

УДК 548.4:755

БЕЙШЕНАЛИЕВА Д. Р., ОСМОНАЛИЕВ К.

*КНУ им. Ж.Баласагына, Бишкек
Beishenalieva D. R., Osmonoliev K.
J. Balasagyn KNU, Bishkek*

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ РАСПАД ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ С РОЖДЕНИЕМ ДЕФЕКТОВ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Щелочтуу галлоиддик кристаллдардагы дефекттердин
жаралышы менен электрондук дүүлүгүүнүн нурлантпоочу
ажыроосу

Radiationless decay of electronic excitations with birth defects in
alkali halide crystals

Аннотация: в статье дается обзор по экспериментальным материалам тепловыделения по концепции о двух каналах преобразования поглощенной кристаллом энергии: излучательном и безызлучательном, а также рассматриваются возможности осуществления различных химических реакций в низкотемпературном режиме.

Аннотация: макалада жылуулук бөлүнүп чыгуунун эксперименталдык материалдары боюнча, кристалл жутуп алган энергияны кайра өзгөртүп тузуунун эки каналы жөнүндө концепция боюнча, о.э. төмөнкү температуралык режимде ар түрдүү химиялык энергиянын жүзөгө ашыруу мүмкүндүктөрү боюнча баяндама берилет.

Annotation: the article provides an overview of the experimental material of heat, according to the concept of the two channels to conversion of absorbed energy crystals: radiative and non-radiative, and the possibility of implementation of the various chemical reactions in the low-temperature mode.

Ключевые слова: кристалл; дефект; излучательный и безызлучательный распад; автолокализация.

Негизги сөздөр: кристалл; дефект; нурлантуучу жана нурлантпоочу ажыроо; автолокализация.

Keywords: crystal; defect; radiative and non-radiative decay; self-trapping.

В литературе по люминесценции твердых тел издавна сложилась концепция о двух каналах преобразования поглощенной кристаллом энергии: излучательном и безызлучательном. Много лет под безызлучательными переходами в кристаллах понимали трансформацию энергии электронных возбуждений (ЭВ) в пакет фононов, в тепло.

Большой экспериментальный материал свидетельствует, однако, о том, что тепловыделение - не единственный канал безызлучательного распада ЭВ в твердых телах. Ранними исследованиями некоторых учёных доказано [см., например, 1,2], что в широкощелевых ионах кристаллах (особенно, в щелочногалоидных кристаллах - ЩГК) существует второй канал безызлучательного распада ЭВ: энергия ЭВ трансформируется не в малые смещения и колебания большого числа ионов, как это бывает при тепловыделении, а в большие (по сравнению с постоянной решетки) смещения отдельных атомов или ионов, ведущие к созданию френкелевских дефектов (ФД).

Учитывая большую роль процессов дефектообразования при поиске путей создания радиационно-стойких и радиационно-чувствительных материалов, а также различных радиационных технологий модификации твердых тел, исследование безызлучательных переходов в твердых телах с рождением дефектов приобрело особый интерес.

Очевидно, что для безызлучательных переходов и с тепловыделением, и с рождением дефектов можно выделить два важных случая: процессы дефектообразования, стартующие из состояний после установления равновесия электронного возбуждения с кристаллом-термостатом, и рождение дефектов в ходе колебательной релаксации ЭВ. Не вызывает сомнений, что в гомологических рядах ЩГК реализуются обе эти возможности.

В кристаллах NaI, NaBr, NaCl, KI, RbI радиационное дефектообразование (как при X-облучении [3], так и при селективном оптическом создании экситонов при низких температурах) имеет малую эффективность, которая, однако, резко возрастает при $T > 80$ К, когда люминесценция автолокализованных экситонов (АЛЭ) испытывает сильное тепловое тушение. В этих системах мы имеем дело с термоактивированными безызлучательными переходами в АЛЭ (без локальных колебаний) с быстрой колебательной релаксацией.

В кристаллах KCl, KBr, RbBr, RbCl, CsBr, с другой стороны, радиационное дефектообразование (как при X-облучении, так и при селективном создании АЛЭ ВУФ - радиацией) имеет высокую эффективность даже при гелиевых температурах. В этих системах для АЛЭ характерно наличие локальных колебаний и медленной колебательной релаксации, что должно облегчать осуществление безызлучательных переходов с рождением дефектов в ходе колебательной релаксации [1,4].

Для свободного экситона (СЭ) быстрая когерентная миграция по кристаллу ослабляет экситон-фононное взаимодействие и практически исключает прямую трансформацию СЭ в ФД. Как и при тепловыделении, необходимым условием превращения ЭВ→ФД следует считать предварительную локализацию ЭВ, что сразу же приводит к резкому усилению электрон-фононного взаимодействия.

Локализация собственных ЭВ в твердых телах возможна в двух основных вариантах. Собственное электронное возбуждение может потерять подвижность при взаимодействии с каким-либо примесным или собственным дефектом кристалла. После этого возможно рождение или преобразование дефектов. Именно таков первый из предложенных экситонных механизмов дефектообразования в твердых телах, когда, по Зейтцу [5], подвижный экситон встречает излом дислокации и безызлучательно гибнет, выделяя энергию, достаточную для смещения излома с рождением вакантного узла решетки.

