

# Люминесценция экситонных возбуждений в кристаллах криптона с примесями молекулярного дейтерия

А.Г. Белов, М.А. Блудов

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: ilt-belov@ukr.net*

Статья поступила в редакцию 20 июня 2012 г.

Представлены результаты исследования спектров ВУФ и УФ катодолюминесценции твердых смесей на основе криптона —  $\text{Kr-D}_2$ ,  $\text{Kr-D}_2\text{-O}_2$ ,  $\text{Kr-Xe-O}_2$  — в зависимости от концентрации допантов. Показано, что введение примеси молекулярного дейтерия в кристаллы криптона не вызывает появления новых спектральных особенностей, что свидетельствует об отсутствии возбуждения или диссоциации  $\text{D}_2$  при облучении кристаллов электронами. При этом обнаружено значительное увеличение интенсивности собственного излучения матрицы, тем большее, чем выше концентрация  $\text{D}_2$ . Выявлено, что наблюдаемый рост интенсивности вызван локализацией экситонных возбуждений матрицы в ограниченном объеме кристалла в результате их квазиупругого рассеяния на примесных молекулах дейтерия, что приводит к существенному уменьшению длины свободного пробега и диффузионного смещения экситонов, а также ускорению процесса их автолокализации. Обсуждаются возможные механизмы тушения люминесценции в чистых кристаллах криптона. Показано, что тушение обусловлено аннигиляцией экситонов в процессах их взаимодействия между собой или другими электронными возбуждениями кристалла.

Представлено результати дослідження спектрів ВУФ і УФ катодолюмінесценції твердих сумішей на основі криптону —  $\text{Kr-D}_2$ ,  $\text{Kr-D}_2\text{-O}_2$ ,  $\text{Kr-Xe-O}_2$  — в залежності від концентрації допантів. Показано, що введення домішок молекулярного дейтерію в кристали криптону не визиває виникнення нових спектральних особливостей, що свідчить про відсутність збудження або дисоціації  $\text{D}_2$  при опроміюванні кристалів електронами. При цьому виявлено значне зростання інтенсивності власного випромінювання матриці, тим більше, ніж вище концентрація  $\text{D}_2$ . Виявлено, що зростання інтенсивності, що спостерігається, визвано локалізацією екситонних збуджень матриці в обмеженому об'ємі кристала в результаті їх квазіпружного розсіювання на домішках молекул дейтерію, що приводить до суттєвого зменшення довжини вільного пробігу та дифузійного зміщення екситонів, а також прискорення процесу їх автолокалізації. Обмірковуються можливі механізми згасання люмінесценції в чистих кристаллах криптону. Показано, що згасання обумовлено анігіляцією екситонів у процесах їх взаємодії проміж себе або іншими електронними збудженнями кристалу.

PACS: 71.35.Gg Взаимодействия посредством экситонов;  
78.60.Nk Катодолюминесценция, ионолюминесценция;  
82.30.Lp Реакция разложения (пиролиз, диссоциация, фрагментация).

Ключевые слова: экситоны, катодолюминесценция, матрица криптона, смеси с дейтерием, фрагментация.

## 1. Введение

Кристаллы тяжелых инертных элементов Хе, Кг и Аг являются простейшими модельными объектами для исследования динамики и кинетики экситонных возбуждений в широкозонных диэлектриках. Их энергетический спектр содержит два типа экситонных состояний: когерентные и автолокализованные, причем последние представляют собой эксимерные молеку-

лярные  $\text{Rg}_2^*$ -центры [1–4]. К настоящему времени для чистых инертных кристаллов достаточно полно экспериментально и теоретически изучены основные характеристики экситонных возбуждений, особенности экситон-фононного взаимодействия, оценены их времена жизни [1–6]. Показано, что относительный баланс между сосуществующими в решетке когерентными и автолокализованными экситонами определяется высотой и формой адиабатического барьера, разделяющего

их в конфигурационном пространстве. Границу относительного баланса между ними можно смещать введением дефектов и примесей [4,5–7]. В работах [7–9] отмечено, что при введении в решетку криптона примесей ксенона в области концентраций  $10^{-3}$ – $10^{-1}\%$  наряду с ростом примесной люминесценции падение собственного излучения матрицы не наблюдалось. Более того, отмечалось даже некоторое его увеличение, достигавшее  $\approx 120\%$  интенсивности излучения из чистого кристалла криптона.

Следует отметить, что кристаллы тяжелых инертных элементов, в том числе и криптона, в которых ВУФ люминесценция локализованных возбуждений содержит широкие бесструктурные полосы, являются перспективными объектами для создания интенсивных лабораторных источников в области вакуумного ультрафиолета, а также возможным рабочим телом твердотельных эксимерных лазеров ВУФ диапазона. Поэтому в настоящее время актуален поиск путей повышения эффективности люминесценции электронных возбуждений в чистых и допированных примесями инертных кристаллах. Для расширения диапазона излучения в ВУФ и УФ областях спектра исследован ряд твердых растворов инертных газов с различными молекулярными примесями. Это позволило выявить и идентифицировать эксимерные возбужденные состояния, образуемые примесными атомами (Xe, O, F, H, D и др.) с атомами и молекулами инертных матриц, в частности криптона [10–15].

