

## ЭКСИТОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КРИСТАЛЛЕ KI ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Л.Н. Мясникова, Ш.Ж. Сагимбаева, К.Ш. Шункеев

*Актюбинский государственный педагогический институт, г.Актобе*

На основе люминесцентной спектроскопии впервые исследовано влияние низкотемпературной упругой одноосной деформации на процесс экситон-фононного взаимодействия в кристалле KI путем регистрации температурного тушения люминесценции автолокализованного экситона. Установлено увеличение значения энергии активации тушения люминесценции автолокализованного экситона, что интерпретируется увеличением потенциального барьера безызлучательного канала распада автолокализованного экситона на радиационные дефекты в кристалле KI. Из экспериментальных данных вычислены значения частоты активных колебаний экситонов и параметра Хуанга-Риса в кристалле KI. Понижение симметрии кристалла KI при низкотемпературной одноосной деформации приводит к увеличению частоты активных колебаний экситонов, которое свидетельствует об ослаблении экситон-фононного взаимодействия приводящее к увеличению вероятности излучательной аннигиляции экситонов, что и подтверждается экспериментальными данными.

Понижение симметрии решетки возможно путем введения примесей различного размера и заряда, пластической и упругой деформацией. Пластическая деформация вызывает, как известно [1, 2], протекание в щелочногалоидных кристаллах (ЩГК) различных процессов (обратимых и необратимых), в результате которых создаются разнообразные деформационные дефекты. Примесные и вакансионные дефекты пластической деформации играют роль ловушек для стабилизации галогенных радиационных дефектов, в результате которых увеличивается эффективность создания  $X_3^-$ -центров в процессе ассоциации междоузельных атомов вблизи дивакансий созданных пластической деформацией.

Низкотемпературная упругая одноосная деформация не создает вакансионных дефектов, только изменяет параметры решетки, поэтому существенно влияет на процесс излучательной аннигиляции экситонов в ЩГК, которая чувствительна к симметричному расположению кристаллообразующих частиц. Ранее [3, 4] зарегистрирован эффект усиления собственной люминесценции ЩГК при низкотемпературной одноосной деформации. Целью данной работы было вычисление динамических характеристик люминесценции автолокализованного экситона (АЛЭ) в кристалле KI именно при низкотемпературной деформации.

Спектр свечения АЛЭ в кристалле KI при 4,2 К состоит из двух компонент:  $\sigma$ -свечения с максимумом 4,15 эВ и  $\pi$ -свечения с максимумом 3,31 эВ (рис. 1). При оптическом создании электронно-дырочных пар и при X-возбуждении интенсивность  $\sigma$ -свечения при нагреве начинает тушиться лишь после 60 К и к 80 К уменьшается всего в 3 раза [4], а  $\pi$ -свечение только при температурах выше 90 К [4]. Это означает, что если АЛЭ создаются, то при 100 К они могут быть надежно зарегистрированы. В спектре рентгенолюминесценции (РЛ) ненапряженного кристалла KI, кроме слабых  $\sigma$ - и  $\pi$ -свечений, видно несколько более интенсивное свечение с максимумом около 3,02 эВ (рис. 1).

Приложение напряжения одноосного сжатия приводит к сильному возрастанию свечения АЛЭ более чем на порядок [3]. Причем  $\sigma$ - и  $\pi$ -свечения АЛЭ возрастают одинаково. Свечение 3,02 эВ нарастает при сжатии тоже, хотя и менее эффективно. Эффект усиления интенсивности люминесценции АЛЭ происходит вероятно, из-за уменьшение эффективности безызлучательного канала распада экситона на первичные радиационные дефекты. Поэтому путем измерения температурного тушения люминесценции ЩГК в отсутствие и при низкотемпературном одноосном сжатии возможно оценить энергию активации безызлучательного перехода автолокализованного экситона.

