Физика низких температур, 1996, т. 22, № 10, с. 1210–1215

Дефектообразование, индуцированное электронными переходами в твердом аргоне

Е. В. Савченко, А. Н. Огурцов, О. Н. Григоращенко, С. А. Губин

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

Статья поступила в редакцию 22 марта 1996 г.

Представлены результаты первого спектроскопического наблюдения дефектообразования в твердом аргоне, индуцированного возбуждением электронной подсистемы. Получены доказательства образования заряженных и нейтральных дефектов. Использована комбинация методов люминесцентной и термоактивационной спектроскопии.

Подано результати першого спектроскопічного спостереження дефектоутворення у твердому аргоні, індукованого збудженням електронної підсистеми. Одержано докази утворення заряджених і нейтральних дефектів. Застосовано комбінацію методів люмінесцентної та термоактиваційної спектроскопії.

PACS: 71.55 Ht; 61.80.Fe; 71.35.-y

1. Введение

Возбуждение электронной подсистемы атомарных криокристаллов вызывает существенную перестройку кристаллической решетки, которая приводит к образованию стабильных точечных дефектов структуры [1–6]. В основе физики этого явления лежит локализация возбуждения в некоторой ограниченной области кристалла с последующей передачей энергии от электронной подсистемы к ядерной. Дефектообразование, индуцированное автолокализацией экситонов в состояния атомного типа, было обнаружено в криокристаллах неона [1,2]. В криокристаллах тяжелых инертных элементов ксенона [3,4] и криптона [5,6] наблюдалось образование структурных дефектов, вызванное автолокализацией экситонов в состояния молекулярного типа. Было показано, что дефекты возникают как при распаде автолокализованных экситонов, так и в течение времени жизни возбужденных состояний.

Исследование дефектообразования, индуцированного электронными переходами в твердом аргоне, представляет особый интерес, поскольку аргон характеризуется сильным электрон-фононным взаимодействием, малой энергией связи и богатым набором каналов автолокализации электронных возбуждений. Настоящее сообщение посвящено первому спектроскопическому наблюдению дефектообразования, индуцированного электронными переходами в твердом аргоне.

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились на образцах с различным содержанием исходных дорадиационных дефектов, которое задавалось режимом выращивания образцов и количеством кислородсодержащих примесей. Кислород использовался в качестве глубокой ловушки для электронов. Диссоциация молекулярного кислорода в матрице приводит к появлению фрагментов атомарного кислорода, который, как известно, является эффективной ловушкой вследствие высокого сродства к электрону $\chi = 1{,}465$ эВ [7]. Аргон (чистотой 99,9995%) конденсировался из газовой фазы в специальной криогенной ячейке [3] с электромагнитным затвором, отделяющим объем, в котором выращивался образец, от объема экспериментальной камеры. Это позволяло выращивать образцы при температурах значительно выше порога сублимации. Качество образцов, которые представляли собой оптически прозрачные крупноблочные конденсаты, контролировалось по интенсивности излучения свободных экситонов и по спектрам термолюминесценции. Содержание дорадиационных дефектов в образцах варьировалось путем изменения температуры конденсации T_{cond}. Основными исходными дефектами в криокристаллах являются вакансии [8]. Минимальное количество дефектов содержали образцы, выращенные при $T_{cond} = 60$ K (равновесная концентрация вакансий при этой температуре составляет $\sim 3\cdot 10^{-7}$). Толщина образцов варьировалась в пределах 10^2–10^4 нм. После конденсации образец медленно охлаждался до 5 К, затвор ячейки, расположенной в высоковакуумной камере, открывался и проводилось облучение электронным пучком в стационарном режиме. Использовались электроны с энергией $E_e = 1$ кэВ, которая ниже пороговой энергии электронов E_e^{thr}, вызывающих образование дефектов путем упругого соударения электрона с атомом решетки. Для Ar пороговая энергия $E_e^{thr} = 4{,}8$ кэВ. Плотность тока в большинстве экспериментов составляла $j_e = 0{,}1$ мА/см^2. Люминесценция твердого аргона анализировалась с помощью вакуумного монохроматора с солнечнослепым фотоумножителем на выходе. Излучение регистрировалось при спектральной ширине щели 0,16 нм. Измерялась дозовая зависимость спектрального распределения интенсивности квазимолекулярной полосы излучения. После каждого цикла облучения измерялась кривая термовысвечивания при нагреве образца до 27 К. Основной максимум термовысвечивания, связанный с высвобождением электронов из вакансий, расположен в этом интервале температур [9]. Более подробно методика эксперимента описана в [3,9].

