

Особенности температурного тушения люминесценции автолокализованного экситона в щелочно-галогидных кристаллах при низкотемпературной деформации¹

© К. Шункеев, Е. Сармуханов, А. Бармина, Л. Мясникова, Ш. Сагимбаева, С. Шункеев*

Актюбинский государственный педагогический институт,
030000 Актюбе, Казахстан

* University of Warwick, Warwick, U.K.

E-mail: shunkeev@rambler.ru, sacon@mail.ru

Экспериментально оценена энергия активации температурного тушения люминесценции автолокализованных экситонов в щелочно-галогидных кристаллах при низкотемпературной одноосной деформации. Обнаружено, что увеличение значения энергии активации наблюдается в ряду кристаллов $KBr \rightarrow NaCl \rightarrow KI \rightarrow NaBr \rightarrow CsBr \rightarrow RbI$. На основании роста значения энергии активации, характеризующей высоту потенциального барьера, разделяющего излучательный и безызлучательный (с образованием радиационных дефектов) каналы распада автолокализованных экситонов, интерпретирован эффект усиления собственной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов при понижении симметрии решетки низкотемпературной одноосной деформацией.

PACS: 71.35.Aa, 71.38.-k, 78.20.Bh, 78.55.Fv

Эффект усиления интенсивности люминесценции щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) при низкотемпературной деформации [1–4], по-видимому, обусловлен уменьшением эффективности безызлучательного канала распада экситона на первичные радиационные дефекты [5,6]. В рассматриваемом температурном интервале (около 100 К) практически отсутствует потенциальный барьер для автолокализации экситонов, и все экситоны существуют только в автолокализованном состоянии [5,6]. В температурном диапазоне, в котором происходит тушение люминесценции автолокализованных экситонов (АЛЭ), растет эффективность создания радиационных дефектов [5,6]. Этот эффект связан с тем, что преобладающим теперь является безызлучательный распад экситонов на радиационные дефекты ($F-H$ -пары). Поэтому в экспериментальном плане крайне интересно и перспективно применение такой методики, которая позволила бы получить информацию об аннигиляции экситонов одновременно по двум каналам при понижении симметрии решетки ЩГК низкотемпературной одноосной деформацией. На наш взгляд, эту задачу можно экспериментально реализовать путем измерения температурного тушения люминесценции АЛЭ ЩГК. При таком подходе значения энергии активации отождествляются с высотой потенциального барьера между излучательным и безызлучательным каналами распада автолокализованного экситона.

Люминесцентная установка позволяет регистрировать при 100 К спектры рентгенолюминесценции (РЛ) кристаллов в автоматическом режиме в диапазоне 6.0–1.5 eV при непосредственном воздействии упругой

деформации. Низкотемпературная одноосная деформация по кристаллографическому направлению $\langle 100 \rangle$ кристаллов осуществляется в специальном криостате [7]. Сканирование спектров излучения кристаллов производится со скоростью 10 и 20 nm/s через 5 К. Скорость нагрева кристалла составляла 0.02 K/s.

С целью регистрации собственного свечения ЩГК без передачи энергии экситонов на примеси все эксперименты были выполнены на зонно-очищенных кристаллах лаборатории академика Ч.Б. Лущика [5].

В качестве ионизирующего излучения использовались рентгеновские лучи от установки РУП-120, работающей в режиме 120 kV, 5 mA.

На примере кристалла KI приведены результаты измерения спектров РЛ в зависимости от температуры до и при низкотемпературной одноосной деформации при 100 К (рис. 1). Из всех ЩГК был выбран KI, так как он является самым удачным кристаллом для эксперимента: во-первых, при одноосной деформации зарегистрировано максимальное усиление люминесценции АЛЭ [1–3]; во-вторых, в районе температуры 100 К π -люминесценция АЛЭ (3.3 eV) не потушена; в-третьих, вклад свободных экситонов практически отсутствует, так как при 100 К экситоны существуют в автолокализованном состоянии [5,6].

