

Огурцов А.Н., Близнюк О.Н., Масалитина Н.Ю.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАТРИЧНО-АКТИВИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ
К ПРИМЕСНЫМ ЦЕНТРАМ В ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ
ЭЛЕКТРОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ

Постановка и актуальность задачи. Проблема управления процессами переноса энергии к примесным центрам является ключевой в радиационных технологиях управляемой модификации свойств материалов [1]. Именно эффективность матрично-активированного переноса энергии определяет результативность как таких аналитических методик, как матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI, Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization) [2], усиленная поверхностью лазерная десорбция/ионизация (SELDI, Surface-Enhanced Laser Desorption/Ionization) [3], матрично-активированная спектроскопия, лимитированная диффузией (MAD, Matrix-Assisted Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY)) [4], так и таких современных селективных методик модификации биоматериалов, как лазерная антираковая фотодинамическая терапия (PDT, Photodynamic Therapy) с использованием наночастиц [5].

Особую роль матрично-активированный перенос энергии к реакционным центрам играет в методиках матричной изоляции [6], в частности, в спектроскопии матричной изоляции [7] и в физико-химических исследованиях матрично-изолированных молекул [8]. В качестве матриц в такого рода исследованиях преимущественно используют атомарные криокристаллы инертных элементов [9], которые, как было показано недавно, являются активными участниками физико-химических реакций в матрично-изолированных объектах [10]. При этом наблюдаются процессы комплексообразования молекулы примеси с близлежащими атомами матрицы [11], что и определяет динамику релаксации матрично-изолированных центров [12]. Поскольку при любом способе возбуждения матрицы пучками частиц высоких энергий все высоковозбужденные состояния конденсированной системы за время 10^{-13} – 10^{-10} с релаксируют с преимущественным образованием вторичных электронов, то особенности процессов матрично-активированного переноса энергии к матрично-изолированным центрам определяются именно динамикой релаксации вторичных электронов и возбуждаемых ими экситонов, которые и являются основными переносчиками энергии электронного возбуждения в матрице.

В настоящей работе моделирование процессов матрично-активированного переноса энергии к матрично-изолированным центрам проведено на простейших модельных системах двухатомных гомо- (N_2) и гетероатомных (CO) примесных молекул, матрично-изолированных в атомарных криокристаллах криптона и аргона.

Эксперимент. Для изучения процессов переноса энергии электронного возбуждения мы использовали селективное возбуждение импульсным синхротронным излучением на светосильной установке SUPERLUMI, которая была 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 [13]. Концентрация примеси в образцах составляла 0,1 ат.%.

Результаты и обсуждение. Спектр фотолюминесценции криокристаллов криптона, допированных N_2 , при возбуждении образца фотонами с энергиями $h\nu = 21,7$ эВ и $h\nu = 23,7$ эВ приведён на рис. 1(а).

В области энергий 4–7,5 эВ расположена система полос, формируемая главным образом переходами ($A^3\Sigma_u^+, v''$) \rightarrow ($X^1\Sigma_g^+, v'$) для $v'' = 1$ и 2 в молекуле N_2 , соответствующие полосам Вегарда-Каплана в свечении газообразного азота [10]. Широкая полоса с максимумом на 8,4 эВ является полосой M люминесценции автолокализованных квазимолекулярных экситонов кристаллического криптона [13]. Видно, что эффективность возбуждения примесной люминесценции по отношению к люминесценции автолокализованных экситонов фотонами с энергиями $h\nu = 21,7$ эВ вдвое выше, чем фотонами с энергиями $h\nu = 23,7$ эВ.

На рис. 1(б) приведён спектр возбуждения люминесценции полосы (0-3) Вегарда-Каплана 5,27 эВ, в котором можно выделить три части. В диапазоне от 5,5 эВ до начала экситонного поглощения матрицей криптона ($E_1^{Kr} = 10,14$ эВ – энергетическое положение дна нижней $\Gamma(3/2)$, $n=1$ экситонной зоны в твёрдом Kr [13]) происходит прямое возбуждение примесной молекулы азота возбуждающими фотонами. Поскольку концентрация примеси составляла 0,1 ат.%, то эффективность прямого возбуждения примеси фотонами была достаточно низкой.