Визуально анализируя графики (рис. 2 а, в) температурной зависимости  $\pi$  (3,31 эВ) и  $\sigma$  (4,16 эВ)-люминесценции АЛЭ в кристалле КІ до (1) и при (2) низкотемпературной (100 К) одноосной деформации можно заметить, что в интервале температур от 100 до 200 К функциональные зависимости, соответствующие кривым интенсивностей люминесценции АЛЭ монотонно убывают. Однако есть и отличие в их поведении. Кривая (2) описывающая характер люминесценции кристалла при деформации расположена выше кривой (1) соответствующей состоянию до воздействия напряжения. Из чего следует, что кривая (1) как бы «запаздывает», и это «запоздание» объясняется наличием экситон-фоонного (ЭФ) взаимодействия. Другими словами, разница между максимумами пиков интенсивностей как до, так и после деформации свидетельствует об изменении в исследуемом кристалле ЭФ взаимодействия. Мы задались вопросом, в какую сторону происходит это изменение и можно ли аналитически просчитать данное изменение, т.е. найти физическую величину ответственную за происходящее изменение?

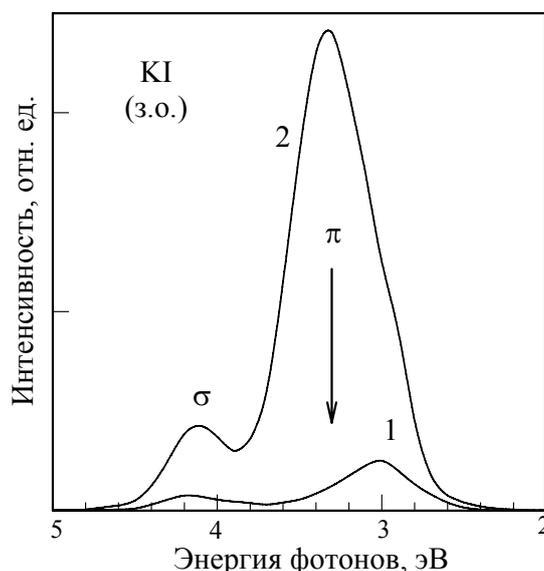


Рис. 1. Спектр рентгенолюминесценции кристалла КІ измеренные при 100 К. 1 – до сжатия кристалла; 2 – при одноосном сжатии кристаллов до 2% при 100 К

Люминесценцию АЛЭ можно рассматривать как локальное взаимодействие экситонов с колебаниями решетки по аналогии с примесными центрами люминесценции согласно модели Мотта.

Квантовый выход люминесценции АЛЭ можно описать вероятностями излучательных и безызлучательных переходов, согласно следующей формуле:

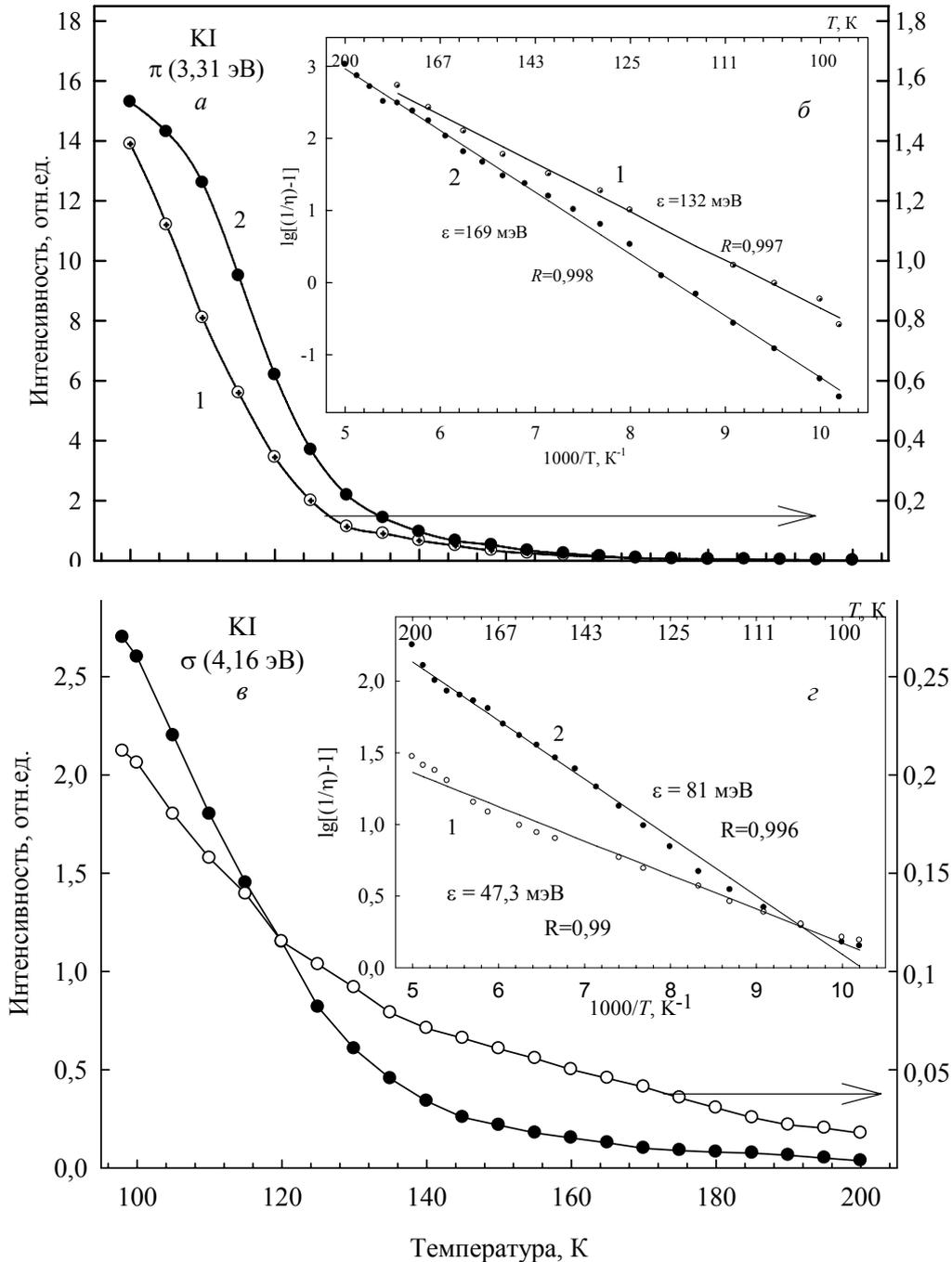
$$\eta = \frac{I(T)}{I_0} = \frac{f_0}{f_0 + d}, \quad (1)$$

где  $f_0$ ,  $d$  – вероятности излучательных и безызлучательных переходов АЛЭ в ЩГК. По Мотту вероятность излучательных переходов АЛЭ не зависит от температуры и определяется временем жизни АЛЭ  $f_0 = 1/\tau_0$ . Вероятность безызлучательного перехода АЛЭ напротив зависит от температуры  $d = d_0 \exp(-\varepsilon/kT)$ . С учетом представленных зависимостей  $\eta$  имеет следующий вид:

$$\eta = \frac{I(T)}{I_0} = \frac{1}{1 + \tau_0 d_0 \exp(-\varepsilon/kT)} \quad (2)$$

где  $I(T)$  – интенсивность свечения АЛЭ, которая зависит от температуры,  $I_0$  – интенсивность излучения АЛЭ до начала температурного тушения.

При таком подходе, регистрируя зависимость РЛ от температуры, можно судить о вероятностях безызлучательной аннигиляции экситонов, и по наклону прямой  $\lg((1/\eta)-1) \sim (1/T)$  определить энергию активации безызлучательного перехода при упругой деформации решетки.



а, в – зависимость интенсивности  $\pi$ -,  $\sigma$ -люминесценции с ростом температуры  $I \sim f(T)$ ;  
 б, г – спектры интенсивности  $\pi$ -,  $\sigma$ -люминесценции, построенной в координатах Аррениуса  $\lg[(1/\eta)-1]$ .

