

Специфика излучательной аннигиляции автолокализованных экситонов в кристалле KI–TI при низкотемпературной деформации

К.Ш. Шункеев, Н.Н. Жантурина, З.К. Аймаганбетова, А.А. Бармина,
Л.Н. Мясникова, Ш.Ж. Сагимбаева, Д.М. Сергеев

*Актюбинский региональный государственный университет им. К. Жубанова
пр. А. Молдагуловой, 34, Актобе, 030000, Казахстан
E-mail: nzhanurina@mail.ru*

Статья поступила в редакцию 6 апреля 2016 г., опубликована онлайн 25 мая 2016 г.

В кристалле KI–TI по регистрации спектров рентгенолюминесценции установлено воздействие низкотемпературной одноосной деформации на длину свободного пробега экситона до автолокализации. Анализ соотношения интенсивностей свечения таллиевого (2,85 эВ) и автолокализованного экситонов (π -компонент; 3,3 эВ) в зависимости от степени низкотемпературной деформации показывает, что в кристалле KI–TI ($3 \cdot 10^{-3}$ моль%) длина свободного пробега экситона до автолокализации соизмерима с межатомным расстоянием $(20-27)a$ при деформации $\epsilon = 2\%$, а с ростом степени сжатия $\epsilon \geq 2-5\%$ уменьшается до $(27-5,35)a$. Результаты моделирования на основе континуального приближения показывают, что с ростом температуры и степени низкотемпературной деформации происходит уменьшение высоты потенциального барьера для автолокализации экситона, что согласуется с сокращением длины пробега свободного экситона в кристалле KI–TI.

У кристалі KI–TI по реєстрації спектрів рентгенолюмінесценції встановлено дію низькотемпературної одноосної деформації на довжину вільного пробігу екситона до автолокалізації. Аналіз співвідношення інтенсивностей світіння талієвого (2,85 eВ) та автолокалізованого екситонів (π -компонент; 3,3 eВ) залежно від міри низькотемпературної деформації показує, що в кристалі KI–TI ($3 \cdot 10^{-3}$ моль%) довжина вільного пробігу екситона до автолокалізації є сумірною з міжталієвою відстанню $(20-27)a$ при деформації $\epsilon = 2\%$, а із зростанням міри стискування $\epsilon \geq 2-5\%$ зменшується до $(27-5,35)a$. Результати моделювання на основі континуального наближення показують, що із зростанням температури та міри низькотемпературної деформації відбувається зменшення висоти потенційного бар'єру для автолокалізації екситона, що узгоджується із скороченням довжини пробігу вільного екситона у кристалі KI–TI.

PACS: 62.40.+i Неупругость, внутреннее трение, релаксация напряжений и механические резонансы;
71.35.-y Экситоны и связанные с ними явления;
78.55.Fv Твердые щелочные галогениды.

Ключевые слова: KI–TI, автолокализованный экситон, низкотемпературная деформация, рентгенолюминесценция, свободный пробег, потенциальный барьер.

1. Введение

В настоящее время щелочногалогидные кристаллы (ЩГК) имеют широкий спектр применения в качестве скинтилляционных детекторов как в стандартных, так и в сверхактуальных экспериментах, какими являются регистрация энергии частиц темной материи [1–3]. В связи с этим обнаруженный нами эффект усиления интенсивности люминесценции ЩГК при низкотемпе-

ратурной деформации позволяет осуществить поиск быстродействующих скинтилляторов нового поколения, работа которых основана на люминесценции автолокализованных экситонов (АЛЭ) при понижении симметрии решетки [4–6].

Вероятность автолокализации электронных возбуждений с излучательной аннигиляцией в первую очередь зависит от длины свободного пробега до автолокализа-

ции в кристаллической решетке (например, KI-Tl), которая оценивалась по методике зондирующих примесей [7–12]. Зондирующая примесь в кристалле является активатором по преобразованию энергии свободного экситона в примесную люминесценцию, в результате чего возрастает квантовый выход люминесценции сцинтиллятора.

При понижении симметрии решетки кристалла KI-Tl низкотемпературной деформацией предполагается изменение длины свободного пробега экситона в процессе автолокализации. Выбор кристалла KI-Tl основывался, во-первых, на максимальном увеличении интенсивности люминесценции автолокализованных экситонов при низкотемпературной деформации, зарегистрированной в кристаллах KI и KI-Tl [13,14]; во-вторых, длина свободного пробега экситонов до автолокализации в кристалле KI при 80 K все еще остается значительной и составляет $R[e^0] = 235a$ [8] (a — постоянная решетки); в-третьих, концентрацию Tl^+ -ионов в кристалле KI можно определить прямым абсорбционным методом по полосе поглощения Tl^+ -центра (4,3 эВ).