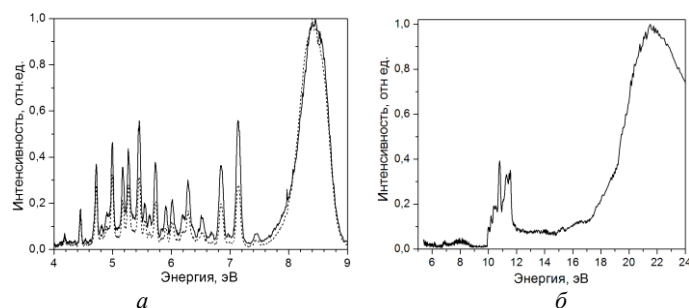


Рисунок 1 – Спектры кристалла криптона с примесью N_2 при $T = 7$ К: *a* – спектр фотолюминесценции, при возбуждении фотонами с энергией $h\nu = 21,7$ эВ (сплошная линия) и $h\nu = 23,7$ эВ (пунктир); *б* – спектр возбуждения полосы (0-3) Вегарда-Каплана 5,27 эВ

При повышении энергии фотонов выше E_1^{Kr} и до энергии запрещенной зоны $E_g^{Kr} = 10,61$ эВ [13] (в экситонной области спектра) происходит возбуждение свободных экситонов в матрице Kr, которые, распространяясь по кристаллу, переносят энергию возбуждения к примесным молекулам азота и возбуждают их. Это проявляется в спектре возбуждения на рис. 1(б) в виде полосы области $E_1^{Kr} - E_g^{Kr}$, структура которой определяется экситонным спектром поглощения твердого Kr.

При дальнейшем повышении энергии фотонов эффективность переноса энергии к примесным молекулам азота резко падает при E_g^{Kr} и начинает расти только выше энергии $E_2^{Kr} = 17,5$ эВ, когда в результате неупругого рассеяния фотоэлектронов возбуждается молекула примеси, а у фотоэлектрона остаётся ещё достаточно энергии, чтобы возбудить вторую молекулу примеси. Такое увеличение эффективности возбуждения матрично-изолированных молекул N_2 наблюдается в спектре возбуждения люминесценции в виде широкой полосы с максимумом при 21,7 эВ. Очевидно, что именно в области энергий фотонов 20–24 эВ матрично-активированный перенос энергии к матрично-изолированным молекулам N_2 в матрице Kr происходит наиболее эффективно.

На рис. 2 приведены аналогичные спектры люминесценции и возбуждения люминесценции молекул CO в матрице Ar.

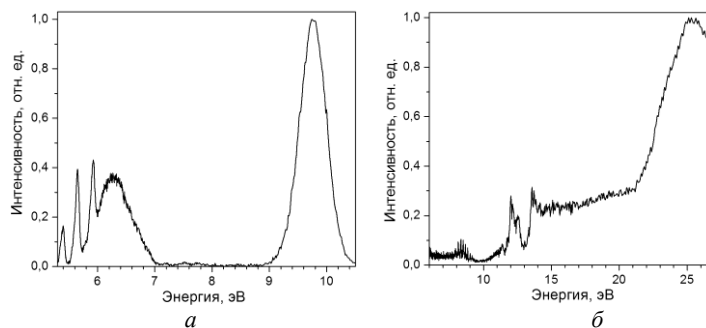


Рисунок 2 – Спектры кристалла аргона с примесью CO при $T = 7$ К:
a – спектр фотолюминесценции, при возбуждении фотонами с энергией $h\nu = 14,2$ эВ;
б – спектр возбуждения полосы Камерона 5,65 эВ

В области энергий 5–6 эВ расположена система узких полос, формируемых переходами $(a^3\Pi, v'') \rightarrow (X^1\Sigma^+, v')$ для $v'' = 0$ и $v' = 0, 1, 2$ в матрично-изолированных молекулах CO, которые соответствуют системам полос Камерона в излучении газообразного CO [15]. В случае матрично-изолированных молекул CO в матрице аргона система полос Камерона частично перекрывается широкой полосой *H* люминесценции аргоновой матрицы с максимумом при 6,2 эВ. Полоса *H* формируется переходами в молекулярных ионах из состояний $(Ar_2^+)^*$ (асимптотически соответствующих основному состоянию иона Ar^+ и возбужденному состоянию атома $Ar^+ (^3P_{1,2})$) в состояния Ar_2^+ (асимптотически соответствующие основным состояниям иона Ar^+ и атома Ar) [10]. Широкая полоса с максимумом на 9,8 эВ является полосой *M* люминесценции автолокализованных квазимолекулярных экситонов твердого аргона [13].

