Физика низких температур, 1997, т. 23, № 4, с. 439–447

Релаксационный и рекомбинационный каналы формирования излучающих состояний в кристаллическом неоне; свидетельства автолокализации электронов

А. Г. Белов, Г. М. Горбулин, И. Я. Фуголь, Е. М. Юртаева

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

Статья поступила в редакцию 30 июля 1996 г., после переработки 4 ноября 1996 г.

Исследована зависимость распределения интенсивности в полосах люминесценции в вакуумной ультрафиолетовой и видимой областях от температуры кристаллов неона. Измерения выполнены методом катодолюминесцентной спектроскопии при стационарном возбуждении и дополнены наблюдениями затухания люминесценции на чистых кристаллах с совершенной структурой, образцах, содержащих дефекты, и в твердых растворах с электроотрицательной (кислород) и электроположительной (ксенон) примесями. Выявлен вклад рекомбинационного канала в формирование спектра автолокализованных состояний в твердом неоне. Показано, что этот канал является определяющим для заселения $3p(3p')$ излучающих центров и дает сравнительно слабый вклад в заселение нижайших $3s(3s')$-возбуждений. Эффективность рекомбинационного канала существенно зависит от температуры, резко возрастая при ее повышении. Анализ экспериментальных данных позволил сделать заключение о возможности самозахвата электронов в криокристаллах неона с образованием мелких автолокализованных состояний.

Досліджено залежність розподілу інтенсивності у смугах люмінесценції в вакуумній ультрафіолетовій та видимій областях від температури кристалів неону. Виміри виконано засобом катодолюмінесцентної спектроскопії при стаціонарному збудженні та доповнено спостереженнями загасання люмінесценції на чистих кристалах з досконалою структурою, у зразках, що містять дефекти, та у твердих розчинах з електронегативними (кисень) та електропозитивними (ксенон) домішками. Виявлено вклад рекомбінаційного каналу у формування спектра автолокалізованих станів в твердому неоні. Показано, що цей канал є визначним для заселення $3p(3p')$ випромінюючих центрів і дає порівняно слабкий вклад у заселення найнижчих $3s(3s')$-збуджень. Ефективність рекомбінаційного каналу істотно залежить від температури, різко зростаючи при її підвищенні. Аналіз експериментальних результатів дозволив зробити висновок про можливість самозахоплення електронів у кріокристалах неону з утворенням дрібних автолокалізованих станів.

PACS: 71.35.–y, 78.60.Hk

Кристаллический неон представляет собой уникальный объект для исследования электронных возбуждений в твердом теле [1–4]. Твердый неон характеризуется сравнительно сильной электрон-фононной связью, очень низкими барьерами для автолокализации электронных возбуждений и высокой пластичностью решетки. Это единственный инертный кристалл, в котором отсутствует эффект сосуществования свободных и автолокализованных экситонов [1,2]. Спектр люминесценции неона содержит переходы только из состояний автолокализованных экситонов (STE) и, в отличие от более тяжелых инертных элементов, в основном состоит из полос излучения квазиатомных одноцентровых возбуждений (a-STE). Неон не образует молекулярных эксимерных комплексов с примесными центрами. Излучение примеси в матрице Ne, так же как и собственное, в основном состоит из квазиатомных переходов [1–6].

Спектральные характеристики и процессы формирования возбуждений в кристаллах Ne рассматривались в ряде работ [1–12]. Спектр квазиатомной люминесценции содержит серию полос, близких по положению к излучению атомов в газовой фазе. Они расположены в двух различных энергетических диапазонах (рис. 1). Излучение вблизи 17 эВ в вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области спектра соответствует переходам из нижайших возбужденных состояний $^1P_1$, $^3P_1$ и $^3P_2$ $(3s, 3s')$ на основной уровень $^1S_0$ [8–10]. Эти состояния имеют ярко выраженный ридберговский характер и s-симметрию внешнего электрона. Им соответствуют

© А. Г. Белов, Г. М. Горбулин, И. Я. Фуголь, Е. М. Юртаева, 1997

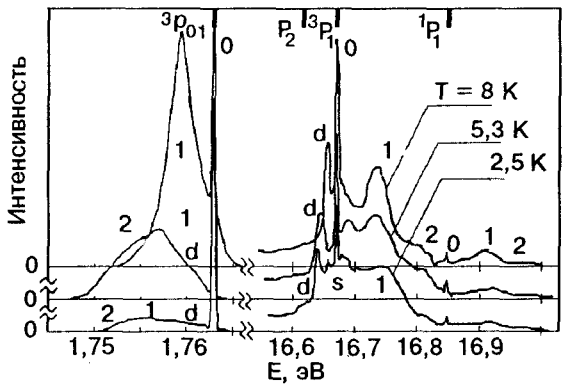

Рис. 1. Характерные участки спектрограмм люминесценции кристаллического Ne в видимом и ВУФ диапазонах при температурах 2,5; 5,3 и 8 К.

переходы $3p(3p')$—$3s(3s')$, расположенные в области 1,4–2 эВ видимого (ВИД) диапазона спектра [11,12].

