

ПЕРЕСТРОЙКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛАХ CsI и RbI ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

А.И.Кузнецов, А.И.Лайсаар, В.С.Щербаков

Обнаружено изменение знака барического сдвига и резкое падение интенсивности полосы фотолюминесценции автолокализованных экситонов (ФЛ АЛЭ) в CsI в области 8 кбар. Предполагается, что это связано с инверсией излучательных состояний АЛЭ. В RbI обнаружено исчезновение ФЛ синглетных АЛЭ при фазовом переходе $O_h^5 \rightarrow O_h^1$.

Автолокализация экситонов имеет место во многих кристаллах и является причиной таких явлений, как изменение подвижности экситонов и процесса переноса ими энергии, рождение радиационных дефектов, выделение тепла и др.^{1,2}. Внешнее давление, изменяя зонную структуру кристалла, может влиять как на процессы автолокализации экситонов, так и на сами автолокализованные состояния. В последнее время интерес к исследованию влияния давления на автолокализованные экситоны (АЛЭ) возрос в связи с предполагаемой нестабильностью АЛЭ в условиях сжатия кристалла^{3,4}. Возможность влияния на свойства АЛЭ внешним давлением может открыть перспективу управления некоторыми свойствами кристаллов.

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны кристаллы йодистого цезия CsI со структурой типа CsCl(O_h^1) и йодистого рубидия RbI со структурой NaCl(O_h^5). В первом из них с помощью относительно невысоких гидростатических давлений ($P < 10$ кбар) удастся произвести кардинальную перестройку спектра (отражения) свободных экситонов⁵, а

во втором при $P \approx 4$ кбар происходит фазовый переход $O_h^5 \rightarrow O_h^1$. Оба эти обстоятельства повышают эвристическую ценность экспериментов с давлением.

Мы исследовали влияние всестороннего сжатия в газовой (гелиевой) среде до 11 кбар при $T = 80$ К на полосы фотолюминесценции (ФЛ) АЛЭ в CsI с $E_{max} = 3,65$ эВ^{6,7} и RbI с $E_{max} = 3,9; 3,0$ и $2,3$ эВ⁸, а для сравнения также на полосу ФЛ связанных экситонов в кристалле CsI - Na⁹. Образцы сжимались в оптической камере с лейкосапфировыми окнами, окруженной жидким азотом; давление в камере создавалось гелиевым компрессором на 15 кбар¹⁰. Для регистрации спектров ФЛ использовались монохроматор МДР-23 и ФЭУ-106 с системой счета фотонов. Возбуждение ФЛ осуществлялось дейтериевой лампой ЛД(Д) через подходящие светофильтры.

Для возбуждения ФЛ АЛЭ в CsI и RbI использовался участок спектра $5,5 \div 6,1$ эВ, в пределах которого находятся три полосы (отражения) свободных экситонов ($n = 1$) при $5,76; 5,90$ и $5,97$ эВ в CsI⁵ и полоса свободных экситонов ($n = 1$) при $5,7$ эВ в RbI. Отдельными измерениями спектров возбуждения ФЛ АЛЭ в CsI было установлено, что при давлениях до ≈ 9 кбар полосы возбуждения практически совпадают с полосами отражения как по положениям, так и по барическим сдвигам. Для определения области возбуждения RbI были измерены спектры отражения при P до 10 кбар.

