

Рекомбинация зарядовых носителей в кристаллах неона с примесью кислорода

А. Г. Белов

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Лесная, 47
E-mail: belov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 6 июля 1998 г.

Экспериментально исследована рекомбинация электронов и дырок в кристаллах неона, в которых наряду со слаболокализованными электронными состояниями матрицы имеются глубокие ловушки, обусловленные примесью кислорода. Измерения выполнены методом катодолюминесцентной спектроскопии в ВУФ, УФ и видимом диапазонах длин волн в температурном интервале 2–8 К. Обнаружено, что температурные зависимости интегральных интенсивностей собственной и примесной люминесценции в твердых растворах кислорода в неоне подобны и носят немонотонный характер. Обнаруженный эффект анализируется в рамках модели двух сосуществующих каналов релаксации энергии электронных возбуждений: по $\Gamma(1/2, 3/2)$ экситонной подсистеме и путем рекомбинации автолокализованных двухцентровых дырок с электронами. Показано, что температурные изменения интегральных характеристик люминесценции в основном обусловлены особенностями рекомбинационного канала, эффективность которого в области низких температур 2,5–5 К определяется вероятностью локализации электронов в решетке матрицы, а в области 6–8 К — вероятностью захвата на примесных центрах. Получены дополнительные доказательства возможности самозахвата электронов в решетке неона с образованием мелких локализованных состояний.

Експериментально досліджено рекомбінацію електронів та дірок в кристалах неону, в яких поряд з слабколокалізованими електронними станами матриці є глибокі уловлювачі, обумовлені домішкою кисню. Вимірювання здійснено методом катодолюмінесцентної спектроскопії у ВУФ, УФ і видимому діапазонах довжин хвиль у температурному інтервалі 2–8 К. Виявлено, що температурні залежності інтегральних інтенсивностей власної та домішкової люмінесценції у твердих розчинах кисню в неоні подібні та носять немонотонний характер. Виявлений ефект аналізується в рамках моделі двох співіснуючих каналів релаксації енергії електронних збуджень: вздовж $\Gamma(1/2, 3/2)$ екситонної підсистеми та шляхом рекомбінації автолокалізованих двоцентрових дірок з електронами. Показано, що температурні змінення інтегральних характеристик люмінесценції в основному обумовлені особливостями рекомбінаційного каналу, ефективність якого в області низьких температур 2,5–5 К визначається імовірністю локалізації електронів в ґратці матриці, а в області 6–8 К — імовірністю захоплення його на домішкових центрах. Одержано додаткові докази можливості самозахоплення електронів у ґратці неону з утворенням дрібних локалізованих станів.

PACS: 71.35.-y

Твердый неон в силу сравнительно сильной электрон-фононной связи, малости барьеров к автолокализации и высокой пластичности решетки является единственным инертным кристаллом, в котором отсутствует сосуществование свободных (FE) и автолокализованных (STE) экситонов. Спектры люминесценции неона содержат переходы только из STE состояний, причем доминируют полосы одноцентральной квазиатомной люминесценции a -STE [1–4]. Полный энергетический спектр a -STE возбуждений в неоне включает два типа переходов: 1) в ВУФ области переходы из состояний 1P_1 , 3P_1 и 3P_2 в основное, возникающие в результате автолокализации нижайших $\Gamma(3s, 3s')$ -экситонов; 2) в видимой области спектра (ВИД) переходы из более высокоэнергетичных атомных термов ($3p, 3p'$), происходящих от $X(3p, 3p')$ -экситонов [5–7]. Наряду с автолокализацией экситонов в кристаллах неона наблюдается также автолокализация дырок с обра-

чекский спектр a -STE возбуждений в неоне включает два типа переходов: 1) в ВУФ области переходы из состояний 1P_1 , 3P_1 и 3P_2 в основное, возникающие в результате автолокализации нижайших $\Gamma(3s, 3s')$ -экситонов; 2) в видимой области спектра (ВИД) переходы из более высокоэнергетичных атомных термов ($3p, 3p'$), происходящих от $X(3p, 3p')$ -экситонов [5–7]. Наряду с автолокализацией экситонов в кристаллах неона наблюдается также автолокализация дырок с обра-

зованием центров Ne_2^+ [7,8], а недавно в [9] были получены свидетельства возможной локализации электронов в области температур ниже 5 К. Эффективная автолокализация электронных возбуждений, как нейтральных, так и зарядовых, свидетельствует о специфике электрон-фононного взаимодействия в решетке неона, отличающей его от ряда более тяжелых инертных кристаллов. В частности, это указывает на то, что при рассмотрении проблемы транспорта энергии в неоне, наряду с традиционными механизмами движения свободных квазичастиц, необходим учет миграции автолокализованных экситонов и зарядовых центров (поляронов) в процессе их перескоковой диффузии.

Данная работа является развитием начатых в [9] исследований процессов релаксации энергии возбуждения и возможной автолокализации электронов с образованием микрополости в чистых и примесных кристаллах неона при низких температурах. Изучается влияние примеси, обладающей значительным сродством к электрону, на эффективность излучательной аннигиляции собственных и примесных электронных возбуждений в кристаллах неона. Обнаружено, что интегральная интенсивность люминесценции твердых растворов кислорода в неоне немонотонно зависит от температуры. Наблюдаемый эффект анализируется в предположении о двух возможных каналах релаксации энергии возбуждения: экситонного и рекомбинационного. Показано, что температурные изменения интегральных характеристик как собственной, так и примесной люминесценции определяются главным образом рекомбинационным каналом. В области низких температур 2,5–5 К эффективность рекомбинационного вклада зависит от вероятности автолокализации электронов в объеме кристалла с образованием «мелкой ловушки». В области более высоких температур 5–8 К эффективность рекомбинационного канала контролируется захватом электронов электроотрицательной примесью, при этом формируются глубокие центры с отрицательным зарядом.