Отметим, что люминесценция, процессы автолокализации экситонов и образование точечных дефектов при распаде электронных возбуждений в недеформированных кристаллах щелочных иодидов детально изучены в работах [15–24]. Диффузия экситонов была детально исследована также и в некоторых других щелочногалогенидных кристаллах [25–27].

2. Методика эксперимента и моделирования

Концентрация таллия ($3 \cdot 10^{-3}$ моль%) в кристалле KI-Tl была определена по формуле Смакулы ($N[Tl^+] = 3,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) путем измерения спектра поглощения Tl^+ -центра на спектрофотометре Evolution-300, осуществляемого перед регистрацией спектров рентгенолюминесценции при воздействии низкотемпературной деформации в специальном криостате [28]. Конструкция криостата позволяет экспериментально задать степень деформации кристалла по направлению $\langle 100 \rangle$. Низкая температура кристалла достигалась контактным способом путем заливки в резервуар криостата жидкого азота, измеренная медь-константановой термопарой реальная температура кристалла составляла 90 K.

Регистрация спектров рентгенолюминесценции кристаллов при 90 K осуществлялась в автоматическом режиме с помощью монохроматора МСД-2 и детектора ФЭУ-106 в спектральном интервале 6,0–1,5 эВ. Спектры рентгенолюминесценции не поправлялись, так как регистрируемые полосы излучения находились в области максимума пропускания монохроматора и фоточувствительности ФЭУ.

При выборе источников ионизирующего излучения самым подходящим оказалось тормозное излучение от рентгеновской установки РУП-120 (3 мА, 120 кВ).

Это связано с тем, что жесткая рентгеновская радиация, в отличие от характеристической, проникает во всю толщину кристалла и, кроме того, не создает структурных дефектов, ухудшающих оптическую прозрачность кристалла в интервале спектра 2–6 эВ. Другими словами, исключается реабсорбция спектров излучения радиационными дефектами, кроме того, самая интенсивная полоса поглощения F -центров (1,87 эВ) в KI расположена вне пределов регистрируемых спектров излучения.

Для исследования люминесцентных свойств ЦГК использовалось континуальное приближение, на основе которого определялась высота потенциального барьера АЛЭ [29–31]. Эта величина является мерой изменения интенсивности люминесценции автолокализованных экситонов. Для расчета высоты потенциального барьера АЛЭ используем континуальную модель, суть которой заключается в том, что деформация и поляризация рассматриваются как непрерывные плавные функции, изменяющиеся на расстояниях, больших постоянных решетки. Отдельные фононы в таком подходе не рассматриваются. Высота автолокализационного барьера вычисляется с помощью следующего выражения:

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

$$A = \frac{3\pi\hbar^2}{2m_h^*a_0^2}, \quad B = \frac{E_d^2}{2\beta a_0^3}, \quad C = \frac{e^2}{\tilde{\epsilon}a_0}, \quad (2)$$

где m_h^* — эффективная масса дырки, a_0 — постоянная решетки при 0 K, E_d — деформационный потенциал, β — объемный модуль упругости, $\tilde{\epsilon}$ — эффективная диэлектрическая проницаемость среды.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Спектры рентгенолюминесценции

На рис. 1 представлены спектры рентгенолюминесценции в отсутствие (кривая 1) и при возрастающих значениях низкотемпературной одноосной деформации ϵ (кривые 2–7) кристаллов KI-Tl с концентрацией таллия $3 \cdot 10^{-3}$ моль%. В спектрах рентгенолюминесценции кристалла KI-Tl в отсутствие деформации зарегистрирована единственная полоса люминесценции с максимумом при 2,85 эВ, приписываемая свечению экситонов около примесных ионов Tl^+ (в дальнейшем будем называть свечением Tl^+ -центров). Следует отметить, что при этом отсутствует люминесценция АЛЭ с максимумами при 4,15 эВ (σ -компонент) и 3,3 эВ (π -компонент). С увеличением степени деформации происходит отчетливое проявление (кривая 4) и последующий доминирующий рост (кривые 2–7) люминесценции АЛЭ. При этом интенсивность свечения Tl^+ -центров постоянно

