

ЛЕКЦІЯ №4. ТЕРМОКОНЦЕНТРАЦІЙНІ НЕСТІЙКОСТІ ПРИ ОПРОМІНЮВАННІ КРИСТАЛІВ

4.1. Термоконцентраційні нестійкості в системі екситонів

4.1.1. Уявлення про екситони в кристалах

Екситонами називають безструмові електронні збудження кристала, які можуть переміщуватись по кристалу. Існує кілька моделей, що описують екситони. Кожна модель є справедливою для певного типу кристала. Згідно з моделлю Френкеля, яка реалізується в молекулярних кристалах, рух екситона у кристалі відповідає переміщенню збудженого стану молекули від однієї молекули до іншої. Якісно рух екситона в одновимірному кристалі зображено на рис.4.1. Нехай один з атомів (А) знаходиться в збудженому стані, а всі інші в основному

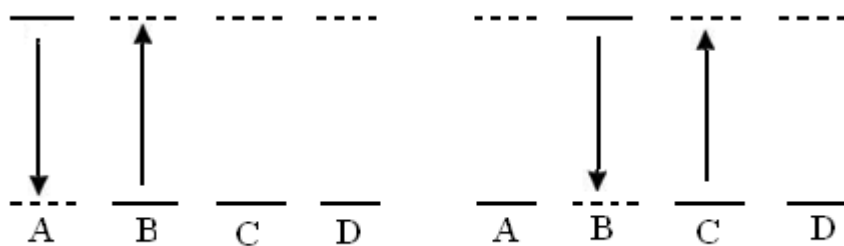


Рис. 4.1. Демонстрація руху екситону в одновимірному кристалі

стані. Проте такий квантово-механічний стан системи є виродженим, оскільки стан кристала з будь-яким іншим збудженим атомом має таку саму енергію. Отже, атом А може перейти зі збудженого стану в основний, а сусідній атом (В), навпаки, — з основного в збуджений стан. У подальшому атом В переходить в основний стан, а атом С — у збуджений і т. д. Таким чином, у кристалі переміщується положення атома, що знаходиться в збудженому стані. Можна говорити про рух електронного збудження по кристалу. Отже, електронне збудження рухається як частинка, яку називають екситоном. При русі екситона переноситься енергія з однієї області кристала до іншої, проте не переноситься заряд, що існує при русі електрона. Рухаючись по кристалу, екситон може захоплюватись уловлювачами, електронний рівень збудження яких розміщений нижче, ніж екситонний рівень. Збуджений домішковий центр через деякий час

випромінює фотон і переходить в основний стан. Таким чином, при збудженні екситонів спостерігається випромінювання домішкових центрів, що є одним з підтверджень переносу енергії за допомогою екситонів. При слабкій взаємодії екситонів з ґраткою в чистих бездефектних кристалах одним із квантових чисел, що характеризують екситонний стан, є хвильовий вектор. При сильній екситонфоновій взаємодії або в сильнолегованих кристалах екситон переміщується від молекули до молекули стрибкоподібно. Звичайний метод утворення екситонів — це збудження кристала під дією світла. Основними механізмами загибелі екситонів є висвітлювання фотона, передача його безпосередньо кристалічній ґратці з народженням великої кількості фононів або передачі енергії домішкам. За високих концентрацій екситонів виник ще один механізм загибелі екситонів — анігіляція. Цей механізм описує нелінійними доданками і важливий для явищ самоорганізації. При анігіляції два екситони у разі зіткнення зникають, кристал переходить в один із високозбуджених станів, а потім релаксує в стан з одним екситоном. Внаслідок цих процесів залишок енергії перетворюється в тепло. Схема рівнів і процеси, які відбуваються в кристалі при збудженні екситонів, зображенні на рис. 4.2.

