Физика низких температур, 1995, т. 21, № 2, с. 238–242 УДК 538.9

Обнаружение высокоэнергетичного континуального излучения в криокристаллах инертных элементов

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

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47

Статья поступила в редакцию 6 июля 1994 г., после переработки 14 сентября 1994 г.

В криокристаллах инертных элементов при возбуждении электронами обнаружен новый тип излучения — протяженные асимметричные континуумы, максимум интенсивности которых расположен выше энергии запрещенной зоны E_g. Показано, что обнаруженное излучение относится к самым ранним стадиям энергетической релаксации возбуждений. Выявлено существенное влияние энергетической структуры на форму и положение континуумов. Рассматриваются механизмы, ответственные за формирование обнаруженного излучения.

У кріокристалах інертних елементів при збудженні електронами виявлено новий вид випромінювання — протяжні асиметричні континууми, максимум інтенсивності котрих розташован вище енергії забороненої зони E_g. Показано, що виявлене випромінювання відноситься до самих ранішніх стадій енергетичної релаксації збуджень. Знайдено істотний вплив енергетичної структури на форму та положення континуумів. Розглядаються механізми, що відповідають за формування виявленого випромінювання.

1. Излучательная аннигиляция электронных возбуждений является одним из основных каналов релаксации энергии в кристаллах и важным источником информации об их энергетической структуре и транспортных свойствах. Основное внимание в исследованиях, выполненных методом люминесцентной спектроскопии, обычно уделяется нижайшим возбужденным состояниям, которые наиболее устойчивы к безызлучательной дезактивации и формируются в результате каскада предварительных быстропротекающих процессов релаксации. В криокристаллах благородных газов (RGS) наиболее подробно изучены свободные и автолокализованные состояния Г-экситонов (Г(3/2) и Г(1/2)), генетически связанные с нижайшими атомными возбуждениями $(n + 1)s$ [1–3]. Информация о высоколежащих возбуждениях менее детальна и касается в основном X-экситонов, происходящих от следующих возбужденных $(n + 1)p$-состояний свободного атома [4–6]. Вклад более высокоэнергетичных состояний или рекомбинационных процессов в спектры излучения RGS практически не изучался. С другой стороны, спектры поглощения фотонов [7] и спектры характеристических потерь энергии электронов [7,8] свидетельствуют о том, что основные потери энергии возбуждающих частиц происходят именно в области энергий, превышающих ширину запрещенной щели E_g. В публикуемой работе обнаружено излучение, которое можно отнести к начальным стадиям энергетической релаксации возбуждения в инертных криокристаллах. Это излучение имеет форму протяженных асимметричных континуумов, максимум интенсивности которых расположен выше E_g. Получены экспериментальные данные, свидетельствующие о существенной роли кристаллического окружения в формировании обнаруженного излучения. Рассматриваются механизмы, ответственные за его формирование.

2. Для исследования излучения криокристаллов использовалась экспериментальная установка, состоящая из оптического гелиевого криостата, блока очистки и напуска газа, электронной пушки и системы регистрации световых сигналов на базе вакуумного монохроматора ВМР-2. Кристаллические образцы выращивались из предварительно очищенных газов (99,999%) или смесей газов путем конденсации их на подложку, температура которой выдерживалась вблизи температуры сублимации кристалла. Исследования проводились после медленного охлаждения образцов до заданной температуры. Спектры излучения регистрировались в режиме счета отдельных квантов в диапазоне от 6 до 40 эВ. Разрешение в области максимума наблюдаемых континуумов составляло 0,03; 0,04; 0,06 и 0,15 эВ для Xe, Kr, Ar и Ne соответственно. Для сравнения спектров излучения с сечениями поглощения и спектрами характеристических потерь энергии электронов производился пересчет интенсивности экспериментальных спектров $I(\lambda)$, сканированных при $\Delta\lambda = \text{const}$, к равномерному