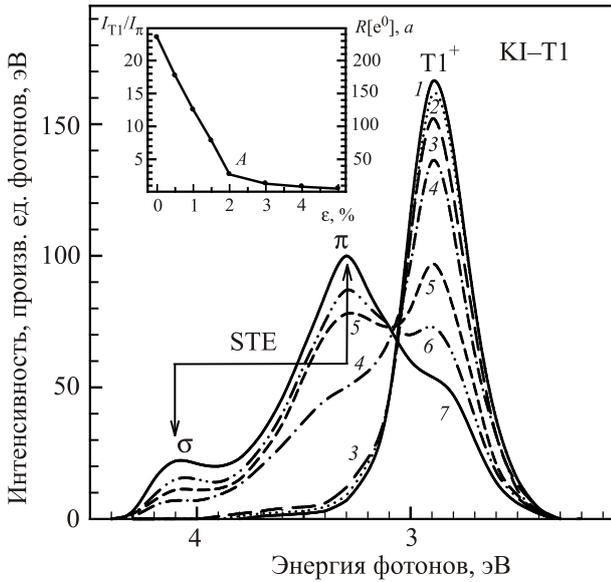


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции кристалла KI-Tl ($3 \cdot 10^{-3}$ моль%), измеренные при 90 К до деформации (кривая 1) и после одноосной деформации различной величины ϵ , %: 0,5(2); 1(3); 2(4); 3(5); 4(6) и 5(7) по направлению $\langle 100 \rangle$. На вставке приведены зависимости $I_{Tl}/I_{\pi} \sim f(\epsilon\%)$ и $R[e^0] \sim f(\epsilon\%)$.

уменьшается. Зависимость отношения интенсивностей люминесценции Tl^+ -центра (2,85 эВ) и π -люминесценции АЛЭ (3,3 эВ) от степени низкотемпературной деформации ϵ представлена на вставке рис. 1. Соотношение интенсивностей полос излучения $I_{Tl}/I_{\pi} \sim f(\epsilon\%)$ линейно убывает на порядок величины с ростом ϵ до 2% (точка А), после чего убывание продолжается уже с другим наклоном. Точка А характеризует рост интенсивности собственной люминесценции АЛЭ, проявляющийся на кривой 4. Если предположить, что максимальное значение интенсивности люминесценции таллиевого свечения достигается при длине свободного пробега экситона $R[e^0] = 235a$, которая надежно установлена при 80 К [8], то из экспериментально оленного соотношения $I_{Tl}/I_{\pi} \sim f(\epsilon\%)$ представленного на вставке рис. 1, можно оценить $R[e^0]$ с ростом степени деформации ($\epsilon \geq 2-5\%$).

Значение соотношения I_{Tl}/I_{π} в точке А, полученное при деформации $\epsilon = 2\%$, характеризует соизмеримость длины свободного пробега экситонов до автолокализации ($R[e^0] = (20-27)a$) с расстоянием между ионами таллия ($R[Tl] = 20a$) в кристалле KI-Tl ($3 \cdot 10^{-3}$ моль%). Начиная с деформации $\epsilon = 2\%$, зарегистрирована доминирующая над таллиевым свечением π -люминесценция АЛЭ в регулярных узлах решетки. Это означает, что с увеличением степени относительной деформации $\epsilon \geq 2-5\%$ в кристалле KI-Tl ($3 \cdot 10^{-3}$ моль%) длина свободного пробега экситона меньше, чем среднее расстояние между примесными ионами таллия, т.е. $R[e^0] < R[Tl]$.

Правее точки А (вставка на рис. 1) при $\epsilon \geq 2-5\%$ длина свободного пробега экситона оценена в пределах $R[e^0] = (27-5,35)a$. В конечном счете, при $\epsilon = 5\%$ величина $R[e^0]$ в кристалле KI-Tl ($3 \cdot 10^{-3}$ моль%) сократилась в 70 раз по сравнению со случаем отсутствия деформации.

Таким образом, анализ зависимости $I_{Tl}/I_{\pi} \sim f(\epsilon\%)$ позволяет получить закономерность $R[e^0] \sim f(\epsilon\%)$, из которой следует соизмеримость длины свободного пробега экситона и межталлиевого расстоянием ($R[e^0] \approx R[Tl]$) при деформации $\epsilon = 2\%$ для кристаллов KI-Tl. Экспериментальные результаты четко показывают, что из-за сокращения длины свободного пробега экситонов с ростом степени относительной деформации при 90 К резко увеличивается вероятность автолокализации экситонов в регулярных узлах решетки с последующей излучательной аннигиляцией.

