрони з довжиною вільного пробігу, порівнянною з параметром решітки, утворюють електрон-поляронні комплекси, (3) фотоелектрони з енергією більше E_{th3} можуть створити власний іонний центр внаслідок утворення вторинної електрон-дірочної пари в ході розсіяння.

Література

1. Itoh N. Materials modification by electronic excitation / N. Itoh, M. Stoneham. – Cambridge : University Press, 2000. – 536 p.
2. Danzer K. Analytical Chemistry: Theoretical and Metrological Fundamentals / K. Danzer. – Berlin : Springer, 2007. – 315 p.
3. Огурцов А.Н. Модифікація кристалів електронними збудженнями: монографія / А.Н. Огурцов. – Х. : НТУ "ХПІ", 2009. – 368 с.
4. The ZEPLIN-III dark matter detector: Instrument design, manufacture and commissioning / D.Yu. Akimov, G.J. Alner, H.M. Araújo [et al.] // Astroparticle Phys. – 2007. – V. 27, № 1. – P. 46–60.
5. An investigation of positrons interacting with solid argon, krypton xenon / [M.P. Petkov, K.G. Lynn, L.O. Roellig, T.D. Troev] // Appl. Surf. Sci. – 1997. – V. 116, № 1. – P. 13–18.
6. Огурцов О.М. Радіаційна технологія модифікації структури кристалів опроміненням. Моделювання кінетики накопичення дефектів / О.М. Огурцов, Н.Ю. Масалітіна // Хімічна промисловість України. – 2009. – №4(93). – С. 10–13.
7. Ogurtsov A.N. Kinetic study of inelastic radiation-induced processes in rare-gas cryocrystals / A.N. Ogurtsov, N.Yu. Masalitina, O.N. Bliznjuk // Low Temp. Phys. – 2007. – V. 33, № 6/7. – P. 689–693.

8. Огурцов А.Н. Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в кристаллах / А.Н. Огурцов // Вестник НТУ "ХПИ". – 2006. – №11. – С. 39–48.
9. Thermoluminescence from CO-doped solid Ar / J. Becker, O.N. Grigorashchenko, A.N. Ogurtsov [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1998. – V. 31, № 6. – P. 749–753.
10. Photoelectron scattering in CO doped solid Ar / A.N. Ogurtsov, E.V. Savchenko, J. Becker, [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1997. – V. 281, № 4. – P. 281–284.
11. Mechanisms of intrinsic and impurity luminescence excitation by synchrotron radiation in wide-gap oxides / M. Kirm, E. Feldbach, R. Kink [et al.] // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 1996. – V. 79, № 1. – P. 91–94.
12. Schwentner N. Electronic excitations in condensed rare gases / N. Schwentner, E.-E. Koch, J. Jortner // Springer Tracts in Modern Physics V. 107. – Berlin : Springer-Verlag, 1985. – 239 p.
13. Devreese J. T. A resonance of the electronic polaron appearing in the optical absorption of alkali halides / J.T. Devreese, A.B. Kunz, T.C. Collins // Solid State Commun. – 1972. – V. 11, № 5. – P. 673–678.

УДК 538.95, 543.068.5, 544.542

Огурцов О.М., Масалітіна Н.Ю., Близнюк О.М.

МОДЕЛЮВАННЯ НЕПРУЖНОГО РОЗСПОВАННЯ ФОТОЕЛЕКТРОНІВ В РАДІАЦІЙНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ МАТЕРІАЛІВ ОПРОМІНЕННЯМ

Досліджений перебіг непружного розсіювання фотоелектронів в кристаллах інертних елементів як одного з каналів заселення дефектоутворюючих локальних центрів в радіаційній технології модифікації матеріалів опроміненням. Визначені три типи непружного розсіювання фотоелектронів та отримані відповідні порогові енергії активації.

Ogurtsov A.N., Masalitina N.Yu., Bliznjuk O.N.

SIMULATION OF PHOTOELECTRON INELASTIC SCATTERING IN RADIATION TECHNOLOGY OF MATERIALS MODIFICATION BY IRRADIATION

The process of photoelectron inelastic scattering in rare gas solids as one of the channels of defect-forming local centers population in radiation technology of materials modification by irradiation was studied. Three types of photoelectron inelastic scattering and correspondent threshold energies were determined.