© А. Г. Белов, И. Я. Фуголь, Е. М. Юртаева, 1995

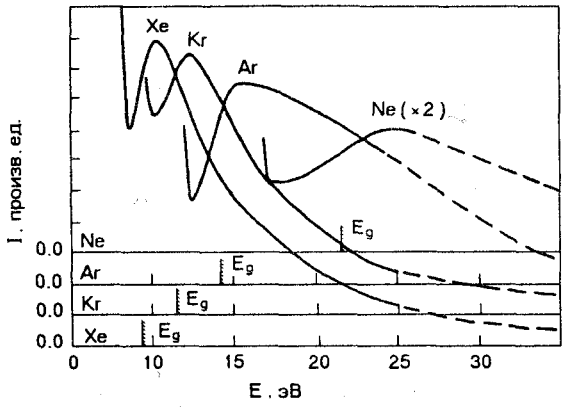

Рис. 1. Высокоэнергетичные континуальные спектры излучения криокристаллов инертных элементов при $E_e = 2$ кэВ. В нижней части рисунка на соответствующих осях показано положение E_g.

энергетическому распределению $I(\omega) = \lambda^2 I(\lambda)$ при $\Delta\omega = \text{const}$.

3. Обнаруженные полосы континуального излучения инертных криокристаллов представлены на рис. 1. Континуумы имеют подобный асимметричный контур, максимум которого смещается в сторону более высоких частот в ряду от Xe к Ne. Континуумы начинают проявляться в спектре как слабый фон в люминесценции нижайших экситонных состояний. Их интенсивность резко нарастает вблизи E_g, имеет максимум в области на 1–2 эВ выше E_g, а затем плавно спадает в области высоких энергий. Интенсивности в максимумах I_{max} при одинаковой вводимой в кристаллы мощности

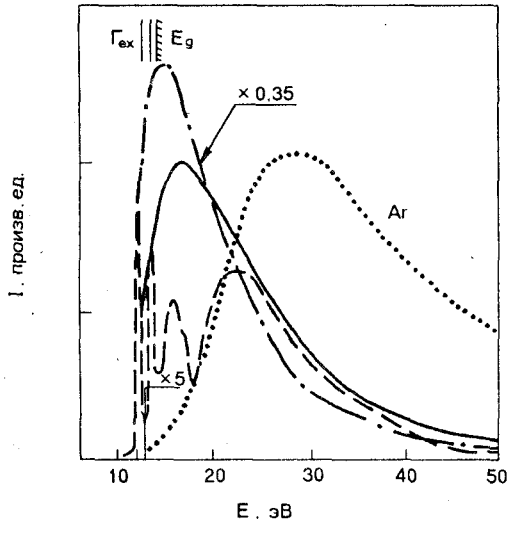

Рис. 2. Распределение интенсивности в континуальных спектрах излучения криокристаллов аргона при E_e, кэВ: 1 (сплошная кривая); 2 (штрих-пунктир); поглощение твердого Ar [7] (пунктир); расчетный спектр ПТИ [11] (точечная кривая). В верхней части рисунка вертикальными линиями показано положение экситонных состояний Γ_{ex} и E_g.

электронного пучка составляют приблизительно 0,4; 1,5 и 2,0 отн. ед. для Ne, Ar и Xe соответственно. Отношение интегральных интенсивностей континуального излучения для всех криокристаллов практически одинаково.

Обнаруженное излучение не имеет аналогов в спектре излучения газовой фазы, для которой в исследуемой области энергий преобладает линейчатая люминесценция из высоковозбужденных и ионизованных состояний инертных атомов [9]. Соответствие обнаруживается между спектрами континуального излучения и поглощения кристаллов в области выше межзонного порога (рис. 2). Как видно из рис. 2, наблюдаемое излучение расположено в области межзонного поглощения. Однако максимум излучения смещен в область меньших энергий и более узок по сравнению со спектром поглощения. В табл. 1 приведены некоторые спектроскопические характеристики континуального излучения: E_r и Δ — положения максимумов и их полуширины соответственно; $(E_r - E_g)$, $(E_r - E_a)$ и $(E_r - E_i)$ — смещения максимумов относительно E_g, максимума в спектрах поглощения E_a и потенциалов ионизации атомов E_i соответственно.