Процессы заселения $3s(3s')$- и $3p(3p')$-состояний в криокристаллах неона исследовались в работах по фотовозбуждению [10,12]. Было показано, что локализованные $3s(3s')$-центры заселяются в основном из нейтральных экситонных зон $\Gamma(ns, ns')$, обладающих s-симметрией. Вклад состояний, расположенных выше дна зоны проводимости E_g, сравнительно мал. Напротив, заселение $3p(3p')$-состояний происходит в основном при возбуждении квантами с энергией $E > E_g$ в зону проводимости и лишь частично в экситонные зоны p-симметрии $X(3p,3p')$. Очевидно, что дальнейшие пути формирования $3p(3p')$ и $3s(3s')$ излучающих состояний совершенно различны. Заселение $3s$-центров связано с быстрой энергетической релаксацией по экситонным состояниям $\Gamma(ns, ns')$ к нижайшим уровням. Дальнейшая деформационная релаксация окружения приводит к формированию локальных состояний $3s(3s')$ (рис. 2). Напротив, заселение $3p(3p')$-центров связано с образованием уже на первом этапе локализованных дырочных центров Ne_2^+ из зоны проводимости. Высокая эффективность этого процесса и стабильность Ne_2^+ показана в работах [11,12]. Дальнейшие два пути заселения $3p(3p')$-состояний обусловлены процессом диссоциативной рекомбинации локализованной дырки с электроном:

$$Ne_2^+ + e \begin{cases} \rightarrow X(3p, 3p') \rightarrow Ne^*(3p, 3p') \\ \rightarrow Ne^*(3p, 3p') . \end{cases}$$

Следует отметить, что излучательные переходы $3p(3p')$—$3s(3s')$ практически не дают вклад в люминесценцию из $3s(3s')$-состояний в силу сохранения несферической деформации вокруг p-возбужденного атома после оптического излучения. Последнее приводит к образованию квазимолекулярного состояния $^{1,3}\Sigma_u$ с такой же деформационной симметрией (рис. 2). Экспериментальные доказательства такого пути релаксации p-состояний приведены в работах по нестационарному фотовозбуждению (см., например, [13]).

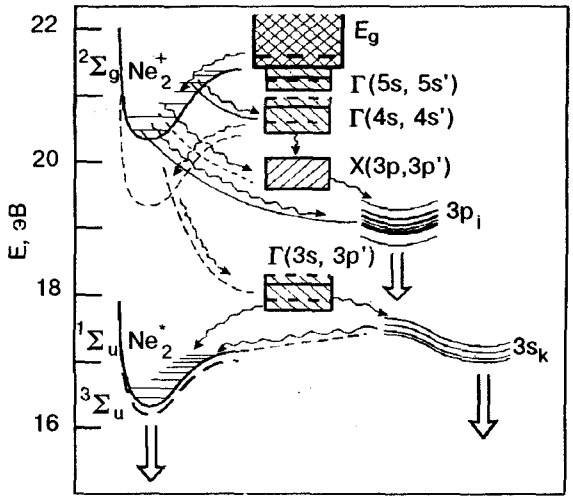

Рис. 2. Общая схема процессов релаксации энергии в криокристаллах Ne.

Таким образом, следует предположить, что в кристаллическом неоне сосуществуют два достаточно разделенных канала заселения одноцентровых состояний: релаксационный для $3s(3s')$-центров и рекомбинационный для $3p(3p')$. Соотношение интенсивностей излучения из $3s(3s')$ (ВУФ) и $3p(3p')$ (ВИД) состояний, соответствует вкладу каждого канала в общий процесс релаксации энергии в кристалле. Очевидно, что электронное возбуждение, в отличие от возбуждения фотонами, усиливает рекомбинационный канал вследствие большей вероятности формирования электронно-дырочных пар в процессе облучения. Это позволяет с достаточной степенью уверенности использовать данную методику для определения основных факторов, влияющих на эффективность заселения излучающих $3p(3p')$-состояний. Температура кристалла также играет одну из главных ролей в этом процессе. Она влияет как на скорость фононной релаксации возбужденных состояний, так и на скорость рекомбинационных процессов, но с различной степенью эффективности. Ее влияние на процессы локализации электронных возбуждений достаточно слабое в силу малости барьеров к автолокализации. Процессы релаксации по экситонной подсистеме также слабо зависят от температуры, так как при высокоэнергетичном возбуждении они в большей степени носят надтепловой характер [1–4,10]. Напротив, влияние температуры на рекомбинаци-

онные процессы должно быть велико из-за высокой чувствительности подвижности зарядов к температуре кристалла.

В разд. 1 и 2 данной работы описана методика и приведены основные результаты исследования температурной зависимости спектров катодолюминесценции неона, а также спектров послесвечения образцов после прекращения возбуждения. Раздел 3 посвящен обсуждению полученных данных. Определены вклады рекомбинационного и релаксационных каналов в заселение $3p(3p')$- и $3s(3s')$-состояний. Показано, что эффективность рекомбинационного канала увеличивается с ростом температуры, что связано с увеличением подвижности отрицательных зарядов. Анализ затухания послесвечения позволяет сделать заключение о возможности самозахвата электронов в криокристаллах неона с образованием неглубоких автолокализованных состояний.

1. Методика исследования

Исследования проведены на кристаллах неона высокой чистоты и кристаллах, содержащих малые примеси кислорода. Образцы приготовлялись методом конденсации газа на подложку в оптическом гелиевом криостате при температуре близкой к температуре сублимации неона. После термического отжига образцы медленно охлаждались до заданной температуры. Перед конденсацией оптически чистый неон дополнительно очищался методом пропускания газа через колонну с жидким литием при $T = 200$ °C. Малые концентрации примеси кислорода в неоне были получены при последовательном разбавлении газовых смесей. В данной работе использовалась установка, предназначенная для изучения люминесцентных характеристик криокристаллов и их твердых растворов в широком диапазоне температур [5,6].