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование катодолуминесценции чистого криптона, бинарных и тройных твердых сплавов Kr–D<sub>2</sub>, Kr–D<sub>2</sub>–O<sub>2</sub>, Kr–Xe–O<sub>2</sub> в широкой области концентраций примесей. Обнаружено, что введение примеси дейтерия в криптон приводит к значительному, более чем в пять раз, увеличению интенсивности собственной люминесценции матрицы. При этом примесное излучение, связанное с введенным в кристаллы криптона дейтерием, не наблюдается. Показано, что наблюдаемый рост интенсивности вызван локализацией экситонных возбуждений матрицы в существенно ограниченном примесью дейтерия объеме решетки в результате квазиупругого рассеяния экситонов на примесных молекулах, что резко уменьшает их длину диффузионного смещения и ускоряет процесс их автолокализации. Обсуждаются возможные механизмы ослабления интенсивности люминесценции экситонных возбуждений в чистых кристаллах криптона. Показано, что тушение, по-видимому, обусловлено неупругим взаимодействием экситонов между собой либо с локализованными Kr<sub>2</sub><sup>\*</sup>- или Kr<sub>2</sub><sup>+</sup>-центрами, приводящими к их аннигиляции. В результате этого процесса плотность свободных экситонов в чистых кристаллах криптона существенно снижается.

## 2. Методика эксперимента

Измерения выполнены на установке для исследования люминесцентных характеристик кристаллов и твердых растворов атомарных и молекулярных газов при облучении их монохроматическим пучком электронов [7,8,16].

Для исследований использовались газы марки «особо чистый» с концентрацией примесей  $c_{\text{imp}}$ , не превышающей  $10^{-3}\%$  в соответствии с паспортными данными. Для выращивания и исследования кристаллов и их твердых растворов использовался проточный гелиевый криостат, вмонтированный в камеру установки с рабочим давлением  $10^{-10}$  бар. Образцы выращивались методом напыления из газовой фазы как при температуре, близкой к температуре сублимации наиболее легколетучей компоненты твердых растворов, так и при температуре жидкого гелия. Выращенные образцы были совершенно прозрачны, имели толщину  $\approx 5$  мкм и обладали поликристаллической структурой.

Люминесценция образцов возбуждалась пучком монохроматических электронов с энергией  $E_e = 1$  кэВ, что соответствовало допороговой области образования радиационных дефектов по ударному механизму в решетке криптона. Плотность тока электронов  $i$  варьировалась от 0,02 до 0,4 мА/см<sup>2</sup>. В соответствии с данными работы [17] глубина первичных возбуждений в экспонируемых образцах охватывала область до 1000 Å.

Регистрация излучения осуществлялась вакуумным монохроматором ВМР-2, расположенным под углом 45° к поверхности образцов, и системой, работающей в режиме счета отдельных фотонов, с ФЭУ-106, торец которого покрыт слоем люминофора (салицилата натрия), конвертирующего ВУФ и УФ излучение в видимый диапазон с практически одинаковой эффективностью во всем исследуемом интервале длин волн 1000–3000 Å (14–4 эВ) [18]. Спектральное разрешение составляло  $\leq 0,01$  нм. Более подробно методика люминесцентных исследований описана в работе [7].

## 3. Результаты и их обсуждение

### 3.1. Люминесценция чистого и интеркалированного дейтерием криптона и твердой смеси Kr–D<sub>2</sub>–O<sub>2</sub>

Спектр люминесценции номинально чистого криптона, выращенного и экспонированного при температуре 4,2 К, содержал в исследуемых ВУФ и УФ областях только широкую бесструктурную полосу с максимумом при энергии  $E = 8,38$  эВ, которая соответствует переходам из нижайших молекулярных состояний  $1,3\Sigma_u^+$  на основное отталкивательное состояние  $1\Sigma_g^+$  [1–5] в газовой фазе (рис. 1). Как показано в работах [19,20], она представляет суперпозицию излучения автолокализованных и локализованных на точечных дефектах кристаллической структуры эксимерных ква-

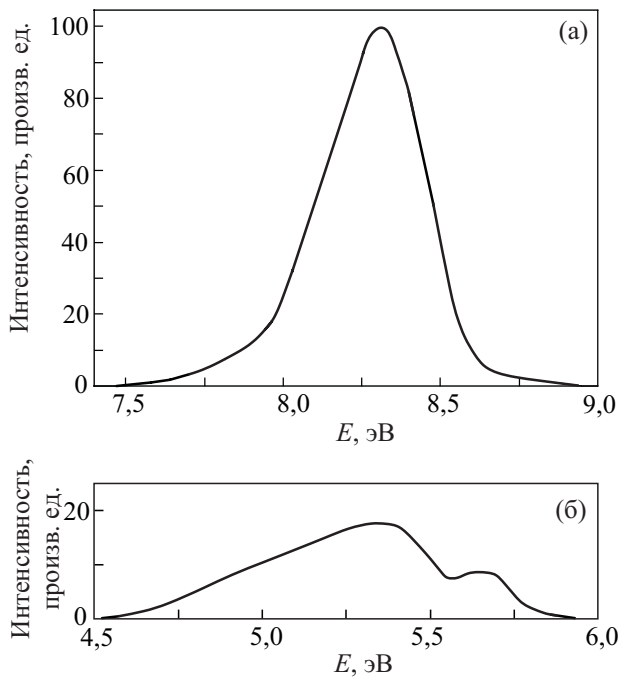


Рис. 1. Собственное излучение номинально «чистого» твердого криптона, выращенного и экспонированного при температуре 4,2 К, (а) и УФ свечение примесных  $\text{Kr}_2\text{O}^*$ -центров (б).