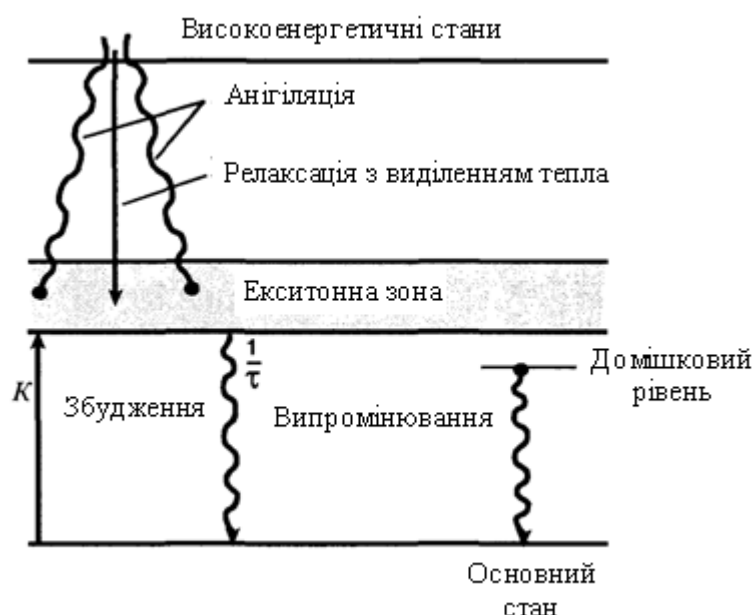


Рис. 4.2. Схема електронних рівнів діелектрика

Докладніше про екситони і їхній прояв у формуванні властивостей кристала можна прочитати в монографіях [27] – [29].

4.1.2. Автоколивання і бістабільність у системі екситонів при активаційному механізмі дифузії екситонів

Далі згідно з роботами [30]–[31] будемо вивчати моделі, в яких процесами безрадіаційного розпаду екситонів можна нехтувати, і тоді основним механізмом передачі енергії від екситонів до ґратки є їх анігіляція. Це значить, що при опромінюванні кристала слабо інтенсивними світловими пучками, коли кількість утворених екситонів є малою, і, отже, є малою імовірність їх зустрічі і анігіляції, екситони зникають, народжуючи фотон, що проявляється в явищі люмінесценції. Таким чином, у розглядуваних кристалах квантовий вихід (відношення кількості випромінюваних кристалом фотонів до кількості, що поглинається кристалом) при малоінтенсивному опромінюванні близький до одиниці. У природі зустрічаються кристали з широким спектром можливих параметрів, багато з яких задовольняють розглядуваним умовам.

Розглянемо системи з дифузійним характером руху екситонів. Припустимо, що дифузія екситонів має активаційний характер ($D \approx \exp(-E/kT)$). Тоді імовірність зіткнення та анігіляції екситонів зростає з підвищенням температури і в системі існує позитивний зворотний зв'язок, який може привести до автоколивального режиму. Так, флуктуаційне підвищення температури зумовлює прискорення процесу дифузії екситонів і, отже, процесів їх анігіляції та передачі енергії в кристалічну ґратку, що в свою чергу приводить до подальшого підвищення температури. Потім в умовах стаціонарного опромінювання кристала кількість екситонів спадає внаслідок їх інтенсивної анігіляції, тому процеси анігіляції стають менш ефективними, температура кристала починає зменшуватись і процеси повторюються. Таким чином, утворюються автоколивання температури й числа екситонів.

Схема експерименту, в якому спостерігаються автоколивання, зображена на рис. 4.3. Тонка кристалічна пластинка охолоджується термостатом, який має температуру T_i . Зовнішнє світлове опромінювання створює в одиниці об'єму кристала K екситонів. Якщо виконується умова ($d \ll \chi/\nu$, де d — товщина кристала, χ — коефіцієнт теплопровідності, ν — величина, яка характеризує

обмін тепла між кристалом і термостатом (величина ν входить у граничні умови Ньютона $\chi \frac{dT}{dx} = \nu(T - T_i)$), то теплова рівновага в кристалі утворюється набагато швидше, ніж рівновага кристала з термостатом. У цьому разі розподіл температури і концентрації екситонів всередині зразка є однорідним, і система

Кристал з уловлювачами для екситонів

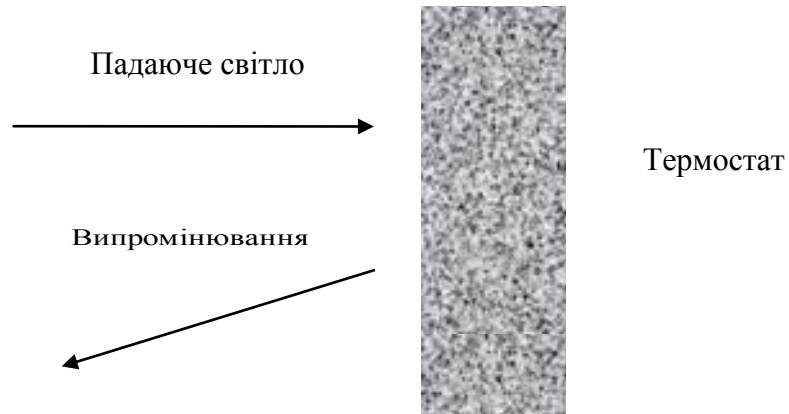


Рис. 4.3 Експериментальна схема спостереження автоколивань

описується кінетичним рівнянням для густини екситонів і рівнянням для балансу енергії