Еще более важной для ШГК оказалась вторая возможность, когда свободный экситон теряет подвижность в регулярных участках кристалла, переходя в автолокализованное состояние.

Безызлучательный распад АЛЭ является основной причиной радиационной неустойчивости ШГК. В свое время мы показали [6], что в кристаллах КІ высокоподвижными при 4,2К СЭ эффективность радиационного создания дефектов относительно мала.

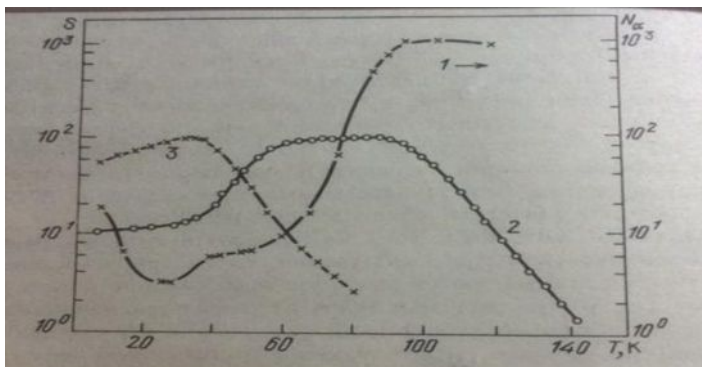


Рис.1. Температурные зависимости эффективности создания X-облучением -центров в кристаллах КІ (1), а так же температурные зависимости люминесценции 3,3 эВ АЛЭ (2) и 5,83 эВ СЭ (3) при облучении КІ фотонами 6,02 ЭВ [6].

Как следует из рис.1, для KI эффективность создания γ -центров X-лучами скачкообразно увеличивается в области 30-50 K, где происходит термоактивированная автолокализация экситона. При автолокализации экситона в KI —включается|| новый механизм дефектообразования. Этот факт в предельно наглядной форме демонстрирует важнейшее условие рождения дефектов в регулярных участках кристалла при распаде ЭВ. Относительно малая эффективность этого механизма в KI связана с тем, что для АЛЭ в KI нет локальных колебаний, и быстрая релаксация АЛЭ уменьшает вероятность их распада с рождением дефектов.

В кристаллах KCl и RbCl автолокализация экситонов эффективно осуществляется даже при гелиевых температурах, поэтому экситонный механизм дефектообразования в этих системах —включен|| даже при 4K. Для многих твердотельных материалов экситоны не переходят в автолокализованное состояние в регулярных участках решетки. В таких системах распад ЭВ с рождением дефектов осуществляется около уже существовавших в кристалле дефектов. Протообразом дефектообразования на примесных центрах можно считать давно обнаруженное геттингенскими физиками явление преобразования U-центров в ЦГК с введенными в анионные узлы ионами водорода H⁻. При оптическом возбуждении H⁻ возникают в зависимости от конкретных условий эксперимента либо F-центры и междоузельные атомы водорода, либо анионные вакансии и междоузельные ионы водорода. Мотт и Герни дали первое объяснение этих эффектов с позиций больших смещений легких частиц водорода на расстояния, превышающие межанионные расстояния в решетке [7] . По-видимому, U-центры были первым описанным в литературе случаем нелюминесцирующего примесного центра, в котором безызлучательные переходы приводили к образованию дефектов (более подробно см.[7]). Отметим, что в этом случае мы имеем дело с системой, в которой хорошо выражены локальные колебания.

В работе [8] рассмотрены возможности осуществления различных химических реакций в низкотемпературном режиме, когда реализуются туннельные механизмы химических преобразований, которые аналогичны туннельным механизмам безызлучательных переходов в кристаллах с рождением пакета фононов [9] и механизмам туннельного распада ЭВ с рождением ФД.

В заключение следует отметить, что в накоплении первичных дефектов существенные поправки вносят процессы вторичных взаимодействий с электронными возмущениями. Во время низкотемпературного облучения кристалла в ходе накопления дефектов появляется возможность захвата электронов и дырок радиационными дефектами.

Литература

1. Ч.Б.Лущик, А.Ч. Лущик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – М.: Наука, 1989.
2. Toyozawa Y // Semiconductors and Insulators. – 1983, - v.5, № 3-4. P.175-200.
3. Pooley D., Runciman W.A. // J.Phys.C: Solid State Phys. – 1970. – v.3, №8.- p. 1815-1824.
4. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. // Известия АН СССР. Серия физическая – 1985. – т.49. №10.- с. 1972-1978.
5. Seitz F. // Phys.Rev. – 1953.- v. 89. - №6. – p. 1299.
6. Васильченко Е.А., Лущик Ч.Б., Осмоналиев К. // ФТТ. – 1986. – т.28, №7. – с. 1991-1997.
7. Мотт Н.Ф., Герни Р.В. Электронные процессы в ионных кристаллах.-Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1950.
8. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. - М.: Наука, 1986.
9. Кривоглаз М.А. // ЖЭТФ. – 1953. – т.25, №2 (8). – с. 191-207.