1. Экспериментальная техника

Измерения проведены на установке для изучения люминесцентных характеристик кристаллов и их твердых растворов в спектральном диапазоне 1,5–25 эВ [10,11]. Исследованы кристаллы неона высокой чистоты и кристаллы, содержащие 10^{-2} –1% примеси кислорода. Оптически чистый неон перед экспериментом дополнительно очищался при пропускании газа через установку с жидким литием при $T \approx 200$ °С. Заданные кон-

центрации кислорода в неоне были получены путем последовательного разбавления газовых смесей. Исследуемые образцы готовились методом конденсации газовой смеси на подложку оптического гелиевого криостата при температуре близкой к температуре сублимации неона. После термического отжига образцы медленно охлаждались до заданной температуры.

Возбуждение образцов проводилось монохроматическими электронами с энергией $E_e = 2,3$ кэВ и плотностью тока $i_e = 0,03$ мА/см², когда люминесценция из объемных центров доминирует над излучением с поверхности. При этих условиях возбуждения образец не испытывал значительного распыления в течение нескольких часов, что контролировалось как визуально, так и по стабильности спектра при изотермической выдержке.

Спектры в ВУФ и видимом диапазонах регистрировались одновременно под углом 45° к плоскости подложки. Собственная и примесная ВУФ люминесценция исследовалась с помощью вакуумного монохроматора нормального падения ВМР-2 с решеткой 600 штрихов/мм. Собственная люминесценция неона регистрировалась в третьем порядке с разрешением 0,2 Å. Разрешение для примесных полос кислорода достигало 0,5 Å. В видимой и ближней ИК областях излучение детектировалось с помощью двойного монохроматора ДФС-24 с разрешением по спектру не меньше 0,2 Å. Детали экспериментальной процедуры описаны в работе [9].

2. Результаты исследований

2.1. Идентификация структуры спектров собственной и примесной люминесценции. Концентрационные изменения

Измеренные спектрограммы излучения чистого неона подобны ранее опубликованным в работах [9,12,13] и содержат в основном переходы из одноцентровых (квазиатомных) автолокализованных состояний (*a*-STE). Они включают полосы люминесценции, расположенные в двух существенно различающихся по энергии интервалах длин волн. В крайнем ВУФ диапазоне наблюдаются переходы из нижайших $2p^53s(3s')$ -состояний (1P_1 , 3P_1 и 3P_2 в терминах рессель-саундеровской связи) на основной $2p^6\ ^1S_0$ -терм. В ближней ИК и видимой областях возникает серия полос переходов с $2p^53p(3p')$ на $2p^53s(3s')$ -уровни. Характерные участки спектрограмм люминесценции кристаллического неона приведены на рис. 1. В верхней части рисунка вертикальными черточками обозначено положение линий в спектре излу-

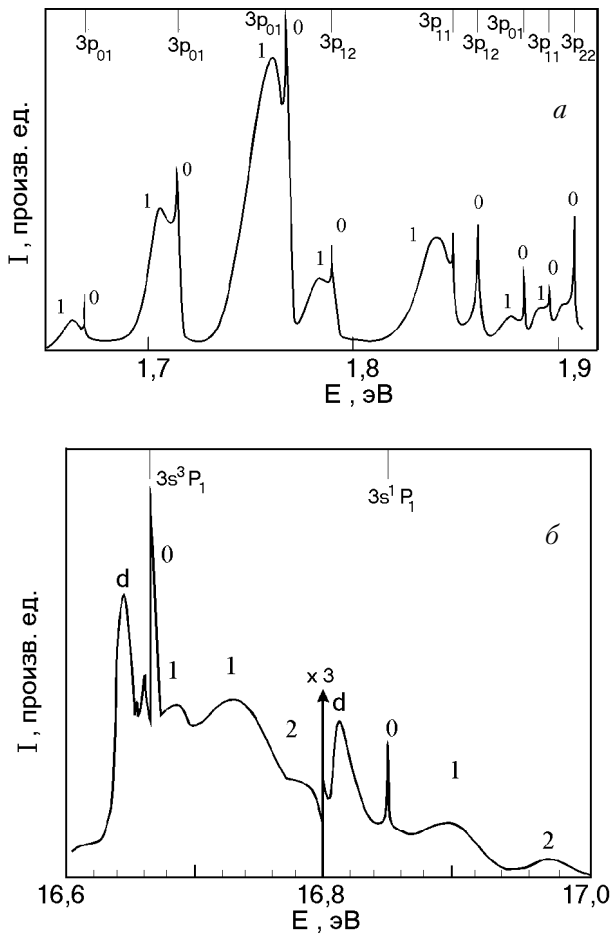


Рис. 1. Характерные участки спектрограмм люминесценции твердого неона в видимом (а) и ВУФ (б) диапазонах.

чения газообразного неона. Как видно на рисунке, каждому переходу в свободном атоме соответствует полоса, включающая компоненты «2», «1», «d», «0» и «s». Как было показано ранее [6,9,12,13], первые три из них возникают в результате формирования *a*-STE в объеме образца. Их положение и полуширина отражают различную степень деформации ближайшего кристаллического окружения вокруг возбужденного центра в процессе релаксации энергии к различным стабильным конфигурациям *a*-STE [6,9,12]. Последние две компоненты («0» и «s») обусловлены самозахватом возбуждений на свободной поверхности кристалла [5,6,13].

Примесное излучение кислорода в матрице неона состоит в основном из полос квазиатомных возбужденных O^* -центров, несмотря на то, что первоначальный состав твердой смеси Ne-O₂ содержал только молекулярный кислород. В спектре присутствуют полосы люминесценции как валентных ($1S-1D$, $1S-3P$ и $1D-3P$), так и ридберговских ($3s^5S \rightarrow 2p^4 3P$, $3s^3S \rightarrow 2p^4 3P$, $3s' 1D \rightarrow 2p^4 1D$, $3s' 3D \rightarrow 2p^4 3P$) переходов (рис. 2).