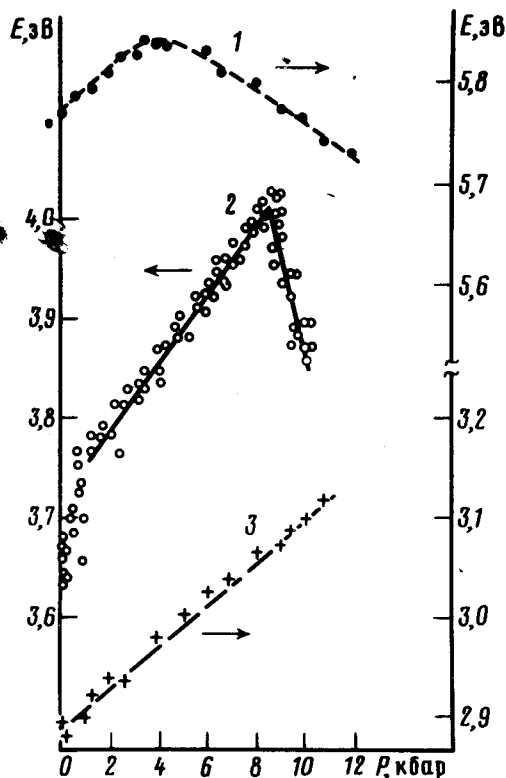


Рис. 1

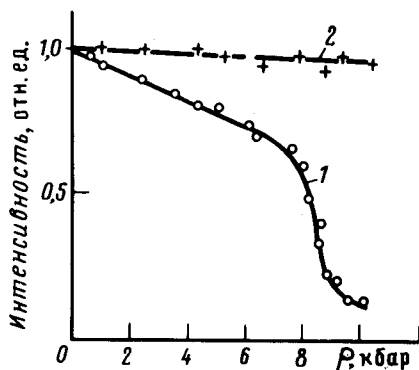


Рис. 2

Рис. 1. Барическая зависимость положения максимумов экситонных полос в кристаллах CsI при $T = 80$ К и CsI - Na при $T = 295$ К: 1 - длинноволновая полоса отражения свободных экситонов в CsI⁵; 2 - полоса люминесценции автолокализованных экситонов в CsI; 3 - полоса люминесценции связанных экситонов в CsI - Na

Рис. 2. Интенсивность полос экситонной люминесценции в зависимости от давления: 1 - автолокализованные экситоны в CsI ($T = 80$ К); 2 - связанные экситоны в CsI - Na ($T = 295$ К)

Рис. 1 и 2 иллюстрируют основные результаты по поведению спектров ФЛ АЛЭ в CsI. Видно (рис. 1, кривая 2), что максимум полосы ФЛ при $3,65$ эВ смещается с ростом давления до $\sim 8,5$ кбар в коротковолновую сторону со скоростью 36 ± 1 мЭВ/кбар в диапазоне $1 \div 8,5$ кбар, затем наблюдается резкий длинноволновый сдвиг с коэффициентом -70 ± 10 мЭВ/кбар¹⁾.

1) Насколько нам известно, это наибольшие скорости барических сдвигов, которые когда-либо наблюдались в спектрах люминесценции.

В области 8 кбар происходит также резкое падение интенсивности ФЛ (рис. 2, кривая 1), вследствие чего спектральные измерения при $P > 8$ кбар менее точны и надежны из-за возможного влияния посторонних свечений. В то же время в диапазоне давлений $0 \div 7,5$ кбар интенсивность ФЛ изменяется значительно медленнее, уменьшаясь на $\sim 30\%$. Отметим, что оба эффекта — смена направлений сдвига и резкое падение интенсивности полосы ФЛ АЛЭ в диапазоне $7,5 \div 9$ кбар — полностью обратимы с давлением.

На рис. 1 (кривая 1) по данным ⁵ показана также барическая зависимость энергии самого низкого уровня свободных экситонов $E_{\text{своб}}^1$ в CsI, который является "стартовым" в процессе их автолокализации. Область перегиба этой кривой при $P = 3,5 \div 6$ кбар соответствует области, где электронный компонент волновой функции экситонов меняется с s -типа ($P \lesssim 5$ кбар) на d -тип, причем полная симметрия состояний свободных экситонов (Γ_{1s}) сохраняется ⁵.

Из рис. 1 видно, что изменения состояний свободных экситонов и АЛЭ не связаны жестко между собой: в области немоного изменения $E_{\text{своб}}^1$ (кривая 1) полоса ФЛ АЛЭ смещается монотонно (кривая 2) и наоборот. По-видимому, это связано с тем, что в условиях довольно высокой температуры наших опытов ($T = 80$ К) изменение при $P \approx 5$ кбар внутренней структуры свободного экситона, имеющего в состоянии $n = 1$ малый радиус, не влияет на процесс термоактивированного преодоления автолокализационного барьера (АЛБ) ²⁾. В то же время плавное падение интенсивности ФЛ АЛЭ в области давлений $0 \div 7,5$ кбар (рис. 2, кривая 1) может быть связано с уменьшением вероятности преодоления АЛБ из-за возможного возрастания ширины экситонной зоны B при сжатии кристалла, поскольку высота барьера w возрастает с ростом B . В пользу такого объяснения говорит факт, что при прямом возбуждении ФЛ связанных экситонов в CsI — Na ($E_{\text{возб}} \approx 5,0$ эВ, $E_{\text{изл}} \approx 2,9$ эВ), когда не требуется преодоление АЛБ, эффект уменьшения интенсивности отсутствует (рис. 2, кривая 2).