зимолекулярных  $\text{Kr}_2^*$ -центров. Лишь в УФ области наблюдалось слабое дополнительное излучение в виде двух широких перекрывающихся полос с максимумами при 5,7 и 5,3 эВ (рис. 1(б)). Как показано нами ранее, эти полосы обусловлены наличием в образцах малых, но обладающих значительным сечением захвата, примесей кислорода, которые в результате экситонно-стимулированных реакций диссоциации образуют возбужденные комплексы  $\text{Kr}_2\text{O}^*$  [8,21,22]. Введение в матрицу криптона молекулярного дейтерия в диапазоне концентраций от  $10^{-3}$  до 30% не приводило к появлению каких-либо новых спектральных особенностей. Это, в отличие от случая твердых смесей  $\text{Xe}-\text{D}_2$  [16], свидетельствовало об отсутствии возбуждения или диссоциации молекулярного дейтерия в матрице Кг при облучении твердых смесей  $\text{Kr}-\text{D}_2$  электронами.

Отсутствие формирования возбужденных состояний или диссоциации  $\text{D}_2$  в твердом Кг обусловлено рядом причин. Во-первых, несмотря на то, что энергия электронных возбуждений матрицы Кг существенно выше, чем в твердом ксеноне (ширина запрещенной зоны  $E_g = 11,61$  эВ, энергии нижайших экситонных состояний  $\Gamma(1/2)$  и  $\Gamma(3/2)$  составляют 10,88 и 10,19 эВ соответственно), ее недостаточно даже для прямого возбуждения  $\text{D}_2$  в нижайший разрешенный терм  $B^1\Sigma_u^+$  из нулевого колебательного уровня основного  $X^1\Sigma_g^+$  состояния  $\text{D}_2$  ( $\geq 12$  эВ). Во-вторых, как обсуждалось нами ранее в [16], относительно малые по сравнению с Хе радиус возбужденного состояния Кг ( $r_{\text{Kr}^*} = 2,49$  Å), поляризуемость и сродство к протону препятствуют

образованию промежуточного возбужденного комплекса с переносом заряда  $(\text{KrD}_2)^*$ .

В серии экспериментов по исследованию концентрационной зависимости люминесценции твердых смесей  $\text{Kr}-\text{D}_2$  была выявлена еще одна особенность, существенно отличающая матрицу Кг от матрицы Хе. Обнаружено существенное изменение интенсивности полос излучения, приведенных на рис. 1, от содержания молекулярного дейтерия в твердой смеси. С увеличением содержания  $\text{D}_2$  интенсивность полосы  $\text{Kr}_2^*$ -центров значительно, в несколько раз, усиливалась, в то время как примесное излучение кислородсодержащих комплексов практически исчезало из спектра. При этом рост интенсивности собственной люминесценции матрицы более чем в четыре раза превышал уменьшение свечения примесных центров.

Для проверки наблюдаемого эффекта и его количественного описания в исходный баллон с номинально чистым криптоном была дополнительно введена (в концентрации  $=10^{-2}\%$ ) примесь молекулярного кислорода, которая, как указывалось выше, образует эффективные глубокие ловушки для захвата собственных возбуждений матрицы [8,21,22]. Далее было проведено исследование распределения интенсивности люминесценции полосы  $\text{Kr}_2^*$ -состояний и излучения  $\text{Kr}_2\text{O}^*$ -цен-

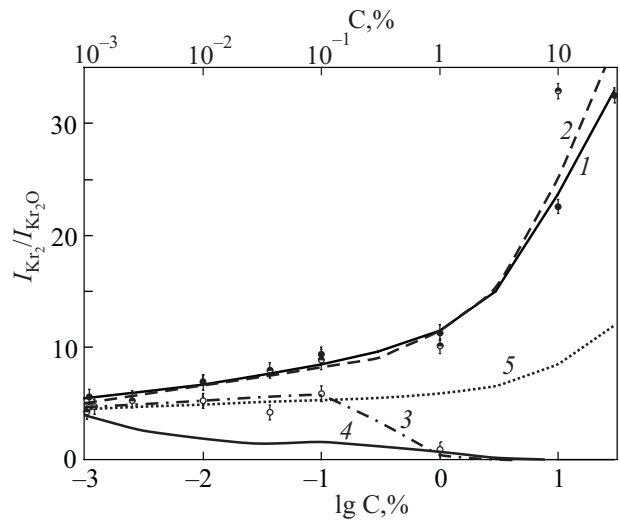


Рис. 2. Интегральная интенсивность люминесценции, нормированная на интегральное излучение  $\text{Kr}_2\text{O}^*$ -центров в твердых растворах на основе криптона при концентрации кислорода  $C = 10^{-2}\%$ . Кривая 1 — относительная интенсивность  $\text{Kr}_2^*$ -состояний в твердых тройных смесях  $\text{Kr}-\text{D}_2-\text{O}_2$  в зависимости от концентрации  $\text{D}_2$ ; кривая 2 — зависимость относительной интенсивности суммы полос  $\text{Kr}_2^*$ ,  $\text{KrXe}^*$ ,  $\text{Xe}_3^*$  и  $\text{Xe}_2^*$ -центров от концентрации ксенона в твердых растворах  $\text{Kr}-\text{Xe}-\text{O}_2$ ; кривая 3 — зависимость относительной интенсивности полосы  $\text{Kr}_2^*$  от концентрации Хе в твердых растворах  $\text{Kr}-\text{Xe}-\text{O}_2$ ; кривая 4 — зависимость интенсивности полосы  $\text{Kr}_2^*$  в твердом растворе  $\text{Kr}-\text{O}_2$  от концентрации  $\text{O}_2$  [8]; кривая 5 — зависимость относительной интенсивности полосы  $\text{Kr}_2^*$  в твердом растворе  $\text{Kr}-\text{Ar}-\text{O}_2$  от концентрации  $\text{Ar}$  [12].