На рис. 2(б) представлен спектр возбуждения полосы $a^3\Pi (v' = 0) \rightarrow X^1\Sigma^+ (v'' = 1)$ матрично-изолированных молекул CO ($E_{изл} = 5,65$ эВ). Так же, как и для системы N_2 в криптоне, в спектре воз-

буждения CO в аргоне можно выделить три части. В диапазоне энергий от 6 эВ до начала экситонного поглощения матрицей Ag происходит прямое возбуждение примесной молекулы CO возбуждающими фотонами. Энергетическое положение дна нижайшей $\Gamma(3/2)$, $n=1$ экситонной зоны в твёрдом аргоне $E_1^{Ar} = 12,06$ эВ [13]. Так же как и в случае N_2/Kg эффективность прямого возбуждения примеси фотонами была достаточно низкой.

При повышении энергии фотонов в экситонной области спектра начиная от E_1^{Ar} и до энергии запрещённой зоны $E_g^{Ar} = 14,16$ эВ [13] происходит возбуждение свободных экситонов в матрице Ag, которые, распространяясь по кристаллу, переносят энергию возбуждения к примесным молекулам CO и возбуждают их. Это проявляется в спектре возбуждения на рис. 2(б) в виде набора пиков в области $E_1^{Ar} - E_g^{Ar}$, структура которого определяется экситонным спектром поглощения твёрдого Ag.

При дальнейшем повышении энергии фотонов эффективность переноса энергии к примесным молекулам CO снижается при E_g^{Ar} и начинает расти только выше энергии $E_2^{Ar} = 21$ эВ, когда в результате неупругого рассеяния фотоэлектронов возбуждается молекула примеси, а у фотоэлектрона остаётся ещё достаточно энергии, чтобы возбудить вторую молекулу примеси. Такое увеличение эффективности возбуждения матрично-изолированных молекул CO наблюдается в спектре возбуждения люминесценции в виде широкой полосы с максимумом при 25 эВ. Очевидно, что именно в области энергий фотонов 24–27 эВ матрично-активированный перенос энергии к матрично-изолированным молекулам CO в матрице Ag происходит наиболее эффективно.

Таким образом, матрично-активированный перенос энергии как для случая гомо- (N_2), так и для случая гетероатомных (CO) примесных двухатомных молекул, матрично-изолированных в атомарных кристаллах инертных элементов, наиболее эффективен в области неупругого рассеяния фотоэлектронов матрицы, сопровождающегося мультипликацией электронных возбуждений. Возбуждающий фотон с энергией выше пороговой энергии $E > E_2$ создаёт электрон-дырочную пару. Горячий фотоэлектрон может рассеяться неупруго на примесной молекуле с переходом в состояние с меньшей энергией, находясь в котором он имеет все ещё достаточно энергии, чтобы возбудить ещё одну молекулу примеси. Результатом этого процесса мультипликации электронных возбуждений является существенное увеличение интенсивности излучения примеси при $E > E_2$. Снижение эффективности переноса энергии к молекулам примеси при энергиях фотовозбуждения выше 22 эВ в случае системы N_2/Kg и выше 25 эВ в случае CO/Ag происходит вследствие увода горячих фотоэлектронов в канал релаксации, связанный с генерацией вторичных экситонов в процессах электрон-электронного и электрон-фононного рассеяния горячих электронов в зоне проводимости. В этом случае система кинетических уравнений для концентраций электронов n_e , дырок n_h и экситонов n_{ex} имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dn_e(t)}{dt} &= G(t) - \sigma(T_e)n_e(t)n_h(t)v_{rel}(T_e) - \frac{n_e(t)}{\tau_{nr}}, \\ \frac{dn_h(t)}{dt} &= G(t) - \sigma(T_e)n_e(t)n_h(t)v_{rel}(T_e), \\ \frac{dn_{ex}(t)}{dt} &= \sigma(T_e)n_e(t)n_h(t)v_{rel}(T_e) - \frac{n_{ex}(t)}{\tau_{rad}}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь T_e – электронная температура; $v_{rel}(T_e) = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi\mu}}$ – относительная скорость электрон-дырочной пары; $G(t)$ – скорость генерации электрон-дырочных пар (интенсивность возбуждения); τ_{rad} – радиационное время экситонной люминесценции; τ_{nr} – время безызлучательного захвата электронов ловушками; $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ – приведённая масса экситона; m_e и m_h – эффективные массы электрона и дырки, соответственно [13]. Сечение захвата электрона дыркой имеет вид

$$\sigma(T_e) = \frac{16\sqrt{2}e^6 E_d^2}{3\sqrt{3}\pi\hbar^4 s\rho\epsilon_0^3 \epsilon_r^3} \cdot \frac{m_e^3 m_h}{(m_h + m_e)^{1.5}} \cdot \frac{1}{\sqrt{kT_L} (kT_e)^2}, \quad (2)$$

где s – скорость звука; E_d – деформационный потенциал; ε_0 – диэлектрическая постоянная; ε_r – диэлектрическая проницаемость; ρ – плотность; e – элементарный заряд; k – константа Больцмана; T_L – температура кристалла (решётки).