$$\frac{dn}{dt} = K - \frac{n}{\tau} - \gamma_e n^2, \quad (4.1)$$

$$C \frac{dT}{dt} = E \gamma_e n^2 - \beta(T - T_i), \quad (4.2)$$

де n — густина екситонів; T — температура кристала; τ — радіаційний час життя екситонів; C — теплоємність кристала (за низьких температур $C \approx \alpha T^3$), $\gamma_e = \gamma_0 \exp(-E_A/kT)$ — швидкість анігіляції екситонів, яка пропорційна коефіцієнту дифузії; E_A — енергія активації дифузії; $\beta = \nu/d$. Перший член у правій частині (4.1) описує кількість екситонів, створених світлом за одиницю часу в одиниці об'єму; другий — кількість екситонів, які зникли внаслідок випромінювання фотонів, третій — внаслідок анігіляції. У рівнянні (4.2) у правій частині перший член описує приріст тепла, зумовлений передачею енергії від

екситонної системи до ґратки, другий — втрати енергії внаслідок передачі її термостату.

Залежно від накачування K та температури термостата T_i система має одну або три стаціонарні точки, які визначаються умовами $\frac{dn}{dt} = \frac{dT}{dt} = 0$. Дослідження стійкості стаціонарних точок системи (4.1), (4.2) дає для декременту згасання p такий вираз:

$$p_{\pm} = \frac{1}{2} \left(-M \pm \sqrt{M^2 - 4b} \right), \quad (4.3)$$

де

$$M = \frac{1}{\tau} + 2n^{(s)}\gamma_0 \exp(-E_A/kT^{(s)}) + \frac{\beta}{C} \left(1 - \frac{E_A}{kT^{(s)^2}} (T^{(s)} - T_i) \right), \quad (4.4)$$

$$b = \frac{\beta}{C} \left[\frac{1}{\tau} + 2\gamma_0 n^{(s)} \exp(-E_A/kT^{(s)}) - \frac{E_A (T^{(s)} - T_i)}{\tau k T^{(s)^2}} \right]. \quad (4.5)$$

За виконання умов

$$M = 0, b > 0 \quad (4.6)$$

система рівнянь (4.1), (4.2) має особливу точку типу центр з частотою коливань

$$\omega = \pm ip = \pm \left[2\gamma_0 n^{(s)} \exp(-E_A/kT^{(s)}) \left(\frac{\beta}{C} - \frac{1}{\tau} \right) - \frac{1}{\tau^2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.7)$$

Результати аналізу стаціонарних точок на стійкість наведено на рис.4.4 на площині зовнішніх параметрів K і T_i . В області 1 існує одна стабільна стаціонарна точка, в області 2, обмеженій суцільною кривою, усі стаціонарні точки є нестійкими. Якщо фазові траєкторії не прямують до нескінченності, то в системі існує граничний цикл. Покажемо, що в розглядуваному випадку траєкторії знаходяться у скінченній частині площини. Справді, при $n=0$ з рівняння (4.1) випливає, що $\frac{dn}{dt} = K > 0$, а при великому значенні $n \rightarrow \infty$ при

довільній температурі $\frac{dn}{dt} < 0$. З другого боку, з рівняння (4.2) маємо, що $\frac{dT}{dt} > 0$

при $T=0$ і $\frac{dT}{dt} < 0$. при $T \rightarrow \infty$ для довільного значення n . Отже, фазові траєкторії завжди входять у виділений на рис. 1.6 прямокутник. Тоді згідно з теоремою

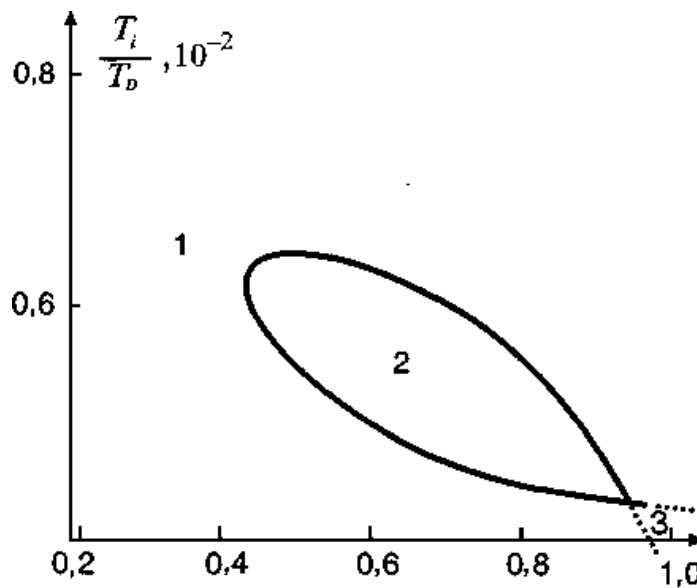


Рис. 4.4. Области існування автоколивань і бістабільності залежно від накачування та температури термостата.

