

## Моделирование кинетики автолокализации экситонов в кристаллах KI и RbI при всестороннем сжатии решетки

### Modeling the kinetics of excitons self-trapping in crystals KI and RbI under uniform compression of the lattice

Жантурина Н.Н., Шункеев К.Ш.

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

Сілтiлi-галоидты кристалдардағы экситондардың тұрақталу жылдамдығы теориясы қарастырылды. KI және RbI кристалдарында экситондардың тұрақталу жылдамдығының температурадан тәуелдi графигi салынып, температура артқан сайын тұрақталу жылдамдығы жоғарылай түсетiнi көрсетiлдi. Осы кристалдарда бос жүйе гамильтонианың пайдалана отырып, бос экситондардың тұрақталуға дейiн уақыт, еркін жүгiру жолы формулалары қорытылып, KI және RbI кристалдарында сәйкес шамалар есептелiндi. RbI, KCl, KI, KBr, NaBr, NaI, CsI қатарында бос экситондардың өмiр сүру уақыты азаятыны талданды. Алынған нәтижелер эксперименттiк мәндермен сәйкес келiп, сiлтiлi-галоидты кристалдардағы люминесценция кинетикасын және ақаулар пайда болу шарттарын зерттеуге мүмкiндiк бердi.

In the article the theory of auto localization rate of excitons is considered. With help of the graphs it was shown that in KI and RbI crystals with increasing temperature the rate of auto localization increases and decreases with increasing degree of compression at a fixed temperature. With use of the quantum-mechanical methods we were able calculate the lifetime of free excitons, the free run length of excitons before auto localization. We have analyzed that the lifetime of free excitons decreases in the sequence RbI, KCl, KI, KBr, NaBr, NaI, CsI. The results are in good agreement with experimental data and allow us to study the kinetics of luminescence decay and conditions of defect formation in alkali halide crystals.

Изменение физических свойств материалов при облучении определяется процессом накопления устойчивых при условиях эксперимента структурных дефектов — результатом сложной совокупности протекающих во времени реакций создания, отжига первичных дефектов и их взаимодействия с вновь генерируемыми электронными возбуждениями и дефектами [1].

Прогресс в развитии современных представлений о физике радиационно-стимулированных процессов в ионных кристаллах достигнут благодаря совершенствованию скоростных методов регистрации. Установлено, что образование первичных радиационных дефектов происходит в основном при безызлучательном распаде электронных возбуждений в ненарушенной решетке. Особое внимание уделялось выяснению природы короткоживущего возбужденного состояния, которое предшествует созданию первичных структурных дефектов. Несмотря на то, что уже освоен субпикосекундный диапазон измерений, такие кинетические параметры, как скорость релаксации автолокализованных экситонов, время люминесценции, время образования дефектов при различных температурах еще мало изучены.

Установлено, что при низких (10 К) температурах облучения в щелочногалоидных кристаллах (ЩГК), наряду с автолокализованными экситонами (АЛЭ), возникают и короткоживущие, и устойчивые френкелевские дефекты. Короткоживущие дефекты и АЛЭ при низких температурах спонтанно аннигилируют в ходе мономолекулярного процесса [2].

В ряде кристаллов квазичастицы (экситоны) могут существовать как в свободном, так и в автолокализованном состояниях. Эти состояния разделены между собой автолокализационным барьером. Экситоны рождаются светом в свободном состоянии, но до высвечивания часть их успевают автолокализоваться, преодолевая автолокализационный барьер.

Ранее [3] исследовано влияние температуры на эффективность создания короткоживущих дефектов в ЩГК. Установлено, что: в интервале температур 80–270 К преимущественно образуются АЛЭ; с ростом температуры облучения выше комнатной эффективность создания  $F$ -центров увеличивается с энергией активации; кроме разделенных  $F$ - и  $H$ -центров, эффективно образуются дефекты другой природы, ответственные за полосы поглощения с соответствующими энергиями, энергия создания которых максимальна при высоких температурах; создание всех дефектов при высокотемпературном облучении щелочногалоидных кристаллов происходит безынерционно, а их разрушение описывается кинетикой второго порядка.

Все эти экспериментальные данные позволяют исследовать кинетику автолокализации экситонов в щелочногалоидных кристаллах, так как образование дефектов проходит непосредственно через стадию автолокализации, и время, скорость релаксации электронных возбуждений непосредственно зависят от величины потенциального барьера автолокализации экситонов [4].

Высота потенциального барьера определяется по формуле

$$E = \frac{4A^3}{27B^2} \left( 1 - 3 \frac{BC}{A^2} \right)^{3/2}, \quad (1)$$

где  $A, B, C$  — кинетическая энергия электрона, энергия релаксации решетки, вклад оптических фононов в энергию релаксации решетки соответственно.

В таблице 1 приведены рассчитанные значения потенциального барьера автолокализации экситонов в щелочногалоидных кристаллах и соответствующих значений параметров  $A, B, C$ .