Таблица 1

Атом	Спектроскопические характеристики, эВ				
	E_r	Δ	$E_r - E_g$	$E_r - E_a$	$E_r - E_i$
Xe	10,4	5,7	1,1	−3,6	−1,7
Kr	12,5	7,5	0,9	−4,5	−1,5
Ar	15,5	13,3	1,3	−7,0	−0,3
Ne	24,0	16,7	2,44	−11,0	2,46

В настоящей работе изучены следующие особенности обнаруженного излучения:

— зависимость от параметров возбуждающего пучка электронов;

— влияние температуры образцов на спектр излучения;

— влияние структуры кристаллических пленок RGS и содержания примесей в них на характеристики излучения;

— взаимосвязь между континуальным высокоэнергетичным излучением и экситонной люминесценцией.

Основные результаты по перечисленным направлениям, в основном полученные на примере кристаллов Ar и Ne, сводятся к следующему:

1) Интенсивность в максимуме I_r и на половине высоты континуума $I_{r/2}$ зависит от плотности тока возбуждающего пучка электронов j_e по линейному закону $I_{r,r/2} \propto j_e$.

2) Зависимость I_r от энергии возбуждающих электронов E_e имеет нелинейный характер. При равной плотности тока увеличение E_e в четыре раза приводит к росту интенсивности континуума более чем на порядок. При этом наблюдается тенденция к сужению контура полосы и сдвигу максимума излучения в область меньших энергий.

3) При варьировании температуры кристалла форма континуумов и положение их максимумов не претерпевают значительных изменений.

4) Дефектность структуры решетки существенно влияет на интенсивность и форму спектра. Континуальное излучение отожженных образцов и образцов, выращенных при высоких температурах, значительно интенсивней, чем образцов, сконденсированных на холодную подложку (T = 5 K).

5) Изменение концентрационного состава образца вызывает радикальные трансформации излучения. Даже небольшие добавки примесей в чистые кристаллы приводят к резкому тушению континуума, изменению его формы и положения, что продемонстрировано на рис. 3.

6) Заметна корреляция между интенсивностью континуального излучения и люминесценцией автолокализованных экситонов при изменении условий возбуждения, температуры или структуры кристалла. Однако полной аналогии изменений не обнаружено. Увеличение энергии возбуждающих электронов E_e более эффективно усиливает экситонную люминесценцию, чем интенсивность континуума.

7) Отношение интегральных интенсивностей континуального излучения и люминесценции автолокализованных экситонов находится в обратной зависимости от атомного номера элементов, убывая в ряду от Ne к Xe. Численные оценки этого соотношения для Ne, Ar и Xe составляют 5; 0,1; $2 \cdot 10^{-4}$ соответственно.

4. Попытаемся определить место наблюдаемого излучения среди различных возможных компонентов вторичного свечения кристалла, возбужденного пучком электронов. Прежде всего отметим, что это излучение существенно зависит от энергетической структуры кристаллов, что выражается в корреляции его максимума с шириной запрещенной зоны и характерным спектром поглощения. Это подтверждается также чувствительностью формы и положения континуумов к совершенству кристаллической структуры и содержанию примесей, существенно влияющих на энергетический спектр RGS. Однако это излучение не может быть отнесено к люминесценции экситонов, поскольку оно расположено в области энергий выше дна зоны проводимости E_g. Отнесение наблюдаемого излучения к разряду рекомбинационных процессов также вызывает возражения в силу ряда причин: 1) линейной зависимости интенсивности от плотности тока; 2) протяженности континуумов в низкоэнергетичную область ниже дна зоны проводимости. Наблюдаемое излучение также нельзя отнести к электронным переходам между различными зонами проводимости, поскольку ширины континуумов в несколько раз превышают ширины зон в RGS [1]. Таким образом, наблюдаемое излучение не может быть описано в рамках излучательных переходов между стационарными состояниями RGS, заселяемыми в результате каскада процессов релаксации электронных возбуждений в решетке.

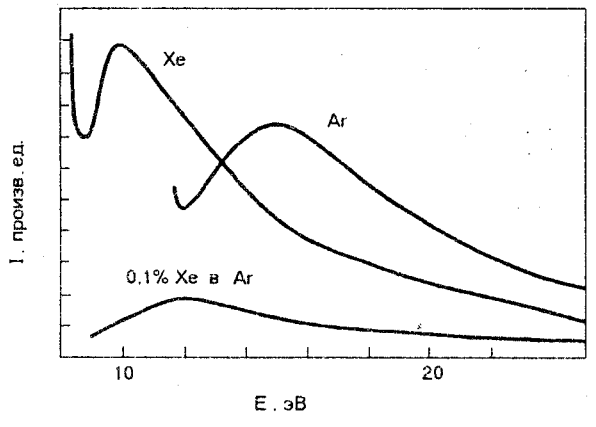

Рис. 3. Распределение интенсивности в континуальных спектрах излучения криокристаллов Xe, Ar и твердого раствора Xe–Ar.