Пуанкаре–Бендіксона, розглянутій нами у розділі 1, у системі існує граничний цикл. Аналіз числових розрахунків систем з різними значеннями параметрів показує, що коливальний режим реалізується при великих коефіцієнтах теплопередачі β , малих значеннях теплоємності C і великому часі життя екситонів відносно випромінювання фотона τ . Так, автоколивання можуть реалізуватись у випадку триплетних екситонів, які мають спіни, що дорівнює одиниці. Внаслідок різних значень спінів в основному (синглетному, в якому спіни дорівнює нулю) та збудженому (екситонному) станах кристала оптичний перехід з випромінюванням фотона екситонами є заборонений. Перехід частково дозволяється завдяки спін-орбітальній взаємодії, проте час життя триплетних екситонів є великим. Так у молекулярних кристалах $\tau \approx 10^{-4} \div 10$ с (у той час як для синглетних екситонів ця величина змінюється в межах від 10^{-9} с до 10^{-4} с). При характерних значеннях β і C автоколивання повинні виникати при накачуваннях $K \approx 10^{17} \div 10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ і температурах порядку $10^{-2} T_D$, де T_D – температура Дебая – величина порядку кількох сотень градусів за Цельсієм. При

цьому концентрація екситонів змінюється в інтервалі $n \approx (10^{14} \div 10^{16}) \text{ см}^{-3}$. Зауважимо, що оскільки оптичний перехід з основного стану в триплетний є забороненим, то пряме збудження триплетних екситонів світлом є нереальним. Триплетні екситони звичайно створюються після опромінювання кристала світлом з частотою, що перевищує частоту збудження триплетних екситонів. При цьому збуджуються синглетні стани молекули, що мають вищу енергію. У подальшому в процесі релаксації молекула переходить в стани з більш низькою енергією. Внаслідок так званих процесів інтеркомбінаційної конверсії триплетні екситони заселяються частково. Доля числа утворених триплетних екситонів порівняно з числом первинно збуджених синглетних збуджень залежить від кристала і може бути значною.

Повернемося до автоколивань. Чисельне розв'язування рівнянь (4.1)—(4.2) показує, що амплітуда коливань температури і густини залежить від параметрів і може досягати 30% від абсолютних значень температури і густини відповідно. Зсув фази між коливаннями густини екситонів і температури близький до 180° , тобто температура і густина коливаються в протилежних фазах. Це є природним, оскільки при максимальній температурі швидкість анігіляції також максимальна і концентрація екситонів повинна бути мінімальною. При збільшенні коефіцієнта теплообміну β і енергії активації дифузії E_A область існування граничного циклу зсувається в область більш високих температур і накачування.

При накачуваннях і температурах термостата, що відповідають області 3 рис.4.4, в системі існують дві стійкі стаціонарні точки і система є бістабільною. Більш докладно бістабільність у системах з термоконцентраційною нестійкістю буде проаналізована в подальших підрозділах.

4.1.3. Автоколивання і бістабільність у кристалах з уловлювачами для екситонів

Вимоги, що висуваються до системи для виникнення автоколивань в моделі попереднього підрозділу (рух екситонів повинен бути активаційним, енергія

активації повинна мати певне значення та інші), є досить жорсткими і сильно обмежують число кристалів, де це явище може спостерігатися. Розглянемо іншу модель – кристала з уловлювачами для екситонів [31, 32]. Як ми побачимо, глибина рівня уловлювача буде відігравати роль, подібну до енергії активації в моделі активаційного руху екситонів. У реальних кристалах глибину уловлювачів можна змінювати в широких межах, впроваджуючи в кристал різні домішки [33], і можна досягти виконання умов, необхідних для утворення автоколивань.

У кристалах з уловлювачами для екситонів позитивний обернений зв'язок між температурою і процесами анігіляції реалізується у такий спосіб. При стаціонарному опромінюванні в кристалі встановлюється стаціонарний розподіл екситонів на уловлювачах і в екситонній зоні (рис.4.2). При інтенсивному опромінюванні й великій концентрації екситонів на розподіл екситонів по рівнях впливає анігіляція. При цьому анігіляція відбувається між вільними екситонами, які знаходяться в екситонній зоні, і між вільними екситонами і екситонами, захопленими уловлювачами. Анігіляція між екситонами, що знаходяться на уловлювачах, відсутня внаслідок їх нерухомості. Припустимо, що виникла флуктуація температури, наприклад, температура підвищилась. При підвищенні температури відбувається відрив екситонів від уловлювачів, тому збільшується імовірність анігіляції і, отже, зростає передача енергії від екситонів до кристалічної ґратки, що призводить до росту температури. Таким чином, флуктуаційне підвищення температури призводить до процесів, які в свою чергу приводять до підвищення температури. Це значить, що стаціонарний стан є нестійким. Для визначення умов появи нестійкості і для отримання відповіді на питання, що буде за порогом нестійкості, розглянемо задачу кількісно.