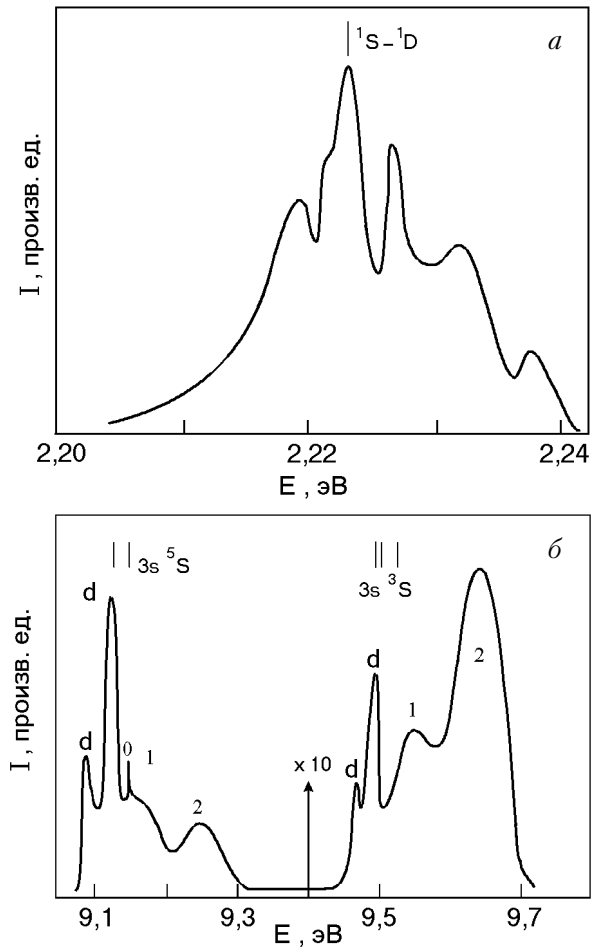


Рис. 2. Характерные участки спектрограмм примесного излучения кислорода в твердом растворе Ne-O₂ при $c \approx 10^{-2}$ мол. %: область валентного перехода $1S \rightarrow 1D$ (а); область ридберговских переходов (б).

Структура полос всех ридберговских переходов O^* оказалась подобной структуре полос *a*-STE собственного излучения неона в ВУФ диапазоне. Люминесценция из объема включает две относительно широкие компоненты «2» и «1» и в зависимости от индекса мультиплетности одну или несколько узких компонент «d». Излучение примесных центров, расположенных вблизи свободной поверхности кристалла, содержит узкие компоненты «s» и «0». Последняя с точностью до разрешения нашей аппаратуры совпадает с излучением свободного возбужденного атома O^* . Структура ридберговских состояний O^* в неоне анализировалась в работе [11]. Было показано, что компоненты «2», «1» и «d» соответствуют различным стадиям деформации решетки вокруг возбужденного примесного атома, а компонента «0» возникает в результате десорбции O^* с поверхности кристалла в вакуум.

Наиболее интенсивная полоса валентных переходов в видимом диапазоне длин волн соответствует полосе перехода $^1S-^1D$ (рис. 2,а). Ее многокомпонентная структура обусловлена различными положениями атомов O^* в кристаллической решетке: узлы внедрения, замещения, центры вблизи дефектов и на границах зерен [11].

Молекулярная люминесценция кислорода в неоне представлена серией относительно слабых полос $A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$ -перехода между термами иона O_2^+ ; серия расположена на границе видимого и УФ диапазонов.

Процессы формирования примесных излучающих центров кислорода в неоне включают целый ряд криохимических реакций, обусловленных локализацией энергии высокоэнергетичных электронных возбуждений матрицы $E \geq 17$ эВ на примесных центрах и дальнейшей ее релаксацией в системе: эффективную диссоциацию молекул; ускоренную надтепловую миграцию примесных атомов по решетке; дефектообразование и др. При этом интенсивность ВУФ излучения ридберговских возбуждений определяется концентрацией радикалов O в решетке неона, а люминесценция валентных переходов — содержанием в растворе O_2 -центров. В стационарных условиях возбуждения баланс между центрами O_2 и O поддерживается процессом радиационно стимулированной диффузии O^* -центров и зависит от интенсивности возбуждающего потока электронов [14].

При введении кислорода в диапазоне концентраций $10^{-3}\% \leq c < 10^{-1}\%$ интегральная интенсивность собственного излучения неона постепенно уменьшается, однако структура полос не претерпевает изменений. Убывание ВУФ люминесценции происходит быстрее, чем $3p(3p') \rightarrow 3s(3s')$ ИК и ВИД переходов. Примесный спектр кислорода содержит только полосы квазиатомной люминесценции: в ВУФ области присутствуют переходы только из 3S и 5S ридберговских состояний атомов O^* , а в видимом диапазоне — в основном полоса $^1S-^1D$ валентного перехода. С ростом содержания кислорода их интенсивности увеличиваются. При $c = 0,1\%$ в спектре примесной ВУФ люминесценции появляются слабые дополнительные полосы переходов из состояний $3s' ^1D$ и $3s' ^3D$.

В области более высоких концентраций ($c \geq 0,3\%$) наблюдается существенная трансформация спектра собственной и примесной люминесценции. Происходит резкое затухание собственных полос люминесценции неона (как объемных, так и поверхностных). Интенсивность примесной люминесценции существенно увеличивается. Усиление

ридберговских переходов O^* сопровождается перераспределением интенсивности между компонентами «2», «1» и «d». Интенсивности компонент «d» резко возрастают по сравнению с «1» и «2», а компоненты «1» становятся интенсивнее, чем «2». В видимом диапазоне интенсивность полосы $^1S \rightarrow ^1D$ также увеличивалась. Помимо нее в спектре возникает молекулярная серия $A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$, свидетельствующая о существовании в облученных кристаллах O_2 -Ne положительных молекулярных ионов кислорода.

2.2. Влияние температуры на спектры люминесценции твердых растворов O_2 -Ne

Вариация температуры образца в диапазоне 2–8 К не изменяет спектральной структуры излучения, но приводит к перераспределению интенсивности между отдельными компонентами внутри контура сложных полос и вызывает существенное изменение интегральной интенсивности излучения в целом. Для случая чистых криокристаллов неона температурные зависимости интегральных интенсивностей объемного ВУФ излучения (I_{VUV}) [переходы $3s(3s') \rightarrow ^1S_0$] и ВИД люминесценции (I_{VIS}) [$3p(3p') \rightarrow 3s(3s')$] представлены на рис. 3. Там же приведена зависимость от температуры суммарной интегральной интенсивности объемного излучения чистого неона (I_{tot}): $I_{tot} = I_{VIS} + I_{VUV}$. Как видно на рис. 3, интенсивности люминесценции I_{VUV} и I_{VIS} увеличиваются с ростом температуры, однако характер их изменений различен: I_{VIS} увеличивается практически на порядок в интервале от 2,5 до 8 К; I_{VUV} возрастает лишь в интервале 2–5 К на 10% начального значения, а затем слабо убывает. В результате суммарная интенсивность в диапазоне 2,5–6 К увеличивается в 1,4 раза, а затем выходит на насыщение.