Хорошо известно, что источником континуального электромагнитного излучения могут быть движущиеся в кристалле заряженные частицы, в нашем случае — электроны. Различают несколько видов такого излучения: тормозное, переходное и излучение Вавилова—Черенкова. Последнее выходит за рамки нашего рассмотрения, поскольку возникает при движении заряда в среде со скоростью v_e, превышающей фазовую скорость света в этой среде. Для твердого тела это условие выполняется при $E_e > 10^5$ эВ, что на два порядка превышает используемые нами энергии. Что касается переходного излучения, то оно связано с пересечением равномерно движущейся частицей границы раздела двух сред с разными показателями преломления (например, границы кристалла с вакуумом). Изменение поля, создаваемого движущимся зарядом при переходе его в другую среду, приводит к излучению электромагнитных волн. Расчет и эксперимент показывают, что переходное излучение возникает по обе стороны от границы раздела. Назад излучаются волны видимого диапазона, которые мы не регистрируем. Излучение вперед имеет очень большую спектральную протяженность с максимумом, пропорциональным E_e, и распространяется в очень узком телесном угле вдоль направления движения электрона. Наблюдаемое нами излучение не может быть отнесено к переход-

ному, поскольку регистрируется под углом 45° и положение E_{max} очень слабо зависит от E_e.

При рассмотрении спектра тормозного излучения следует учитывать, что движущийся электрон и среда, в которой он движется, представляют единую систему, изменение энергии которой приводит к излучению электромагнитных волн в широком оптическом диапазоне [10,11]. Оно включает два эффекта: 1) излучение, возникающее при рассеянии (торможении) налетающего электрона на электростатическом поле частиц среды, и 2) излучение среды в поле движущегося электрона. В настоящее время теория тормозного излучения с учетом обоих эффектов построена только для случая рассеяния зарядов на отдельных, невзаимодействующих частицах [10,11]. Полная амплитуда рассеяния на атоме может быть представлена в виде [11]

$$F_{pq}(\omega) = -\frac{4\pi\, \mathbf{eq}}{q^2\omega}\left[-Z + Q(q) + \omega^2\alpha_d(\omega)\right], \quad (1)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{p}'$ — изменение импульса электрона; $\mathbf{e}$ — единичный вектор поляризации фотона; ω — частота излучения; Z — заряд ядра; Q — формфактор атома, связанный с экранировкой ядра электронными оболочками атома; $\alpha_d(\omega)$ — его дипольная поляризуемость. Первые два слагаемые в правой части выражения (1) описывают кулоновское взаимодействие налетающего электрона с атомами мишени (эффект 1) и по существу представляют обычное тормозное излучение электрона на атоме (ТИ). Форма ТИ имеет резкий голубой край и плавный спад в области малых энергий. Положение максимума интенсивности ТИ является функцией энергии налетающих электронов, возрастая с ростом E_e, а интенсивность существенно зависит от Z. Эти особенности ТИ ни в коей мере не согласуются с экспериментальными данными, приведенными в п. 3, и поэтому не позволяют отнести наблюдаемые континуумы к излучению электрона, рассеиваемого на атомах инертного кристалла.

Третий член амплитуды рассеяния (1) связан с формированием поля динамической поляризации атомов $\alpha_d(\omega)$ под действием налетающего заряда. Излучение возникает в результате поляризационных колебаний дипольного момента, наведенных полем налетающей частицы, так называемое поляризационное тормозное излучение (ПТИ). Сечение этого процесса определяется дипольной поляризуемостью атома аналогично процессу фотопоглощения. Различие заключается в том, что положение максимума ПТИ определяется абсолютным значением динамической поляризуемости, а максимум фотопоглощения — только ее мнимой частью [11]. В соответствии с этим форма полосы ПТИ подобна спектру фундаментального поглощения, а ее максимум смещен в область больших энергий на несколько электронвольт по сравнению с максимумом фотопоглощения. Наблюдаемые нами континуумы коррелируют со спектрами поглощения выше межзонного порога. Однако они демонстрируют противоположное смещение относительно максимума фотопоглощения и расчетного спектра ПТИ (см. рис. 2 и табл. 1). Этот принципиальный для приведенного выше рассмотрения факт не позволяет отнести наблюдаемое нами излучение непосредственно к ПТИ.

