

Экситонная люминесценция при дрейфе избыточных электронов через жидкие и твердые инертные газы

Е. Б. Гордон

Филиал института энергетических проблем химической физики РАН,
пос. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
E-mail: gordon@binep.ac.ru

А. Ф. Шестаков

Институт проблем химической физики РАН, пос. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия
E-mail: as@icp.ac.ru

Статья поступила в редакцию 25 июня 2001 г.

Показано, что возбуждение электронных состояний является источником основных энергетических потерь избыточных электронов при их дрейфе в умеренных ($\geq 10^3$ В/см) электрических полях через конденсированные тяжелые благородные газы (Rg). Эти потери, наряду с рассеянием на резонансах метастабильных отрицательных ионов (Rg^*)⁻, определяют зависимость средней энергии электронов и их дрейфовой скорости v_d от напряженности поля E как в конденсированных Rg, так и в плотных газах. В частности, объяснен факт постоянства v_d при больших E и трансформация спектра электролюминесценции при изменении плотности тяжелых частиц и их температуры. Таким образом, предсказана возможность эффективного возбуждения локализованных экситонов в объеме кристаллических и жидких Xe, Kr и Ar с выходом около 10^2 экситонов (и квантов УФ излучения) на один электрон.

Показано, що збудження електронних станів є джерелом основних енергетичних втрат надмірних електронів при їх дрейфі в помірних ($\geq 10^3$ В/см) електрических полях через конденсовані важкі благородні гази (Rg). Ці втрати, поряд з розсіюванням на резонансах метастабільних негативних іонів (Rg^*)⁻, визначають залежність середньої енергії електронів та їх дрейфової швидкості v_d від напруженості поля E як в конденсованих Rg, так і в щільних газах. Зокрема, пояснено факт сталості v_d при великих E та трансформація спектра електролюмінесценції при змінній щільноті важких частинок та їх температури. Таким чином, передбачена можливість ефективного збудження локалізованих экситонів в об'ємі кристалічних та рідких Xe, Kr та Ar з виходом близько 10^2 экситонів (і квантів УФ випромінювання) на один електрон.

PACS: 78.55.-m

Выяснение свойств коллективных электронных возбуждений — экситонов — в кристаллах диэлектриков и полупроводников является одним из признанных во всем мире больших успехов харьковской научной школы, одним из основателей которой был Л. В. Шубников [1]. При этом особое внимание удалено изучению кристаллов благородных газов (Rg), которые послужили Я. Френкелю первой моделью при создании теории экситонов [2]. В Rg были обнаружены три типа коллективных возбуждений: когерентные экситоны, одноцентровые (квазиатомные) и двух-

центровые (квазимолекулярные) локализованные состояния. В основном последние ответственные за люминесценцию кристаллов тяжелых Rg (Xe, Kr и Ar), возбуждаемых вакуумным ультрафиолетовым (ВУФ) излучением или пучком электронов. Отличительной особенностью кристаллов тяжелых Rg является чрезвычайно высокая эффективность преобразования энергии фотонов или быстрых электронов в экситонную люминесценцию, имеющую место в ВУФ области: $\lambda = 172$ нм для Xe, $\lambda = 148$ нм для Kr и $\lambda = 127$ нм для Ar.

В это же время в ФИАН проводились работы по изучению особенностей электронного возбуждения и возникающей при этом люминесценции в плотных благородных газах. Эти работы привели к открытию нового объекта молекулярной физики — эксимерных молекул (ЭМ), или эксиплексов, достаточно прочных химических соединений, существующих, однако, только в электронно-возбужденном состоянии. Отсутствие связанного основного состояния, автоматически обеспечивающее инверсию заселеностей уровней соответствующего фотоперехода и широту спектра люминесценции, наряду с другой особенностью ЭМ — громадным увеличением вероятности оптического перехода по сравнению с аналогичным переходом в уединенном атоме, сразу вызвало интерес к ЭМ как к возможной активной среде мощных УФ лазеров.

Эти надежды, как известно, полностью оправдались, и, хотя наиболее распространенными являются эксимерные лазеры на галогенидах благородных газов, впервые об усилении света на ЭМ сообщалось в работе, посвященной возбуждению жидкого ксенона электронным пучком [3].

Поскольку характеристики экситона в значительной мере определяются свойствами порождающей его электронно-возбужденной частицы, то в общих чертах (положение спектральных полос, вероятность перехода) квазиатомный экситон удивительно напоминает возбужденный атом благородного газа Rg, в то время как представляющий для нас основной интерес молекулярный экситон — эксимерную молекулу Rg_2^* [1]. Специфика твердого тела проявляется в динамике превращения «атомного» возбуждения в «молекулярное» и особенностях структуры спектральных полос. Естественно, что у исследователей возникло горячее желание создать экситонный лазер на конденсированных инертных газах, прежде всего на ксеноне, однако к особому успеху предпринятые усилия [4] не привели, причем по непринципиальной, на первый взгляд, причине — невозможности осуществления мощной накачки. Действительно, накачка излучением другого УФ лазера [5] не представляет практического интереса, использование ВУФ ламп неэффективно, а быстрые электроны, пучком которых накачивается эксимерный Xe_2 -лазер на плотном газе [6], не проникают достаточно глубоко в объем кристалла или жидкости.