Рис. 2. Температурная зависимость  $\pi(3,31 \text{ эВ})$  и  $\sigma(4,16 \text{ эВ})$ -люминесценции АЛЭ в кристалле КИ до (1) и при низкотемпературной (100 К) одноосной деформации (2)

В работе [5] были получены значения энергии активации  $\pi$ -люминесценции кристалла КИ до деформации  $\epsilon=132 \text{ мэВ}$  (корреляция  $R=0,997$ ), а после деформации  $\epsilon=169 \text{ мэВ}$

(корреляция  $R=0,998$ , рис. 2 б, таблица 1). Для  $\sigma$ -люминесценции значения энергии активации до и после воздействия напряжения соответственно равны  $\varepsilon=47,3$  мэВ (корреляция  $R=0,99$ ) и  $\varepsilon=81$  мэВ (корреляция  $R=0,996$ , рис. 2 г, таблица 1). Это дает возможность утверждать, что увеличивается высота барьера, разделяющего каналы излучательного и радиационного дефектообразования на  $\Delta\varepsilon=37$  мэВ для  $\pi$ -люминесценции и на  $\Delta\varepsilon=33,7$  мэВ для  $\sigma$ -люминесценции кристалла КІ.

Следует особо подчеркнуть, что все эксперименты по измерению температурной зависимости РЛ были выполнены на зонноочищенных (з.о.) кристаллах или на кристаллах с максимально заниженной концентрацией неконтролируемых примесей. Это обстоятельство связано с тем, чтобы предотвратить передачу энергии возбуждения на примеси, и тем самым, зарегистрировать изменение интенсивности только собственного свечения АЛЭ.

В интервале температур от 150 до 200 К на графике (рис. 2 а) температурной зависимости  $\pi$ -люминесценции (3,31 эВ) АЛЭ в кристалле КІ замечаем, что кривые соответствующие излучению до и при деформации совпадают, хотя при построении данной зависимости в координатах Аррениуса (рис. 2 б) сразу становится видно, они не накладываются друг на друга. Однако при температуре более 200 К эти две кривые пересекутся и выше окажется кривая соответствующая излучению до деформации. По этому можно предположить, что при более высоких температурах влияние на излучение первоначальной деформации уменьшается, и в кристаллах начинают происходить другие процессы, возможно связанные с увеличением частоты колебаний узлов кристаллической решетки.

Из спектров РЛ кристалла КІ можно определить ширину полосы излучения АЛЭ на полувысоте при 100 К, как до, так и после низкотемпературной одноосной деформации (рис. 1). Ширина полосы излучения кристалла КІ до деформации с максимумом при 3,31 эВ на полувысоте при 100 К составляет 0,63 эВ (совпадает с высокой точностью с данными работы [6]), после одноосной низкотемпературной деформации – 0,6 эВ (таблица 1). По нашим экспериментальным данным можно заключить, что энергия полуширины при температуре жидкого азота после деформации почти на 4,8% меньше, чем в кристалле не подвергнутому напряжению.

Форма полос свечения РЛ кристалла КІ при 100 К является гауссовой (рис. 1). При высоких температурах полоса излучения сохраняет свою симметричную форму. С возрастанием температуры пики свечения кристалла КІ смещается в высокоэнергетическую сторону. Полуширина полос излучения увеличивается с температурой (см. рис. 3).

Изменение энергии активации температурного тушения  $\pi$ - и  $\sigma$ -люминесценции [5] и ширины полосы излучения на ее полувысоте (рис. 3) для КІ до и после воздействия низкотемпературного напряжения показывают, что в этих кристаллах изменяется ЭФ взаимодействие. Спектральная ширина оптической полосы в кристаллах зависит от температуры, что позволяет определить частоты активных колебаний экситонов. Анализ кривых РЛ кристалла КІ показал, что спектры излучения хорошо аппроксимируются гауссовыми кривыми. В соответствии с этим для формы оптических полос можно использовать полуклассическую модель адиабатных кривых в гармоническом приближении. Отклонения от гауссовой формы полосы  $\pi$ - и  $\sigma$ -люминесценции в спектре РЛ кристалла КІ становятся существенными только на крыльях данных полос. Лишь начиная с уровня 1/11 от максимума интенсивности и ниже отклонение от формы гауссовой кривой становится значительным (порядка 13-15%).