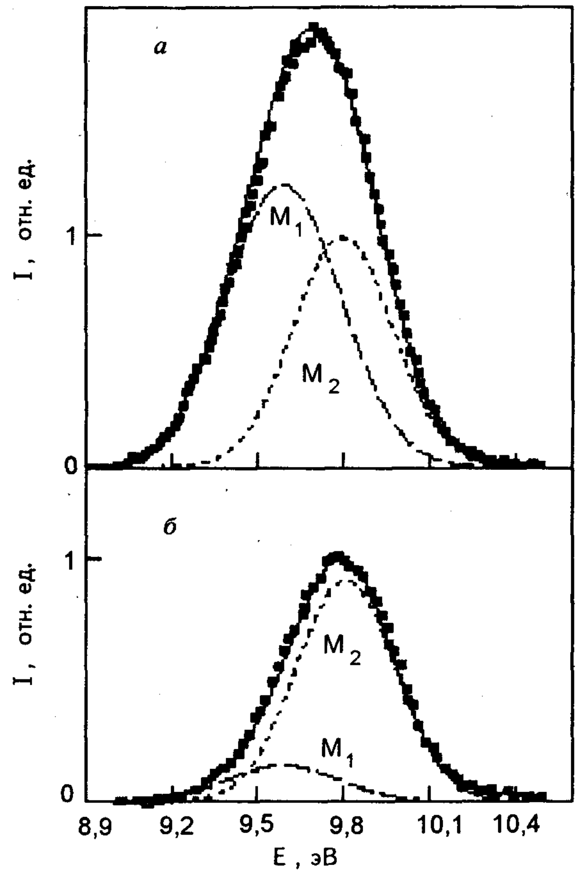

Рис. 1. M-полоса излучения аргона при 5 К для образцов с высоким (*а*) и низким (*б*) содержанием дефектов.

3. Результаты экспериментов и обсуждение

Полоса M квазимолекулярного излучения твердого аргона генетически связана с переходами $^{1,3}\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ эксимерной молекулы Ar_2^*, лежащими в вакуумной ультрафиолетовой области спектра. Она была обнаружена в ранних работах по люминесцентным свойствам атомарных криокристаллов [10] и представляет собой наиболее интенсивную особенность в спектре свечения объемных образцов. Изучение зависимости спектрального распределения излучения от толщины образцов [11] и эксперименты с покрытием поверхности образцов пленкой другого инертного газа [12] показали, что центры излучения M-полосы расположены в объеме. Разброс данных, приводимых разными авторами [10] о положении максимума и полуширине этой полосы излучения, дает основания предполагать ее неэлементарность и указывает на возможную зависимость ее контура от структуры образцов и способа возбуждения.

Спектроскопическое исследование дефектообразования, стимулированного электронными переходами, требует, в первую очередь, выделения спектральных особенностей, связанных со структурными дефектами. С этой целью в полосе M была детально изучена зависимость спектрального распределения интенсивности от содержания дорадиационных дефектов в образце. Чтобы свести к минимуму влияние дозы облучения на спектр люминесценции и разделить исходные и радиационные дефекты, измерения выполнялись при малой плотности тока пучка ($j_e = 0{,}01$ мА/см^2). Как следует из анализа, в M-полосе, расположенной вблизи 9,7 эВ, можно выделить две составляющие, соотношение которых определяется степенью дефектности образца. Их форма хорошо описывается гауссовыми кривыми с максимумами при 9,59 эВ (M_1) и 9,77 эВ (M_2) полушириной 0,47 и 0,41 эВ соответственно. На рис. 1 для примера приведены спектры излучения дефектного образца (*а*), выращенного при 5 К, и образца с малым содержанием дефектов, полученного конденсацией на подложку при 60 К (*б*). Как видно из рис. 1, форма M-полосы излучения более совершенного образца в основном определяется составляющей M_2, что позволяет связать ее с автолокализацией в регулярной решетке. При этом атомы, смещаясь из узлов решетки вдоль направления <110>, сближаются и образуют молекулярный центр Ar_2^* центросимметричной конфигурации с симметрией D_{2h} [10]. По мере увеличения содержания дефектов начинает доминировать низкоэнергетичная M_1-компонента, которая в дальнейшем служила индикатором дефектов в образце. Такая интерпретация согласуется с результатами экспериментов по селективному фотовозбуждению [13], в которых показано, что компонента M_2 возбуждается в полосе поглощения объемных экситонов, а компонента M_1 — ниже дна экситонной зоны. Отметим, что наличие в M-полосе излучения двух компонент, одна из которых связана с дефектами, оказывается характерным для спектров люминесценции криокристаллов всех тяжелых инертных элементов [3–6].