В то же время по случайному совпадению именно в случае тяжелых инертных газов, для которых характерно образование двухатомных эксимерных молекул в газе (в Не и Ne это невоз-

можно по ряду принципиальных причин [7]), избыточные электроны в твердом теле и жидкости имеют высокую подвижность, почти такую же, как электроны проводимости в металлах (для Не и Ne она низка из-за образования так называемых «баблов» [8]). Причины столь высокой подвижности в принципе ясны: во-первых, Rg конденсируются, как плотноупакованные атомы; во-вторых, высокие значения отношения масс атома Rg и электрона; в третьих, отсутствие у атомов Rg сродства к электрону.

Дрейф избыточных электронов в электрическом поле через жидкое и твердое Rg изучался многими авторами [9] и был выдвинут ряд гипотез, объясняющих наблюдаемые эффекты: 1) существование плато в зависимости дрейфовой скорости электрона v_d от приложенного поля E при больших E и практическая независимость предельной величины v_d от фазового состояния Rg; 2) резкое (в Xe более чем на 3 порядка) увеличение подвижности электрона в малых полях при переходе от газа к конденсированному состоянию и немонотонный характер температурной зависимости подвижности в конденсированном состоянии в сочетании с отсутствием каких-либо особенностей при фазовом переходе твердое тело — жидкость. Дискутировался также важный вопрос о возможности существования «горячих» электронов при их дрейфе через конденсированные Rg, при этом одни авторы полагали, что скорость электронов внутри твердого тела не может превысить скорость звука [10], другие допускали нагрев электронов до энергий в несколько эВ [11].

Наконец, в 1994 г. одним из авторов настоящего сообщения (ЕБГ) [12] была предложена модель, в рамках которой полагалось, что избыточные электроны не только набирают от электрического поля большую энергию, вплоть до первого потенциала возбуждения атома Rg, но что именно это возбуждение является основными потерями энергии избыточного электрона, определяющими его среднюю энергию и скорость дрейфа. Образующийся при электронном ударе электронно-возбужденный атом Rg (одноцентровый экситон), быстро (особенно в случае Xe) реагируя с соседним атомом, превращается в двухатомную эксимерную молекулу (двуцентровый экситон), излучающую при своем распаде ВУФ фотон. Это означает, в частности, что простыми средствами (электрическое поле в электролитической ячейке) можно формировать экситонные возбуждения в объеме кристалла или жидкости, причем один первичный электрон может породить

большое количество возбужденных центров. Кроме того, в ячейке с фотокатодом за счет появления вторичных электронов при их фотоэмиссии под действием эксимерного ВУФ излучения возможно проявление интересных критических явлений, в частности электронной и, соответственно, фотонной лавины.

Немаловажны и практические аспекты проблемы — справедливость предложенной в [12] модели означает принципиальную возможность создания эффективного прямого конвертора электрической энергии в ВУФ излучение, в том числе когерентное [13].

Вообще говоря, УФ излучение при наложении электрического поля на жидкое Rg, и прежде всего Xe, экспериментально наблюдалось, приписывалось так называемому «тлеющему разряду» и не получило надежного объяснения. И только недавно проведенные в группе Видера [14] прямые эксперименты подтвердили выводы наших работ [12,13], в частности, ими была зарегистрирована интенсивная ВУФ эмиссия в полосе излучения Xe_2^* при дрейфе эмитированных холодным катодом электронов в жидким ксеноне в умеренных электрических полях, интенсивность которой линейно зависела от приложенного напряжения.

В настоящей работе мы анализируем, какие преимущества и особенности имеет метод формирования электронных возбуждений внутри кристаллических Rg, основанный на дрейфе через них избыточных электронов. Для анализа будет использована простая двухпараметрическая модель, безусловно справедливая для плотного газа и часто применяемая для описания дрейфа избыточных электронов в конденсированных Rg (упомянутая неспецифичность поведения дрейфовой скорости по отношению к фазовому состоянию служит оправданием этому).

Рассмотрим дрейф электрона как процесс его случайных блужданий в силовом поле eE [15]. Введем параметры: λ_m — длина свободного пробега относительно полной потери направления импульса, так что после «столкновения» среднее значение скорости электрона равно нулю; λ_w — длина свободного пробега относительно потери энергии, при этом $\varepsilon = \lambda_m / \lambda_w$ есть доля энергии, теряемая за одно «столкновение», сопровождающееся потерей импульса, $\varepsilon \ll 1$.

Пренебрегая временем столкновения по сравнению с временем свободного пробега, можно считать, что электрон приобретает энергию от электрического поля во время своего свободного движения между столкновениями. Тогда его энер-

гия после i -го столкновения с потерей импульса равна

$$\frac{m\mathbf{v}_{i+1}^2}{2} = (1 - \varepsilon) \frac{\overline{m(\mathbf{v}_i + a\mathbf{t}_i)^2}}{2} = (1 - \varepsilon) \left[\frac{\overline{m\mathbf{v}_i^2}}{2} + \frac{ma^2\overline{t_i^2}}{2} \right],$$

где m — масса электрона, $a = eE/m$ — его ускорение в поле E , а t_i — время между i -м и $(i+1)$ -м столкновениями. Таким образом, в пренебрежении изменением полной скорости за время между двумя последовательными столкновениями и отличием траектории от прямолинейной, т.е. $t_i = \lambda_m / v_i$, рекуррентное соотношение для кинетической энергии электрона имеет вид

$$\frac{W_{i+1}^2}{2} = (1 - \varepsilon) \left[W_i + \frac{w_0}{4W_i} \right], \quad (1)$$

