

О влиянии температуры и деформации на экситон-фононное взаимодействие в кристалле KBr

About influence on exciton-phonon interaction in crystal KBr by temperature and deformation

Жантурина Н.Н., Шункеев К.Ш.

Актюбинский государственный педагогический институт (E-mail: shunkeev@rambler.ru)

Сілтілі-галоидты кристалдарда Урбах ережесі негізінде экситон-фонондық әсерлесудің температураға және деформацияға тәуелділігі зерттелді. Кейбір сілтілі-галоидты кристалдар үшін экситон-фонондық әсерлесудің константасының төменгі температуралық шекті мәні есептелді. Температура мен деформацияның өсуіне байланысты экситон-фонондық әсерлесудің азаятындығы тағайындалды. Бұл құбылыс экситондардың серпімді деформация әсерінен сәуле шығару қабілеттілігінің артуымен түсіндіріледі. Экситондардың автолокализациясының ықтималдылығының арту эффектісі аталған құбылыстың тәжірибелік расталғанын көрсетеді.

There are the dependence of exciton-phonon interaction by temperature and deformation in alkali halide crystals, based on Urbah rule. The low temperature finite value of constant of exciton-phonon interaction was estimated. The exciton-phonon interaction decreases with the increasing temperature and deformation. This appearance is explained the increasing the ability of emission by elastic deformation. Experimental acknowledgement of it is the effect of increase in probability of autolocalization excitons with radiating annihilation

Взаимодействие экситонов с фононами определяет природу существующих в них экситонных состояний, а следовательно, и характер физических процессов, протекающих при образовании экситонов. В кристаллах со слабым экситон-фононным взаимодействием существуют свободные экситоны, а в кристаллах с сильным экситон-фононным взаимодействием возможно существование автолокализованных экситонов. Эти состояния разделены между собой потенциальным барьером, поэтому показано, что в щелочногалогидных кристаллах оба типа экситонных состояний сосуществуют. Переход из свободного состояния в автолокализованное при высоких температурах осуществляется при помощи термической активации, а при низких — способом квантовомеханического туннелирования [1, 2].

Для автолокализации экситонов требуется некоторое локальное возмущение. Такими возмущениями являются колебания решетки, которые вызывают пространственный и термический флуктуирующий потенциал для экситона [3].

В своей работе мы рассмотрели два вида таких возмущений: действие температуры и одноосное сжатие. Ранее [4, 5] экспериментально установлено, что в поле напряжения одноосного сжатия свободный пробег экситонов существенно сокращается, в результате чего увеличивается вероятность автолокализации экситонов в регулярных узлах решетки с последующей излучательной аннигиляцией.

В щелочногалогидных кристаллах развитие континуальной теории автолокализации низкоэнергетических электронов возбуждения в условиях понижения симметрии решетки способствует более полному раскрытию теории автолокализованных экситонов в анизотропных твердых телах. Проанализированы зависимости константы экситон-фононного взаимодействия отдельно от температуры и величины деформации. По континуальной модели Тойозавы существуют два вида фононов: акустические и оптические и соответственно две константы [6]. Первая, в свою очередь, несет ответственность за процесс автолокализации экситонов и в континуальной модели определяется как

$$g = \frac{B}{A}, \quad (1)$$

где $A = 3\pi\hbar^2 / 2ma_0^2$ — кинетическая энергия экситона или полуширина экситонной зоны; $B = \frac{E_d^2}{2\beta a_0^3}$

— энергия релаксации решетки; m — эффективная масса экситона; a_0 — постоянная решетки; E_d — деформационный потенциал; β — упругая постоянная решетки. Акустическая ветвь значительно

слабее, однако она обладает короткодействующим характером и поэтому может приводить к качественно новым эффектам.

Полуширина экситонной зоны A играет существенную роль в процессе локализации экситона в решетке. Выигрыш энергии при релаксации решетки вокруг экситона называется энергией релаксации решетки. При локализации экситон должен перейти в состояние, в котором его импульс не является определенным. При этом энергия экситона повышается на величину A по сравнению с минимумом. В том случае, когда $B < A$, автолокализованное состояние экситона является не стабильным, а лишь метастабильным. В обратном случае, когда $B > A$, автолокализованное состояние является стабильным, а состояние свободного состояния метастабильным. Эти состояния разделены между собой потенциальным барьером.