3.2 Потенциальный барьер автолокализации экситонов

Эффект усиления собственной люминесценции ШГК при понижении симметрии решетки низкотемпературной одноосной деформацией можно объяснить на основе континуальной модели автолокализации экситонов. На базе этой модели проведены расчеты величины автолокализационного барьера (АЛБ) экситонов в зависимости от температуры и степени одноосной деформации кристалла [31].

В работе [30] приведена следующая формула для расчета АЛБ экситонов в зависимости от степени одноосной деформации:

$$E(\epsilon) = \frac{4A_u^3}{27B_u^2} \left[1 - 3 \frac{B_u C_u}{A_u^2} \right]^{3/2}, \quad (3)$$

где A_u, B_u, C_u — коэффициенты при одноосной деформации, являющиеся соответственно кинетической энергией дырки, энергией деформации решетки и энергией поляризации решетки (при взаимодействии дырки с оптическими колебаниями решетки):

$$A_u = \frac{(2+1/(1-\epsilon)^2)}{3} A, \quad B_u = \frac{1}{(1-\epsilon)^{7/3}} B, \quad C_u = \left(\frac{3-\epsilon}{3} \right) C, \quad (4)$$

где ϵ — степень относительной деформации [32].

Для оценки изменения АЛБ экситонов от температуры воспользуемся следующими предположениями. При увеличении температуры усиливается экситон-фононное взаимодействие, приводящее к изменению кинетической энергии экситона, поскольку колебания кристаллической решетки вызывают флуктуирующий потенциал для поля движущейся частицы, равный [31]:

$$D = \sqrt{2Bk_B T}, \quad (5)$$

где T — температура, k_B — постоянная Больцмана. Одновременно при изменении температуры плавно изменяется постоянная решетки, от которой зависят каждая из величин, входящих в выражение (3). Температурная зависимость постоянной решетки оценена нами по анализу волнового вектора экситона [33]:

$$a(T) = \frac{a_0 \hbar \sqrt{\pi}}{\hbar \sqrt{\pi} - a_0 j \sqrt{m k_B T}}, \quad (6)$$

где m — эффективная масса экситона, j — параметр, зависящий от термического влияния на межатомные расстояния (для ЩГК он варьирует в пределах от 0,01 до 0,1).

Используя (3)–(5), получаем следующее выражение для зависимости высоты АЛБ экситонов от температуры (где использовали обозначие $\epsilon_T = a(T)/a_0$) [34]:

$$E(T) = 4(A^2 \epsilon_T^4 - D)^3 \left[1 - 3 \frac{BC \epsilon_T^4}{(A \epsilon_T^2 - D)^2} \right] \frac{1}{27 B^2 \epsilon_T^6}. \quad (7)$$

При одновременном воздействии температуры и деформации, высоту АЛБ, используя выражения (2) и (6), представим следующим образом:

$$E(\epsilon, T) = 4(A_u \epsilon_T^2 - D)^3 \left[1 - 3 \frac{B_u C_u \epsilon_T^4}{(A_u \epsilon_T^2 - D)^2} \right] \frac{1}{27 B_u^2 \epsilon_T^6}. \quad (8)$$

Для кристаллов KI, у которых имеется потенциальный барьер для автолокализации экситона, воздействие одноосной деформации и температуры приводит к уменьшению высоты барьера (рис. 2).

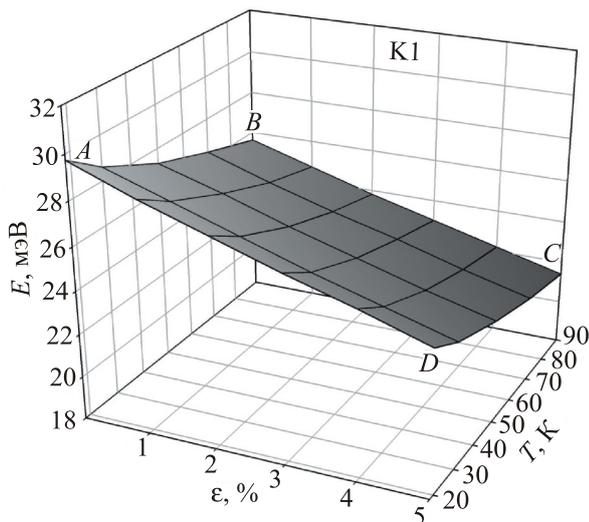


Рис. 2. Зависимость высоты потенциального барьера автолокализации экситонов от температуры и степени одноосного сжатия кристалла KI.