Теоретически процесс неупругого рассеяния электронов был рассмотрен в работе [16]. В рамках этой теории, которая рассматривает переход между двумя параболическими энергетическими зонами, пороговая энергия мультипликации электронных возбуждений при неупругом рассеянии фотоэлектронов определяется как

$$E_{th} = E_{th}^0 \pm 2\Lambda \sqrt{E_Q} \sqrt{(1+\Lambda)(E_g + \Lambda E_Q)} + \Lambda(1+2\Lambda)E_Q, \quad (3)$$

где $\Lambda = \frac{m_e}{m_e + m_h}$; $E_Q = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m_e}$; Q – сдвиг между параболическими зонами в обратном пространстве.

В случае атомарных кристаллов инертных элементов экстремумы энергетических зон находятся в Γ -точке зоны Бриллюэна, что определяет $Q = 0$, и пороговая энергия образования вторичной электрон-дырочной пары может быть оценена по формуле

$$E_{th} = (1-\Lambda)E_g = E_g + E_g \cdot \left(1 + \frac{m_e}{m_h}\right), \quad (4)$$

где m_e и m_h – эффективные массы электрона и дырки, соответственно. Для оценки пороговой энергии мультипликации возбуждения матрично-изолированных примесных молекул фотоэлектронами матрицы можно использовать аналогичное соотношение

$$E_{th}^i = E_g + E_i \cdot \left(1 + \frac{m_e}{m_h}\right), \quad (5)$$

где E_i – энергия нижайшего электронного перехода в матрично-изолированной молекуле. Для случаев CO/Ar и N₂/Kг соответствующие энергии равны $E_i^{CO} = 5,96$ эВ [15] и $E_i^{N_2} = 6,14$ эВ [17].

Используя формулу (5) и следующие значения эффективных масс электронов и дырок $m_e(\text{Ar}) = 0,48 \cdot m_0$; $m_h(\text{Ar}) = 5,3 \cdot m_0$; $m_e(\text{Kг}) = 0,42 \cdot m_0$; $m_h(\text{Kг}) = 3,6 \cdot m_0$ [18] (m_0 – масса покоя свободного электрона), получаем значения пороговых энергий мультипликации возбуждения матрично-изолированных примесных молекул фотоэлектронами матрицы $E_{th}^{CO} = 20,66$ эВ и $E_{th}^{N_2} = 17,46$ эВ, которые близки к экспериментально измеренным значениям E_2 .

Выводы. Таким образом, на модельных системах экспериментально исследованы процессы переноса энергии матрицами атомарных кристаллов криптона и аргона к двухатомным примесным молекулам N₂ и CO. Выделены три энергетических диапазона фотонных энергий возбуждения системы матрица-примесь, различающиеся механизмами заселения примесных возбуждённых молекулярных состояний. В рамках упрощённой теории, которая рассматривает переход между двумя параболическими энергетическими зонами, получены значения пороговых энергий мультипликации возбуждения матрично-изолированных примесных молекул N₂ и CO фотоэлектронами матриц криптона и аргона, соответственно. Экспериментально определены диапазоны энергий фотовозбуждения исследованных модельных матрично-изолированных систем, в которых наиболее эффективно функционирует канал переноса энергии электронного возбуждения к примесным центрам, что позволяет установить технологические параметры облучения образцов в радиационной технологии модификации материалов электронными возбуждениями.

Литература

1. Itoh N. Materials Modification by Electronic Excitation / N. Itoh, M. Stoneham. – Cambridge : University Press, 2000. – 536 p.
2. MALDI Mass Spectrometry for Synthetic Polymer Analysis / Ed. by Liang Li. – John Wiley & Sons, Inc. : Hoboken, 2010. – 299 p.
3. SELDI-TOF Mass Spectrometry: Methods and Protocols / Ed. by C.H. Clarke, D.L.B. McCarthy. – Humana Press : New York, 2012. – 239 p.