где w_0 — энергия, приобретаемая электроном от поля на длине свободного пробега:

$$w_0 = eE\lambda_m, \quad (2)$$

или в дифференциальной форме, при $\varepsilon \ll 1$

$$2 \frac{d(W^2)}{di} = w_0^2 - 4\varepsilon W^2. \quad (3)$$

В слабом электрическом поле электроны находятся в тепловом равновесии с веществом. Изотермический дрейф характеризуется постоянной подвижностью, так как $v_d = at_0/2$, а t_0 — время свободного пробега электрона при его стационарном дрейфе постоянно и равно λ_m / v_T , где v_T — тепловая скорость электрона. Таким образом, $v_d \sim E$ и определяется соотношением

$$v_d = \frac{eE\lambda_m}{2mv_T} = \frac{w_0}{2^{3/2} \sqrt{m k T}}. \quad (4)$$

Выражение (4) с точностью до численного коэффициента 1,5 совпадает с формулой, полученной Бардином и Шокли [10] для подвижности электрона в неполярных кристаллах на основании уравнения Больцмана.

Для достаточно сильных полей, когда энергия электронов ($W \gg kT$) из условия стационарности уравнения (3), равна

$$W = \frac{w_0}{2\sqrt{\varepsilon}}, \quad (5)$$

газовое приближение представляется еще более реалистичным — даже при движении электрона по зоне проводимости в кристалле ксенона масса

электрона проводимости, как показывают расчеты [1], близка к m . Условие (5) можно переписать в виде

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \left(\frac{eE}{m} \right) \left(\frac{\lambda_m}{v} \right) = \frac{at_0}{2^{3/2}\sqrt{\epsilon}}. \quad (6)$$

Дрейфовая скорость электрона при этих условиях по-прежнему равна $v_d = at_0/2$. Отсюда

$$\frac{v_d}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon}}{2}; \quad v_d \sim \sqrt{E}. \quad (7)$$

Физический смысл выражения (7) очевиден — при случайных блужданиях частицы ее смещение всегда определяется корнем квадратным из числа шагов (в данном случае до потери энергии). Для свободных атомов (газ, приближение твердых шаров) $\epsilon = 2m/M$, и выражение (7) принимает вид

$$\frac{v_d}{v} = \sqrt{m/2M}, \quad (8)$$

что практически совпадает с результатом $v_d/v \cong \sqrt{m/M}$, известным из расчетов и экспериментов по дрейфу электронов в газе (M — масса атома Rg) [16]. Таким образом, при дрейфе электрона в электрическом поле (с точностью до зависимости сечения рассеяния электрона от его энергии из-за эффекта Рамзауера, которая является достаточно плавной и сводится к параметрической зависимости $\epsilon(E)$) линейная зависимость дрейфовой скорости от приложенного поля, характерная для тепловых электронов, в более высоких полях при отрыве электронной температуры от температуры тяжелых частиц сменяется корневой зависимостью от E .

Трудно ожидать, что приближение твердых шаров и, соответственно, формула (8) будут справедливы для жидкости и твердого тела, тем более что при характерных для конденсированного состояния плотностях эффективное сечение рассеяния электрона атомами Rg на порядки величины меньше, чем в плотном газе [17, 18]. Однако, как показывают результаты экспериментов [17] и расчетов [19], энергетические потери при одном акте рассеяния электрона, ϵ , остаются близкими к $2m/M$. Более того, зависимость $v_d(E)$ в конденсированных Rg даже более строго следует указанному закону $\sim E \rightarrow \sim \sqrt{E}$ благодаря практическому отсутствию зависимости $\lambda_m(W)$ (см. рис. 1).

Кинетическая энергия избыточного электрона при стационарном дрейфе возрастает пропорци-

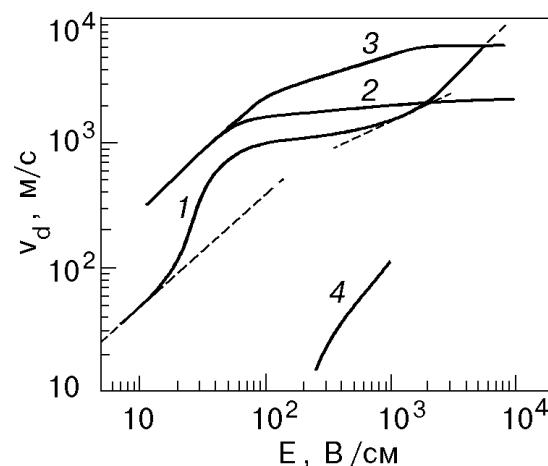


Рис. 1. Зависимости скорости дрейфа электронов в Xe от напряженности электрического поля по данным работы [17]: 1 — газ, $n = 6 \cdot 10^{19}$, $T = 172$ K; 2 — жидкость, $T = 165$ K; 3 — твердое тело, $T = 155$ K. Пунктиром показаны линии с наклоном 1 и $1/2$. Для сравнения приведен выход электролюминесценции Xe при $P = 0,35$ бар и $T = 300$ K из работы [20] (4).