Возбуждение образцов проводилось монохроматичными электронами с энергией $E_e = 2{,}3$ кэВ и плотностью тока $i_e = 0{,}03$ мА/ см^2, когда люминесценция из объемных центров доминирует над излучением из поверхностных состояний. При этом образец не испытывает значительного распыления в течение нескольких часов, что контролировалось как визуально, так и по стабильности спектра при изотермической выдержке.

Спектры в ВУФ и ВИД диапазонах регистрировались одновременно под углом 45° к плоскости подложки. Вакуумная ультрафиолетовая люминесценция исследовалась с помощью вакуумного монохроматора нормального падения ВМР-2 с решеткой 600 штрих/мм. Собственная люминесценция неона регистрировалась в третьем порядке, при этом разрешение составляло 0,2 Å. Разрешение на примесных полосах 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.

Исследования кристаллов Ne проводились в температурном диапазоне от 2,5 до 8 K с интервалом 0,5 K и точностью измерения 0,01 K. Нижняя температурная граница достигалась путем откачки паров жидкого гелия из внутренней полости подложки. Верхний температурный предел определялся ухудшением вакуума в рабочей камере до 10 см$^{-6}$ мм рт. ст. при приближении к температуре сублимации. Приготовление образцов, их возбуждение и регистрация излучения проводились в идентичных условиях.

Наличие эффективных рекомбинационных процессов предполагает возможность накопления зарядов в образце, что выражается в существовании периода, необходимого для достижения динамического равновесия: времени разгорания свечения τ и времени его затухания τ_{aft}. Процесс разгорания и затухания (послесвечения) исследовался в течение 30 мин при $T = 4{,}5$ K. Вследствие малой интенсивности послесвечения спектральное разрешение в этих экспериментах составляло 5 Å в ВУФ и 4 Å в ВИД диапазонах. Кривые послесвечения регистрировались в чистом неоне, а также в неоне с добавками электроотрицательных (кислород) и электроположительных (ксенон) примесей при концентрации $c \approx 10^{-2}$ мол.%. Исследования температурных зависимостей проводились после выхода интенсивности люминесценции на уровень насыщения.

Для сравнения интегральных интенсивностей переходов в ВУФ и ВИД диапазонах проводилась стыковка обоих спектров в области от 200 до 300 нм. В качестве репера использовалась хорошо известная система полос Вегарда—Каплана в излучении азота в твердом растворе Ne—0,1% N_2, которая регистрировалась одновременно монохроматорами ВМР-2 и ДФС-8, для сравнения их интенсивностей. Для учета суммарной интегральной интенсивности всех полос переходов $3p(3p')$—$3s(3s')$ использовалась спектральная чувствительность ФЭУ в диапазоне от 200 до 750 нм. Интенсивность излучения $^{1,3}P_{-}{}^{1}S_0$ определялась по сравнению этого перехода в четвертом порядке ($\lambda \cong 296$ нм) с репернными полосами.

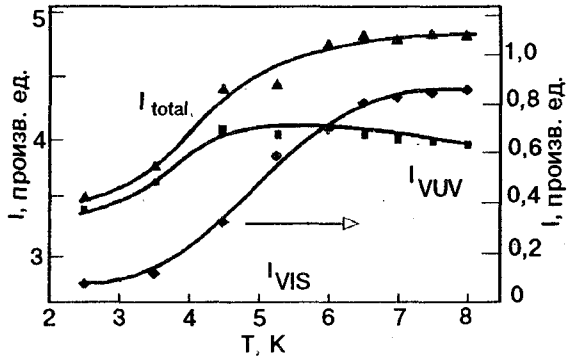

Рис. 3. Температурные зависимости интегральных интенсивностей люминесценции: полной (I_{total}), в ВУФ (I_{VUV}) и видимом (I_{VIS}) диапазонах в чистых криокристаллах Ne.

2. Результаты исследований

Спектры люминесценции кристаллического неона и примеси кислорода в нем расположены в двух различных энергетических областях ВУФ и ВИД диапазонов. Характерный вид спектрограмм чистого неона приведен на рис. 1 для температур 2,5; 5,3 и 8 К. Каждому квазиатомному переходу неона в ВУФ области соответствует многокомпонентная структура, включающая полосы 2, 1 и d, отвечающие люминесценции объемных центров с различной степенью деформации окружения [5]. Кроме того, наблюдается излучение поверхностных возбуждений (s) и десорбированных атомов (0). Каждая из полос ВИД диапазона имеет аналогичную структуру, однако все объемные компоненты существенно перекрыты между собой [11,12]. Соотношение интегральных интенсивностей ВИД и ВУФ люминесценции составляет приблизительно 1:12 при $T = 4{,}5$ К.

Примесное излучение кислорода при концентрации $c \approx 10^{-2}$% содержит только квазиатомную люминесценцию. В ВУФ диапазоне наблюдаются переходы из нижайших ридберговских состояний ^5S и ^3S. Структура этих переходов подобна структуре излучения неона и включает 2-, 1-, d-, s- и 0- компоненты. В видимом диапазоне основная интенсивность излучения соответствует переходам между валентными состояниями ^1S—^1D вблизи 2,2 эВ. Соотношение интегральных интенсивностей ВИД и ВУФ люминесценции кислорода при $T = 4{,}5$ К составляет приблизительно 1:5,5. Подробные спектральные характеристики примесных центров кислорода в неоне приведены нами ранее в [5,6].