тров в тройных растворах  $\text{Kr}-\text{D}_2-\text{O}_2$  в диапазоне концентраций молекулярного дейтерия от 30 до  $10^{-3}\%$ . Результаты этих экспериментов представлены на рис. 2 (кривая 1) в виде отношения интегральных интенсивностей наблюдаемых полос  $I_{\text{Kr}_2^*}/I_{\text{Kr}_2\text{O}^*}$ . Как видно на рисунке, собственная интегральная интенсивность полос  $\text{Kr}_2^*$ -центров, по отношению к примесному свечению  $\text{Kr}_2\text{O}^*$ -состояний, увеличивается с ростом концентрации  $\text{D}_2$  более чем в 6 раз в диапазоне от  $10^{-3}$  до 30%. При этом интегральная интенсивность примесного свечения  $\text{Kr}_2\text{O}^*$ -центров уменьшалась всего на  $\approx 20\%$  своего значения в кристалле, не содержащем молекулярного дейтерия. Такой значительный эффект может быть интерпретирован только в рамках модели, в которой примесь молекул  $\text{D}_2$  выступает в роли центров, квазиупруго рассеивающих электронные возбуждения матрицы, что резко уменьшает их длину диффузионного смещения и способствует их локализации или автолокализации в ограниченном объеме кристалла. Тем самым, существенно снижается доступ электронных возбуждений матрицы криптона к центрам захвата или тушения.

### 3.2. Люминесценция твердых растворов $\text{Kr}-\text{Xe}-\text{O}_2$

Как указывалось выше, близкое по характеру явление наблюдалось ранее при введении в матрицу криптона примесей ксенона [7,8]. Было обнаружено, что в области концентраций от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}\%$  более тяжелой компоненты наряду с ростом примесного излучения наблюдалось некоторое увеличение (в 1,2 раза) собственной люминесценции матрицы криптона. Следует отметить, что в растворах  $\text{Kr}-\text{Xe}$  примесные атомы ксенона, введенные в матрицу криптона, одновременно выступали как центры рассеяния электронных возбуждений матрицы, так и центры захвата, поэтому в области больших концентраций  $10^{-1}$ – $10\%$  наблюдалось тушение излучения  $\text{Kr}_2^*$ -состояний и значительный рост примесного ВУФ излучения.

Для количественного сравнения результатов исследования систем  $\text{Kr}-\text{D}_2$  и  $\text{Kr}-\text{Xe}$  нами проведены дополнительные эксперименты по изучению распределения интенсивности люминесценции твердых тройных растворов  $\text{Kr}-\text{Xe}-\text{O}_2$ , в которых примесь  $\text{O}_2$  составляла  $10^{-2}\%$ , а концентрация  $\text{Xe}$  варьировалась в диапазоне  $10^{-3}$ – $10\%$ . Характерный вид спектрограмм твердых растворов  $\text{Kr}-\text{Xe}-\text{O}_2$  в ВУФ и УФ диапазонах приведен на рис. 3. Как видно на рисунке и из сравнения его с результатами работы [7], в диапазоне 1350–1900 Å (9,5–6,5 эВ) спектры оказываются очень близкими и представляют собой суперпозицию четырех широких бесструктурных полос с максимумами при 8,38; 7,93; 7,61 и 7,15 эВ. Полоса с максимумом при 8,41 эВ соответствует излучению из автолокализованных и локализованных на структурных дефектах решетки центров матрицы  $\text{Kr}_2^*$ . Наиболее длинноволновая полоса при

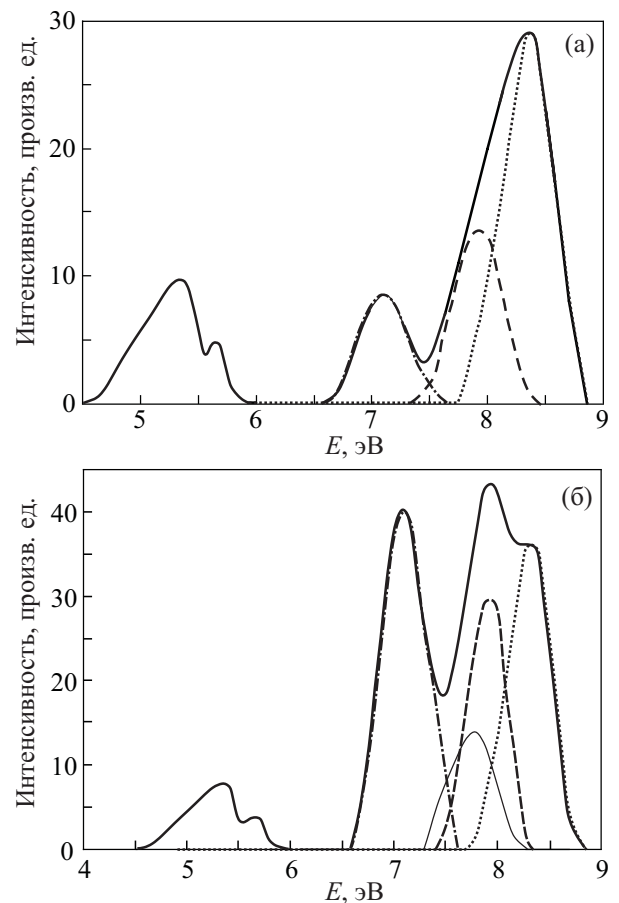


Рис. 3. Распределение интенсивности в твердых растворах  $\text{Kr}-\text{Xe}-\text{O}_2$  (сплошные толстые линии) при концентрации  $\text{Xe}$ :  $10^{-2}\%$  (а),  $10^{-1}\%$  (б). Образцы приготовлены и экспонировались при температуре 4,2 К, содержание  $\text{O}_2$  в обоих спектрах  $10^{-2}\%$ . Тонкими кривыми показано разложение объединенного контура на составляющие, выполненное в соответствии с [7,8]: излучение  $\text{Xe}_2^*$ -молекул (штрих-пунктир);  $\text{Xe}_3^*$ -комплексов (сплошная тонкая линия);  $\text{KrXe}^*$ -эксиплексных молекул (штриховая линия); собственное излучение матрицы криптона  $\text{Kr}_2^*$ -центров (точечная кривая).