нально E , и возникает закономерный вопрос, до какого предела она может возрастать? Смысл утверждения, впервые сформулированного в [12], состоит в том, что эта энергия не может заметно превышать первый потенциал возбуждения I_0 атома Rg (для Xe $I_0 = 8,3$ эВ). Как видно из (5), это должно произойти при *столь больших* E , когда

$$\frac{w_0}{2I_0\sqrt{\epsilon}} \equiv \alpha^{-1} \geq 1. \quad (9)$$

При этом сечение возбуждения так быстро возрастает от порога, что, возбуждая атом, электрон сразу теряет всю свою энергию. Поэтому при выполнении условия (9) кинетическая энергия дрейфующего электрона, увеличиваясь до I_0 , затем резко спадает практически до нуля, и эти циклы повторяются в течение всего дрейфа, так что средние энергия W и скорость электрона v остаются постоянными. Возникает вопрос, как при этом будет себя вести скорость дрейфа избыточного электрона v_d в зависимости от приложенного электрического поля E .

Приближенное решение уравнения (1) для энергии избыточного электрона после i -го шага случайных блужданий W_i имеет вид

$$W_i^2 = \frac{w_0^2}{4\epsilon} (1 - e^{-2i\epsilon}), \quad (10)$$

а его средняя дрейфовая скорость определяется как

$$v_d^i = \frac{\sum_{i=0}^{i_m} s_i}{\sum_{i=0}^{i_m} t_i} = \frac{\sum_{i=0}^{i_m} \frac{at_i^2}{2}}{\sum_{i=0}^{i_m} t_i} = \frac{w_0}{2m} \frac{\sum_{i=0}^{i_m} v_i^{-2}}{\sum_{i=0}^{i_m} v_i^{-1}} . \quad (11)$$

Номер шага i_m , на котором энергия электрона достигает энергии электронного возбуждения, определяется из условия $W_i = I_0$ и равен

$$i_m = -\frac{1}{2e} \ln(1 - \alpha^2) . \quad (12)$$

Уже вблизи порога, определяемого условием (9), выполняется условие $\alpha^2 \ll 1$ (что, как видно из уравнения (3), эквивалентно пренебрежению потерями энергии электрона при столкновениях по сравнению с энергией, приобретенной им от поля), когда

$$W_i = \frac{w_0}{\sqrt{2}} i^{1/2} \quad (13)$$

и

$$i_m \approx \frac{2I_0^2}{w_0^2} ; \quad i_m \sim E^{-2} . \quad (14)$$

Используя соотношение (13) и заменяя в (11) суммирование интегрированием, получаем

$$v_d \approx \frac{3}{2^{5/2}} \frac{w_0}{\sqrt{mI_0}} ; \quad v_d \sim E . \quad (15)$$

Другими словами, вопреки грубой интуиции, при ограничении сверху скорости случайного движения электрона его дрейфовая скорость не остается постоянной, а растет пропорционально приложенному полю, т.е. быстрее, чем при стационарном дрейфе. Выход же эксимерных молекул (двухцентровых экситонов) и, соответственно, количество квантов ВУФ диапазона на один дрейфующий электрон начиная от порога их появления (9) также должен расти пропорционально полю:

$$\eta = \frac{eEl}{I_0} , \quad (16)$$

где l — толщина образца.

Сравним предсказания изложенной простой модели с результатами экспериментов. Как видно на рис. 1, где в качестве примера приведены экспериментальные зависимости $v_d(E)$ для газообразного, жидкого и твердого ксенона, участок линейного роста (отвечающего изотермическому дрейфу) действительно сменяется корневой зависимостью от E . Более того, в газообразном ксеноне сравнительно небольшого давления при достижении величины дрейфовой скорости, приблизительно равной найденной из формулы (8) при $W = I_0$, т.е. $v_d = \sqrt{I_0/M} \approx 5 \cdot 10^5$ см/с, зависимость $v_d(E)$ действительно опять становится линейной и именно в этом диапазоне величин напряженности электрического поля E пороговым образом появляется ВУФ излучение в районе 170 нм (люминесценция Xe_2^*), выход которого линейно зависит от приложенного напряжения, и в согласии с приведенной выше моделью эта зависимость одинакова при повышении давления газа по крайней мере до 1,4 бар [20]. Кроме того, при малых давлениях наблюдается спектральная полоса в районе 150 нм, т.е. там, где находится атомный переход Xe ($5p^6 - 5p^5(^2P_{3/2})6s$), оттененная в красную сторону [20] (см. рис. 2).

