

ФИЗИКА. ТЕХНИКА. СТРОИТЕЛЬСТВО

Курбанов К.Р.

**ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ
С ПРИМЕСЯМИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ**

K.R. Kurbanov

**ESTIMATING INTERACTION OF ELECTRONIC EXCITING WITH
IMPURITY AND PHASE TRANSITIONS IN CRYSTALS**

УДК: 535.37

Исследовано влияние процессов миграции и взаимодействия электронных возбуждений с примесями Tl⁺, Cu⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, In⁺, Ca⁺, Ag⁺. Найдены связи между свойствами веществ и их структурой. Предложена модель для определения сечения захвата экситонов примесными центрами.

The influence of processes of migration and interaction electronic exciting with impurity Tl⁺, Cu⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, In⁺, Ca⁺, Ag⁺ is investigated. The connection between properties of substances and their structure are found. The model for definition of cross section of capture excitons by the impurity centers is offered.

Рассмотрим процесс миграции нерелаксированных дырок и экситонов на основе простой газокинетической теории. Для оценки длин свободного пробега будем использовать известный метод [1].

Введем обозначения: x – расстояние, проходимое нерелаксированной дыркой; $P(x)$ – вероятность того, что дырка будет захвачена активатором в одной из точек этого пути; $dP(x)$ – вероятность того, что дырка будет захвачена активатором на отрезке от x до $x + dx$; $W(x)$ – вероятность, что дырка пройдет расстояние x , не захватившись активатором; P' – вероятность того, что дырка будет захвачена активатором на отрезке dx . Если вероятность захвата дырки активатором при встрече не зависит от ее предыстории, то

$$P' = dx / \lambda, \quad (1)$$

где λ – длина свободного пробега дырки до захвата на активаторе.

Пользуясь газокинетическими представлениями, имеем

$$\lambda = 1/\sigma n, \quad (2)$$

где σ – эффективное поперечное сечение захвата; n – концентрация активатора.

Вероятность захвата дырки активатором на отрезке от x до $x + dx$ будет равна произведению вероятностей $W(x)$ и P' , то есть

$$dP(x) = W(x) \cdot P'. \quad (3)$$

Величину $W(x)$ можно определить так:

$$W(x) = 1 - P(x) \quad (4)$$

Подставляя (2) и (4) в (3) получим после интегрирования

$$P = 1 - e^{-x/\lambda}, \quad (5)$$

или, подставляя (2) в (5), получим

$$P = 1 - e^{-x\sigma n}. \quad (6)$$

Если принять, что в неактивированном кристалле все дырки проходят до автолокализации одинаковые расстояния R , то вероятность захвата нерелаксированной дырки в активаторном кристалле в соответствии с (6) будет равна

$$P = 1 - e^{-R\sigma n} \quad (7)$$

Если же пути, проходимые дырками в неактивированном кристалле до автолокализации, распределены по закону $e^{-x/R}$, то из (6) следует

$$P = \frac{\int_0^{\infty} (1 - e^{-x\sigma n}) e^{-x/R} dx}{\int_0^{\infty} e^{-x/R} dx}, \quad (8)$$

откуда

$$P = \frac{R\sigma n}{1 + R\sigma n}. \quad (9)$$

Изложенный метод позволяет сделать соответствующие оценки и для нерелаксированных экситонов. Отметим, что в настоящее время выражение для сечения захвата σ точно неизвестно, поэтому для структуры типа NaCl мы приняли $\sigma = \frac{\pi a^2}{4}$, а для CsCl - $\sigma = \frac{3\pi a^2}{4}$. Это затрудняет точную количественную оценку длин пробега экситона, но все же позволяет оценить масштаб рассматриваемых явлений.

В случае полного поглощения падающей радиации, выражение (9) можно записать через экспериментально определяемые величины

$$\eta = \frac{I_{ak}}{I_{ex}} = \frac{R\sigma\eta}{1 + R\sigma\eta}, \quad (10)$$

где η - эффективность передачи энергии экситонов примесным центрам, равная отношению выхода люминесценции при прямом возбуждении примесных центров I_{ak} к выходу люминесценции при оптическом создании экситонов I_{ex} .

Нами экспериментально исследована миграция нерелаксированных экситонов в аммонийно - галоидных кристаллах (АГК), активированных ионами различных металлов [2]. Обработка данных осуществлялась с помощью выражения (10). В [2] для сравнения приведены значения для ряда ЩГК. Длина пробега дана в единицах постоянной решетки.

По сравнению с ЩГК, длина пробега экситонов в АГК значительно больше. При $T = 80$ К АГК имеют либо структуру CsCl (в случае NH_4Cl и NH_4Br), либо тетрагонально-искаженную структуру CsCl (в случае NH_4I). Эти структуры отвечают более плотной упаковке кристаллообразующих частиц (координационное число равно 8), что приводит к большому перекрытию волновых функций анионов и облегчает движение анионных электронных возбуждений. Мы покажем, что это не единственная причина, по которой длина пробега экситона в АГК больше таковой в ЩГК.

Малые длины пробега экситонов наблюдаются в хлориде аммония и калия. Это коррелирует с малой величиной пробега дырок в этих кристаллах. Для количественной оценки длины пробега дырок и вероятности их захвата примесными центрами в кристаллах мы использовали методику, разработанную Алукером с сотрудниками [1]. Эта методика свободна от ошибок, связанных с влиянием попарного распределения разноименно-заряженных центров на результаты люминесцентных измерений. В результате мы получим, что дырки в NH_4Cl-Tl пробегают расстояние $R \approx 46a$, где a - постоянная решетки, в то время как в $KCl-Tl$ эта величина составляет $R \approx 10a$. Сравнивая этот результат с данными [2], видим, что длина пробега экситона в NH_4Cl-Tl и $KCl-Tl$ в 1,5-2 раза меньше длины пробега дырок. Это связано, видимо, с влиянием электронной компоненты экситона на характер его движения.