В низкотемпературной области в деформированном кристалле KI процесс тушения π -люминесценции АЛЭ происходит с запозданием по сравнению с недеформированным кристаллом, а с ростом температуры они тушатся одновременно, и при 180–200 К практически полностью потушены (кривые 1 и 2 на рис. 1, a). Основная доля π -люминесценции АЛЭ в KI тушится при нагреве до 200 К (кривая 2' на рис. 1, c). Зависимость интенсивности π -люминесценции от обратной температуры, построенная в координатах Аррениуса $\lg[(1/\eta) - 1] - T^{-1}$, позволяет определить энергию ак-

¹ Доклад на XIII Феофиловском симпозиуме „Спектроскопия кристаллов, активированных редкоземельными ионами и ионами переходных металлов“ (Иркутск, июль 2007 г.).

Основная часть докладов опубликована в выпуске 9 журнала „Физика твердого тела“ за 2008 г.

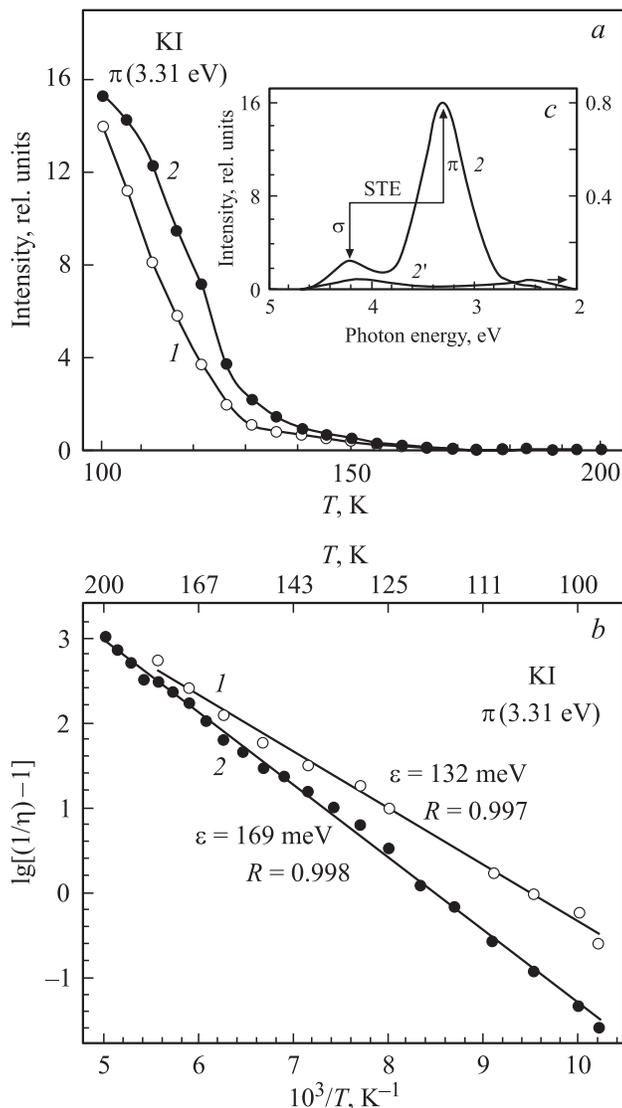


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности π -люминесценции (3.3 eV) автолокализованного экситона в кристалле KI до (1) и при воздействии (2) низкотемпературной (100 K) одноосной деформации. *a* — зависимость интенсивности π -люминесценции с ростом температуры $I \sim f(T)$; *b* — зависимость интенсивности π -люминесценции, построенная в координатах Аррениуса $\lg[(1/\eta) - 1] - T^{-1}$. *c* — спектры рентгенолюминесценции кристалла KI после деформации при 100 (2) и 200 K (2').