Однако в газообразном ксеноне высокой плотности, так же как и в конденсированном ксеноне, зависимость $v_d(E)$ переходит не в линейную, как это следует из приведенной модели, а, наоборот, стремится к постоянному значению. Такое поведение представляется тем более странным, что противоречит простым физическим соображениям — рост энергетических потерь, уменьшая эффективное число случайных блужданий, должен всегда приводить к возрастанию дрейфовой скорости. Это подтверждается и результатами эксперимен-

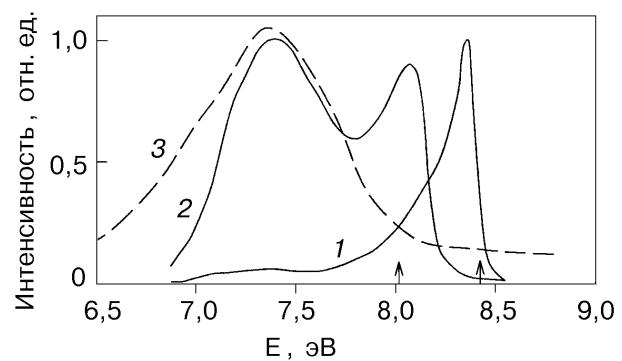


Рис. 2. Спектры электролюминесценции газообразного Xe при давлении 100 (1), 500 (2) и 760 (3) Торр [23]. Стрелками показаны положения энергий переходов атомов Xe (${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$) — 8,44 эВ и отрицательных ионов Xe^- (${}^2P_{3/2} \rightarrow \text{Xe} {}^1S_0 + e^-$) — 8,02 эВ.

тов — введение в Rg молекулярных примесей всегда приводит к росту v_d [21].

Одно из первых объяснений существования предельной скорости дрейфа электрона в твердых и жидких Rg [19] состояло в предположении существования структурных ловушек, захватывающих электрон на продолжительное время. Это объяснение, однако, не выдержало критики, поскольку такими ловушками могли служить лишь примеси; в то же время, как уже указывалось, наличие примесей лишь увеличивает скорость дрейфа. Кроме того, такое предположение не может объяснить ограничения дрейфовой скорости в газах.

Предложенная в [12] и развивающаяся в настоящей работе модель позволяет, в принципе, объяснить существование достаточно глубоких ловушек в чистом Rg. В отличие от атомов в основном состоянии, электронно-возбужденные атомы Rg обладают значительным средством к электрону и, учитывая, что сразу после возбуждения атома избыточный электрон практически не имеет кинетической энергии, можно полагать, что по крайней мере в конденсированных Rg электрон может захватываться им же созданным центром. Оценкой сверху времени жизни такого образования можно считать радиационное время жизни τ_R отрицательного иона (Rg_2^*). Если положить, что это время близко к таковому для двухцентрового экзитона ($\tau_R \approx (2-3) \cdot 10^{-8}$ с для Xe_2^*), то получим, что уже начиная с напряженности электрического поля $E = 10^3$ В/см время жизни захваченного электрона в жидком и твердом Xe становится сравнимым со временем набора дрейфующим электроном энергии, равной энергии электронного возбуждения атома ксенона.

Не представляет труда получить выражение для дрейфовой скорости электронов с учетом этого эффекта:

$$\frac{1}{v_d} = \frac{\sum_{i=0}^{i_m} t_i + \tau_R}{\sum_{i=0}^{i_m} s_i} = \frac{1}{v_d^0} + \frac{\tau_R}{\sum_{i=0}^{i_m} s_i} \approx \frac{1}{v_d^0} + \frac{eE}{I_0}. \quad (17)$$

Из выражения (17) видно, что учет эффекта захвата электрона возбужденным ксеноном (сначала атомом, а потом молекулой Xe_2^*) приводит к появлению члена, вызывающего падение предельной дрейфовой скорости ($v_d \sim E^{-1}$ при больших E). Без предположения о существенной зависимости радиационного времени жизни (Xe_2^*) от E

(что маловероятно для разрешенного оптического перехода) трудно объяснить наблюдаемое постоянство дрейфовой скорости при больших напряженностях поля (для Xe в диапазоне $1 \cdot 10^3 - 6 \cdot 10^4$ В/см²) конкуренцией вкладов, пропорциональных E и E^{-1} . Для газообразного же Xe образование долгоживущих отрицательных ионов вообще маловероятно.

Это заставляет рассмотреть проблему взаимодействия атомов Rg с электроном более детально. Метастабильные состояния соответствующих отрицательных ионов хорошо известны, и наиболее низкие по энергии из них — резонансные ${}^2P_{3/2}$ -состояния с конфигурацией $np^5(n+1)s^2$ (дополнительный электрон находится на той же орбите, что и внешний электрон наиболее низкого 3P_2 -состояния возбужденного атома Rg) лежат на величину $\Delta = 0,4$ эВ ниже по энергии возбужденного ридберговского 3P_2 -состояния атома (см. таблицу).

Таблица

Характеристики возбужденных состояний атомов инертных газов Rg в эВ [1]

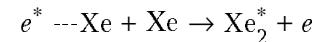
Rg	Энергия нижайших (3P_2) возбужденных состояний атома Rg [*]	Энергия диссоциации эксплекса Rg_2^*, D_0	Энергия фотопере- хода в эк- сплексе	Энергия сродства Rg [*] к электрону [22]
Ar	11,624	1,2	9,76	0,44
Kr	10,032	0,9	8,38	0,40
Xe	8,440	0,7	7,2	0,455

Они обладают достаточно большим временем жизни [23] и распадаются вследствие слабого кулоновского взаимодействия электронов с отрывом одного из электронов и переходом в основное состояние другого. В двухчастичных соударениях эти резонансы проявляются как довольно резкие (ширина около 0,01 эВ) и поэтому интенсивные пики в сечениях упругого и неупругого рассеяния электронов. Эти сечения рассеяния $\sigma_R = 10^{-15}$ см⁻² намного выше, чем сечения, характерные для области после рамзаузеровского минимума [17]. Тем не менее в газообразном Xe при концентрациях до 10^{20} см⁻³ за счет энергии, приобретенной электроном от поля на длине свободного пробега в полях порядка 1 кВ/см, $W \approx E/\sigma_R n = 10^{-2}$ эВ, велика вероятность «проскочить» эти так называемые core excited резонансы.