В течение последних лет нами исследовалось влияние структурных фазовых переходов на физические процессы, протекающих в кристаллах, активированных ионами различных металлов. Было показано, что при фазовых переходах изменяются параметры примесных

центров [3]. Фазовые переходы существенно влияют на перенос энергии электронного возбуждения, на рекомбинационные процессы, протекающие под воздействием ионизирующей реакции [6], на безызлучательную диссипацию энергии [7].

Исследовалось влияние двух типов фазовых переходов - порядок-беспорядок (λ - тип) и $NaCl \leftrightarrow CsCl$. Модельной системой были выбраны кристаллы галоидов аммония, имеющие несколько полиморфных модификаций. В области фазовых переходов происходит скачкообразное изменение спектральных свойств примесных центров. На рисунке, в качестве примера, приведены спектроскопические зависимости в области перехода λ - типа. Влияние структурных превращений на различные параметры связанных с примесными электронными возбуждениями и радиационными дефектами в АГК, решена в работах [4,5]. Статические параметры - такие как энергия переходов, константа спин-орбитальной связи и т.д. - изменяются незначительно при переходах λ - типа и заметнее при переходах типа $NaCl \leftrightarrow CsCl$. Динамические параметры, такие как константа электрон-фононной связи, стоксов сдвиг и др. - изменяются существенно.

Методами статистической неравновесной термодинамики нами получено выражение для вероятности безызлучательных переходов в примесных центрах:

$$p = \frac{2\Delta S}{h/\tau} \exp\left(-\frac{E_m^z - G^0}{kT}\right), \quad (11)$$

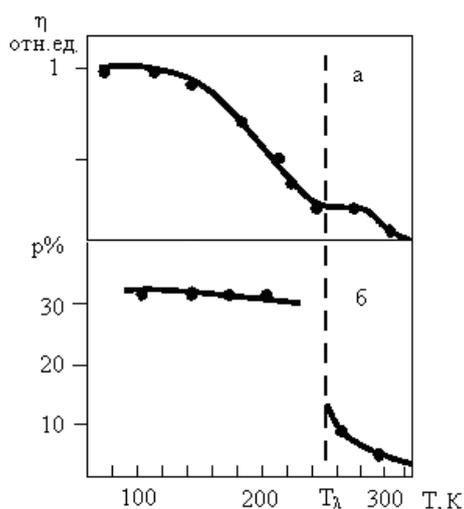
где ΔS - изменение энтропии; τ - время жизни в возбужденном состоянии; E_m^z - энергия основного состояния примеси (максимум полосы поглощения), G^0 - энергия Гиббса беспримесного кристалла.

Методами статистической неравновесной термодинамики рассмотрены безызлучательные переходы в автолокализованных экситонах в ионных кристаллах, что позволило сформулировать правила выбора основного вещества для синтеза люминофоров.

Правило 1. Чем меньше энергия Гиббса кристалла, тем больше эффективность люминофора на его основе.

Правило 2. Чем больше температура плавления вещества, тем больше эффективность люминофора.

Указанные правила, возможно, не обладают универсальностью, однако, полезны для направленного синтеза эффективных люминофоров.



Температурная зависимость квантового выхода (а) и поляризации (б) люминесценции Sn^{2+} - центра в NH_4Br .

Ранее мы подробно исследовали механизм экситонной передачи энергии примесным центрам и влияние на эти процессы структурного фактора [2]. В области T_λ фазовых переходов изменялась длина пробега экситонов, эффективность передачи энергии и т.д. Анализ последних полученных результатов позволяет предложить новую модель для определения сечения захвата экситонов примесными центрами, в основе которой лежит предположение о связи сечения захвата с резонансными колебаниями, индуцируемых при введении ионов тяжелых металлов. Эта модель

даёт возможность объяснить указанные выше изменения в области фазовых переходов и может быть полезна при разработке сцинтилляторов и других излучающих систем.

Литература

1. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиoluminescence щелочно-галогидных кристаллов. - Рига, Зинатне, 1979.-168с.
2. Курбанов К.Р. Миграция нерелаксированных и релаксированных экситонов в кристаллах галогидов аммония // В кн.: Технология производства металлов и вторичных материалов.- Темиртау. - 2002.- вып. II. - С. 31-37
3. Курбанов К.Р. - Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Физика диэлектриков и новые области их применения", Караганда, 1976, с. 99-100.
4. Курманов М.К. - Тезисы докладов Всесоюзного совещания по люминесценции, посвящённого 90-летию академика С.И. Вавилова, Л., 1981, с.147.
5. Курманов М.К. - Тезисы докладов Всесоюзной конференции по физике вакуумного ультрафиолетового излучения с веществом, МТТ, 1982, с.131.
6. Пак О.Д. - Тезисы докладов 1У Всесоюзного симпозиума "Люминесцентные приёмники и преобразователи рентгеновского излучения", Иркутск, 1982, с.26,
7. Шкурапет В.Г. - Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Физика диэлектриков", секция "Спектроскопия диэлектриков", Баку, 1952, с. 155-156.

Рецензент: д. ф.-м. н. Макаров В. П.