7,15 эВ обусловлена формированием  $\text{Xe}_2^*$ -центров. Промежуточные полосы с максимумами при  $E = 7,93$  и  $7,61$  эВ относятся к излучению  $\text{KrXe}^*$  и  $\text{Xe}_3^*$  примесных центров соответственно [7,8,23]. В ультрафиолетовом диапазоне 2000–3000 Å наблюдалось при этом излучение  $\text{Kr}_2\text{O}^*$ -комплексов с максимумами при 5,7 и 5,3 эВ. Соотношение интенсивностей полос собственной и примесной люминесценции существенно зависело от концентрации примеси ксенона. На рис. 2 пунктирной кривой (кривая 2) представлена интегральная интенсивность ВУФ люминесценции суммы полос  $\text{Kr}_2^*$ ,  $\text{KrXe}^*$ ,  $\text{Xe}_3^*$  и  $\text{Xe}_2^*$ -центров, нормированная на интегральную интенсивность УФ излучения  $\text{Kr}_2\text{O}^*$ -комплексов. В пределах точности измерений она практически совпадает с аналогичной зависимостью в криосмесях  $\text{Kr}-\text{D}_2-\text{O}_2$ , что подтверждает эф-

фekt резкого возрастания суммарного квантового выхода ВУФ излучения из кристаллов криптона при введении в них примесных центров, создающих эффект рассеяния собственных возбуждений матрицы.

Следует отметить, что эффект локализации собственных возбуждений матрицы криптона в ограниченном объеме образцов, по-видимому, связан также с нарушениями кристаллической структуры твердого криптона при введении примесных атомов или молекул. Действительно, как атомы ксенона, так и молекулы дейтерия, введенные в матрицу криптона, образуют достаточно большие пространственные нарушения кристаллической решетки матрицы: в случае ксенона, при полной его растворимости и образовании растворов замещения, — за счет значительно большего радиуса примесного атома; в случае молекулярного дейтерия — вследствие образования мелкодисперсной структуры твердых смесей Кг–D<sub>2</sub> вплоть до гелеподобной среды при больших концентрациях дейтерия [24,25]. Аналогичный по характеру эффект усиления излучения криптона наблюдался нами ранее и при введении в твердый криптон примеси аргона, образующего растворы замещения, но с существенно меньшим нарушением решетки, поскольку радиус атомов Ar значительно меньше радиуса атомов матрицы. Как видно на рис. 2 (кривая 5 [12]), эффект локализации электронных возбуждений матрицы в этом случае выражен значительно слабее.

Следует отметить еще одно важное свойство примесей, создающих эффект рассеяния и локализации собственных возбуждений матрицы в ограниченном объеме решетки. Все перечисленные выше примеси — D<sub>2</sub>, Xe, Ar — обладают отрицательным сродством к электрону [26,27]. Напротив, примеси кислорода, фтора, йода и др., обладающие значительным положительным сродством к электрону и образующие в решетке криптона значительные искажения структуры, активно тушат собственное свечение матрицы. Для примера на рис. 2 (кривая 4) показано отношение интегральных интенсивностей Kг<sub>2</sub><sup>\*</sup>-автолокализованных центров к свечению Kг<sub>2</sub>O<sup>\*</sup>-центров в зависимости от концентрации O<sub>2</sub> [8].

Эффект рассеяния и локализации собственных возбуждений матрицы в ограниченном объеме решетки при введении примесей, не обладающих сродством к электрону, указывает, с другой стороны, на существование в кристаллах чистого криптона, возбуждаемого потоком электронов, канала безызлучательной гибели электронных возбуждений.

### 3.3. Механизм тушения собственного излучения в чистых кристаллах криптона

При анализе этого вопроса нами рассмотрен ряд версий и механизмов, которые могут приводить к наблюдаемому эффекту.

1. Многофононный механизм безызлучательной гибели возбуждений. Однако, как хорошо известно [1–5], чистые кристаллы криптона обладают ГЦК структурой и, соответственно, только акустическими фонными ветвями. Кроме того, им характерно слабое электрон-фонное рассеяние [1–5]. Учитывая то, что даже предельная энергия дебаевских фононов составляет величину менее 0,01 эВ, в то время как энергия электронных возбуждений  $\geq 10$  эВ, т.е. более чем в  $10^3$  раз выше, это практически исключает многофононный механизм безызлучательной гибели возбуждений. Об этом также свидетельствует наблюдаемое нами увеличение на 30% собственной люминесценции Kг<sub>2</sub><sup>\*</sup>-состояний при увеличении температуры чистых кристаллов криптона, облучаемых электронами в диапазоне 4,2–40 К.