В гармоническом приближении зависимость ширины оптической полосы от температуры описывается формулой:

$$\sigma(T) = \sigma(0) \text{cth}^{1/2}(\hbar\omega/2kT), \quad (3)$$

где  $\sigma(T)$  – значение ширины полосы излучения на ее полувысоте при температуре  $T$ ;  $\sigma(0)$  – полуширина полосы излучения при предельно низких температурах;  $\omega$  – частота активных колебаний исследуемого центра.

Каждому электронному состоянию центра сопоставляется гармонический осциллятор со своей частотой и своей равновесной координатой. Адиабатические потенциалы в этом приближении представляют собой параболы, имеющие для различных электронных состояний разные положения минимума. В работе [6] по формуле (3) вычислены значения частот активных колебаний экситонов для  $\pi(3,31 \text{ эВ})$ - и  $\sigma(4,16 \text{ эВ})$ -свечений кристалла KI до воздействия гидростатического сжатия. Причем, как было отмечено авторами [6], значение частоты  $\pi$ -люминесценции ( $\omega_0^\pi = 7,2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ) значительно меньше аналогичной частоты  $\sigma$ -люминесценции ( $\omega_0^\sigma = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ).

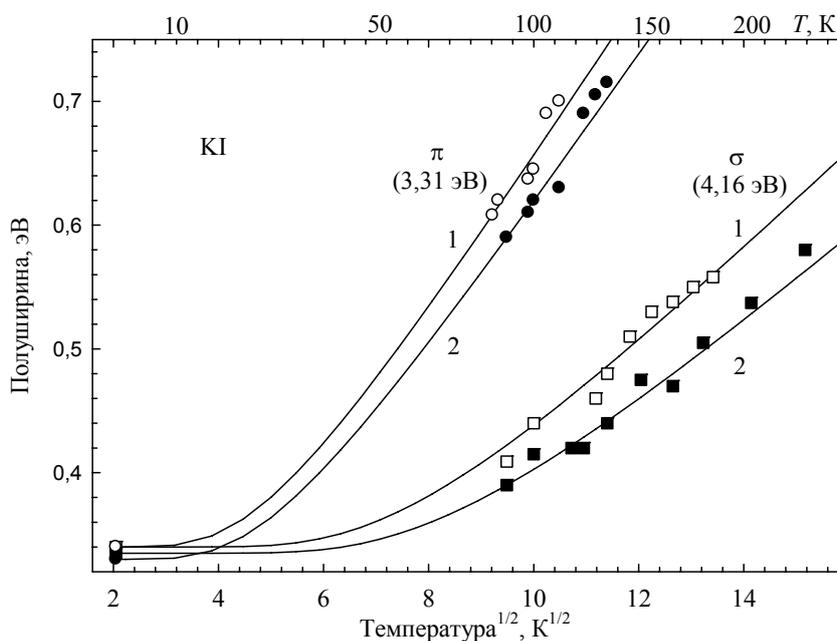


Рис. 3. Температурные зависимости полуширины полос  $\pi$ - и  $\sigma$ -излучения кристалла KI до деформации (1) и после одноосной низкотемпературной деформации (2). Сплошной линией изображена функция:

$$\sigma(0)c\text{th}^{1/2}(\hbar\omega/2kT)$$

Нами также был произведен расчет по формуле (3) и получены значения частоты активных колебаний АЛЭ до ( $\omega_0^\pi = 7,19 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ,  $\omega_0^\sigma = 1,82 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ) и после низкотемпературного сжатия  $\pi$ - и  $\sigma$ -люминесценции кристалла KI ( $\omega^\pi = 7,63 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ,  $\omega^\sigma = 2,23 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , таблица 1). Значение полученных частот показывает, что при электронно-колебательных переходах электроны взаимодействуют с акустическими фононами. Изменения частот колебаний свидетельствует об изменении вида адиабатической потенциальной кривой возбужденного состояния.