Эксперименты по возбуждению твердого аргона медленными электронами, выполненные при 5 К, выявили трансформацию M-полосы с увеличением дозы (времени t) облучения. Характер трансформации зависел от структуры исходного образца, его толщины и содержания примесей. Интенсивность низкоэнергетичной составляющей M_1, обнаруживающей связь с дефектами, возрастала по отношению к интенсивности составляющей M_2 (рис. 2). Отметим, что в образцах с малым содержанием исходных дорадиационных дефектов отмечался рост интенсивности обеих компонент (рис. 2,*б*). По мере увеличения в образцах количества электронных ловушек, как структурных, так и химических (например, примесь кислорода) зависимость интенсивности M_2-компоненты от времени облучения ослаблялась (рис. 2,*а*). Вклад дорадиационных дефектов определялся экстраполяцией к $t = 0$ дозовой зависимости. Нарастание «дефектной» компоненты M_1 со временем облучения в стационарном режиме свидетельствует о появлении и накоплении стабильных структурных дефектов в образцах. Накопление дефектов при низкотемпературном возбуждении образцов в «подпороговом» режиме позволяет с уверенностью утверждать, что основным стимулирующим фактором является возбуждение электронной подсистемы. Этот вывод был подтвержден в экспериментах по облучению твердого аргона синхротронным излучением в области энергий 5–40 эВ [14]. Поскольку энергия электронных возбуждений трансформируется в кинетическую энергию движения атомов в малой ограниченной области решетки вблизи центра локализации возбуждения, то образование объемных, плоскостных и линейных дефектов исключено. В этом случае в объеме могут возникать лишь точечные радиационные дефекты — пары Френкеля (межузельные атомы и вакансии).

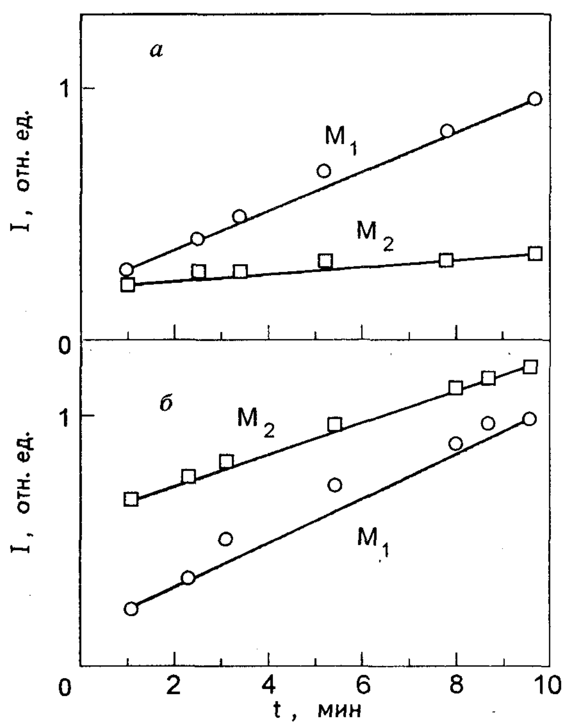

Рис. 2. Зависимости интенсивности компонент M_1 и M_2 от времени облучения аргона при 5 К для образцов с высоким (*а*) и низким (*б*) содержанием дефектов.