Вначале рассмотрим кристаллы неона высокой чистоты. Изменение температуры образцов существенно влияет на интегральную интенсивность всего спектра в целом, а также на распределение интенсивности между отдельными компонентами (рис. 1). При этом спектральный состав излучения остается неизменным. Зависимости от температуры интегральных интенсивностей объемных компонент $(2 + 1 + d)$ переходов $3s(3s')$—$^1S_0$ и $3p(3p')$—$3s(3s')$ представлены на рис. 3. Там же приведена суммарная интегральная интенсивность обоих спектров с учетом полученного соотношения между ними. Как видно из рис. 3, с повышением температуры интенсивность как ВУФ, так и ВИД люминесценции увеличивается, что приводит к несохранению светосуммы излучения кристалла в целом. Суммарная интегральная интенсивность увеличивается в 1,4 раза в интервале от 2,5 до 6 К, а затем выходит на насыщение. При этом характер температурных изменений ВУФ и ВИД люминесценции совершенно различен. Интенсивность ВИД переходов увеличивается практически на порядок в интервале от 2,5 до 8 К, в то время как ВУФ излучение возрастает лишь на 10% до 4,5 К, а затем слабо убывает. (Аналогичный слабый спад интенсивности в диапазоне 7–10 К наблюдался также при импульсном электронном возбуждении ВУФ люминесценции неона в работе [9].)

Следует отметить, что вклад спектра десорбированных атомов в интегральную интенсивность при выбранных нами условиях возбуждения не превышает нескольких процентов [5,6,11,12]. Таким образом, они не вносят существенных изменений в поведение интегральной интенсивности. Однако исследование температурной зависимости поведения десорбированных компонент необходимо для понимания процессов релаксации электронных возбуждений. Интенсивность 0-компонент в ВУФ люминесценции с ростом температуры линейно увеличивается на 100 % начальной величины. Напротив, количество десорбированных $3p(3p')$-атомов при повышении температуры линейно уменьшается на 25%. Относительные изменения десорбированных и объемных компонент I_0/I_{bulk} для ВУФ и ВИД люминесценции представлены на рис. 4.

Добавление малого количества кислорода ($c \cong 10^{-2}$ %) не приводит к существенному изменению спектрального состава матрицы и его интенсивности. Температурная зависимость в области 2,5–6 К аналогична чистому кристаллу (рис. 5,*а*). Однако при $T > 6$ К наблюдается значительное уменьшение объемных компонент и ВУФ, и ВИД люминесценции. Интегральная интенсивность объемных компонент примесной люминесценции кислорода в зависимости от температуры представлена на рис. 5,*б*. Она подобна зависимости собственной люминесценции неона. Температурные

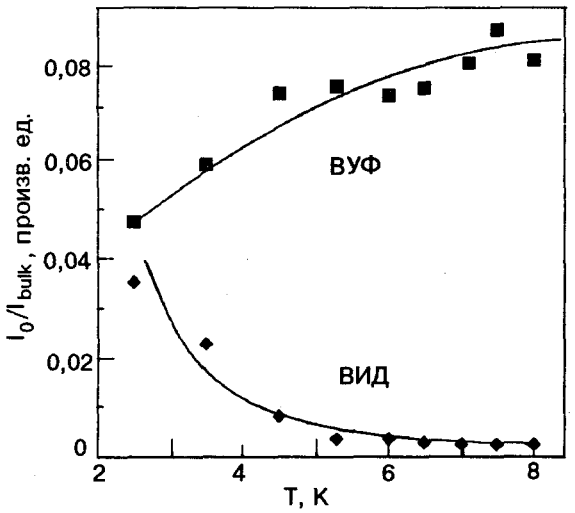

Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности излучения десорбированных атомов по отношению к интенсивности объемной люминесценции.

зависимости ВУФ и ВИД люминесценции примесного центра имеют различный характер. Интенсивность ридберговских ВУФ переходов увеличивается приблизительно в 1,5 раза, а затем снова уменьшается на 20%. Интенсивность перехода $^1S—^1D$ практически постоянна в области низких

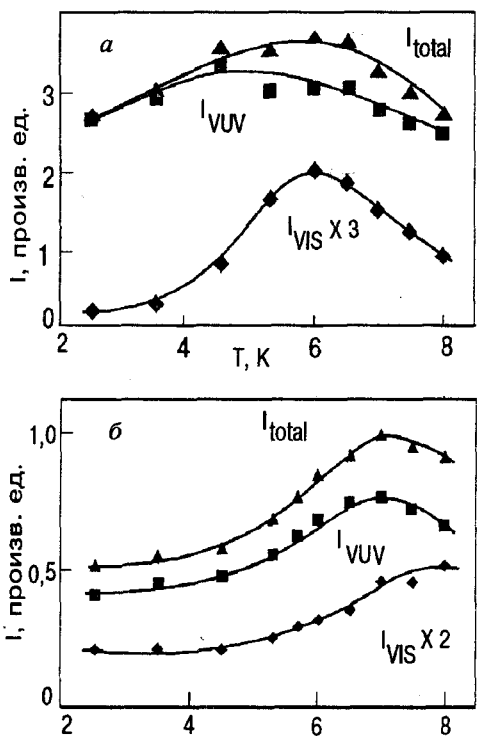

Рис. 5. Зависимость интегральных интенсивностей собственной (*а*) и примесной (*б*) люминесценции от температуры твердого раствора кислорода в неоне ($c \cong 10^{-2}$ %): полной (I_{total}); в ВУФ (I_{VUV}) и видимом (I_{VIS}) диапазонах.