На рисунке 3 сплошной линией представлена функция  $\sigma(0)c\text{th}^{1/2}(\hbar\omega/2kT)$ . Порядок хорошо соответствует экспериментальным точкам. Совпадение между вычисленными кривыми и экспериментальными точками в пределах ошибки.

Стоксовый сдвиг характеризует разность между минимальной энергией, необходимой для создания АЛЭ, и величиной излучаемой им энергии:

$$S = E_{ex}^z - E_{(\sigma,\pi)}^l,$$

где  $E_{ex}^z$  – положения максимумов полос поглощения свободных экситонов;  $E_{(\sigma,\pi)}^l$  – положения максимумов люминесценции.

Знание частот, актуальных в ЭФ взаимодействии, и величин стоксовых потерь позволяет оценить параметр Хуанга-Риса [7]

$$S = \frac{S_R}{\hbar\omega}.$$

Названный параметр с одной стороны характеризует ЭФ взаимодействие, так как показывает количество фононов, рождающихся при одном излучательном электронно-колебательном переходе, с другой стороны характеризует степень локализации волновой функции.

Стоксовы потери у экситонов связаны с возбуждением внутримолекулярных колебаний, а они слабо чувствительны к деформации, поэтому при оценке параметра Хуанга-Риса, как до, так и после приложения напряжения, мы берем одно и то же значение величины стоксовых потерь данного кристалла.

Значение данного параметра  $\pi$ -люминесценции кристалла KI до деформации равно 540, а после приложения низкотемпературного одноосного напряжения – 509; для  $\sigma$ -люминесценции значения указанного параметра соответственно равны 141 и 115 (таблица 1). В кристалле KI подвергнутому одноосному низкотемпературному напряжению параметр Хуанга-Риса уменьшается, что указывает на увеличение величины частоты активных колебаний. Разница между параметрами Хуанга-Риса до деформации и после приложения напряжения равна  $\Delta S^\pi = 31$  и  $\Delta S^\sigma = 26$ .

Таблица 1 – Спектральные характеристики кристалла KI [7, 8]. В скобках значения полученные авторами.

Кристалл KI	$\pi$ (3,31 эВ)-свечение		$\sigma$ (4,16 эВ)-свечение	
	до деформации	после деформации	до деформации	после деформации
Энергия активации, мэВ	132 (132)	(169)	46,2 (47,3)	(81)
Полуширина, эВ (при 100 К)	0,64 (0,645)	(0,61)	(0,44)	(0,415)
Частота активных колебаний АЛЭ, $c^{-1}$	$7,2 \cdot 10^{12}$ ( $7,19 \cdot 10^{12}$ )	( $7,63 \cdot 10^{12}$ )	$1,8 \cdot 10^{13}$ ( $1,82 \cdot 10^{13}$ )	( $2,23 \cdot 10^{13}$ )
Величина стоксовых потерь, эВ	2,56		1,69	
Параметр Хуанга-Риса	(540)	(509)	(141)	(115)

Полученные результаты согласуются с тем, что низкотемпературная одноосная деформация оказывает существенное влияние на формирование люминесценции АЛЭ. Если бы наличие деформации не оказывало бы влияния на строение автолокализованного экситона, различия в динамических характеристиках образцах были бы менее существенными. Кроме того, не претерпели бы существенные качественные изменения сами оптические спектры.

Таким образом, понижение симметрии кристалла KI при низкотемпературной одноосной деформации приводит к увеличению частоты активных колебаний экситонов, которое свидетельствует об ослаблении экситон-фононного взаимодействия приводящее к увеличению вероятности излучательной аннигиляции экситонов, что и подтверждается экспериментальными данными.

### Литература

1. Babin V., Elango A., Kalder K., Maaros A., Shunkeev K., Vasilchenko E., Zazubovich S. Luminescent defects created in alkali iodides by plastic deformation at 4.2 K // Journal of Luminescence, 1999, V. 81, P. 71–77.