Рассмотрим возможные каналы релаксации энергии электронных возбуждений, которые могут привести к электронно-стимулированному дефектообразованию. При возбуждении кристалла в области межзонных переходов выше E_g (E_g — энергия запрещенной зоны) в кристалле возникают зарядовые состояния — электроны (e^-) и дырки (Ar_h^+), которые могут автолокализоваться в регулярной решетке (STH — автолокализованные дырки) с выделением энергии ΔE^+ (STH):

$$Ar^0 + Ar_h^+ \to Ar_2^+ + \Delta E^+ \text{ (STH)} . \qquad (1)$$

Диссоциативная рекомбинация (DR) автолокализованных дырок (Ar_2^+) с электронами также сопровождается выделением энергии ΔE(DR), которая может быть потрачена на образование структурных нарушений:

$$Ar_2^+ + e^- \to Ar^0 + Ar^* + \Delta E \text{ (DR)} . \qquad (2)$$

Заселение экситонных (Ar_{ex}^*) состояний с последующей автолокализацией приводит к формированию состояний молекулярного (Ar_2^*) и атомного (Ar^*) типов (состояния M-STE и A-STE соответственно). Автолокализация сопровождается выделением в решетку энергии ΔE^* (M-STE) при формировании молекулярного центра и ΔE^* (A-STE) при формировании атомного центра. Соответствующие реакции имеют вид

$$Ar^0 + Ar^*_{ex} \to Ar^*_2 + \Delta E^* \text{ (M-STE)} \ ; \qquad (3)$$

$$Ar^*_{ex} \to Ar^* + \Delta E^* \text{ (A-STE)} \ . \qquad (4)$$

На заключительном этапе реакций (3) и (4) происходит излучательный распад центров, причем при распаде (D) молекулярного (эксимерного) центра в решетку выделяется значительное количество энергии ΔE^0 (D):

$$Ar^*_2 \to Ar^0 + Ar^0 + \Delta E^0 \text{ (D)} \ ; \qquad (5)$$

$$Ar^* \to Ar^0 + \Delta E^0 \ . \qquad (6)$$

Реакции (5), (6) описывают излучательные переходы молекулярного и атомного центров в основное состояние. Оценки энерговыделения в решетку в каналах релаксации, приводящих к образованию молекулярных центров, показывают, что ΔE^+(STH) = 1,38 эВ, ΔE (DR) = 1,38 эВ, ΔE^* (M-STE) = 0,9 эВ и ΔE^0 (D) = 0,56 эВ [15] превышают энергию связи ε_b = 88,8 мэВ [16], и, согласно энергетическому критерию [17], дефектообразование возможно в реакциях (1)–(5). Проверка предположения о возможности образования структурных нарушений на первой стадии реакции (3) показывает, что формирование центросимметричной конфигурации D_{2h} автолокализованного экситона не сопровождается необратимой дисторсией решетки, поскольку M_2-компонента не проявляет прямой связи с дефектами и преобладает в спектрах образцов с более совершенной структурой. Отсутствие дефектообразования на этой стадии, по всей вероятности, связано с нарушением временного критерия [17], т.е. время образования дефектов τ_{df} оказывается большим, чем время автолокализации экситона τ_{STE}. Вместе с тем перераспределение интенсивностей M_1- и M_2-компонент, связанных с излучением из нижайших состояний молекулярных центров, указывает на участие канала двухцентровой автолокализации экситонов в дефектообразовании. Мы предположили, что в Ar, также как в криокристаллах тяжелых инертных элементов Xe [3,4] и Kr [5,6], образование дефектов происходит на второй стадии реакции (3) в течение времени жизни возбужденного состояния и после излучательного распада центра Ar^*_2 при переходе на отталкивательную часть терма основного состояния (реакция 5). Причем наиболее вероятной схемой образования дефектов в возбужденном состоянии, согласно модели [6], представляется смещение возбужденного молекулярного центра Ar^*_2 вдоль направления <110> с последующей переориентацией вдоль направления <100>, как следует из данных структурного анализа точечных дефектов в аргоне, подвергнутом рентгеновскому облучению [18]. Учитывая данные о стабильных конфигурациях межузельных атомов в криокристаллах инертных элементов [18], можно предположить, что конфигурация дефектов, возникающих в этом канале, представляет собой пару Френкеля — межузельный атом гантельной конфигурации <100> и вакансию. Отметим, что в спектре нестационарного поглощения твердого Ar [19] при возбуждении электронами зарегистрированы две компоненты, отвечающие поглощению из метастабильного состояния $^3\Sigma^+_u$. Энергетическое расщепление между ними составляет 0,15 эВ и близко к расщеплению между M_1- и M_2-компонентами спектра люминесценции (0,18 эВ). Весьма вероятно, что компоненты спектра нестационарного поглощения соответствуют переходам молекулярного центра Ar^*_2 в регулярной решетке и в дефектной позиции.