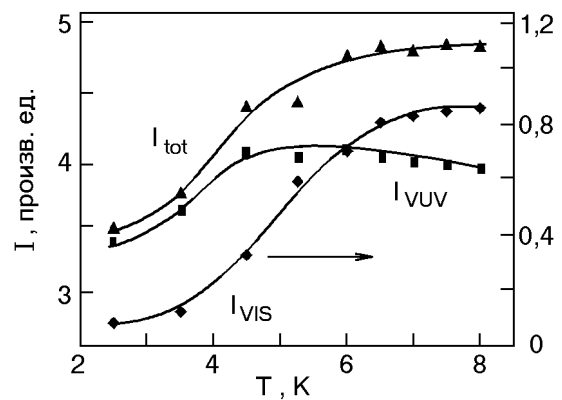


Рис. 3. Температурные зависимости интегральных интенсивностей люминесценции из нижайших возбужденных $^3P_{1,2}$ - и 1P_1 -состояний (I_{VUV}), $3p \rightarrow 3s$ -переходов (I_{VIS}) и их суммы (I_{tot}) в чистых криокристаллах неона.

Введение кислорода в матрицу неона в области концентраций 10^{-3} – $10^{-2}\%$ практически не влияет на ход температурных зависимостей интенсивностей I_{VUV} и I_{VIS} матрицы в диапазоне температур

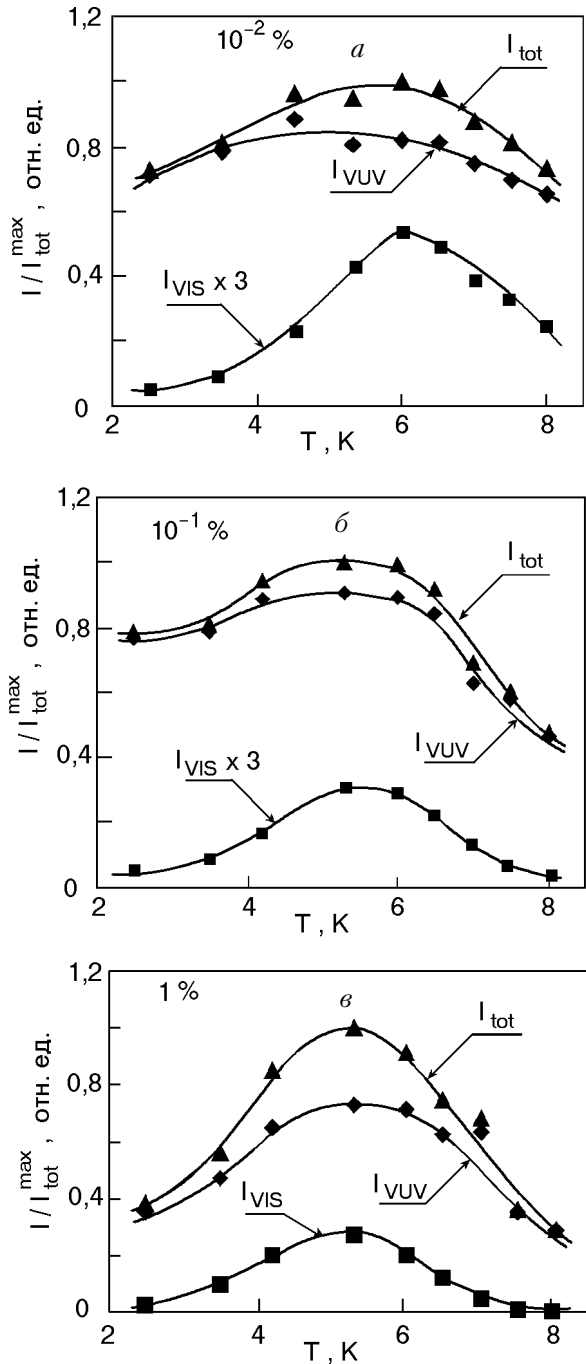


Рис. 4. Температурные зависимости интегральных интенсивностей собственной люминесценции неона в твердых растворах $Ne-O_2$ при концентрации кислорода 10^{-2} (а), 10^{-1} (б), 1 (е) мол.%. I_{VUV} — интегральная интенсивность переходов из нижайших возбужденных состояний в ВУФ области спектра; I_{VIS} — интегральная интенсивность переходов между возбужденными состояниями, расположенными в видимом диапазоне; I_{tot} — полная интегральная интенсивность в ВУФ и видимом диапазонах.

2,5–6 К (рис. 4,а). В области более высоких температур ($T > 6$ К) обнаруживается дополнительный спад интенсивностей, особенно I_{VIS} . Этот эффект приводит к тому, что зависимость суммарной интенсивности I_{tot} от температуры кристалла приобретает немонотонный характер и может быть представлена в виде двух участков: возрастания в диапазоне 2,5–6 К и убывания в области 6–8 К. По мере роста концентрации кислорода в образцах крутизна спада интенсивностей I_{VIS} , I_{VUV} и I_{tot} в высокотемпературном интервале 6–8 К возрастает (рис. 4,б,в) и при $c = 1\%$ значение I_{tot} при 8 К становится существенно ниже интенсивности при 2 К. При этом наблюдается небольшое смещение перегиба кривых I_{tot} , I_{VUV} и I_{VIS} в область более низких температур, особенно четко выраженное на зависимости $I_{VIS}(T)$.