Таблица 1

Рассчитанные значения энергетических параметров для автолокализации экситонов в ШГК

Кристалл	A (эВ)	B (эВ)	C (эВ)	E (эВ)
KCl	0,63	1,44	1,11	—
NaBr	0,8	0,81	0,55	—
KBr	0,77	0,79	0,44	0,001
NaI	0,82	0,63	0,24	0,033
KI	0,66	0,316	0,376	0,026
RbI	0,52	0,239	0,348	0,016
CsI	1,25	0,34	0,56	0,009

Механизм преодоления экситонами автолокализационного барьера в ШГК совершенно различен в области высоких и низких температур. В первой области он является активационным, где справедлив закон Аррениуса, во второй — действует туннельный механизм, температурная зависимость скорости определяется зависимостью оптимального пути туннелирования в конфигурационном пространстве. Доля люминесценции, идущая из автолокализованных состояний, определяется скоростью автолокализации. Чем выше скорость автолокализации, тем ниже квантовый выход люминесценции, так как экситоны, не успев высветиться, автолокализуются с дальнейшим распадом на радиационные дефекты.

Автолокализационный барьер не задается извне, а определяется самой туннелирующей решеткой. В результате его динамика зависит от температуры.

Величиной, зависящей от температуры и определяющей распределение каналов аннигиляции экситона, является скорость автолокализации экситонов [5].

По [1] скоростью автолокализации является величина  $\omega = \frac{1}{\tau}$ , где  $\tau$  — время жизни свободного экситона, определяющееся параметрами самой решетки и температурой. В то же время экситон в ШГК релаксирует по двум каналам, и скорость аннигиляции определяется как

$$\tau = \left[ \tau_r^{-1} + \omega \right]^{-1}, \quad (2)$$

где  $\tau_r^{-1}$  — скорость излучательной аннигиляции, не зависящая от температуры, и  $\omega$  — скорость излучательной аннигиляции, определяемая по закону Аррениуса

$$\omega = \omega_0 e^{\left( \frac{-E}{T} \right)}, \quad (3)$$

где  $\omega_0$  определяется как скорость автолокализации при низких температурах, т.е. величина, обратно пропорциональная времени автолокализации экситонов при низких температурах.

Из теоретических выкладок расчета гамильтониана системы экситон-решетка, данной в работе [2], время жизни свободного экситона

$$\tau \leq \frac{\hbar}{A}, \quad (4)$$

где  $A$  — полуширина экситонной зоны.

Длина свободного пробега определяется как

$$l = \frac{\hbar k}{m} \tau, \quad (5)$$

где  $k = 10^6$  — волновое число для щелочногалогидных кристаллов,  $m$  — эффективная масса экситона в щелочногалогидном кристалле.

В кристалле RbI учеными Сонгом и Танимура [6] удалось вычислить время возникновения  $E_x$ -люминесценции  $200 \pm 50$  ps. Из этого времени они вывели время автолокализации  $2 \pm 0,5$  ns. В кристалле KI соответствующие времена рассчитаны как  $100 \pm 50$  ps и  $160 \pm 180$  ps.

Следуя экспериментальным и теоретическим данным, мы проанализировали, что время жизни свободных экситонов уменьшается в ряду RbI, KCl, KI, KBr, NaBr, NaI, CsI.

Поставив соответствующую поправку в выражение (3) в кристаллах KI и RbI, мы получили график зависимости скорости автолокализации экситонов до и после всесторонней деформации от температуры и степени сжатия (рис. 1, 2).

*Экспериментально рассчитанное время жизни свободных экситонов в кристалле KI является довольно интересным фактом* в связи с тем, что в этом кристалле величина потенциального барьера, разделяющего свободные и автолокализованные состояния экситона, — одна из наибольших. Это объясняется тем, что время жизни свободного экситона напрямую зависит от полуширины экситонной зоны  $A$ , а в KI ширина экситонной зоны больше, чем в RbI, поэтому автолокализация экситонов происходит быстрее.

Из графика можно заметить, что в кристалле KI скорость автолокализации экситонов с увеличением температуры изменяется быстрее, что связано со значительной шириной экситонной зоны в этом кристалле [7].

Используя формулы (4) и (5) и некоторые экспериментальные значения данных параметров, нам удалось вычислить значения времени жизни свободных экситонов и длины свободного пробега экситонов до автолокализации в некоторых ЩГК (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

**Механические параметры релаксации экситонов в щелочногалогидных кристаллах**

Кристалл	Время жизни свободного экситона (нс)	Длина свободного пробега (A)	Общая скорость релаксации экситонов ( $10^7 \text{ c}^{-1}$ )
KI	1,6	17000	380
RbI	2	191000	45
KBr	0,0018	2	—

Вычисленные нами теоретические значения времени жизни свободных экситонов в щелочногалогидных кристаллах соответствуют экспериментальным данным в соответствии с тем, что в KI длина свободного пробега экситонов составляет несколько десятков постоянных решетки, а в KBr — одно из наименьших значений потенциального барьера автолокализации.

Доля люминесценции, идущая из автолокализованных состояний, определяется скоростью автолокализации экситонов. Определение влияния температуры и деформации на автолокализацию экситонов в ЩГК представляет интерес в силу того, что можно управлять квантовым выходом люминесценции, изменяя термические и деформационные характеристики кристалла.