Одним из хорошо изученных эффектов, зависящих от температуры, является экситонное поглощение. Поглощение автолокализованных экситонов должно находиться в области более низких энергий, чем первый экситонный пик поглощения. На длинноволновом спаде низкоэнергетической экситонной полосы поглощения имеется хвост поглощения, описываемый при достаточно высоких температурах соотношением, называемым правилом Урбаха:

$$I = I_0 \exp \left\{ -\delta \frac{h(\nu_0 - \nu)}{kT} \right\}, \quad (2)$$

где I — интенсивность поглощения; T — температура; параметр δ характеризует температурно-зависимый наклон спектральной характеристики; $h(\nu_0 - \nu)$ — энергия фононов, взаимодействующих с экситонами. Правило Урбаха представляет большой интерес в связи с тем, что еще ранее Тойзавой была предсказана его связь с процессом автолокализации экситонов. Он сформулировал простую модель, основанную на взаимодействии мгновенно локализованных экситонов с фононами. Если поглощается свет с энергией, меньшей, чем ширина запрещенной зоны, то дефицит энергии в поглощении преодолевается через взаимодействие с фононами. То есть в области «хвоста» усиливаются экситон-фононные взаимодействия, и константа начинает зависеть от температуры. Через спектр поглощения Урбаха можно удачно проанализировать экспоненциальное распределение энергий автолокализованных экситонов [7]. Эмпирический коэффициент в законе Урбаха позволяет определить константу экситон-фононного взаимодействия. Шрейбером и Тойзавой была установлена следующая связь между параметром наклона и коэффициентом экситон-фононного взаимодействия:

$$g = \frac{s}{\sigma}, \quad (3)$$

где s — пошаговый индекс, определяется геометрической размерностью решетки. В трехмерном случае $s = 1,5$ для щелочногалоидных кристаллов [2], а g определяется как отношение энергии релаксации решетки к полуширине экситонной зоны.

Причем при высоких температурах обнаруживается зависимость δ от температуры:

$$\delta = \delta_0 \frac{2kT}{\hbar\omega} \operatorname{tg} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right). \quad (4)$$

Нами рассчитан низкотемпературный предел g -некоторых щелочногалоидных кристаллов, представленный в таблице.

Т а б л и ц а

Значения низкотемпературных пределов констант экситон-фононного взаимодействия некоторых щелочногалоидных кристаллов

Кристалл	σ_0	g
KBr	0,79	1,9
KI	0,82	1,83
KCl	0,78	1,92
NaCl	0,76	1,97

При взаимном согласовании выражений (3), (4) получаем зависимость константы экситон-фононного взаимодействия от температуры:

$$g = \frac{s\hbar\omega}{2kT\delta_0 \operatorname{tg}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}. \quad (5)$$

Характер этой зависимости наглядно показан на графике (рис. 1).

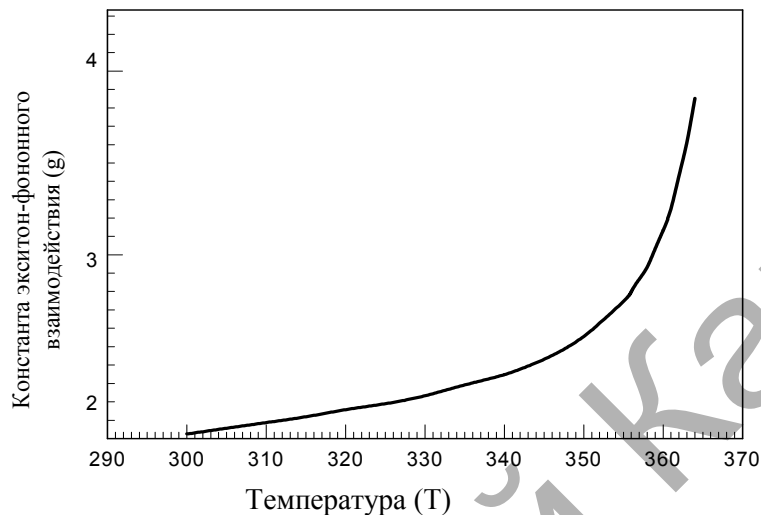


Рис. 1. Зависимость константы экситон-фононного взаимодействия от температуры (KBr)

Из полученного графика видно, что константа экситон-фононного взаимодействия растет экспоненциально с ростом температуры. Действительно, при увеличении температуры происходит термическое расширение кристалла, что приводит к усилению экситон-фононного взаимодействия. Эти факты согласуются с рассматриваемой нами континуальной моделью ЦГК и подтверждают флуктуационную природу потенциального барьера автолокализации экситонов.

В температурном диапазоне, когда происходит тушение интенсивности люминесценции свободных экситонов, увеличивается интенсивность автолокализованных экситонов. Это означает, что между свободным и автолокализованным состояниями экситонов существует потенциальный барьер, высота которого уменьшается, а в последующем, с ростом температуры кристалла, полностью исчезает [8].