Следует отметить, что все известные нам экспериментальные данные относятся к формированию ПТИ на глубоких внутренних подоболочках атомов (La($5d$) [12–13] и Al($2p^6$) [14] (в твердой фазе), а также Xe($4d$) [15] (в сверхзвуковой струе)), когда взаимодействием атомов с окружением можно пренебречь и применим методологический подход, используемый в работе Амусья [10]. В нашем случае, когда рассеяние электронов с возбуждением ПТИ происходит на внешней, валентной p^6-оболочке, участвующей в формировании энергетической структуры кристалла, необходимо учитывать дополнительный вклад в динамическую поляризуемость $\alpha_d(\omega)$ коллективных состояний — экситонов и зоны проводимости. Целый ряд экспериментальных фактов (п. 3) подтверждает влияние коллективных электронных возбуждений кристаллов на наблюдаемое излучение. К ним, в частности, относятся: уменьшение интенсивности континуумов при ухудшении кристаллической структуры образцов; уменьшение интенсивности и сдвиг максимумов при введении небольшого количества примесей; корреляция интенсивности объемной экситонной люминесценции и континуального излучения; четкая корреляция положения максимумов излучения с E_g, а не с потенциалом ионизации свободных атомов и др. Учет коллективных эффектов может привести к сдвигу максимума $\alpha_d(\omega)$ в область меньших энергий и, следовательно, к смещению ПТИ в красную область. Для решения этого вопроса необходимы дальнейшие теоретические разработки по формированию ПТИ при рассеянии электронов на коллективных состояниях кристаллов.

Альтернативным и, на наш взгляд, более реальным механизмом, приводящим к смещению первоначально возникающего излучения в низкоэнергетичную область спектра, является комбинационное рассеяние ПТИ на коллективных возбуждениях кристалла. Возникающий в глубине образца электромагнитный квант ПТИ при движении к свободной поверхности может поглотиться, упруго рассеяться либо изменить свою энергию в актах неупругого рассеяния. Первые два процесса не приведут к изменению частоты светового кванта, а

скажутся, в основном, на амплитуде регистрируемого сигнала. Напротив, последний процесс при низких температурах и малой плотности возбуждений будет приводить к появлению Стоксового смещения на величину энергии возбуждения, рождаемого в процессе рассеяния. Высокоэнергетичные кванты ПТИ могут рассеиваться на электронных возбуждениях кристалла [16]. Вероятность этого процесса пропорциональна силе осциллятора переходов и, следовательно, коэффициенту поглощения $\mu(\omega)$. В инертных кристаллах коэффициент поглощения максимален для $\Gamma(1/2)$ и $\Gamma(3/2)$ экситонных возбуждений $n = 1$ ($\mu(\omega) \sim 10^6$ см$^{-1}$). При учете глубины проникновения электронов в инертный кристалл (порядка нескольких сот ангстрем в области используемых нами E_e) вероятность неупругого комбинационного рассеяния с рождением экситонов будет достаточно велика, чтобы играть важную роль в формировании конечного спектра высокоэнергетичного излучения. Действительно, ряд фактов подтверждает это предположение: величина смещения максимума наблюдаемого континуума Ar по сравнению с рассчитанным в [11] спектром ПТИ близка к энергии экситонных возбуждений (рис. 2); смещение максимума излучения в низкоэнергетичную область и существенное уменьшение его высокоэнергетичного края при увеличении энергии возбуждающих электронов согласуются с увеличением вероятности рассеяния ПТИ с ростом глубины проникновения электронов в кристалл; зависимость распределения интенсивности в спектре континуумов от наличия примесей и дефектов, существенно изменяющих электронную структуру образцов.