Сказанное выше, а также сам характер резкости изменений ФЛ АЛЭ указывает на то, что при $P \approx 8,5$ кбар происходит перестройка энергетической структуры АЛЭ в CsI. Согласно модели ⁶ полная волновая функция АЛЭ в CsI строится из $5p$ -состояний двух анионов I^- образующих V_k -центр, и $6s$ - и $5d$ -состояний, окружающих его четырех катионов S^+ . Последние дают нижайшие по энергии состояния Γ_1^+ (s -типа) и Γ_3^+ (d -типа) электронов в АЛЭ и обуславливают два типа АЛЭ с соответствующими нижайшими триплетными излучательными уровнями ${}^3\Gamma_2^-$ и ${}^3\Gamma_4^-$. Предполагается, что эти уровни весьма близки по энергии. Полоса ФЛ АЛЭ в CsI $E_{\text{max}} = 3,65$ эВ соответствует переходам с нижнего ${}^3\Gamma_2^-$ уровня.

По аналогии со свободными экситонами в CsI ⁵ можно предположить, что под действием давления s - и d -состояния электронов и соответствующие им ${}^3\Gamma_2^-$ и ${}^3\Gamma_4^-$ состояния АЛЭ сближаются по шкале энергий, и при $P \approx 8,5$ кбар происходит их инверсия. Это приводит к резким изменениям характеристик АЛЭ, так как люминесценция с ${}^3\Gamma_4^-$ уровня при $T = 80$ К потушена ⁷. Для связанных экситонов в CsI — Na, пространственная и энергетическая структура которых отличается от структуры АЛЭ, перестройка не наблюдается (рис. 1, кривая 3). Сдвиг полосы ФЛ составляет в этом случае 21 ± 1 мЭВ/кбар.

В спектрах ФЛ АЛЭ в RbI мы наблюдали: 1) разгорание с ростом давления полосы ФЛ при 2,6 эВ, связываемой с α -центрами ⁸; 2) исчезновение ФЛ синглетных АЛЭ с $E_{\text{max}} = 3,9$ эВ, при $P > 4$ кбар (после фазового перехода $O_h^5 \rightarrow O_h^1$) и ее восстановление после снятия давления ($O_h^1 \rightarrow O_h^5$). Последний эффект подтверждает теоретический вывод ⁶ о том, что в структуре типа CsCl (O_h^1) излучательный переход с определенного синглетного уровня АЛЭ может быть запрещен.

Благодарим Ч.Б.Лущика и Г.С.Завта за обсуждения работы.

²⁾ Высота АЛБ в CsI неизвестна, но, по-видимому, она мала, так как при $T = 80$ К люминесценция свободных экситонов полностью потушена ¹¹.

Литература

1. *Lushchik Ch.B.* In: Excitons, ed E.I.Rashba, M.D.Sturge. North-Holland, Amsterdam, 1982, p. 505.
2. *Rachba E.I.* In: Excitons, ed E.I.Rashba, M.D.Sturge, North-Holland, Amsterdam, 1982, p. 543.
3. *Kobayashi M., Ohno Y., Endo S., Cho K., Narita S.* Physica, 1983, 117-118B, 272.
4. *Kobayashi M., Kawamura T., Endo S., Cho K., Narita S.* Solid State Comm., 1983, 48, 33.
5. *Кузнецов А.И., Лайсаар А.И., Щербаков В.С., Завт Г.С.* Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 145.
6. *Iida T., Nakaoka Y., von der Weid J.P., Aegerter M.A.* J. Phys. C: Solid St. Phys., 1980, 13, 983.
7. *Pellaux J.P., Iida T., von der Weid J.P., Aegerter M.A.* J. Phys. C: Solid St. Phys., 1980, 13, 1009.
8. *Hattori A., Tomura M., Fujii O., Nishimura H.* J. Phys. Soc. Japan, 1976, 41, 194.
9. *Hsu O.L., Bates C.W.* Phys. Rev. B, 1977, 15, 5821.
10. *Буйновски В., Поровски С., Лайсаар А.И.* ПТЭ, 1973, № 1, 224.
11. *Nishimura H., Ohhigashi C., Tanaka Y., Tomura M.* J. Phys. Soc. Japan, 1977, 43, 157.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23 октября 1985 г.

Ид. / 