Зависимость интегральной интенсивности примесной люминесценции от температуры образцов при различных концентрациях кислорода приведена на рис. 5. Кривыми I_R показан ход общей интегральной интенсивности ридберговских переходов, I_V — валентных, а I_{R+V} — полной суммы ридберговского и валентного излучений. Как видно на рис. 5, в слабоконцентрированных твердых растворах $Ne-O_2$ ($c \leq 10^{-2}\%$) зависимость интегральной интенсивности примесной люминесценции от температуры кристалла оказывается подобной зависимости интенсивности собственной люминесценции матрицы. Наблюдается возрастание I_R , I_V и I_{R+V} в интервале 2,5–6,5 К и слабый их спад в области более высоких температур. Увеличение содержания примеси до $10^{-1}\%$ приводит к уменьшению темпа возрастания в низкотемпературном диапазоне, усилению крутизны и сдвигу точки перегиба кривых I_R , I_V и I_{R+V} в высокотемпературной области (рис. 5,б). В области больших концентраций кислорода ($c = 1\%$), в которой, как указывалось выше, происходит резкое падение интенсивности излучения примеси, температурное поведение интегральной интенсивности примеси также претерпевает существенное изменение (рис. 5,в). На кривой I_V практически отсутствует начальный низкотемпературный участок роста, а характерный участок спада интенсивности в области высоких температур начинается с $T = 4$ К. Напротив, зависимость $I_R(T)$ в диапазоне 4–8 К демонстрирует существенное увеличение интенсивности ридберговских переходов. В результате суммарная интегральная интенсивность примесной люминесценции I_{R+V} при концентрации $c \approx 1\%$ имеет участок спада интенсивности в диапазоне до $T \approx 5$ К, который анти-

коррелирует с аналогичным участком кривой I_{tot} собственной люминесценции матрицы (рис. 4,б). В более высокотемпературном диапазоне I_{tot} практически выходит на насыщение.

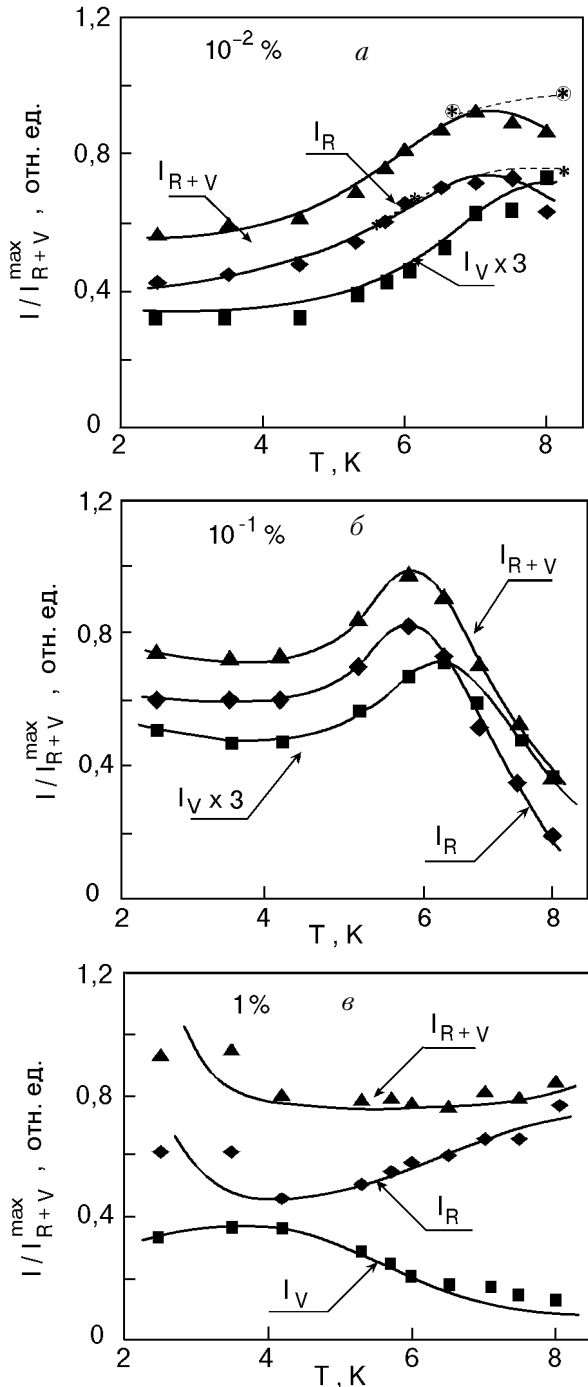


Рис. 5. Зависимости интегральных интенсивностей примесной люминесценции O^* -центров от температуры при концентрации кислорода 10^{-2} (а), 10^{-1} (б), 1 (в) мол.%. I_{R+V} — полная интегральная интенсивность O^* -центров; I_R — интегральная интенсивность ридберговских переходов; I_V — интегральная интенсивность излучения валентного перехода $^1S \rightarrow ^1D$. Пунктиром показана температурная зависимость излучения примесных центров аргона в твердом растворе Ne-Ar [15].

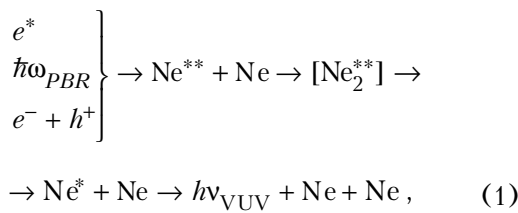
Как отмечалось в [9], после прекращения облучения наблюдается длительное затухание как собственной, так и примесной люминесценции (послесвечение). Кривые затухания для различных переходов оказываются подобными друг другу [9]. При малом содержании кислорода начальный участок основного спада послесвечения (1–2 мин) хорошо описывается законом $I \sim 1/t$. При повышении концентрации кислорода интенсивность послесвечения собственных переходов матрицы в ВУФ и ВИД диапазонах существенно уменьшается, а примеси — возрастает. При этом возрастает и продолжительность примесного послесвечения за счет появления дополнительной компоненты, характеризующейся более длительной временной константой. Повышение температуры твердых растворов, предварительно подвергнутых облучению, приводит к интенсивной термолюминесценции, наблюдаемой на всех примесных полосах, и сопровождается термовспышками при $T \geq 9$ К.