Соответственно, в этом случае приведенная выше модель справедлива и экспериментальные зависимости $v_d(E)$ имеют регулярный вид (см. рис. 1), причем переход к линейной зависимости v_d от E происходит как раз в той области, где возникает ВУФ свечение, обусловленное электронным возбуждением ксенона.

В более плотном газе и в конденсированном состоянии движение избыточного электрона в области энергий, отвечающих пику резонансного рассеяния в конфигурации отрицательного иона, можно рассматривать как резкий переход к его дрейфу с резко уменьшенным шагом случайного блуждания. Как видно из уравнения (3) для энергии электрона, первый член в правой его части, отвечающий за приобретение энергии от поля, уменьшается как σ_R^{-2} , в то время как второй, описывающий потери энергии, слабее, чем σ_R^{-1} . (Энергетические потери электрона в области резонансов, связанных с состояниями отрицательного иона, невелики — при распаде отрицательного иона из закона сохранения импульса по-прежнему $\epsilon \sim m/M$.) Это означает, что при дрейфе в области резонанса энергия электрона стремится уменьшиться, выводя его тем самым из области резонанса. В результате этой отрицательной обратной связи энергия электрона W в течение достаточно длительного времени остается равной $W = I_0 - \Delta$ независимо от величины напряженности электрического поля. Соответственно, и средняя дрейфовая скорость электрона v_d приходит за это время к своему стационарному значению, определяемому формулой (7) при некотором эффективном значении параметра ϵ . Таким образом, учет расеяния на резонансах структуры отрицательного иона действительно приводит к постоянству v_d при больших E и только при повышении поля в $\beta = \sigma_R / \sigma_0$ раз (σ_0 и σ_R — сечения обычного и резонансного рассеяния соответственно) дрейфовая скорость электрона начнет возрастать как \sqrt{E} .

При дрейфовом движении в плотном газе с постоянной кинетической энергией $W = I_0 - \Delta$ в течение достаточно длительного времени электрон может: 1) либо перескочить пик резонанса за счет флуктуаций своей энергии и, набрав недостающую энергию, возбудить атом Rg, что, как уже упоминалось, приводит в дальнейшем к излучению при переходе атома или эксимерной молекулы; 2) либо, находясь в составе метастабильного отрицательного иона, перейти в свободное состояние в процессе его распада с излучением ВУФ фотона; 3) либо с константой скорости около 10^{-30} см/с вступить в тримолекулярную реакцию образования эксимерной молекулы:



(поскольку энергия Xe_2^* на 0,7 эВ (см. таблицу) ниже энергии атомного возбуждения, конечная энергия электрона составит 0,3 эВ, что вполне достаточно для делокализации последнего).

Имеющиеся в литературе данные [24] о трансформации спектра ВУФ излучения, порождаемого дрейфующим в газообразном ксеноне электроном, при повышении плотности Xe удивительно хорошо согласуются с приведенными рассуждениями. Действительно, как видно на рис. 2, при малых плотностях доминирующим в электролюминесценции является узкая полоса с $\lambda = 150$ нм, отвечающая переходу возбужденного атома. При повышении плотности за счет ослабления этой полосы (суммарный выход излучения не зависит от плотности) возникают: 1) широкая полоса, близкая по форме и положению ($\lambda = 170$ нм) к спектру излучения эксимерной молекулы Xe_2^* , и 2) более узкий пик с центром при $\lambda = 160$ нм, точно соответствующим по энергии состоянию отрицательного иона (Xe^*). И наконец, при больших плотностях остается лишь полоса, отвечающая излучению эксимерной молекулы.

В конденсированном состоянии, так же как и в плотном газе, основными каналами потери энергии электрона являются образование и последующий распад одноцентрового отрицательного иона (Xe^*)⁻ и двухцентрового экситона. Это подтверждается спектром квазимолекулярного излучения, наблюдавшегося при облучении твердого Xe быстрыми электронами [1]. С учетом матричного сдвига полоса L_x хорошо соответствует положению перехода (Xe^*)⁻ (см. рис. 3). Однако в жидкости и в твердом теле электрон с определенной

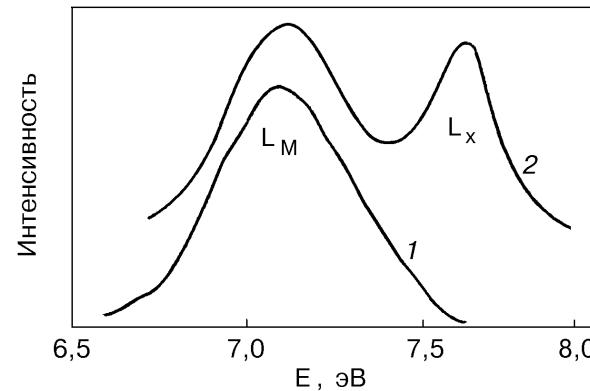
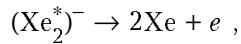


Рис. 3. Квазимолекулярное излучение кристаллического Xe при 10 (1) и 76 (2) К [1]. «Горячая» полоса L_x может быть интерпретирована как излучение при переходе отрицательного иона (Xe^*)⁻.