При температуре 20 К в отсутствие деформации барьер между энергетическими состояниями свободных и автолокализованных экситонов в кристалле KI составляет 29,7 мэВ (точка A на рис. 2), а при температуре 90 К значение АЛБ незначительно уменьшается до 25,6 мэВ (точка B на рис. 2). В недеформированном кристалле KI (кривая AB) при увеличении температуры от 20 до 90 К, высота АЛБ уменьшается в 1,16 раза. При деформации кристалла при температуре 20 К барьер уменьшается по кривой AD до 24,7 мэВ, а при 90 К — по кривой BC до 21,4 мэВ. Одновременному воздействию температуры и деформации соответствует кривая AC на потенциальной поверхности ABCD. В точке C все еще остается незначительная часть потенциального барьера между свободным и автолокализованным состояниями экситона. Точка C потенциальной поверхности, полученная моделированием, соответствует экспериментальным условиям регистрации спектров рентгенолюминесценции кристалла KI-Tl (90 К, $\epsilon = 5\%$).

Таким образом, модельные представления высоты АЛБ в зависимости от температуры и степени одноосного сжатия позволяют обосновать экспериментально обнаруженный эффект усиления собственной люминесценции при росте степени деформации.

4. Заключение

В настоящей работе продемонстрировано воздействие низкотемпературной одноосной деформации на длину свободного пробега экситона до автолокализации. На примере кристалла KI-Tl ($3 \cdot 10^{-3}$ моль%) установлено, что с ростом степени сжатия происходит перераспределение интенсивностей: ослабление Tl^+ -излучения (2,85 эВ) и одновременное усиление интенсивности люминесценции автолокализованного экситона (π -компонент при 3,3 эВ) за счет существенного сокращения (до 70 раз) длины свободного пробега экситона до автолокализации в регулярном узле решетки. На основе континуальной модели автолокализации экситонов показано, что в кристалле KI высота потенциального барьера автолокализации экситонов снижается в 1,5 раза при одновременном воздействии температуры и деформации.

Благодарим сотрудников Института физики Тартуского университета за предоставленные образцы кристаллов KI-Tl.

Работа выполнена при поддержке грантов МОН РК №4903/ГФ4, 4904/ГФ4.

1. R. Bernabei, P. Belli, S. D'angelo, A. Di Marco, F. Montecchia, F. Cappella, A. D'angelo, A. Incicchitti, V. Caracciolo, S. Castellano, R. Cerulli, C.J. Dai, H.L. He, X.H. Ma, X.D. Sheng, R.G. Wang, and Z.P. Ye, *Int. J. Mod. Phys. A* **28**, 1330022 (2013).
2. C. Beck, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 231801 (2013).
3. J.H. Davis, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 081302 (2014).