3. Обсуждение результатов

К наиболее существенным результатам данного экспериментального исследования следует отнести: 1) последовательное изучение трансформации спектра собственной и примесной люминесценции при изменении концентрации кислорода в кристаллах неона; 2) обнаружение и детальное исследование немонокотонной зависимости собственной и примесной люминесценции от температуры. Первая группа результатов отражает особенности процессов миграции энергии электронных возбуждений матрицы и захвата энергии примесными центрами при варьировании их концентрации. Вторая группа, как будет показано ниже, обусловлена температурными изменениями эффективности рекомбинационного процесса в твердом растворе при его высокоэнергетичном ($E > E_g$) возбуждении.

Рассмотрим более подробно процессы релаксации электронной энергии и формирования излучающих центров в кристаллах неона. В [9] было показано, что при возбуждении неона пучком электронов с энергией $E \geq 100$ эВ в нем сосуществуют одновременно два канала релаксации энергии — экситонный и чисто рекомбинационный (рис. 6). Экситонный канал релаксации энергии электронных возбуждений является доминирующим для тяжелых инертных кристаллов [1–4]. Он приводит к эффективному сбросу энергии высокоэнергетичных Γ -экситонов, как непосредственно создаваемых в процессе облучения (в том числе с участием вторичного тормозного из-

лучения (PBR) [20]), так и возникающих при рекомбинации зонных электронов и дырок к нижайшим $n = 1$ $\Gamma(1/2, 3/2)$ -состояниям. Релаксация энергии по экситонному каналу осуществляется через последовательность релаксационных процессов внутри зон и в ходе межзонных переходов. В последних процессах происходит автолокализация высокоэнергетичных $n > 1$ Γ -экситонов в двухцентровые связанные состояния Ne_2^{**} с последующей их диссоциацией по отталкивательным потенциалам нестабильных $[Ne_2^*]$ -состояний, происходящих из более низколежащих ns -термов. Вся цепочка процессов может быть представлена в виде



где e^* , e^- и h^+ — создаваемые возбуждающим пучком зонные экситоны, электроны и дырки, а $\hbar\omega_{PBR}$ — кванты поляризационного тормозного

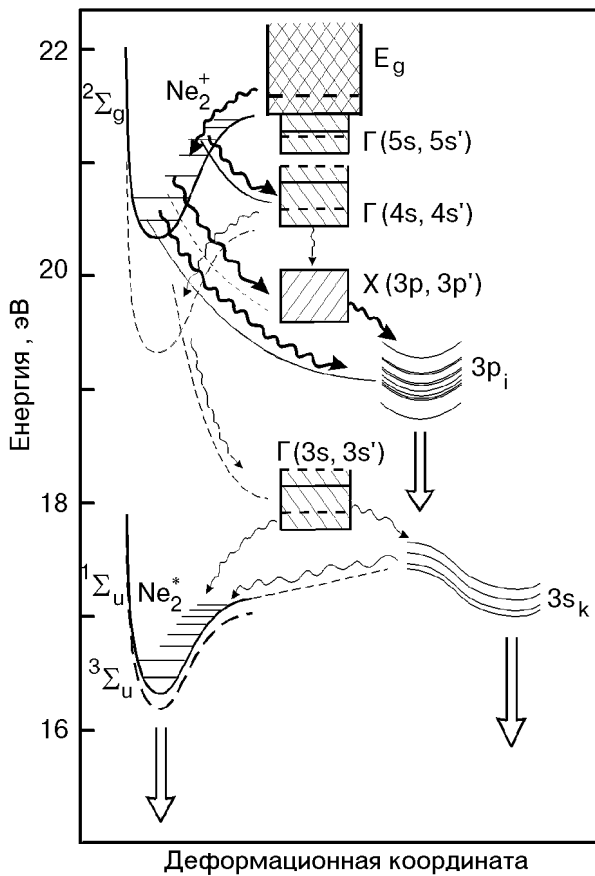
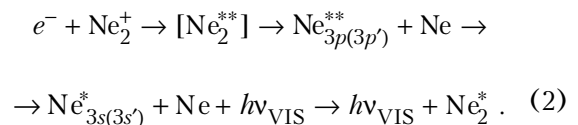


Рис. 6. Общая схема процессов релаксации энергии электронных возбуждений в кристаллах неона.

излучения. В результате экситонного процесса релаксации в кристаллах неона осуществляется заселение нижайших $n = 1$ $\Gamma(1/2, 3/2)$ -экситонов, автолокализация которых приводит к формированию 1P_1 , 3P_1 и 3P_2 излучающих центров [2].

Рекомбинационный канал релаксации электронной энергии наиболее ярко проявляется в кристаллическом неоне, хотя его вклад может быть отмечен и в других инертных кристаллах. Это обусловлено, в первую очередь, характерным для неона сильным электрон-фононным взаимодействием, вследствие которого рекомбинации предшествует быстрая автолокализация дырочных носителей с формированием Ne_2^+ -центров (m -STh) [7,9]. На начальном этапе локализации дырок возникают m -STh в высоких колебательных состояниях. Рекомбинация их с электронами может приводить к заселению Γ -экситонов с $n > 2$. С другой стороны, двухцентровые локализованные дырки в возбужденных колебательных состояниях способны быстро переносить энергию по решетке, в том числе к примесным атомам кислорода (аналогия с переносом энергии центрами m -STE в неоне [18]). Последний процесс сопровождается испусканием фононов в решетку и способствует ускоренной релаксации энергии центров m -STh к нижайшим колебательным уровням. Рекомбинация колебательно релаксированных центров m -STh, осуществляемая по диссоциативному механизму, приводит к непосредственному или через X -экситонные состояния заселению $3p(3p')$ локализованных центров. Излучательные $3p(3p') \rightarrow 3s(3s')$ -переходы (ВИД люминесценция) в силу присущей $3p(3p')$ -центрам аксиальной симметрии не приводят к формированию $^1,3P_{1,2}$ -центров, а сопровождаются заселением Ne_2^* -состояний [6,7,9]:

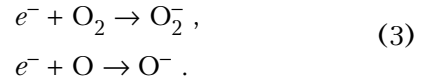


Таким образом, одновременное исследование интенсивности в спектрах люминесценции из нижайших автолокализованных центров 1P_1 , 3P_1 и 3P_2 (ВУФ) и более высоколежащих $3p(3p')$ (ВИД) a -STE позволяет выделить вклады различных каналов релаксации энергии электронных возбуждений в формирование излучающих состояний при варьировании параметров эксперимента. В [9] было показано, что эффективность рекомбинационного канала резко уменьшается с уменьшением температуры в диапазоне 6–2 К. Это дало основание предположить возможность существо-

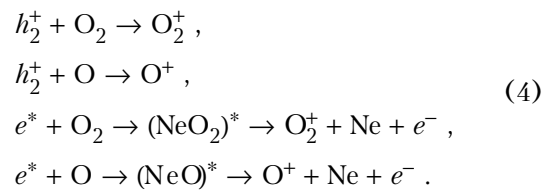
вания локализованных электронов в криокристаллах неона типа неглубоких поляронных состояний.

Рассмотрим влияние на этот эффект допирования неона кислородом. На рис. 4 показано последовательное изменение температурных зависимостей интегральных характеристик излучения матрицы неона с уменьшением концентрации кислорода. Из сравнения рис. 4 с рис. 3 видно, что ход зависимостей I_{tot} , I_{VUV} и I_{VIS} в области низких температур 2,5–5 К как в чистом неоне, так и в его твердых растворах с кислородом подобен при всех концентрациях. Напротив, в области более высоких температур в твердых растворах неона с кислородом наблюдается падение собственной интенсивности матрицы, тем более сильное, чем выше содержание примеси. Это может быть обусловлено 1) температурным увеличением скорости передачи энергии от матрицы к примеси или 2) уменьшением эффективности формирования излучающих центров в рекомбинационном процессе, вызванном локализацией зарядовых носителей в образце. Роль первого процесса может быть выявлена по типу температурной зависимости примесного излучения. Как видно на рис. 5, в области температур выше 5–6 К нет значительного увеличения примесного излучения при повышении температуры. Наоборот, примесное излучение кислорода, подобно собственному излучению матрицы, уменьшает интенсивности переходов I_R и I_V . Этот факт противоречит первому предположению и, напротив, свидетельствует в пользу второго. Следует отметить, что температурное поведение спектральных характеристик излучения твердых растворов неон–кислород существенно отличается от спектров излучения твердых смесей Ne–Xe и Ne–Ar [15–17], снятых в экспериментальных условиях, близких к нашим (пунктирные кривые на рис. 5,а). Наблюдается последовательный рост интенсивности примесного излучения ксенона или аргона с ростом температуры в диапазоне 6–10 К при слабом уменьшении интенсивности ВУФ люминесценции матрицы. (Видимое излучение $3p(3p') \rightarrow 3s(3s')$ -переходов в этих работах не фиксировалось.) Сопоставление результатов работ [15–17] с приведенными на рис. 5,а, позволяет утверждать, что резкое затухание собственной и примесной люминесценции в твердых растворах Ne–O₂ в области $T > 6$ К обусловлено специфической особенностью примеси кислорода. Такой особенностью кислорода является его большое сродство к электрону, равное 0,54 эВ для O₂ и 1,46 эВ для радикала O. Наличие значительного сродства к электрону у примесных атомов и

молекул кислорода делает возможным локализацию электронов на примесных центрах, сопровождающуюся формированием малоподвижных отрицательных примесных ионов O⁻ либо O₂⁻:



С другой стороны, передача заряда от собственных дырочных носителей матрицы к нейтральным центрам O₂ или O сопровождается формированием локальных центров O₂⁺ или O⁺. Эти центры могут также возникать в результате захвата нейтральными кислородными центрами экситонных возбуждений матрицы, поскольку энергия экситонов $E_{\text{exs}} \geq 17$ эВ существенно превышает энергию ионизации примеси (≥ 12 эВ):



На наличие процессов (4) указывает более заметный спад ВУФ люминесценции матрицы по сравнению с I_{VIS} при увеличении концентрации кислорода (см. рис. 4). Таким образом, в облученном твердом растворе Ne–O₂ происходит накопление пространственно разделенных, неподвижных зарядовых центров, и рекомбинационный канал формирования собственных излучающих состояний оказывается малоэффективным. Об этом же свидетельствует наблюдение длительного послесвечения и термолюминесценции, описанных выше.

В рамках приведенной выше модели и предположении об автолокализации электронов в матрице неона легко объяснить подобный колоколообразный ход температурных зависимостей интегральных характеристик собственной и примесной люминесценции на рис. 4 и 5. При низких температурах эффективность рекомбинационного канала в твердом растворе контролируется подвижностью слабосвязанных электронных состояний матрицы неона. С ростом температуры вероятность автолокализации электронов уменьшается, их подвижность существенно увеличивается и соответственно резко возрастает скорость формирования излучающих центров в рекомбинационном процессе. Это приводит к усилению как собственной, так и примесной люминесценции. Однако уменьшение вероятности самозахвата электрона в решетке матрицы приводит к увеличению вероятности их локализации на примесных центрах кислорода с образованием глубоких отрицательно

заряженных состояний и накоплению разделенных в пространстве кристалла зарядов обоих знаков. Последнему процессу также способствует увеличение подвижности экситонных возбуждений матрицы с ростом температуры [18]. Совокупность этих процессов приводит к новому падению интенсивности люминесценции, обусловленному уменьшением эффективности рекомбинационного канала, контролируемого в этом диапазоне температур локализацией зарядов на примесной кислородной подсистеме.

С увеличением концентрации твердой смеси влияние последнего процесса увеличивается, что вызывает увеличение крутизны спада интегральных характеристик излучения в диапазоне относительно высоких температур и смещение точки перегиба кривых на рис. 4 и 5 в область более низких температур. Аналогичные явления наблюдались в ряде широкозонных полупроводников и щелочно-галогидных кристаллов и получили общее название эффекта перезарядки в системах мелких и глубоких электронных ловушек [19].