Помимо нейтральных структурных дефектов нами обнаружено накопление заряженных центров — электронов в различных ловушках [9] и автолокализованных дырок Ar^+_2. Автолокализация дырок в Ar была предсказана теоретически [20], и с ее экспериментальным проявлением связывалась низкая подвижность положительных носителей заряда. Такие центры должны быть достаточно стабильны благодаря большой энергии связи [20], однако взаимодействие с медленными электронами должно приводить к рекомбинации дырочных центров (реакция 2) и их релаксации в экситонные состояния с последующей автолокализацией (реакция 3). О существенном вкладе канала рекомбинации автолокализованных дырок в заселение нижайших состояний автолокализованных экситонов, ответственных за излучение M-полосы, свидетельствует ряд фактов. Прежде всего отметим сильную чувствительность дозовых зависимостей интенсивностей компонент M-полосы к содержанию электронных ловушек в образце. Исследовалось влияние двух типов ловушек: глубоких, обусловленных примесью кислорода, и мелких структурных ловушек. Оба типа ловушек эффективно захватывают медленные электроны, участие которых необходимо для протекания процессов рекомбинации. Заполнение глубоких лову-

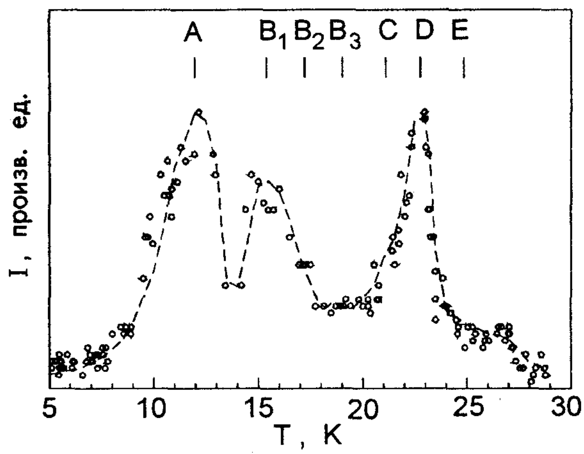

Рис. 3. Термолюминесценция аргона в области M-полосы после облучения образца пучком электронов с $j_e = 1$ мА/см^2 в течение 15 мин при 5 К. Вверху показано положение максимумов кривой термовысвечивания [9].

шек приводило к необратимым изменениям дозовых зависимостей. При нагревании образца электроны освобождались из мелких ловушек. Охлаждение с последующим облучением вновь приводило к заселению мелких ловушек и воспроизведению дозовых зависимостей. Подавление процессов рекомбинации при увеличении концентрации электронных ловушек сопровождалось ослаблением роста компоненты M_2, что иллюстрирует рис. 2,*а*. Отметим, что полоса M оказывается связанной с полосой H излучения (6,2 эВ) из ионных молекулярных состояний аргона [21], одним из каналов заселения которых является возбуждение автолокализованных дырок. Введение глубоких электронных ловушек приводило к увеличению интенсивности полосы H в спектре и затуханию полосы M. Прямым доказательством образования автолокализованных дырок служит обнаружение рекомбинационного свечения в области M-полосы при термостимулированном высвобождении электронов из ловушек (рис. 3). Максимумы кривой термолюминесценции, записанной при энергии 9,7 эВ в области полосы M, повторяют ход интегральной по спектру кривой термовысвечивания [9]. Термолюминесценция регистрировалась спустя длительное время после окончания цикла облучения, что указывает на стабильность автолокализованных дырок при низких температурах. Аналогичное рекомбинационное свечение в области M-полосы было зарегистрировано ранее в твердом Kr [22]. Выяснение механизма участия зарядовых состояний в дефектообразовании на микроскопическом уровне требует дальнейших экспериментальных исследований. Отметим, что в атомарных криокристаллах ионные состояния играют существенную роль в процессе индуцированной электронными переходами десорбции частиц с поверхности [23–27], который можно рассматривать как аналог дефектообразования.