Досліджувана система описується такими рівняннями:

$$\frac{dn}{dt} = K - \frac{n}{\tau} \gamma_a n^2 - \gamma_{at} n n_t - \gamma_t n (n_{t0} - n_t) + \gamma_t \exp(-E_t/kT) \frac{n_t}{V_0}, \quad (4.8)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = -\frac{n_t}{\tau_t} \gamma_{at} n n_t + \gamma_t n (n_{t0} - n_t) - \gamma_t \exp(-E_t/kT) \frac{n_t}{V_0}, \quad (4.9)$$

$$\alpha T^3 \frac{dT}{dt} = \varepsilon \gamma_a n^2 + 2\varepsilon_t \gamma_{at} n n_t - \beta(T - T_i), \quad (4.10)$$

де n, n_t – відповідно густини вільних і локалізованих на уловлювачах екситонів; τ і τ_t – час життя вільних і локалізованих екситонів; γ_a і γ_{at} – відповідно швидкості анігіляції двох вільних і вільного та локалізованого екситона; γ_t – швидкість захоплення екситона на уловлювач; $\varepsilon, \varepsilon_t$ – енергії, що виділяються при анігіляції двох вільних та вільного й локалізованого екситонів; ν_0 – об'єм елементарної комірки кристала. Зміст інших позначень збігається зі змістом відповідних позначень попереднього підрозділу.

Числовий аналіз системи рівнянь (4.8)–(4.10) показує, що подібно до випадку активаційного руху екситона в системі з уловлювачами, залежно від параметрів можуть існувати одна або три стаціонарні точки. Розбиття простору параметрів накачування K і температури термостата T_i на області з різним числом особливих точок має вигляд, подібний до зображеного на рис. 4.4 для попередньої задачі. Існує область 2, в якій реалізуються автоколивання, область 3, в якій спостерігається бістабільність. В області 1 існує лише одна стійка стаціонарна точка.

На рис. 4.5 зображений результат чисельного розв'язку системи рівнянь (4.8)–(4.10) при таких значеннях параметрів: $\tau = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, $\tau_t / \tau = 5$, $n_{t0} = 0,05$. $\varepsilon = \varepsilon_t = 22550 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_a = \gamma_{at} = \gamma_t = 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $\alpha = 114 \text{ ерг} / k^4 \text{ см}^{-3}$, $E_t = 34 \text{ см}^{-1}$, $\nu_0 = 4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $\beta / k = 2 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Автоколивання мають яскраво виражений негармонійний характер. У початковий період опромінювання створені світлом екситони швидко захоплюються уловлювачами. При цьому кількість вільних екситонів стає набагато меншою за кількість захоплених і повільно змінюється з часом. Температура кристала зростає повільно. У певний момент часу зростання температури призводить до інтенсивного звільнення екситонів з уловлювачів. Це зумовлює зростання ефективності анігіляції і швидкий підйом температури. Внаслідок анігіляції кількість екситонів у кристалі зменшується, що приводить до спаду анігіляційних процесів. Кристал охолоджується. Далі процес повторюється. Два стабільних стани, які виникають при зовнішніх умовах, відповідних області бістабільності 3, відрізняються один від одного значеннями температури

всередині зразка (зовні зразка зовнішня температура для двох станів однакова) і концентрацією вільних і локалізованих на уловлювачах екситонів. На рис. 4.6 зображена залежність температури зразка від накачування (при однаковій температурі термостата). Видно, що в деякій області зміни параметра накачування