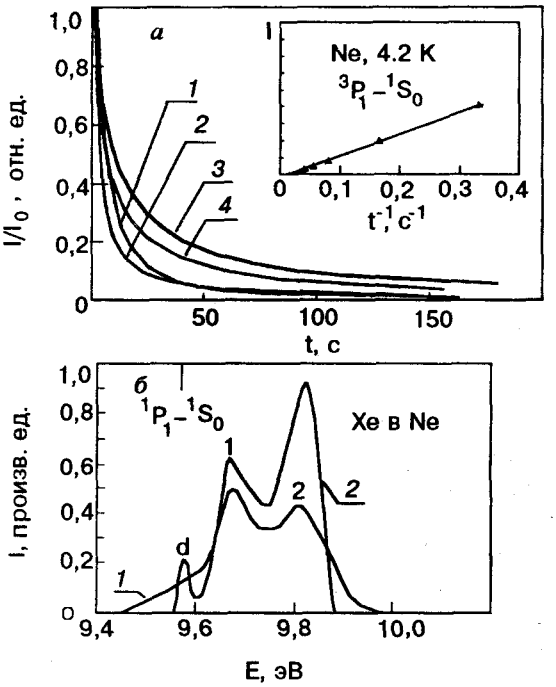

Рис. 6. а — Затухание интенсивности собственной и примесной люминесценции, нормированной на значения при $t = 0$, в криокристаллах Ne: $^3P_1—^1S_0$(*1*) ; $3p_{01}—3s_{12}(^3P_2)$ — переходы Ne (*2*); $^1P_1—^1S_0$ Xe*(*3*) ; $^5S—^3P$ O* (*4*) . *б* — Спектральный состав излучения в послесвечении $^1P_1—^1S_0$ перехода ксенона в неоне ($c \cong 10^{-2}$ %), снятый с разрешением 8 Å (кривая *1*). Для сравнения, приведено распределение интенсивности в спектре катодолюминесценции того же перехода, полученное с разрешением 1 Å (кривая *2*).

температур, но начиная с 5 K возрастает более чем в два раза. В результате суммарная интегральная интенсивность всей примесной люминесценции значительно увеличивается в интервале 2,5–6,5 K, а затем незначительно уменьшается в области более высоких температур.

После прекращения облучения образцов наблюдается длительное затухание как собственной, так и примесной люминесценции (послесвечение). Характерные кривые затухания для переходов $^{1,3}P—^1S_0$, $3p(3p') — 3s(3s')$Ne, $^5S—^3P$ кислорода и $^3P_1—^1S_0$ ксенона при $T \approx 4{,}5$ K представлены на рис. 6. Очевидно, что все кривые подобны. Начальный участок послесвечения (1–2 мин) хорошо описывается законом затухания $I \propto 1/t$ (вставка на рис. 6,*а*). Более длительный спад излучения свойствен дефектным кристаллам. Повышение температуры выше 9 K приводит к очень интенсивной термолюминесценции и сопровождается термовспышками, наблюдаемыми на переходах неона $3p(3p')—3s(3s')$ и $3s(3s')—^1S_0$, а также на примесных полосах.

3. Обсуждение результатов

3.1. Рекомбинационный и релаксационный каналы формирования излучающих состояний в неоне

В предыдущем разделе было показано, что основным эффектом при изменении температуры кристалла является несохранение светосуммы излучения. Особенно сильно он проявляется при переходах из высоковозбужденных состояний $3p(3p')$—$3s(3s')$. Увеличение суммарной интегральной интенсивности с ростом температуры может быть обусловлено двумя процессами: уменьшением вероятности безызлучательного распада этих возбуждений и/или повышением эффективности формирования собственных возбуждений при увеличении T. Первый включает выход возбуждений на поверхность, что приводит к десорбции возбужденных атомов, а также передачу энергии к примеси. (Влиянием безызлучательной фононной релаксации к основному состоянию $^1S_0$ можно пренебречь из-за больших запрещенных энергетических промежутков ≥ 16 эВ и малых энергий акустических фононов $\hbar\omega_D \cong 6\cdot 10^{-3}$ эВ [1–4,7]). Влияние безызлучательной аннигиляции определяется эффективностью переноса энергии, непосредственно связанной с подвижностью собственных возбуждений μ_{ex}. Как было показано ранее, характер температурной зависимости подвижности собственных возбуждений в инертных криокристаллах зависит от степени их локализации. Уменьшение μ_{ex} с повышением T свойственно только делокализованным зонным частицам, рассеивающимся на фононах решетки. Напротив, подвижность автолокализованных частиц увеличивается с ростом T. В кристаллах Ne перенос энергии свободными зонными возбуждениями маловероятен прежде всего вследствие очень короткого времени жизни этих частиц по отношению к автолокализации [1,4,7,10–12]. Экспериментальным подтверждением этого является слабое влияние примесей на интенсивность собственной люминесценции матрицы вплоть до концентрации $c = 0{,}1\%$, т.е. полная длина диффузионного смещения возбуждений L_{diff}, переносящих энергию к примеси, составляет менее 50 Å, что слишком мало для делокализованных частиц. Такая малая подвижность скорее свойственна не зонным, а автолокализованным возбуждениям, обладающим возрастающей зависимостью $\mu_{ex}(T)$. При малых концентрациях примеси в кристалле наблюдается одновременный рост как собственной, так и примесной люминесценции в области до 6,5 К. Это также свидетельствует об отсутствии (или очень незначительном вкладе) переноса энергии к примеси.