4. V. Babin, A. Bekeshev, A. Elango, K. Kalder, K. Shunkeev, E. Vasilchenko, and S. Zazubovich, *J. Lumin.* **76&77**, 502 (1998).
5. K. Shunkeyev, V. Babin, A. Elango, A. Maaros, K. Kalder, E. Vasilchenko, and S. Zazubovich, *J. Lumin.* **81**, 71 (1999).
6. V. Babin, A. Bekeshev, A. Elango, A. Kalder, K. Shunkeev, E. Vasilchenko, and S. Zazubovich, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 2303 (1999).
7. Э.Д. Алукер, Д.Ю. Лусис, С.А. Чернов, *Электронные возбуждения и радиoluminesценция щелочно-галлоидных кристаллов*, Зинатне, Рига (1979).
8. Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик, *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах*, Наука, Москва (1989).
9. В.М. Лисицын, *Радиационная физика твердого тела*, Томск (2008).
10. Б. Шульгин, В. Черепанов, Д. Шульгин, *Новые детекторные материалы и устройства*, Физматлит, Москва (2009).
11. H. Nishimura, T. Tsujimoto, M. Nakayama, T. Horiguchi, and M. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn* **63**, 2818 (1994).
12. K.S. Song and R.T. Williams, *Self-trapped Excitons*, Springer Verlag, Berlin (1993).
13. A. Lushchik, Ch. Lushchik, E. Vasil'chenko, M. Kirm, and I. Martinson, *Surf. Rev. Lett.* **9**, 299 (2002).
14. M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, and E. Vasil'chenko, *Proc. Seventh Intern. Symposium on Physics and Chemistry of Luminescent Materials* **98**, (24) 267 (1999).
15. M. Tomura and Y. Kaifu, *J. Phys. Soc. Jpn* **15**, 1295 (1960).
16. R.B. Murray and F.J. Keller, *Phys. Rev.* **137A**, A942 (1965).
17. T. Kamejima, S. Shionoya, and A. Fukuda, *J. Phys. Soc. Jpn* **30**, 1124 (1971).
18. T. Hayashi, S. Koshino, Y. Kawai, and T. Ohata, *J. Phys. Soc. Jpn* **33**, 1018 (1972).
19. H. Nishimura and M. Tomura, *J. Phys. Soc. Jpn* **39**, 390 (1975).
20. T. Hayashi, *J. Phys. Soc. Jpn* **43**, 1694 (1977).
21. M. Itoh, *J. Phys. Soc. Jpn* **53**, 1191 (1984).
22. A.I. Popov and E. Balanzat, *Nuclear Instruments Methods B* **166**, 545 (2000).
23. S.A. Chernov, L. Trinkler, and A.I. Popov, *Radiation Effects Defects Solids* **143**, 345 (1998).
24. A.I. Popov, S.A. Chernov, and L. Trinkler, *Nuclear Instruments Methods B* **122**, 602 (1997).
25. E.A. Vasil'chenko, N.E. Lushchik, and Ch.B. Lushchik, *Sov. Phys. Solid State* **12**, 167 (1970). [*Fiz. Tverd. Tela* **12**, 211 (1970)].
26. I.L. Kuusmann and Ch.B. Lushchik, *Bull. Acad. Sci. USSR, Ser. Phys. (USA)* **40**, 14 (1976). [*Izv. AN SSSR Fiz.* **40**, 1785 (1976)].
27. K. Tanimura and N. Itoh, *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 901 (1981).
28. K. Shunkeyev, E. Sarmukhanov, A. Bekeshev, Sh. Sagimbaeva, and K. Bizhanova, *J. Phys.: Conf. Series* **400**, 052032 (2012).
29. Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.* **26**, 29 (1961).
30. S. Dzhumanov and P.K. Khabibullaev, *Phys. Status Solidi B* **152**, 395 (1989).
31. Y. Toyozawa, *Pure and Appl. Chem.* **69**, 1171 (1997).
32. N. Zhanturina and K. Shunkeyev. *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 052045 (2012).
33. В.М. Агранович, *Теория экситонов*, Наука, Москва (1968).
34. L. Myasnikova, N. Zhanturina, K. Shunkeev, B. Aliev, M. Grinberg, and V. Tkachenko, *Изв. вузов. Физика* **11-3**, 121 (2012).

The specifics of radiative annihilation of self-trapped excitons in KI–Tl crystal at low-temperature deformation

K.Sh. Shunkeyev, N.N. Zhanturina,
Z.K. Aimaganbetova, A.A. Barmina, L.N. Myasnikova,
Sh.Zh. Sagymbaeva, and D.M. Sergeev

At the registration of x-ray spectra in KI–Tl crystal the effect of low-temperature uniaxial deformation on the exciton's mean free path before self-trapping was established. The analysis of the dependence of the intensity ratio of thallium center emission (2.85 eV) and luminescence of self-trapped excitons (π -component; 3.3 eV) on the degree of deformation in KI–Tl crystal ($3 \cdot 10^{-3}$ mol%) shows that the exciton's mean free path before self-trapping is commensurate with the intertallium distance (20–27) a at the deformation of $\epsilon = 2\%$, while the corresponding value decreases to (5.35–27) a with the rise of $\epsilon \geq 2-5\%$. Simulation results based on continuum approximation show that with temperature and the degree of low-temperature deformation increasing the height of excitons self-trapping potential barrier decreases, which is consistent with the reduction of the free exciton path length in KI–Tl crystal.

PACS: **62.40.+i** Anelasticity, internal friction, stress relaxation, and mechanical resonances;
71.35.-y Excitons and related phenomena;
78.55.Fv Solid alkali halides.

Keywords: KI–Tl, self-trapped excitons, low-temperature deformation, x-ray spectra, mean free path, potential barrier.