вероятностью может быть локализован вблизи би-ядерного центра. Как уже упоминалось, возбужденное состояние (Xe_2^*)⁻ быстро распадается:



приводя к безызлучательным потерям энергии около 0,4 эВ и понижая тем самым выход экситонов на один электрон.

В плотных газах и в конденсированном состоянии имеется еще одна, по-видимому, более важная причина уменьшения эффективности преобразования энергии электрического поля в ВУФ излучение, η , при увеличении напряженности E . При стационарном дрейфе электрона вблизи $W = I_0 - \Delta$ расстояние, пройденное им в направлении поля, не приводит, естественно, к изменению энергии электрона. Поэтому в больших полях величина η определяется отношением расстояния, проходимого электроном в период интенсивного поглощения им энергии поля, к суммарному расстоянию, главный вклад в которое дает этап упомянутого стационарного дрейфа:

$$\eta = \frac{\sum_{i=0}^{i_m} s_i}{\sum_{i=0}^{i_m} s_i + v_d^0 \tau} = \frac{1}{1 + (v_d^0 \tau e E) / I_0}, \quad (18)$$

где τ — время до захвата электрона. Соответственно, число фотонов m , порождаемых одним дрейфующим через образец толщиной l электроном, стремится в больших полях к постоянной величине

$$m = \frac{l}{v_d^0 \tau}. \quad (19)$$

Легко оценить, что $m \approx 100$, что в принципе позволяет получить электронную лавину в ячейке с фотокатодом, как это было предложено в [12].

Проведенный в настоящей работе анализ не оставляет никаких сомнений в том, что в газообразном ксеноне при плотностях $n \leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ характеристики дрейфа избыточного электрона в сильном электрическом поле определяются электронным возбуждением газа, который является, таким образом, эффективным конвертором энергии статического электрического поля непосредственно в ВУФ излучение. Вывод о том, что подобный же механизм реализуется в жидким и твердом ксеноне, представляется также достаточ-

но убедительным, тем более что он позволяет объяснить всю совокупность имеющихся экспериментальных данных. Среди последних наиболее важным является недавно опубликованный факт прямого наблюдения ВУФ излучения в полосе двухцентрового экситона в жидком ксеноне при дрейфе в нем эмитированных холодным катодом электронов [14]. В настоящее время не представляется возможным оценить, какому полю соответствует наблюдавшийся в [14] порог возникновения ВУФ электролюминесценции, поскольку более детальное знакомство с используемой авторами [14] экспериментальной методикой [25] указывает на возможность значительной неоднородности электрического поля, однако порог не может быть очень высоким, поскольку использовалось напряжение всего 70 В.

Тем не менее для окончательного решения вопроса необходимы эксперименты с твердым или жидким Хе в однородном поле с определением абсолютного значения выхода ВУФ эмиссии. Такие эксперименты проводятся нами в настоящее время совместно с лабораторией Камерлинг-Оннеса Лейденского университета.

В заключение отметим интересную особенность ВУФ электролюминесценции в Хе, которая следует из проведенного анализа. Комбинируя формулы (4) и (9), можно получить следующее выражение для порогового значения поля, при котором возникает указанное свечение:

$$E_{\text{th}} = \frac{v_T}{2kT} \frac{I_0 \sqrt{\epsilon}}{\mu}, \quad (20)$$

где $\mu \equiv v_d^0 / E$ — подвижность электрона, измеряемая в слабом поле. На рис. 4 приведена зависимость $E_{\text{th}}(n)$, следующая из (20) с использованием экспериментальной зависимости $\mu(n)$ из работы [17], n — плотность Хе. Видно, что если при малых (10^{19} см^{-3}) плотностях порог составляет около 1 кВ/см и возрастает в согласии с [20,26] пропорционально плотности, то при плотностях $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ он становится уже на 3 порядка больше, достигая трудно реализуемых в эксперименте значений 1000 кВ/см. Однако, как только образуется жидкость, порог возвращается к значению около 1 кВ/см (в согласии с [14]). Другими словами, в сжатых инертных газах дрейф электронов не сопровождается люминесценцией вплоть до их конденсации. Расчеты, результаты которых представлены на рис. 4, проведены для температуры, близкой к критической $T_c = 290$ К. Рассмотрение поведения $E_{\text{th}}(n)$ в конденсированном состоянии имеет смысл проводить

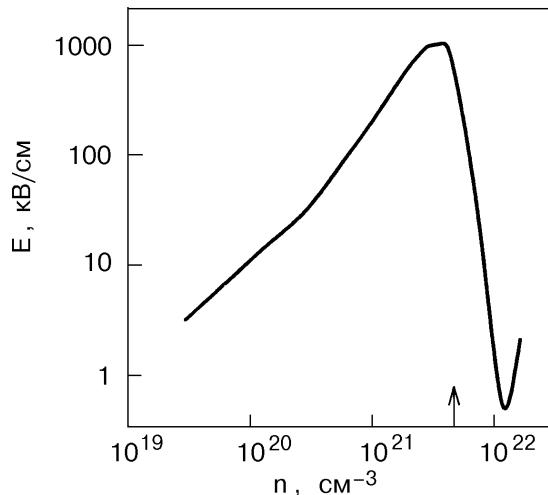


Рис. 4. Зависимость пороговой для возникновения ВУФ излучения напряженности электрического поля от плотности Хе при температуре $T = 290$ К. Стрелкой указано положение критической плотности n_c .