Еще одним фактором, противоречащим предположению об уменьшении безызлучательной гибели экситонов с повышением T, является усиление десорбированной 0-компоненты перехода $3s(3s')$—$^1S_0$. Эта компонента непосредственно связана с захватом экситонных возбуждений на поверхности образца. Следовательно, усиление 0-полосы свидетельствует об увеличении эффективности движения возбуждений с повышением температуры, что характерно для термоактивированной подвижности автолокализованных экситонов. Интересно отметить, что интенсивность десорбированной компоненты переходов $3p(3p')$—$3s(3s')$ уменьшается с повышением T, что может соответствовать уменьшению подвижности возбуждений, ответственных за это излучение. Однако даже в этом случае уменьшение числа возбуждений, не вышедших на поверхность, слишком мало для того, чтобы компенсировать значительный рост объемной компоненты перехода $3p(3p')$—$3s(3s')$ (рис. 5,*а*).

Рассмотрим вторую версию, предполагающую повышение эффективности заселения излучающих состояний с ростом температуры. Энергетическая схема основных процессов заселения представлена на рис. 2. Формирование экситонных состояний $\Gamma(3/2, 1/2)$ может осуществляться двумя способами: либо непосредственно при взаимодействии высокоэнергетичных возбуждающих электронов с кристаллом, либо после рекомбинации электронно-дырочных пар, созданных этими же электронами. Эффективность непосредственного возбуждения экситонов прямо зависит от силы осциллятора, которая достаточно велика для переходов $2p^6$—$2p^5ns$ и очень мала для переходов $2p^6$—$2p^5np$ [11–12]. Таким образом, непосредственное возбуждение может дать основной вклад в формирование только $\Gamma(ns, ns')$-экситонов. Эффективность возбуждения и скорость релаксации по экситонным состояниям практически не зависят от температуры кристалла и, следовательно, не должны давать вклад в температурную зависимость интенсивности свечения.

Перейдем теперь к рассмотрению второго канала, связанного с рекомбинацией электронно-дырочных пар. Рекомбинация свободных дырок и электронов проводимости приводит к формированию только свободных Г-экситонов, релаксирующих рассмотренным выше образом. Однако вклад этого процесса незначителен, так как концентрация свободных дырок в кристалле Ne очень низкая, что обусловлено высокой скоростью их автолокализации с образованием Ne_2^+-центров. Эф-

фективность автолокализации дырок в неоне очень высока благодаря сильной экситон-фононной связи и отсутствию барьеров к автолокализации [1–4]. Экспериментальное доказательство автолокализации дырочных центров было получено из измерений подвижности зарядов [14]. Дальнейшая релаксация Ne_2^+-центров идет путем диссоциативной рекомбинации. В наших предыдущих работах рассматривались процессы формирования $3p(3p')$-состояний, вызванных диссоциативной рекомбинацией Ne_2^+ с электроном [11,12]. Было показано, что этот процесс является основным каналом заселения $3p(3p')$-состояний (рис. 2). Непосредственное возбуждение этих состояний гораздо менее вероятно, что подтверждается спектрами возбуждения [12]. Отметим, что существует вероятность заселения и $^{1,3}P$-состояний при рекомбинации колебательно возбужденных Ne_2^+-центров (рис. 2). Следует учитывать, что время релаксации по верхним колебательным уровням Ne_2^+ может быть сравнимо с временем рекомбинации, особенно при высоких плотностях накачки [11,12]. Однако с повышением температуры скорость релаксации по колебательным уровням Ne_2^+ должна возрастать и, следовательно, эффективность рекомбинации с образованием $\Gamma(ns, ns')$-состояний — уменьшаться. Последний процесс должен антикоррелировать с образованием $3p(3p')$-состояний. Это противоречит наблюдаемому в диапазоне 2,5–5 К одновременному росту излучения из $3s(3s')$ и $3p(3p')$-состояний. Из параллельного хода зависимости интегральных интенсивностей ВУФ и ВИД люминесценции в этом температурном интервале следует предположить, что эффективность рекомбинации не зависит от скорости релаксации по колебательной подсистеме уровней Ne_2^+, а определяется другим фактором. Таким фактором может быть концентрация заряженных частиц, зависящая от их подвижности. При низких температурах в рекомбинации могут участвовать только достаточно подвижные частицы. Подвижность положительных ионов очень мала по сравнению с подвижностью электронов, поскольку глубина потенциала Ne_2^+, участвующего в этом процессе, составляет $\approx 1{,}2$ эВ и энергия активации диффузии Ne_2^+ значительно превышает энергию тепловых фононов. Действительно, подвижность дырок даже в предплавильной области температур более чем на три порядка ниже подвижности отрицательных зарядов [14]. Следовательно, решающим фактором, который определяет температурную зависимость эффективности рекомбинации, является характер движения электронов. Таким образом, следует заключить, что увеличение эффективности рекомбинационного канала с повышением температуры в основном обусловлено увеличением подвижности электронов. В рамках этих представлений находят объяснение наблюдаемые закономерности изменений суммарной интенсивности с повышением температуры. Поскольку заселение $3p(3p')$-состояний, определяющих люминесценцию в видимом диапазоне, в основном осуществляется в рекомбинационных процессах, с ростом температуры интенсивность переходов $3p(3p')$—$3s(3s')$ значительно увеличивается. Напротив, вклад рекомбинации в заселение $3s(3s')$-состояний значительно меньше, как показано на рис. 3. Увеличение интенсивности не очень велико и четко проявляется только в области низких температур (до 5 К). Слабая чувствительность к температурным изменениям обусловлена, с одной стороны, независимостью основного релаксационного канала заселения $3s(3s')$-состояний от температуры. С другой стороны, в области высоких температур существенным для этих центров является безызлучательная аннигиляция, связанная с передачей к примеси энергии и выходом возбуждений на поверхность. Этот процесс активизируется при повышении температуры, поскольку обусловлен движением локализованных центров. В чистом Ne об этом свидетельствует увеличение вклада десорбированных компонентов в суммарную интенсивность ВУФ люминесценции (рис. 5). В кристаллах с примесью кислорода интенсивность излучения O^* более резко возрастает начиная с $T \cong 5$ К. Соответственно усиливается спад собственной люминесценции по сравнению с чистым кристаллом, что подтверждает предположение о влиянии передачи энергии к примеси на ход температурной зависимости в этой области температур.