Неупругое комбинационное рассеяние ПТИ на экситонной подсистеме, смещающее его максимум в низкоэнергетическую область, позволяет также объяснить формирование слабого континуального фона под люминесценцией экситонных возбуждений. Очень большая ширина наблюдаемых континуумов и отсутствие тонкой структуры соответствуют широкому первоначальному спектру ПТИ.

В заключение отметим, что полученные результаты дополняют общую картину формирования, энергетической релаксации и аннигиляции электронных возбуждений в RGS. Рассмотренный механизм формирования ПТИ [11] предполагает излучение при непосредственном взаимодействии электрона с кристаллом и, следовательно, соответствует самым ранним стадиям релаксации системы. Существование континуального излучения, основная часть которого расположена в области электронно-дырочных состояний, свидетельствует о возможности создания особого класса возбуждений, которые могут существенно влиять на заселение нижайших экситонных состояний и вносить дополнительный вклад в транспорт энергии в кристаллических RGS. Для выяснения особенностей обнаруженного излучения, процессов его формирования и взаимодействия с другими элементарными возбуждениями RGS требуются дальнейшие как экспериментальные, так и теоретические исследования. Поскольку в некотором приближении поле быстрого электрона можно представить полем эквивалентных фотонов, полученные при этом данные могут представлять интерес для всех способов возбуждения.

Авторы благодарят проф. Ф. Г. Басса и к.ф.-м.н. В. И. Фомина за полезное обсуждение и дискуссии. Настоящее исследование оказалось возможным частично благодаря грантам № UG-173 и U-29000 Международного научного фонда.

1. I. Ya. Fugol, *Adv. Phys.* 37, 1 (1988).
2. 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).
3. G. Zimmerer, *Excited-State Spectroscopy in Solids*, U. M. Grassano and N. Tarzi (eds.), North Holland, Amsterdam (1987).
4. А. Г. Белов, В. Н. Свищев, И. Я. Фуголь, Е. М. Юртаева, *ФНТ* 9, 1206 (1983).
5. А. Г. Белов, В. Н. Свищев, И. Я. Фуголь, Е. М. Юртаева, *ФНТ* 15, 61 (1989).
6. T. Suemoto and H. Kanzaki, *Techn. Rep. ISSR. Ser. A*, No. 1130 (1981).
7. B. Sontag, *Dielectric and Optical Properties, Rare Gas Solides*, Acad. press London ets., v. 2, ch. 17, 1022 (1977).
8. J. Nuttal, I. Gallon, M. Devey, and J. A. D. Matthew, *J. Phys.* C8, 445 (1975).
9. Б. И. Веркин, Э. Т. Верховцева, Я. М. Фуголь, в кн.: *Физика вакуумного ультрафиолетового излучения*, Наукова думка, Киев (1974).
10. В. Л. Гинзбург, В. Н. Цитович, *Переходное излучение и переходное рассеяние*, Наука, Москва (1984).
11. М. Я. Амусья, В. М. Буймистров, Б. А. Зон и др., *Поляризационное тормозное излучение частиц и атомов*, Наука, Москва (1987).
12. Т. М. Зимкина, И. И. Ляховская, А. С. Шуляков, В. И. Алавердиев, М. В. Разуваева, *ФТТ* 25, 26 (1983).
13. Н. Б. Авдонина, М. Я. Амусья, М. Ю. Кучнев, Л. В. Чернышева, *ЖТФ* 56, 246 (1986).
14. R. Ishfi and S. Morito, *Phys. Rev.* A30, 2278 (1984).
15. Э. Т. Верховцева, Е. В. Гнатченко, Б. А. Зон, А. А. Некипелов, А. А. Ткаченко, *ЖЭТФ* 98, 797 (1990).
16. В. М. Аграновичч, В. Л. Гинзбург, *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов*, Наука, Москва (1979).

Observation of high-energy continual emission in rare-gas cryocrystals

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

On electronic excitation of rare-gas cryocrystals a new type of emission — extended asymmetrical continua with intensity maxima above E_g — is detected. The emission is shown to be related to the very initial stages of energy relaxation of the excitations. It is found that the energy structure affects considerable the continuum shape and position. The mechanisms responsible for the observed emission are considered.