В диапазоне очень больших концентраций кислорода $c \geq 1\%$ автолокализация электронов сильно влияет только на собственную люминесценцию матрицы (рис. 5, в). Примесный спектр в области температур 2,5–5 К демонстрирует лишь небольшой спад I_{R+V} , обусловленный уменьшением эффективности рекомбинационного канала, а затем практически не меняется. При этом следует отметить, что в области относительно высоких температур 4,5–8 К интенсивности I_R и I_V имеют прямо противоположный температурный ход, что отражает, по-видимому, возможность перескоккового движения электронов по системе близко расположенных молекулярных центров к квазиатомным центрам О, обладающим большим сродством к электрону. Как отмечалось выше, это явление сопровождается резким изменением спектрального состава излучения, в частности, появлением высокоэнергетичных $3s' 1D$ и $3s' 3D$ ридберговских состояний O^* и усилением вклада « d »-компонент в объединенный контур каждой из полос (см. рис. 2 и разд. 2.2). Влияние рекомбинационных процессов на формирование различных возбужденных состояний и их структуру будет рассмотрено в последующих публикациях.

В заключение отметим, что эффект возрастания собственной люминесценции матрицы в диапазоне 2,5–5 К в широкой области концентраций примеси, вплоть до $c \geq 1\%$, является существенным дополнительным аргументом в пользу высказанного в [9] предположения о возможности автолокализации электронов в кристаллах неона.

4. Заключение

На основе анализа температурных зависимостей собственной и примесной люминесценции твердых растворов неона с кислородом при различных концентрациях выявлен вклад рекомбинационного канала в заселение излучающих состояний. Показано, что при низких температурах 2,5–5 К его эффективность зависит от вероятности локализации электронов в решетке матрицы, а в области 6–8 К определяется вероятностью захвата на примесных центрах кислорода, обладающих большим сродством к электрону. В результате этих процессов интенсивность излучения в твердых растворах неона с кислородом имеет колоколообразную зависимость от температуры с максимумом вблизи 5–6 К. Получены дополнительные к [9] свидетельства возможности автолокализации электронов в кристаллах неона.

1. I. Ya. Fugol', *Adv. Phys.* **27**, 1 (1978).
2. И. Я. Фуголь, Е. В. Савченко, в кн.: *Кристаллы*, Б. И. Веркин и А. Ф. Прихотько (ред.), Наукова Думка, Киев (1983).
3. N. Schwentner, E. E. Koch, and J. Jortner, *Electronic Excitation in Condensed Rare Gases*, Springer Tracts in Modern Physics, V.107, Springer-Verlag, Berlin (1985), p.239.
4. G. Zimmerer, *Excited-State Spectroscopy in Solid*, U. M. Grassano and N. Tarzi (eds.), North Holland, Amsterdam (1987), p. 37.
5. I. Ya. Fugol', A. G. Belov, and V. N. Svishev, *Solid State Commun.* **66**, 503 (1988).
6. I. Ya. Fugol', *Adv. Phys.* **37**, 1 (1988).
7. А. Г. Белов, В. Н. Свищев, И. Я. Фуголь, *ФНТ* **15**, 34 (1989).
8. W. E. Spear and P. G. LeComber, in: *Rare Gas Solid*, H. L. Klein and J. A. Venables (eds.), Acad. press, London, New-York, San-Francisco (1978), v. II, p. 1120.
9. А. Г. Белов, Г. М. Горбулин, И. Я. Фуголь, Е. М. Юртаева, *ФНТ* **23**, 439 (1997).
10. Е. М. Юртаева, И. Я. Фуголь, А. Г. Белов, *ФНТ* **13**, 165 (1987).
11. А. Г. Белов, И. Я. Фуголь, Е. М. Юртаева, *ФНТ* **18**, 177 (1992).
12. Е. В. Савченко, Ю. И. Рыбалко, И. Я. Фуголь, *Письма в ЖЭТФ* **42**, 210 (1985).
13. F. J. Coletti, J. M. Debever, and G. Zimmerer, *J. Chem. Phys.* **83**, 49 (1985).
14. А. Г. Белов, И. Я. Фуголь, Е. М. Юртаева, *ФНТ* **19**, 591 (1993).
15. Ю. И. Рыбалко, *Дисс.... канд. физ.-мат. наук*, Харьков (1987).
16. Ю. И. Рыбалко, Е. В. Савченко, И. Я. Фуголь, *ФНТ* **11**, 637 (1985).
17. I. Ya. Fugol', Yu. I. Rybalko, and E. V. Savchenko, *Solid State Commun* **60**, 495 (1986).
18. А. М. Ратнер, I. Ya. Fugol, A. G. Below, and Yu. I. Steshenko, *Phys. Lett.* **A137**, 403 (1989).

19. Э. Д. Алукер, В. В. Гаврилов, Р. Г. Дейч, С. А. Чернов, *Быстротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галогидных кристаллах*, Зинатне, Рига (1987).
20. А. Г. Белов, И. Я. Фуголь, Е. М. Юртаева, *ФНТ* **21**, 238 (1995).

Recombination of charge carriers in neon cryocrystals containing oxygen impurity

A. G. Belov

Experimental study into electron and hole recombination is performed on neon crystals that have oxygen-induced deep traps along with weakly localized electron states. The measurements are carried out by VUV, UV and visible cathodoluminescence spectroscopy techniques at temperatures ranging

from 2 to 8 K. The temperature dependences of the integral intensities of the host and the impurity luminescences in solid neon-oxygen solutions are found to be similar and non-monotoneous. The effect observed is considered in terms of the model of two coexisting channels of electronic excitation energy relaxation: through the $\Gamma(1/2, 3/2)$ exciton subsystem and through the channel provided by the recombination of self-trapped two-center holes and electrons. It is shown that the temperature variations of the integral luminescence characteristics are mainly accounted for by the peculiar features of the recombination channel whose efficiency is determined by the probability of electron trapping in the matrix lattice at 2.5–5 K and by the probability of trapping by the impurity centers at 6–8 K. Supplementary evidence for the electron self-trapping in the neon lattice followed by the formation of shallow localized states is obtained.