3.2. Автолокализация электронов в кристаллическом Ne

Рассмотрим особенности движение зарядовых носителей в кристаллах неона. Рост эффективности рекомбинации более чем на порядок при повышении температуры от 2,5 до 8 К свидетельствует об участии в этом процессе локализованных зарядовых центров обоего знака. С другой стороны, он указывает на существенно малую величину энергии активации диффузионного движения хотя бы одного из видов зарядовых состояний, участвующих в этом процессе. Об активационном характере движения носителей заряда, в том числе электронов, свидетельствует наличие длительного

послесвечения, наблюдаемого как на собственных, так и на примесных полосах люминесценции. Время затухания послесвечения оказалось на несколько порядков больше радиационного времени жизни соответствующих переходов. О наличии в образце зарядов, которые остаются и после прекращения облучения, свидетельствуют также вспышки термолюминесценции, наблюдаемые при нагревании образцов до температуры сублимации. Основываясь на этих фактах, можно предположить, что в процессе облучения образца происходит накопление зарядов. Основным дискуссионным моментом является вопрос о природе локализации зарядовых носителей: имеет место автолокализация или локализация на структурных нарушениях кристаллической решетки, примесях и т.д.

Автолокализация положительных зарядов (дырок) в кристаллическом неоне рассматривалась в предыдущем разделе. Как было показано, автолокализация дырок сопровождается формированием глубоких (до 1,2 эВ) состояний Ne_2^+, подвижность которых слабо зависит от температуры. На слабый вклад подвижности автолокализованных дырочных носителей в рекомбинационный процесс указывает также наблюдаемое длительное послесвечение не только собственных, но и примесных центров ксенона, не обладающих сродством к электрону и образующих в решетке глубокие неподвижные ловушки для дырочных носителей. Сведения о локализации электронов в жидком неоне приведены в работе [15]. Возможность автолокализации электронов в криокристаллах неона теоретически рассмотрена в [16]. В работе [17] на основе анализа данных электронного спинового резонанса примесных атомов водорода в матрице неона предсказывалась возможность самозахвата избыточного электрона в решетке. Однако экспериментальные свидетельства автолокализации электрона в твердом неоне в области гелиевых температур до настоящего времени не были получены. Считалось, что электроны могут захватываться только электроотрицательными примесями и свободной поверхностью кристалла в силу отрицательного сродства неона к электрону [1,3]. В настоящей работе исследовали послесвечение на трех типах образцов: наиболее совершенных по структуре и концентрационному составу; образцах с большим количеством дефектов; образцах с электроположительными и электроотрицательными примесями. Было показано, что кривые затухания в совершенных кристаллах и дефектных образцах содержат одинаковый начальный участок основного спада интенсивности, который описывается законом $I \propto 1/t$. Влияние дефектов проявляется в основном при временах $t \geq 2$ мин в виде затяжки послесвечения. Кривые затухания для собственной и примесной люминесценции в образцах с электроотрицательными и электроположительными примесями подобны (см. рис. 6) не зависимо от сродства примеси к электрону. Эти факты позволяют предположить, что в кристаллах высокого качества существует механизм локализации электронов, не связанный с нарушениями структуры образца или наличием примеси.

Электроны, которые могут локализоваться на поверхности образца, не дают вклад в увеличение интенсивности объемных компонентов. Это связано прежде всего с тем, что вакуумный уровень в кристаллическом неоне расположен на 1,2 эВ ниже дна зоны проводимости и, таким образом, поверхность является глубокой ловушкой, из которой электрон не может освободиться при изменении температуры кристалла от 2 до 8 К. Действительно, спектральный состав послесвечения, хотя и полученного с худшим разрешением, описывает объединенный контур объемных компонентов 1 и 2, а не поверхностных возбуждений (рис. 6,б).