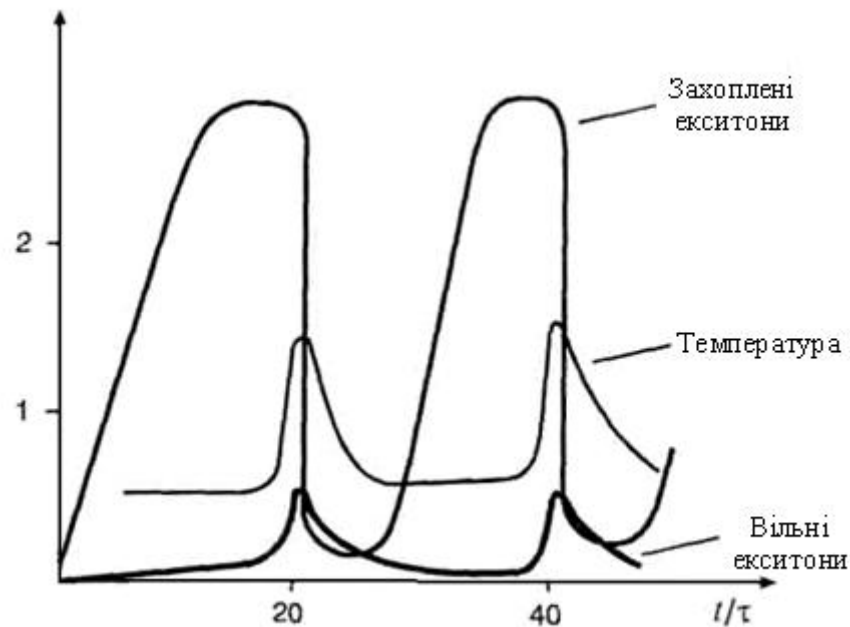


Рис.4.5. Залежність від часу температури зразка й густини вільних і захоплених уловлювачами екситонів при автоколиваннях

при фіксованому накачуванні існують три стани з різними значеннями температури. Стан з проміжним значенням температури є нестабільним, і, отже, у системі наявна бістабільність: існують стани з низькою і високою температурами. У стані з високою температурою

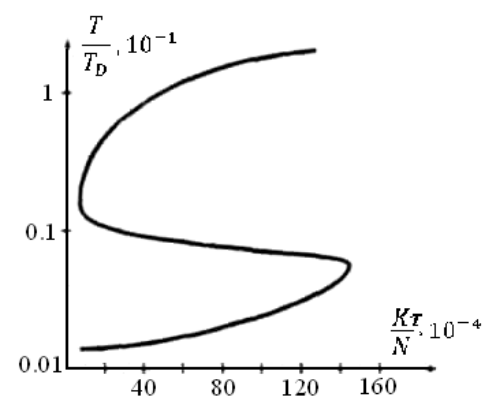


Рис. 4.6. Залежність температури зразка від інтенсивності накачування.

концентрація вільних екситонів є малою і ефект розігрівання кристала внаслідок анігіляції неістотний, що і зумовлює низьку температуру зразка. У стані з більш високою температурою значно більше екситонів знаходиться в екситонній зоні, що призводить до підсилення анігіляції і підвищення температури зразка. Таким чином два стани є самоузгодженими

4.1.4. Експериментальне спостереження автоколивань і бістабільності в системі екситонів у молекулярних кристалах з домішками

Термоконцентраційні автоколивання і бістабільність у системі екситонів спостерігалися в роботі [34], в якій досліджувалися спектри люмінесценції кристала бензофенона- d_{10} з домішкою бензофенона- h_{10} . Остання утворює в бензофеноні- d_{10} уловлювачі для триплетних екситонів з глибиною 34см^{-1} . Кристал розміщували в гелієвий кріостат з температурою робочого об'єму від 2,4 до 4,2 К. Триплетні екситони збуджувалися ртутною лампою високого тиску ($\lambda = 365\text{нм}$). При опромінюванні відбувалося збудження синглетних станів кристала з енергією, вищою за енергію збудження екситонів. У подальшому після швидких процесів інтеркомбінаційної конверсії заселявся триплетний рівень, випромінювання з якого спостерігається в досліді. Квантовий вихід у бензофеноні і дейтеробензофеноні близький до одиниці. В експериментах вимірювалась інтенсивність інтегральної по всьому спектру люмінесценції кристала. Частка випромінювання вільними екситонами не перевищувала 2% від загальної частини випромінювання, решта випромінювання належала екситонам, захопленим уловлювачами, утвореними бензофеноном.

У першій серії експериментів кристал, що містить ізотопічну домішку, занурювався в рідкий гелій. У зразках з малою товщиною (меншою за 0,1 мм) інтенсивність люмінесценції при стаціонарному накачуванні зазнавала періодичних коливань з частотою кілька Гц (рис.4.7). Коливання мали місце при перевищенні накачуванням порогового значення (близько $0,5\text{ вт/см}^2$). Зі збільшенням інтенсивності накачування частота коливань зростала, а потім їх періодичність порушувалась.