4. Tormena C.F. Matrix-assisted Diffusion-ordered Spectroscopy: Mixture Resolution by NMR using SDS Micelles / C.F. Tormena, R. Evans, S. Haiber, M. Nilsson, G.A. Morris // *Magnetic Resonance Chemistry*. – 2010. – V. 48, № 7. – P. 550–553.
5. El-Sayed I.H. Selective Laser Photo-thermal Therapy of Epithelial Carcinoma Using anti-EGFR Antibody Conjugated Gold Nanoparticles / I.H. El-Sayed, X. Huang, M.A. El-Sayed // *Cancer Letters*. – 2006. – V. 239, № 1. – P. 129–135.
6. Bally T. Matrix Isolation / In: R.A. Moss, M.S. Platz, M. Jones (eds.), *Reactive Intermediate Chemistry*. – John Wiley & Sons, Inc. : Hoboken, 20004. – P. 797–845.
7. Matrix Isolation Spectroscopy / Ed. by A. Barnes, W.J. Prville-Thomas, A. Muller. – Springer : Berlin, 1981. – 615 p.
8. Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species / Ed. by L. Andrews, M. Moscovitz. – North Holland Publishing Company : Amsterdam, 1989. – 438 p.
9. Physics and Chemistry at Low Temperatures / Ed. by L. Khriachtchev. – Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. : Singapore, 2011. – 536 p.
10. Ogurtsov A.N. Advances in Spectroscopy of Subthreshold Inelastic Radiation-Induced Processes in Cryocrystals / In: E.C. Faulques, D.L. Perry, A.V. Yeremenko (eds.), *Spectroscopy of Emerging Materials*. – Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2004. – P. 45–56.
11. Anderson D.T. Infrared Spectrum of Matrix-Isolated CO and CO Photoproduct from OCS Photolysis / D.T. Anderson, J.S. Winn // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – V. 104, №16. – P. 3472–3480.
12. Apkarian V.A. Molecular Photodynamics in Rare Gas Solids / V.A. Apkarian, N. Schwentner // *Chemical Reviews*. – 1999. – V. 99, № 6. – P. 1481–1514.
13. Огурцов А.Н. Модификация криокристаллов электронными возбуждениями: монография / А.Н. Огурцов. – Харьков : НТУ "ХПИ", 2009. – 368 с.
14. Semling M. Luminescence Spectra of Matrix Isolated N₂ at High Pressure and Low Temperature / M. Semling, M. Jordan, K. Syassen, H.J. Jodl, G.F. Signorini // *Journal of Chemical Physics*. – 1997. – V. 106, № 4. – P. 1336–1345.
15. Bahrtdt J. Triplet States of CO Trapped in Rare Gas Crystals / J. Bahrtdt, P. Gurtler, N. Schwentner // *Journal of Chemical Physics*. – 1987. – V. 86, № 11. – P. 6108–6114.
16. Vasil'ev A.N. Impact Production of Secondary Electronic Excitations in Insulators: Multiple-parabolic-branch Band Model / A.N. Vasil'ev, F. Fang, V.V. Mikhailin // *Physical Review B*. – 1999. – V. 60, № 8. – P. 5340–5347.
17. Pan S.L. Vibrational Relaxation in the A³Σ_u⁺ State of N₂ in Rare Gas Matrices / S.L. Pan, G. Zumofen, K. Dressler // *Journal of Chemical Physics*. – 1987. – V.87, № 6. – P. 3482–3491.
18. Kisand V. An Analysis of Electron-hole Recombination in Solid Krypton Using Time-resolved VUV-luminescence Spectroscopy / V. Kisand, M. Kirm, S. Vielauer, G. Zimmerer // *Surface Review and Letters*. – 2002. – V. 9, № 2. – P. 783–788.

УДК 544.542.2; 577.34

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

МОДЕЛЮВАННЯ МАТРИЧНО-АКТИВОВАНОГО ПЕРЕНОСУ ЕНЕРГІЇ ДО ДОМІШКОВИХ ЦЕНТРІВ В ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОННИМИ ЗБУДЖЕННЯМИ

На простих модельних системах двоатомних гомо- (N₂) та гетероатомних (CO) домішкових молекул досліджені процеси матрично-активованого переносу енергії до матрично-ізольованих центрів в атомарних криокристалах криптону та аргону. Визначені діапазони найбільш ефективного фотозбудження домішкових молекул електронними збудженнями матриці.

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

MODELING OF MATRIX-ASSISTED ENERGY TRANSFER TO IMPURITIES IN TECHNOLOGY OF MATERIALS MODIFICATION BY ELECTRONIC EXCITATIONS

On the simple model systems of diatomic homo- (N₂) and heteroatomic (CO) impurity molecules the processes of matrix-assisted energy transfer to matrix-isolated centers in krypton and argon cryocrystals were studied. The energy ranges of most efficient photoexcitation of impurity molecules by electronic excitations of matrix were determined.