тивации ε температурного тушения π -люминесценции АЛЭ в KI, которая составляет 132–136 meV [5]. Нами для зонно-очищенного кристалла KI до деформации получено значение $\varepsilon = 132$ meV с корреляцией $R = 0.997$, а при деформации — $\varepsilon = 169$ meV с корреляцией $R = 0.998$ (рис. 1, *b*). Это означает, что увеличивается высота барьера, разделяющего каналы излучательного и радиационного дефектообразования АЛЭ в кристалле KI на 37 meV. Причем в указанном интервале температур в KI начинает расти эффективность образования

F-центров. Этот эффект по оценке высоты потенциального барьера, разделяющего каналы излучательного и радиационного дефектообразования в KI, заинтересовал нас: было необходимо экспериментально установить его выполнимость для других ЦГК, в которых обнаружен эффект усиления собственной люминесценции при низкотемпературной одноосной деформации.

В таблице представлены значения энергии активации тушения интенсивности люминесценции АЛЭ для ряда ЦГК в отсутствие ($\varepsilon = 0\%$) и при низкотемпературной одноосной деформации ($\varepsilon_d > 0\%$).

В зависимости от влияния деформации на величину ε кристаллы можно разделить на две группы: кристаллы, для которых $\varepsilon \approx \text{const}$ (KBr и CsI), и кристаллы, для которых $\varepsilon_d > \varepsilon$ (KI, NaCl, CsBr, RbI и NaBr), где ε_d — значение энергии активации при низкотемпературной одноосной деформации (см. таблицу).

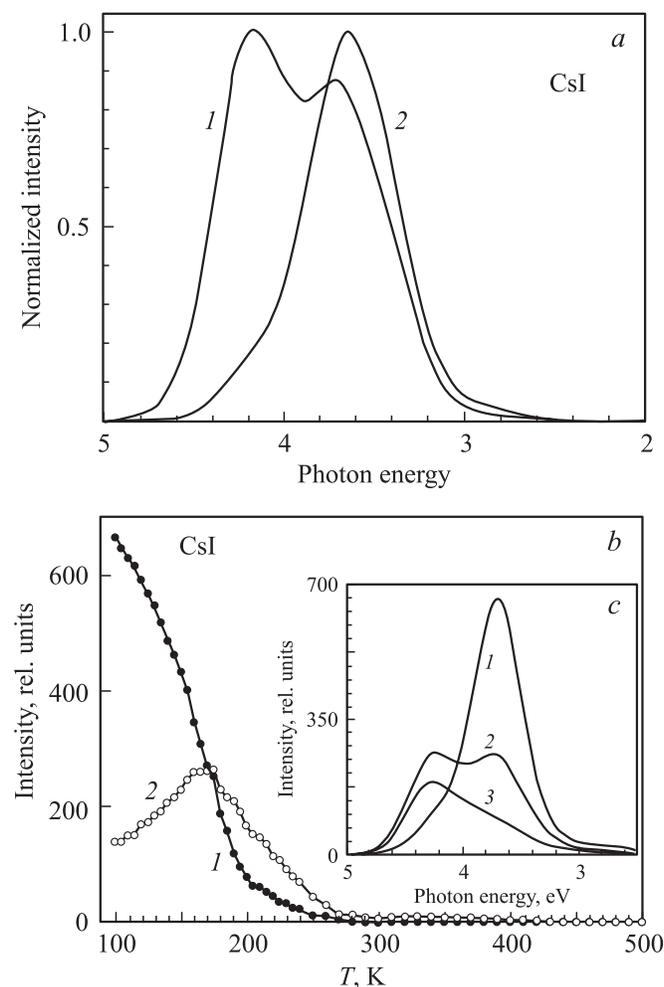


Рис. 2. *a*) Нормированный спектр рентгенолюминесценции кристалла CsI при 100 K до (1) и при (2) одноосной деформации ($\varepsilon = 1.2\%$). *b*) Температурная зависимость интенсивности излучения при 3.67 (1) и 4.27 eV (2) одноосно деформированного при 100 K кристалла CsI. *c*) Спектры рентгенолюминесценции одноосно деформированного ($\varepsilon = 1.2\%$) кристалла CsI при 100 (1), 175 (2), 195 K (3).