2. Механизм безызлучательной гибели электронных возбуждений криптона на точечных дефектах кристаллической решетки, границах зерен и т.п. Обсуждавшиеся в разд. 3.2 данные по влиянию беспорядка в решетке криптона при введении в него примеси ксенона и особенно молекулярного дейтерия частично противоречили возможности проявления этого механизма. Для экспериментального изучения этого механизма проведены дополнительные исследования влияния температуры выращивания чистых кристаллов криптона и слабоконцентрированных растворов Кг–O<sub>2</sub>. Обнаружено, что люминесценция номинально чистых кристаллов, экспонированных при 4,2 К, но выращенных при  $T_{\text{cond}} = 45$  К и обладающих более упорядоченной структурой [1–4], существенно (примерно в 2 раза) ниже, чем кристаллов, выращенных и экспонированных при температуре конденсации  $T_{\text{cond}} = 4,2$  К. В кристаллах криптона, содержащих 10<sup>-2</sup>% O<sub>2</sub>, также наблюдалось уменьшение интенсивности люминесценции Kг<sub>2</sub><sup>\*</sup>-центров, нормированных на излучение Kг<sub>2</sub>O<sup>\*</sup>-примесных состояний при конденсации образцов при  $T_{\text{cond}} = 30$  К по отношению к образцам, конденсированным при  $T_{\text{cond}} = 4,2$  К. Эти наблюдения, по-видимому, указывают, что дефекты упаковки, как и примеси, не обладающие сродством к электрону, приводят к удержанию электронных возбуждений матрицы в ограниченном объеме решетки, возможно, из-за ускорения процесса локализации собственных возбуждений матрицы на дефектах структуры с последующим их высвечиванием.

3. Эффективная гибель возбуждений матрицы на сторонних примесях, высвечивающих в иной области спектра за пределами диапазона, в котором проводились измерения: 1000–3000 Å. В наших измерениях использовался криптон высокой очистки. Ранее проведенные исследования катодоллюминесценции кристаллов криптона той же марки «особо чистый» [8,22], выполненные в широкой области спектра от 500 до 8000 Å, показали, что в излучении чистого криптона практически отсутствуют сторонние полосы люминесценции, кроме мак-

симумов, связанных со следами присутствия кислорода. При этом в работах [8,22] отмечалось, что введение примеси кислорода, обладающей значительным сечением захвата экситонов матрицы, в области низких концентраций примеси  $O_2$  ( $\approx 10^{-1}\%$ ) также приводило к слабовыраженному эффекту локализации экситонных возбуждений матрицы в ограниченном объеме кристалла криптона.

Для выяснения механизма, наиболее адекватно описывающего наблюдаемый эффект, рассмотрим более подробно процессы формирования и диффузии электронно-дырочных пар и экситонов. В переносе энергии при этом могут участвовать как дырки, так и экситоны. Однако свободные дырочные состояния быстро, за времена  $\leq 10^{-12}$  с, релаксируют к дну дырочных зон и безбарьерно автолокализуются с образованием  $Kr_2^+$ -центров [2]. Поэтому основным механизмом движения дырочных центров являются перескоки с узла на узел с длиной свободного пробега порядка постоянной решетки, а полная длина их диффузионного смещения в условиях электронного облучения кристаллов не превышает нескольких десятков ангстрем. Концентрацию дырочных центров ограничивает процесс рекомбинации с вторичными электронами, возникающими в процессе возбуждения электронно-дырочных пар\*. Однако концентрация локализованных дырочных центров, как показали исследования термовысвечивания предварительно облученных электронами при  $T = 4,2$  К образцов [28], может достигать значительной величины  $10^{14}-10^{15}$  частиц/см<sup>3</sup>. Следует отметить, что в результате рекомбинации  $Kr_2^+$ -центров с электронами с большой долей вероятности образуются локализованные  $Kr_2^*$ -состояния, также перемещающиеся по прыжковому механизму. Учитывая, что время жизни  $^3\Sigma_u^+$ -локализованных  $Kr_2^*$ -состояний при температуре жидкого гелия превышает  $10^{-6}$  с [3], их концентрация также составляет большую величину при стационарном облучении электронами.

Вторую группу электронных возбуждений, возникающих при электронном облучении, составляют когерентные экситоны. Автолокализация когерентных экситонов в кристаллах криптона требует преодоления значительного активационного барьера, что приводит к значительному увеличению их времени жизни  $\geq 10^{-10}$  с [3,4]. При учете относительно слабого экситон-фононного взаимодействия, характерного для тяжелых инертных кристаллов [1–4], длина сво-

бодного пробега когерентных экситонов достигает нескольких десятков постоянной решетки, а полная длина диффузионного смещения может значительно превышать  $1000 \text{ \AA}$  [2,3]. На основе этого можно заключить, что основным механизмом транспорта энергии в чистых кристаллах криптона в области низких температур — движение свободных экситонов. Учитывая глубину проникновения первичных возбуждающих электронов в кристаллы криптона [17], вероятность рождения ими нескольких экситонных возбуждений и значительное время их жизни, можно оценить плотность экситонных возбуждений в условиях нашего эксперимента. Она составляет  $\approx 10^{11}-10^{12}$  частиц/см<sup>3</sup> при плотности тока возбуждающих электронов  $I = 10^{-1}$  мА/см<sup>2</sup> и может превышать  $10^{13}$  частиц/см<sup>3</sup> при  $I = 1$  мА/см<sup>2</sup>. В этих условиях становятся возможными столкновения экситонов с другими электронными возбуждениями или между собой. Такое взаимодействие экситонов приводит к рождению одной электронно-дырочной пары, в результате последующих релаксации и рекомбинации которой возникает одно локализованное или свободное экситонное возбуждение. Следует отметить, что подобный эффект «гашения» собственной люминесценции ранее наблюдался в кристаллах чистых инертных элементов при их мощном импульсном облучении электронами с энергией 600 кэВ [15] и так же интерпретировался в терминах столкновений между электронными возбуждениями в облученных образцах.