При достаточно низких температурах зависимость константы экситон-фононного взаимодействия от температуры почти исчезает. Как видно из рисунка, для кристалла KBr предельной является температура 300 К. Это означает, что до 300 К в кристалле KBr высота потенциального барьера не зависит от температуры.

Как видно из графика, для кристалла KBr существенное уменьшение потенциального барьера начинается от 360 К.

Эти данные совпадают с экспериментально полученной температурной зависимостью спектра кристалла KBr, приведенной в работе [7], где спад интенсивности люминесценции кристалла начинается от 355 К.

Согласно выражению (1) получаем, что

$$g = \frac{B}{A} = \frac{mE_d^2}{3\pi\beta a_0 \hbar^2}. \quad (6)$$

В случае одноосного сжатия коэффициенты зависят от деформации и принимают вид [7]:

$$A = \frac{\left(2 + 1/\varepsilon^2\right) \pi \hbar^2}{2ma_0^2}, \quad B = \frac{E_d^2}{2\beta a_0^3 \varepsilon^{7/3}},$$

где ε — деформация.

При одноосном сжатии в ШГК из-за понижения симметрии кристаллической решетки высота потенциального барьера для автолокализации экситонов должна уменьшаться, и это приводит к увеличению вероятности автолокализации экситонов, отсюда

$$g = \frac{B}{A} = \frac{mE_d^2}{3\pi\beta a_0 \hbar^2 \varepsilon^{7/3} (2 + 1/\varepsilon^2)}. \quad (7)$$

На рисунке 2 на примере кристалла КВг построен график зависимости константы экситон-фононного взаимодействия от величины деформации, согласно которому установлено, что с ростом степени относительной деформации (ε) уменьшается константа экситон-фононного взаимодействия (g). Одноосное сжатие на несколько порядков уменьшает постоянную решетки, значит, уменьшается потенциальный барьер между свободным и автолокализованным состоянием экситона. Показано, что уменьшение высоты автолокализационного барьера происходит из-за усиления взаимодействия экситонов с акустическими фононами. Уменьшение константы экситон-фононного взаимодействия с ростом степени относительной деформации хорошо согласуется с тем фактом, что при действии одноосного сжатия возрастает интенсивность люминесценции автолокализованных экситонов [9].

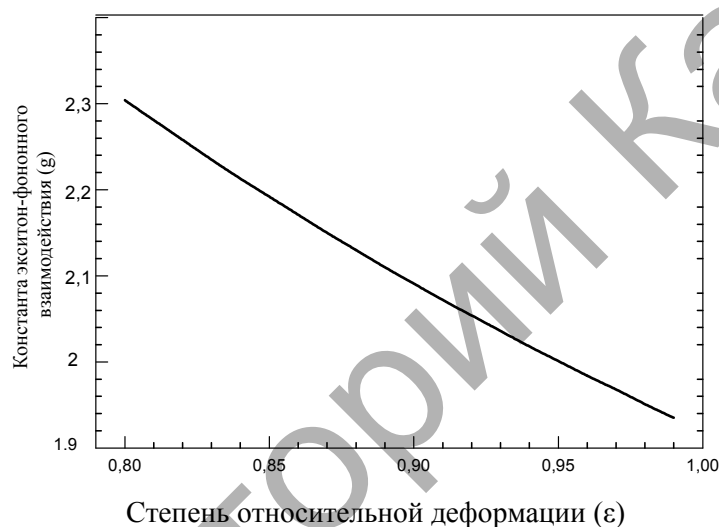


Рис. 2. Зависимость константы экситон-фононного взаимодействия от деформации

Для изучения экситон-фононного взаимодействия мы исследовали правило Урбаха, связь которого с процессом автолокализации предсказывал Тойозава. В этом законе эмпирический коэффициент наклона имеет связь с константой короткодействующего экситон-фононного взаимодействия. Анализ формул (5) и (6) и графиков позволяет заключить, что константа экситон-фононного взаимодействия возрастает в обоих случаях — с ростом температуры и одноосной деформации. Этим можно объяснить схожесть экспериментальных эффектов, происходящих при увеличении температуры и одноосной деформации кристалла [10]. С увеличением константы экситон-фононного взаимодействия вероятность автолокализации экситонов также повышается.

Таким образом, в ШГК с уменьшением температуры и степени относительной деформации в щелочногалоидных кристаллах уменьшается экситон-фононное взаимодействие. Экспериментальным подтверждением этого является эффект увеличения вероятности автолокализации экситонов с излучательной аннигиляцией [3–5].