Положения максимумов полос излучения АЛЭ, их структура (поляризация), относительный квантовый выход люминесценции η , а также энергия активации тушения ϵ люминесценции АЛЭ в кристаллах KI, KBr, NaCl, CsBr, RbI, NaBr и CsI по [5,6] (в скобках приведены значения ϵ , полученные авторами)

Кристалл	Максимумы полос излучения АЛЭ, eV	Структура (поляризация) АЛЭ	Квантовый выход люминесценции η (относительно CsI при 5 К)	Энергия активации ϵ , meV (до деформации)	Энергия активации ϵ_d , meV (при одноосной деформации)
KI	3.04	Weak off (E_x)	—	18	—
	3.31	Weak off (π)	0.13	132 (132)	(169)
	4.16	On (σ)	0.038	—	—
KBr	2.28	Strong off (π)	0.014	37	—
	4.42	On (σ)	0.029	23 (26)	(33)
NaCl	3.35	Weak off (π)	0.023	99 (103)	(138)
	5.35	On (σ)	0.017	32 (32)	(66.7)
CsBr	3.55	Strong off (π)	0.019	100 (95)	(140)
	4.74	On (σ)	0.008	—	—
RbI	2.3	Strong off (π)	—	—	—
	3.10	Weak off (E_x)	0.012	—	—
	3.89	On (σ)	0.044	43 (43.7)	(113.2)
NaBr	4.62	On (π)	0.1	160 (154.7)	(192.7)
CsI	3.67	Weak off (π)	1	50 (50)	(66)
	4.27	On (σ)	1	220 (219.8)	(223)

Кристалл CsI имеет высокое значение потенциального барьера ($\epsilon = 219\text{--}220\text{ meV}$), разделяющего каналы излучательного и радиационного дефектообразования, в результате чего релаксация АЛЭ происходит преимущественно излучательно с большим квантовым выходом ($\eta \approx 1$).

Противоположная ситуация наблюдается в кристалле KBr, где минимальное значение потенциального барьера ($\epsilon = 23\text{ meV}$) не влияет на процесс перераспределения излучательного и безызлучательного каналов релаксации АЛЭ. Из этого следует, что концентрация радиационных дефектов не должна зависеть от деформации. Действительно, для кристаллов KCl и KBr до и при деформации не зарегистрированы изменения концентрации F -центров.

В других кристаллах (KI, NaCl, CsBr, RbI и NaBr), у которых значения η находятся между граничными значениями ($1 > \eta > 0.029$), существенно увеличивается энергия активации ($\Delta\epsilon$) безызлучательного перехода АЛЭ при низкотемпературной деформации (см. таблицу). Например, в RbI $\Delta\epsilon = 89.5\text{ meV}$, в CsBr $\Delta\epsilon = 45\text{ meV}$, в NaBr $\Delta\epsilon = 38\text{ meV}$, KI $\Delta\epsilon = 37\text{ meV}$ и в NaCl $\Delta\epsilon = 35\text{ meV}$. Для RbI и KI методом абсорбционной спектроскопии экспериментально установлено, что концентрация F -центров снижается до одного порядка (в отличие от KCl и KBr) при низкотемпературной одноосной деформации.

Обратим внимание на влияние низкотемпературной деформации на спектры РЛ кристалла CsI, в котором зарегистрированы всевозможные перераспределения при

одноосной деформации между двумя полосами собственной люминесценции при 3.67 и 4.27 eV (рис. 2, *a-c*).