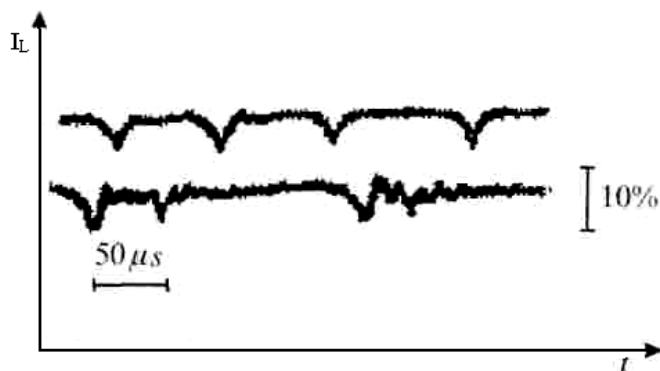


Рис. 4.7. Осциляції інтенсивності люмінесценції кристала дейтеробензофенолу з домішками бензофенону при постійному накачуванні.

Низка фактів свідчить про те, що осциляції інтенсивності випромінювання, що спостерігались, є проявом розглянутих у попередньому підрозділі автоколивань густини і температури. А саме:

1.) Коливання не спостерігались у кристалах, які не містять уловлювачів для екситонів, а також у товстих кристалах. В останньому випадку світло поглинається в поверхневому шарі, розподіл екситонів неоднорідний, а створена густина екситонів недостатня для виникнення автоколивань.

2.) Коливання проявляються у вигляді провалів в інтенсивності випромінювання. Підвищення температури в певні моменти часу (див. рис. 4.7) призводить до збільшення кількості вільних екситонів, а отже, до підсилення процесів анігіляції, що зменшує квантовий вихід люмінесценції.

3.) Частота коливань зростає із зростанням інтенсивності опромінювання, що узгоджується з розрахунками. При цьому для розглядуваної області зміни інтенсивності $\nu_{теор} = 10 \div 20 \Gamma\text{ц}$, $\nu_{експ} = 4 \div 8 \Gamma\text{ц}$. Точне зіставлення частот зробити важко у зв'язку з відсутністю надійних даних для деяких параметрів кристала, зокрема для параметра β .

У другій серії експериментів кристал розміщувався в газі над поверхнею рідкого гелію. У цьому разі тепловіддача від кристала до термостата є більш повільною, ніж у попередньому випадку. Виявлено, що в широкій області експериментальних умов залежність інтенсивності випромінювання I_L від накачування I_p має гістерезисний характер (рис. 4.8) з шириною петлі тим більшою, чим вища температура термостата T_i . Гістерезис зникає при переході до кристала бензофенону з

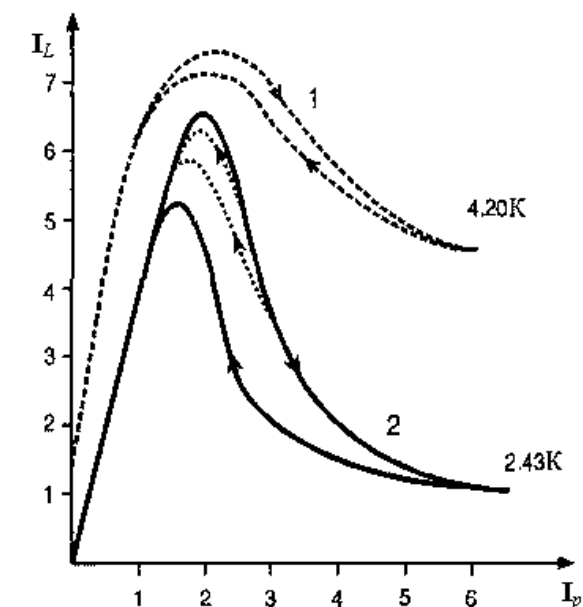


Рис. 4.8. Інтенсивність люмінесценції залежно від інтенсивності накачування при бістабільному режимі.

природними уловлювачами, які не чутливі до температури кристала в околі $4,2K$. Петля гістерезису розміщена на падаючій частині залежності інтенсивності люмінесценції від інтенсивності накачування $I_L(I_P)$, тобто в області з яскраво вираженою нелінійністю. Виявлені особливості пов'язані з наявністю бістабільності в системі. До їх аналізу ми повернемося в наступному підрозділі.

4.1.5. Просторова залежність динамічних змінних при концентраційних автоколиваннях і бістабільності

Для дослідження особливостей поведінки системи в режимах бістабільності та автоколивань при реальних умовах опромінювання в роботі [35] розв'язано задачу про просторовий розподіл густини екситонів і температури в кристалах скінченних розмірів у випадку неоднорідного в зразку накачування і область опромінювання має вигляд плями. Це може виникнути, коли кристал опромінюється лазером, радіус пучка якого менший за розміри кристала.