Для проверки высказанного предположения проведено исследование зависимости интенсивности собственной и примесной люминесценции от плотности тока возбуждающих электронов в кристаллах криптона с примесью  $10^{-2}\%$   $O_2$  (см. рис. 4). В этом эксперименте для уменьшения влияния дефектов упаковки образец выращивался при температуре  $\approx 30$  К, отжигался, а затем экспонировался при  $T = 17$  К. Как видно на рис. 4, увеличение плотности тока в интервале  $2 \cdot 10^{-2}-4 \cdot 10^{-1}$  мА/см<sup>2</sup> приводило к росту как собственного, так и примесного излучения. Однако рост интенсивности был немонотонный, уменьшаясь с увеличением плотности потока электронов, особенно заметной на собственном свечении локализованных возбуждений кристалла (см. вставку на рис. 4). Это прямо свидетельствует в пользу предложенной модели аннигиляции свободных экситонов при их столкновении с другими экситонными или электронными возбуждениями, приводящем к уменьшению их плотности. Вполне естественно, этот эффект выражен слабее на примесных центрах, обладающих значительным сечением захвата.

\* Как свидетельствуют исследования экзоэлектронной эмиссии из инертных кристаллов, облучаемых электронами [29], в случае, когда глубина проникновения первичных электронов существенно меньше толщины образцов, в них возникает электрическое поле, способствующее быстрому стеканию первичных электронов. Поэтому концентрация отрицательных зарядов в возбуждаемом слое только незначительно превосходит концентрацию дырочных центров.



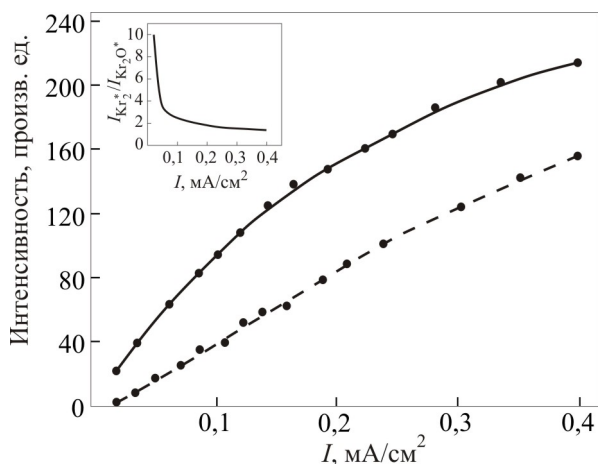


Рис. 4. Зависимость интенсивности полос  $Kr_2^*$  (сплошная кривая) и  $Kr_2O^*$ -центров (пунктир) от плотности тока возбуждающих электронов в кристаллах криптона, содержащих  $10^{-2}\%$   $O_2$ . На вставке приведена интенсивность полосы  $Kr_2^*$ -состояний относительно интенсивности излучения  $Kr_2O^*$ -центров. Образец конденсировался при температуре 30 К и экспонировался при 17 К.

Предложенная модель позволяет объяснить и другие наблюдавшиеся в работе экспериментальные особенности, в частности рост собственной люминесценции  $Kr_2^*$ -состояний с возрастанием температуры кристаллов в результате экситон-фононного рассеяния и ускорения автолокализации когерентных экситонов и рост излучения  $Kr_2^*$ -центров при введении примесей, не обладающих отрицательным сродством к электрону.

#### 4. Заключение

Проведенное в данной работе исследование люминесценции твердых смесей на основе криптона при их облучении электронами с энергией 1 кэВ позволяет сделать следующие выводы.

— Обнаружено значительное усиление собственной люминесценции матрицы криптона при введении в криптон примеси молекулярного дейтерия. Показано, что люминесценция матрицы при этом содержит только полосу излучения локализованных  $Kr_2^*$ -центров.

— В твердых смесях  $Kr-D_2$ , в отличие от системы  $He-D_2$ , не наблюдается возбуждение или диссоциация примесных молекул  $D_2$ . Обнаружено, что примесь  $D_2$  в матрице криптона выступает только в качестве центров, рассеивающих собственные возбуждения матрицы.

— На примере примесей ксенона, аргона, молекулярного дейтерия продемонстрировано, что эффект рассеяния экситонных возбуждений матрицы криптона примесными центрами особенно эффективен для примесей, не обладающих сродством к электрону. Рассеяние экситонных возбуждений матрицы криптона на примесных центрах приводит к снижению их длины свободного пробега и диффузионного смещения, уско-

рывает их автолокализацию в ограниченном объеме решетки и тем самым значительно уменьшает вероятность экситонного переноса энергии к центрам тушения собственной люминесценции матрицы, что в конечном итоге приводит к значительному росту излучения из автолокализованных возбуждений криптона.

— Экспериментально подтверждено, что основным механизмом переноса энергии в кристаллах криптона, возбуждаемых потоком электронов, является диффузионное движение свободных экситонов.

— Показано, что свободные экситоны в чистых кристаллах криптона в процессе своего диффузионного движения могут испытывать столкновения между собой либо с локализованными  $Kr_2^*$ -состояниями или  $Kr_2^+$ -центрами. В результате этого процесса плотность свободных экситонов существенно снижается, и, как следствие, это приводит к уменьшению интенсивности собственного свечения криптона.

Авторы благодарны В.Н. Самоварову, Е.В. Савченко, В.И. Фомину и П.В. Зиновьеву за плодотворные дискуссии и полезные замечания, а также А.И. Прокхватилову и М.Н. Гальцову за поддержку работы.