References

1. Aluker E.D., Lusic D.J., Chernov S.A. Electronic excitation and a radioluminescence in alkali halide crystals. — Riga: Zinatne, 1979. — 252 p.
2. Lushchik Ch.B., Lushchik A.Ch. Disintegration electronic excitation with formation of defects in solid states. — M.: Nauka, 1989. — 264 p.
3. Vasilev A.N., Mihajlin V.V. Introduction in spectroscopy of dielectrics. — M., 1998. — 213 p.

4. *Babin V., Bekeshev A., Elango A. et al.* Effect of uniaxial stress on dynamics of electronic excitations in alkali halides / *Journal of Luminescence*. — 76&77 (1998) 502–506. — 231 c.
5. *Babin V., Elango A., Kalder K. et al.* Luminescent defects created in alkali iodides by plastic deformation at 4.2 K / *Journal of Luminescence*. — 81 (1999). 71–77. — 215 c.
6. *Yutaka Toyozawa.* Optical processes in solids // Cambridge University press, 2003.
7. *Sagimbaeva Sh. Z.* Temperature suppression of a luminescence from selftraped excitons by low temperature monoaxial deformation. The author's abstract dissertation on competition of a scientific degree the candidate of physical and mathematical sciences. — Aktobe (Kazakhstan), 2003. — 17 p.
8. *Babin V., Bekeshev A., Elango A. et al.* Effect of uniaxial stress on luminescence of undoped and thallium-doped KI and RbI crystals // *J.Phys.: Condens. Matter* 11 (1999) 2303–2317, 141 p.
9. *Song K.S., Williams R.T.* Self-Trapped Excitons, Springer series in Solid-State Sciences. — Vol. 105 / Springer-Verlag. — Berlin, 1993.
10. *Tulepbergenov S.K.* Modeling of influence on selftraped and disintegration electronic excitation in alkali halide crystals by deformation: Dissertation on competition of a scientific degree the candidate of physical and mathematical sciences. — Aktobe (Kazakhstan), 2002. — 120 p.

УДК 538.9.

Применение методов компьютерного моделирования при исследовании устойчивости молекулярных структур

Use of computer moderating methods at research of molecular structure stability

Карстина С.Г.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: upo@ksu.kz)

Компьютерлік модельдеу және мультифракталды талдау әдістерімен молекулярлық қабаттың біртекті емес борқылдақ беткейінде адсорбцияланған молекулааралық өзара әрекеттестіктер кезінде тұрақты фракталды құрылымдардың түзілу процестері зерттелді. Тұрақты молекулярлық құрылымдардың түзілу процестері жинақталған фракталды өлшемдердің, матрицаның реттелуінің, өтіп жатқан реакциялардың энтропиясының өзгеру жылдамдығының және жылдамдық коэффициенттерінің өзгеруімен бірге жүретіндігін көрсетті. Бұл өлшемдердің өзгеру сипаты өзара әрекеттесуші молекулалардың бастапқы бөлінісіне, өзара әрекеттесу мүмкіндігіне, матрица мен оның температурасының бастапқы реттелуіне байланысты болады. Мақалада алынған нәтижелер электрондық козу және аннигиляция энергиясын көшіру кезіндегі молекулярлық кластерлердің адсорбцияланған қабатында түзулер кезінде люминесценцияның өшу кинетикасын өзгерту жөніндегі эксперименталдық мәліметтермен расталды.

By the methods of computer moderating and multifractal analysis are researched processes of local fractal structures at intermolecular interactions in adsorbed on heterogeneous porous surface of molecular layer. It is shown, that formation of stable molecular structures are accompanied by changes of generalized fractal dimensions, ordering of the matrix, rate of entropy change and rate coefficients of reactions. Nature of these parameters depend on initial distribution of interacting molecules, probability of interaction, initial ordering of matrix and its temperature. The derived results in work are confirmed by experimental data on change in luminescence decay kinetics in formation in adsorbed layer of molecular clusters in the electron excitation energy transfer and annihilation.

В дисперсных матрицах в результате обмена энергией, веществом и информацией с окружением [1–4] при достижении некоторого критического состояния возможно образование локальных устойчивых молекулярных структур [5, 6]. Данный процесс может сопровождаться локализацией энергии возбуждения на масштабах порядка радиуса корреляции, изменением скорости и механизмов межмолекулярных взаимодействий [2–4, 7, 8], термодинамических и фрактальных параметров матрицы в целом. Экспериментально протекание указанных процессов можно обнаружить по изменению кинетики затухания люминесценции и изменению соотношений между кинетическими параметрами процессов разгорания или затухания люминесценции. В дополнение к экспериментальным результатам детально проанализировать изменения кинетических, термодинамических и фрактальных параметров