Таким образом, приведенный выше анализ влияния различных факторов на характер рекомбинационного процесса позволяет заключить, что в данной работе получены первые экспериментальные свидетельства возможности самозахвата электронов в криокристаллах неона при температурах ниже 5 К. Электроны образуют неглубокие автолокализованные состояния и эффективно увеличивают свою подвижность при повышении температуры. Резкое увеличение подвижности электронов с ростом температуры в сравнительно узком интервале 2–8 К указывает на то, что возникающие состояния должны обладать минимумом в несколько десятков градусов или иметь барьер к выходу из автолокализованных состояний, не превышающий 100 К. Этот результат не согласуется с расчетами в рамках континуальной теории автолокализации Рашбы [2], из которых следует малый радиус автолокализованного состояния для избыточного электрона в неоне и соответственно его большая глубина. Следует предположить существование дополнительного механизма, не учтенного континуальной теорией, который делает возможной автолокализацию электрона с формированием неглубоких сстояний. Отметим, что в недавней работе Фуголь [18] отмечалась неадекватность подхода в рамках традиционных моделей и необходимость включения дополнительных механизмов электрон-фононной связи для

описания спектров экситонного поглощения твердого неона. С другой стороны, наблюдаемый нами эффект может быть обусловлен проявлением квантовых особенностей неона. Действительно, фактор де-Бура для неона не столь мал по сравнению с He или H_2. В жидком неоне, подобно гелию, наблюдается образование электронных пузырьков [15]. Этот вопрос требует дополнительного анализа и будет рассмотрен в последующих публикациях.

Наряду с автолокализацией в кристаллах, содержащих значительную долю дефектов и примесей, наблюдается несобственная локализация электронов на структурных нарушениях решетки. Более подробно этот эффект будет рассмотрен нами в следующей статье на основе концентрационных и температурных зависимостей собственной и примесной люминесценции твердых растворов неон—кислород.

Заключение

В данной работе на основе исследования температурных зависимостей интегральных интенсивностей люминесценции из нижайших возбужденных $3s(3s')$- и высокоэнергетичных $3p(3p')$-состояний выделены вклады релаксационного и рекомбинационного каналов формирования излучающих центров в криокристаллах неона. Показано, что нижайшие $3s(3s')$ автолокализованные центры в основном формируются в процессах релаксации по экситонной подсистеме. Напротив, высокоэнергетичные $3p(3p')$ излучающие состояния заселяются в основном в результате рекомбинации зарядовых носителей и дают сравнительно слабый вклад в заселение нижайших $3s(3s')$-возбуждений. Эффективность рекомбинационного канала существенно зависит от подвижности зарядовых носителей и существенно возрастает при повышении температуры кристалла. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать заключение, что в криокристаллах неона возможен самозахват электронных носителей, сопровождающийся образованием неглубоких автолокализованных отрицательно заряженных центров.

1. I. Ya. Fugol', *Adv. Phys.* 27, 1 (1978).
2. И. Я. Фуголь, Е. В. Савченко, в кн.: *Криокристаллы*, Б. И. Веркин, 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 Phisics, V.107*, Springer-Verlag, Berlin (1985).
4. G. Zimmerer, *Excited-State Spectroscopy in Solid*, U. M. Grassano and N. Tarzi (eds.), North Holland, Amsterdam (1987).
5. Е. М. Юртаева, И. Я. Фуголь, А. Г. Белов, *ФНТ* 13, 165 (1987).
6. А. Г. Белов, И. Я. Фуголь, Е. М. Юртаева, *ФНТ* 18, 177 (1992).
7. I. Ya. Fugol', *Adv. Phys.* 37, 1 (1988).
8. Е. В. Савченко, Ю. И. Рыбалко, И. Я. Фуголь, *Письма в ЖЭТФ* 42, 210 (1985).
9. F. J. Coletti, J. M. Debevet and G. Zimmerer, *J. Chem. Phys.* 83, 49 (1985).
10. W. Laasch, H. Hagedorn, T. Kloiber, and G. Zimmerer, *Phys. Status Solid.* 158, 753 (1990).
11. I. Ya. Fugol', A. G. Belov, and V. N. Svishchev, *Solid State Communs.* 66, 503 (1988).
12. А. Г. Белов, В. Н. Свищев, И. Я. Фуголь, *ФНТ* 15, 34 (1989).
13. T. Suemoto and H. Kanzaki, *Techn. Report ISSR*, ser. A, N1130 (1981).
14. W. E. Spear and P. G. LeComber, in: Rare Gas Solid, H. L. Klein and J. A. Venables (eds.), London, New-York, San-Francisko; Acad. press, v. II (1978).
15. Y. Sakai, W. F. Schmidt, A. Rhrapak; *Chem. Phys.* 164, 139 (1992).
16. К. Б. Толпыго, *ФНТ* 14, 79 (1988).
17. P. P. Edwards, *J. Chem. Phys.* 70, 2631 (1979).
18. I. Ya. Fugol', *Pure Appl. Chem.* (1997), in press.

Relaxation and recombination channels of formation of luminescent states in neon crystals; evidence of electron self-trapping

A. G. Belov, G. M. Gorbulin, I. Ya. Fugol', and E. M. Yurtaeva

The relation between temperature and distribution of intensity in VUV and VIS luminescence bands of Ne crystals is investigated. The measurements are carried out by using catodoluminescence spectroscopy with stationary excitation. The measured data are supplemented by those on luminescence decay in pure perfect crystals, imperfect samples and in solid solutions with electronegative (oxygen) and electropositive (xenon) impurities. It is found that the spectrum of self-trapped states in solid neon is contributed by a recombination channel. The channel is shown to be determining in the population of $3p(3p')$ luminescence centers and slightly contributes to the population of the lowest $3s(3s')$ excitations. The recombination channel efficiency essentially depends on temperature, namely drastically with the latter. Analysis of the measured data permits us to suggest that in neon cryocrystals a self-trapping of electrons may occur followed by the formation of shallow self-trapped states.