В отсутствие деформации излучение при 3.67 eV тушится до 170 К с $\epsilon = 50\text{ meV}$ (кривая 1 на рис. 2, *b*), а излучение при 4.27 eV тушится (основная доля) с $\epsilon = 219.8\text{ meV}$ (кривая 2 на рис. 2, *b*). Процесс тушения полосы излучения при 4.27 eV продолжается вплоть до 510 К. В кристалле CsI энергия активации между двумя конфигурациями экситонов, установленная методом импульсного электронного облучения [8], также составляет 50 meV.

При низкотемпературной деформации в кристалле CsI излучение при 4.27 eV практически исчезает и доминирующим в спектре РЛ остается излучение при 3.67 eV (кривая 2 на рис. 2, *a*, кривая 1 на рис. 2, *c*). В процессе измерения спектров РЛ деформированного CsI от 100 К и выше через каждые 5 К происходит тушение интенсивности единственной полосы излучения при 3.67 eV (кривые 1–3 на рис. 2, *c*). В температурном диапазоне 100–195 К проявляется ранее исчезнувшая полоса излучения при 4.27 eV, которая в районе температур 170–175 К достигает максимального значения (кривая 2 на рис. 2, *b*) и затем остается взамен полосы излучения 3.67 eV единственной полосой излучения, температурное тушение которой продолжается до 510 К. Энергия активации, вычисленная по наклону роста интенсивности полосы излучения 4.27 eV, составляет 8 meV (кривая 2 на рис. 2, *b*). С ростом температуры, по-видимому, регистрируется высота потенциального барьера между свободными и автолокализованными состояниями экс-

тона, так как аналогичное значение энергии получено для автолокализации экситона [5]. Интенсивность полосы излучения при 4.27 eV имеет максимальное значение при 175 К (кривая 2 на рис. 2, *b*), и дальнейший рост температуры приведет к постепенному тушению с энергией активации 223 meV (см. таблицу).

Таким образом, для кристалла CsI установлено, что энергия активации тушения люминесценции при 4.27 eV остается практически постоянной независимо от одноосной деформации и имеет высокое значение около 219.8–223 meV. Это означает, что в кристалле CsI высота решеточного барьера между излучательным и безызлучательным каналами распада экситонов настолько велика, что все АЛЭ аннигилируют излучательно.

Таким образом, два одновременно происходящих процесса — разгорание интенсивности АЛЭ и уменьшение эффективности радиационного дефектообразования — объясняются ростом высоты потенциального барьера распада АЛЭ на радиационные дефекты при понижении симметрии решетки ЩГК низкотемпературной одноосной деформацией.

Список литературы

- [1] V. Babin, A. Bekeshev, A. Elango, K. Kalder, A. Maaros, K. Shunkeev, E. Vasilchenko, S. Zazubovich. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 2303 (1999).
- [2] V. Babin, A. Elango, K. Kalder, A. Maaros, K. Shunkeev, E. Vasilchenko, S. Zazubovich. *J. Lumin.* **81**, 71 (1999).
- [3] V. Babin, A. Bekeshev, A. Elango, K. Kalder, K. Shunkeev, E. Vasilchenko, S. Zazubovich. *J. Lumin.* **76–77**, 502 (1998).
- [4] A. Elango, Sh. Sagimbaeva, E. Sarmukhanov, T. Savikhina, K. Shunkeev. *Rad. Measurements* **33**, 823 (2001).
- [5] Ч.Б. Лушик, А.Ч. Лушик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). 264 с.
- [6] K.S. Song, R.T. Williams. *Self-trapped excitons*. Springer-Verlag, Berlin (1993).
- [7] К.Ш. Шункеев, Е.Т. Сармуханов, А.З. Бекешев, Ш.Ж. Сагимбаева. Предварительный патент Республики Казахстан № 4831 от 30.06.2004.
- [8] Е.С. Гафиятуллина, С.А. Чернов, В.Ю. Яковлев. *ФТТ* **40**, 640 (1998).