2. Babin V., Bekeshev A., Elango A., Kalder K., Maaros A., Shunkeev K., Vasilchenko E., Zazubovich S. Effect in uniaxial stress on luminescence of undoped and thallium-doped KI and RbI crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, V. 11., P. 2303–2317.
3. Babin V., Bekeshev A., Elango A., Kalder K., Shunkeev K., Vasilchenko E., Zazubovich S. Effect of uniaxial stress on dynamics of electroic excitations in alkali halides // *Journal of Luminescence*, 1998, 76&77, P. 502–506.
4. Ikezawa M., Kojima T. Luminescence of Alkali Halide Crystals Induced by UV-Light at Low Temperature // *J. Phys. Soc. Japan*, 1969, 27, 6, P. 1551–1563.
5. Шункеев К.Ш., Сармуханов Е.Т., Бармина А.А., Мясникова Л.Н., Сагимбаева Ш.Ж., Шункеев С.К. Особенности температурного тушения люминесценции автолокализованного экситона в щелочногалогенидных кристаллах при низкотемпературной деформации // *Физика твердого тела*, 2008, Т. 50, № 10, 1729–1732.
6. Nishimura H., Tsujimoto T., Nakayama M., Horiguchi T., Kobayashi M. Effects of hydrostatic pressure on the self-trapped exciton luminescence in KI. // *Journal of the Physical Society of Japan*, 1994, Vol. 63, No. 7, July, pp. 2818-2824.
7. Ридли Б. Квантовые процессы в полупроводниках. М: Мир, 1986. – 304 с.
8. Song K.S., Williams R.T. The self-trapped excitons, Berlin: Springer-Verlag, 1993. – 404 p.

#### **ТӨМЕНГІ ТЕМПЕРАТУРАЛЫҚ БІР ӨСТІ ДЕФОРМАЦИЯЛАНҒАН КІ КРИСТАЛДАРЫНДАҒЫ ЭКСИТОН-ФОНОНДЫ ӘСЕРЛЕСУ**

**Л.Н. Мясникова, Ш.Ж. Сағымбаева, Қ.Ш. Шүңкеев**

Люминесценттік спектроскопия негізінде тұңғыш рет КІ кристалында төменгі температуралық серпімді деформация кезінде экситон-фонондық әсерлесу өздігінен қармалған экситондардың сәуле шығару процесінің температуралық тәуелділігін тіркеу арқылы зерттелінді. КІ кристалындағы өздігінен қармалған экситондардың сәуле шығаруының бәсеңдеу процесін сипаттайтын активация энергиясының өсуі экситондардың сәуле шығара немесе радиациялық ақауларға ыдырау каналдарының арасындағы потенциалды бөгеттің артқандығымен түсіндіріледі. КІ кристалы үшін эксперимент нәтижелерінен экситондардың тербеліс жиеліктері мен Хуанг-Рис параметрі есептелінді. Сонымен КІ кристалының төменгі температура әсерінен симметриясының төмендеуі экситондардың тербеліс жиеліктерінің артуына әкеліп соқтырады да, решеткада экситон-фонондық әсерлесу нашарлайды, осының барлығы экситондардың сәуле шығара ыдырауына алып келетіндігі дәлелденді.

#### **EXCITON-PHONON INTERACTION IN ALKALI HALIDE CRYSTALS BY LOW TEMPERATURE UNIAXIAL STRESS**

**L. Myasnikova, Sh. Sagimbaeva, K. Shunkeyev**

For the first time on the basis of luminescence spectroscopy the influence of low temperature elastic uniaxial stress on the process of exciton-phonon interaction in crystal KI was studied by registering temperature quenching of self-trapped exciton's (STE) luminescence. An increase of activation energy of STE luminescence quenching is detected, which is interpreted by the increase of potential barrier of non-irradiative channel of STE decay on radiation defects in crystal KI. The experimental data were used for the calculation of the exciton active fluctuation's frequency and Huang-Rhys factor in crystal KI. The crystals KI lattice symmetry lowering at low temperature uniaxial stress leads to the frequency increase of exciton active fluctuations. This is an evidence for exciton-phonon interaction weakening, which leads to probability increase of exciton irradiative annihilation proved by experimental data.