при температурах $T = 160\text{--}200$ К, близких к использованным в экспериментах по измерению подвижности [11]. Оказывается, что, хотя в жидком и твердом состоянии величина E_{th} немонотонно зависит от n , она остается низкой — около 1 кВ/см.

В приведенном анализе мы опирались на экспериментальные данные, полученные для дрейфа электронов в ксеноне, наиболее изученном среди тяжелых Rg. Однако основные выводы справедливы и для Kr и Ar, являющихся потенциальными источниками еще более жесткого УФ излучения.

В случае успеха этого направления экспериментатор получит в свои руки новый способ исследования электронных возбуждений в жидких и твердых благородных газах, особенностями которого являются, с одной стороны, сравнительная простота эксперимента и высокая интенсивность свечения, а с другой — специфический способ возбуждения, включающий физическое присутствие электрона в месте локализации экситона. Высокая эффективность экситонной люминесценции не только облегчает регистрацию ее характеристик, но открывает перспективы для ряда практических приложений, таких как создание экситонных ВУФ лазеров и ламп и совершенствование люминесцентных детекторов частиц высокой энергии.

Авторы благодарны П. Видеру (лаборатория сильных магнитных полей, Гренобль) за представление диссертации А. Шисслера, содержащей подробности проведенной ими работы. Работа вы-

полнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 01-03-32247 и № 00-15-97400.

1. Е. В. Савченко, И. Я. Фуголь, в кн: *Криокристаллы*, Б. И. Веркин и А. Ф. Приходько (ред.), Наукова Думка, Киев (1983), часть 4.
2. Ya. Frenkel, *Phys. Rev.* **37**, 1279 (1931).
3. Н. Б. Басов, В. А. Данилычев, Ю. М. Попов, Д. Д. Ходкевич, *Письма в ЖЭТФ* **12**, 473 (1970) [*JETP Lett.* **12**, 329 (1970)].
4. H. Nahme and N. Schwentner, *Appl. Phys.* **B51**, 177 (1990).
5. N. Schwentner and V. A. Apkarian, *Chem. Phys. Lett.* **154**, 413 (1989).
6. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, *Физические процессы в газовых лазерах*, Энергоатомиздат, Москва (1985), с. 124.
7. *Excimer Lasers*, C. K. Rhodes (ed.), Berlin: Springer Verlag (1979).
8. J. P. Hernandez, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 675 (1991).
9. G. Ascarelli, *J. Phys. Chem.* **84**, 1193 (1980).
10. J. Bardeen and W. Shockley, *Phys. Rev.* **80**, 72 (1950).
11. Е. М. Гущин, А. А. Круглов, И. М. Ободовский, *ЖЭТФ* **82**, 1114 (1982).
12. E. B. Gordon, V. V. Khmelenko, and O. S. Rzhevsky, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 605 (1994).
13. Е. Б. Гордон, О. С. Ржевский, В. В. Хмеленко, *Квантовая электроника* **21**, 227 (1994).
14. A. S. Schussler, J. Burghorn, P. Wyder, B. I. Lembrikov, and R. Baptist, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2786 (2000).
15. Ю. П. Райзер, *Физика газового разряда*, Наука, Москва (1992).
16. Б. М. Смирнов, *Физика слабоионизованного газа*, Наука, Москва (1978).
17. S. S.-S. Huang and G. R. Freeman, *J. Chem. Phys.* **68**, 1355 (1978).
18. S. S.-S. Huang and G. R. Freeman, *Phys. Rev.* **A24**, 714 (1981).
19. J. Lekner, *Phys. Rev.* **158**, 130 (1967).
20. F. Favata, A. Smith, M. Bavadaz, and T. Z. Kowalski, *Nucl. Instr. and Meth.* **A294**, 595 (1990).
21. D. W. Swan, *Proc. Phys. Soc. (London)* **83**, 659, (1964).
22. Г. Месси, *Отрицательные ионы*, Мир, Москва (1979).
23. E. B. Gordon and O. S. Rzhevsky, *Molecular Physics* (2001).
24. В. А. Монич, *ПТЭ* № 5, 7 (1980).
25. A. S. Schussler, *Thesis*, Hartung-Gorre Verlag Konstanz (1998).
26. A. El-Habachi and K. H. Schoenbach, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 885 (1998).

The exciton luminescence under excess electron drift through liquid and solid rare gases

E. B. Gordon and A. F. Shestakov

The excitation of the electronic states has been shown to be the main cause of energy losses of the excess electrons drifting in moderately strong ($\geq 10^3$ V/nm) electric fields through condensed

heavy rare gases (Rg). Such losses, together with electron scattering of the resonances of $(Rg^*)^-$ metastable negative ions govern the dependences of the electron mean energy and the drift velocities on the field strength E both in condensed Rg and in dense gas. In particular, the constancy of the v_d value at high E and the electroluminescence spectrum transformation under varying atom density and tempera-

ture have been explained. The possibility of the effective excitation of localized excitons in bulk solid and liquid Xe, Kr and Ar with the exciton (and VUV photon) yield up to 10^2 per electron has thus been predicted.