Заключение

Методами катодо- и термолюминесценции в области вакуумного ультрафиолета обнаружено образование и накопление нейтральных и заряженных дефектов в твердом аргоне, подвергнутом облучению медленными электронами при низких температурах. Исследовано влияние дорадиационных дефектов и кислородсодержащих примесей, которые служили электронными ловушками, на трансформацию полосы молекулярной люминесценции с увеличением дозы облучения. Установлена стабильность автолокализованных дырок при низких температурах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международного научного фонда (грант U29200).

1. Е. В. Савченко, Ю. И. Рыбалко, И. Я. Фуголь, *Письма в ЖЭТФ* 42, 210 (1985).
2. Е. В. Савченко, Ю. И. Рыбалко, И. Я. Фуголь, *ФНТ* **14**, 399 (1988).
3. И. Я. Фуголь, А. Н. Огурцов, О. Н. Григоращенко, Е. В. Савченко, *ФНТ* 18, 44 (1992).
4. Е. В. Савченко, А. Н. Огурцов, *УФЖ* 38, 108 (1993).
5. I. Ya. Fugol', E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, and O. N. Grigorashchenko, *Physica* B190, 347 (1993).
6. E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, O. N. Grigorashchenko, and S. A. Gubin, *Chem. Phys.* 189, 415 (1994).
7. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, Москва (1980).
8. A. V. Chadwick and H. R. Glyde, in: *Rare Gas Solids*, Acad. Press, London, New York (1977).
9. А. Н. Огурцов, Е. В. Савченко, О. Н. Григоращенко, С. А. Губин, И. Я. Фуголь, *ФНТ* 22, 1205 (1996).
10. И. Я. Фуголь, Е. В. Савченко, в кн: *Криокристаллы*, Б. И. Веркин, А. Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
11. Е. В. Савченко, И. Я. Фуголь, О. Н. Григоращенко, С. А. Губин, А. Н. Огурцов, *ФНТ* 19, 586 (1993).
12. G. Zimmerer, *Excited State Spectroscopy in Solids*, North Holland, Amsterdam (1987).
13. A. Ogurtsov, M. Runne, A. Karl, J. Becker, and G. Zimmerer, *HASYLAB Annual Report 1995*, DESY, Hamburg (Jan. 1996), p. II.
14. A. Ogurtsov, M. Runne, A. Karl, J. Becker, and G. Zimmerer, *HASYLAB Annual Report 1995*, DESY, Hamburg (Jan. 1996), p. II-79.
15. D. C. Lorents, *Physica* C82, 19 (1976).
16. M. L. Klein and J. A. Venables (eds.), *Rare Gas Solids* v. 1,2, Academic Press, New York (1976/1977).
17. Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик, *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах*, Наука, Москва (1989).
18. R. Balzer, O. Kroggel, and H. Spalt, *J. Phys.* C13, 6349 (1980).
19. T. Suemoto and H. Kanzaki, *J. Phys. Soc. Japan* 46, 1554 (1979).

20. K. S. Song and R. T. Williams, *Self-trapped Excitons, ser. Solid State Sci.*, vol. 105, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1993).
21. O. N. Grigorashchenko, S. A. Gubin, A. N. Ogurtsov, and E. V. Savchenko, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **79**, 107 (1996).
22. M. Kirm, H. Niedrais, *J. Luminesc.* **60–61**, 611 (1994).
23. C. T. Reimann, W. L. Brown, and R. E. Johnson, *Phys. Rev.* **B37**, 1455 (1988).
24. D. Menzel, *Appl. Phys.* **A51**, 163 (1990).
25. G. Dujardin, L. Hellner, L. Philippe, M. -J. Besnard-Ramage, and P. Circel, *Phys. Rev.* **B48**, 14529 (1993).
26. A. Hoshino, T. Hirayama, and I. Arakawa, *Appl. Surf. Sci.* **70/71**, 308 (1993).
27. G. Rocker, P. Feulner, R. Sheuerer, L. Zhu, and D. Menzel, *Physica Scripta* **41**, 1014 (1990).

Defect formation induced by excitation of electronic subsystem in solid Ar

E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, O. N. Grigorashchenko, and S. A. Gubin

The first spectroscopic data on defect formation induced by excitation of electronic subsystem are presented. Evidence of charged and neutral defect formation is obtained. Combination of luminescence and thermoactivation spectroscopy methods is used.