Интересные эффекты происходят при гидростатическом сжатии кристаллов. Постоянная решетки уменьшается плавно, и с увеличением степени сжатия потенциальный барьер в щелочногалогидном кристалле должен возрастать [8].

В случае гидростатического сжатия коэффициенты принимают вид

$$A_u = \frac{A}{\varepsilon^2}, \quad B_u = \frac{B}{\varepsilon^7}, \quad C_u = \frac{C}{\varepsilon}. \quad (6)$$

Используя выкладки, приведенные выше, формулу (6) и экспериментальные данные по времени автолокализации экситонов, нам удалось проанализировать динамику автолокализационного барьера при разных температурах и действии гидростатического сжатия.

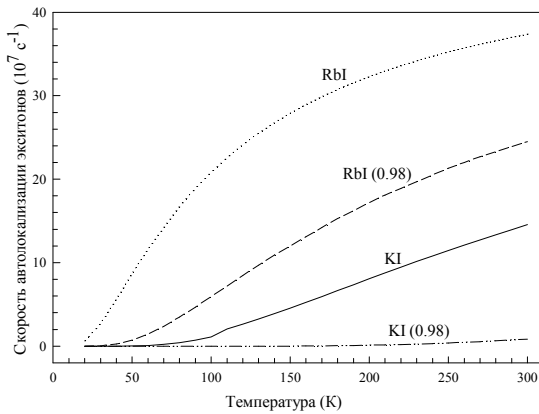


Рис. 1. Влияние температуры на скорость автолокализации экситонов в кристаллах KI и RbI до и после всестороннего сжатия

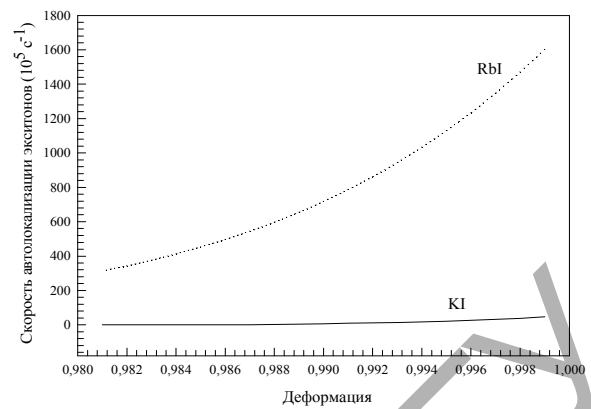


Рис. 2. Зависимость скорости автолокализации экситонов в кристаллах KI и RbI от степени деформации при температуре 77 К

Как видно из графиков, с увеличением температуры скорость автолокализации возрастает. С увеличением степени сжатия скорость автолокализации экситонов уменьшается, причем в RbI деформация значительно влияет на динамику автолокализационного барьера. Также можно заметить значительное повышение скорости автолокализации экситонов в KI при одновременном действии температуры и деформации, тогда как при постоянной температуре с изменением степени гидростатического сжатия скорость автолокализации практически не меняется.

Кинетика автолокализации экситонов в щелочногалогенидных кристаллах позволяет определять такие характеристики, как время образования дефектов в ЦГК, распределение каналов релаксации экситонов, время затухания люминесценции в зависимости от температуры. Нам удалось вычислить с помощью теоретических выкладок время жизни свободных экситонов и длину свободного пробега в кристаллах KI, RbI, KBr; исследовать зависимость скорости автолокализации экситонов от температуры и степени всестороннего сжатия. Полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными результатами и позволяют глубже исследовать кинетику затухания люминесценции в ЦГК.

#### Список литературы

1. *Joselevich A.S., Rashba E.I.* Temperature dependence of the rate of self-trapping // JETP Letters. — 1982. — Iss. 8. — P. 348–351.
2. *Agranovich V.G.* The theory of excitons. — М., 1978.
3. *Sagimbaeva Sh.Zh.* Temperature quenching of luminescence of self-trapping excitons after low temperature uniaxial stress. Thesis for Ph.D. degree in physics and mathematics. — Aktobe, 2003. — P. 67.
4. *Vahidov Sh. A., Dzhumanov S.* New model of exciton-defect conversion in ionic crystals. — News of S.A. USSR. — № 5. — P. 63.
5. *Tulepbergenov S.K.* Modeling the deformation influence on the self-trapping and electronic excitations decay in alkali halides: Thesis for Ph.D degree in physics and mathematics. — Aktobe, 2002. — P. 51.
6. *Song K.S., Williams R.T.* Self-Trapped Excitons // Springer series in Solid-State Sciences. — Vol. 105.— Berlin: Springer-Verlag, 1993.
7. *Aluker E.D., Lusic D.U., Chernov S.A.* Electronic excitation and radioluminescence in alkali halides. — Riga: Zinatne, 1979. — P. 252.
8. *Lushik Ch.B., Lushik A.Ch.* Electronic excitations decay in alkali halides with the emergence of defects. — М.: Nauka, 1989. — P. 264.