1. А.Ф. Прихотько, В.Г. Манжелей, И.Я. Фуголь, Ю.Б. Гайдидей, И.Н. Крупский, В.М. Локтев, Е.В. Савченко, В.А. Слюсарев, М.А. Стржемечный, Ю.А. Фрейман, Л.И. Шанский, *Криокристаллы*, Б.И. Веркин, А.Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
2. N. Shventner, E.E. Koch, and J. Jortner, *Springer Tracts in Modern Physics* **107**, Springer-Verlag-Berlin (1985).
3. G. Zimmerer, *Creation, Motion and Decay of Excitons in Rare Gas Solids*, in: *Excited State Spectroscopy in Solid*, U.M. Crossany and N. Terzi (eds.), XCVI, Corso Societe Italiana di Fisica, Bologna (1987), p. 37.
4. K.S. Song and R.T. Williams, *Self-Trapped Excitons*, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer-Verlag-Berlin (1996), Vol. 105.
5. I.Ya. Fugol', *Adv. Phys.* **37**, 1 (1988).
6. И.Я. Фуголь, А.Г. Белов, Е.И. Тарасова, *Письма в ЖЭТФ* **43**, 530 (1986).
7. И.Я. Фуголь, А.Г. Белов, Е.М. Юртаева, В.Н. Свищев, *ФНТ* **12**, 67 (1986) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **12**, 39 (1986)].
8. A.G. Belov, I.Ya. Fugol', and E.M. Yurtaeva, *Phys. Status Solidi B* **175**, 123 (1993).
9. И.Я. Фуголь, А.Г. Белов, А.Д. Климентов, А.С. Пендюк, Е.М. Юртаева, *Опт. и спектр.* **61**, 961 (1986).
10. M.E. Fajardo and V.A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **89**, 4102 (1988).
11. V.A. Apkarian, *Proceedings of Lasers '89*, in: *Society for Optical and Quantum Electronics*, K. Duke (ed.), Bolt, Alexandria (1990).
12. E.V. Savchenko, I.V. Khyzhniy, S.A. Uytunov, G.D. Gumenchuk, A.N. Ponomarov, A.N. Beyer, and M.K. Bondybyev, *ФНТ* **36**, 512 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 407 (2010)].

13. K.S. Kizer and V.A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **103**, 4945 (1995).
14. N. Schwentner, O. Dossel, and H. Nahme, *Laser Techniques for Extreme Ultraviolet Spectroscopy*, T.J. McIlrath and R.R. Freeman (eds.), *AIP Proc.* **90**, 163 (1982).
15. H. Nahme and N. Schwentner, *Appl. Phys. B* **51**, 177 (1990).
16. А.Г. Белов, М.А. Блудов, Е.И. Тарасова, *ФНТ* **35**, 1230 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 957 (2009)].
17. A.A. Adams and P.K. Hansma, *Phys. Rev. B* **22**, 4258 (1980).
18. А.Н. Зайдель, Е.Я. Шрейдер, *Спектроскопия вакуумного ультрафиолета*, Наука, Москва (1967).
19. I.Ya. Fugol', E.V. Savchenko, A.N. Ogurtsov, and O.N. Grigorashchenko, *Physica B* **190**, 347(1993).
20. I.Ya. Fugol', E.V. Savchenko, A.N. Ogurtsov, O.N. Grigorashchenko, and S.A. Gubin, *Chem. Phys.* **189**, 415 (1994).
21. Е.М. Юртаева, И.Я. Фуголь, А.Г. Белов, *ФНТ* **16**, 101 (1990) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **16**, 54 (1990)].
22. A.G. Belov, I.Ya. Fugol', E.M. Yurtaeva, and O.V. Bazhan, *J. Luminescence* **91**, 107 (2000).
23. A.M. Ratner, I.Ya. Fugol', A.G. Belov, and Yu.L. Steshenko, *Phys. Lett. A* **137**, 403 (1989).
24. M.A. Strzhemechny, N.N. Galtsov, and A.I. Prokhvatilov, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 699 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 522 (2003)].
25. N.N. Galtsov, A.I. Prokhvatilov, G.N. Shcherbakov, and M.A. Strzhemechny, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 1036 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 784 (2003)].
26. А.А. Радциг, Б.М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, Москва (1980).
27. Г. Месси, *Отрицательные ионы*, Мир, Москва (1979).
28. И.В. Хижный, *Электронно-стимулированные процессы в криокристаллах инертных элементов*, Кандидатская диссертация, Харьков (2010).
29. E.V. Savchenko, O.N. Grigorashchenko, A.N. Ogurtsov, V.V. Rudenkov, G.B. Gumenchuk, M. Lorenz, M. Frankowski, A.M. Smith-Gicklhorn, and V.E. Bondybey, *Surf. Sci.* **507–510**, 754 (2002).

## Exciton luminescence in krypton cryocrystals with an admixture of molecular deuterium

A.G. Belov and M.A. Bludov

The experimental data on VUV and UV cathodoluminescence spectra of Kr-based solid mixtures Kr-D<sub>2</sub>, Kr-D<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, and Kr-Xe-O<sub>2</sub> for various dopant concentrations are presented. It is shown that introduction of a molecular deuterium impurity into krypton cryocrystals does not result in any new spectral features, suggesting that no excitation or dissociation of D<sub>2</sub> takes place upon electron irradiation of the crystals. The intensity of the luminescence of matrix excitations is found to grow with D<sub>2</sub> concentration. It is shown that the observed intensity growth is related to localization of matrix excitons in a limited crystal volume due to their quasi-elastic scattering by deuterium impurity molecules which results in a considerable decrease in mean free path and diffusion path length of the excitons, as well as their faster localization. Possible mechanisms of luminescence quenching in pure krypton cryocrystals are discussed. It is concluded that the quenching is due to annihilation of excitons in the process of their interactions with each other and with other electronic excitations of the crystal.

PACS: 71.35.Gg Exciton-mediated interaction;  
78.60.Hk Cathodoluminescence, ionoluminescence;  
82.30.Lp Decomposition reactions (pyrolysis, dissociation and fragmentation).

Keywords: excitons, cathodoluminescence, krypton matrix, deuterium compounds, dissociation.