Нехай кристал, що опромінюється, є плоскопаралельною пластинкою з товщиною d і радіусом R . Зовнішній світловий пучок створює в одиниці об'єму за одиницю часу $K(\vec{r})$ екситонів. Вважатимемо, що накачування, не залежить від відстані від поверхні. Тоді задача є двовимірною і накачування та густина екситонів є функціями полярного радіуса $\vec{\rho}$, тобто $K(\rho), n(\vec{r}, t) = n(\vec{\rho}, t)$. Апроксимуємо залежність накачування від, координат такою функцією

$$K(\rho) = K_0 \exp(-\rho^2/R_1^2), \quad (4.11)$$

де R_1 – радіус світлової плями.

Розглянемо задачу з активаційним характером температурної залежності дифузії екситонів, яка для випадку однорідного опромінювання кристала досліджена в підрозділі 4.2. Як ми з'ясували в підрозділі 4.2, результати в іншій

моделі з уловлювачами для екситонів в однорідному випадку якісно збігаються з результатами розглядуваної моделі.

У тонких кристалах при однорідному розподілі екситонів просторовий розподіл температури і густини екситонів у площині пластини визначається такою системою рівнянь:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho D(T) \frac{\partial n}{\partial \rho} \right) - \frac{n}{\tau} - \gamma(T) n^2 + K(\rho), \quad (4.12)$$

$$C(T) \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\chi \rho \frac{\partial T}{\partial \rho} \right) + \varepsilon \gamma(T) n^2 - \beta(T - T_i) \quad (4.13)$$

з граничними умовами

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_R = 0, \quad (4.14)$$

$$\chi \left(\frac{\partial T}{\partial \rho} \right)_R = \nu(T_i - T),$$

де $D(T) = D_0 \exp(-E_A/kT)$, $\gamma(T) = \gamma_0 \exp(-E_A/kT)$, $C = \alpha T^3$, $\beta = 2\nu/d$; χ – теплопровідність кристала, яка далі буде вважатися незалежною від температури. Зміст інших величин визначений в п. 4.2.

Для дослідження ефектів, пов'язаних з наявністю петлі гістерезису, зумовленого бістабільністю, система рівнянь (4.12), (4.13) розв'язувалась чисельно при повільно зростаючій величині накачування в часі до моменту,

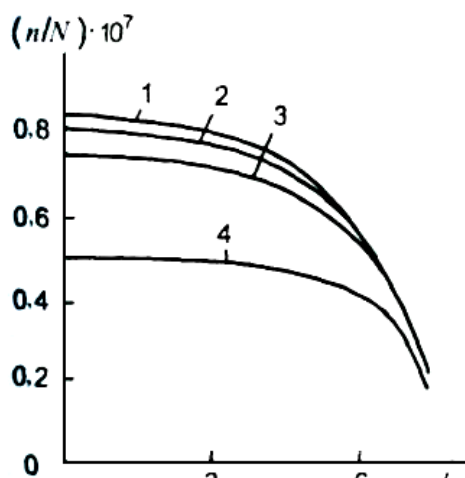


Рис.4.9. Залежність від стану густини екситонів у різних точках кристала при перемиканні системи з

низькотемпературного у високотемпературний режим:

1 – $r = 0$; 2 – $r = 0,3R$;

3 – $r = 0,45R$; 4 – $r = R$

доки в системі не відбувався перехід у високотемпературний стан. Потім накачування поступово зменшувалося (зі швидкістю набагато меншою, ніж швидкість усіх процесів у системі), доки не відбувався зворотний перехід. Перемикання з одного стану в інший відбувалося на межі області існування одного з бістабільних станів. Відповідна петля гістерезису зображена на рис. 4.9. У

високотемпературному стані розподіл густини екситонів у пластинці такий: густина екситонів зростає від краю до центра, оскільки в цьому напрямку збільшується інтенсивність накачування, проте в самому центрі плями густина знову зменшується, оскільки там зростає температура і, отже, збільшується ефективність анігіляції, що призводить до зменшення концентрації екситонів й інтенсивності люмінесценції.

При переході з одного стабільного стану в інший (з верхньої ділянки кривої на рис. 4.9 у нижню) виникає біжуча хвиля, яка поширюється від центра пластинки до краю.

Числові розв'язки системи (4.12)–(4.13), виконані для області параметрів, де в системі виникають автоколивання, показали, що при врахуванні неоднорідності системи зменшується область накачувань і температур, в якій можливий автоколивальний режим. Це пояснюється збільшенням ефективної теплоємності кристала, оскільки світлом опромінюється частина кристала, а нагрівання внаслідок швидкого процесу теплопровідності відбувається в усьому зразку.

4.1.6. Вплив резонансного мікрохвильового випромінювання на люмінесценцію триплетних екситонів в умовах бістабільності

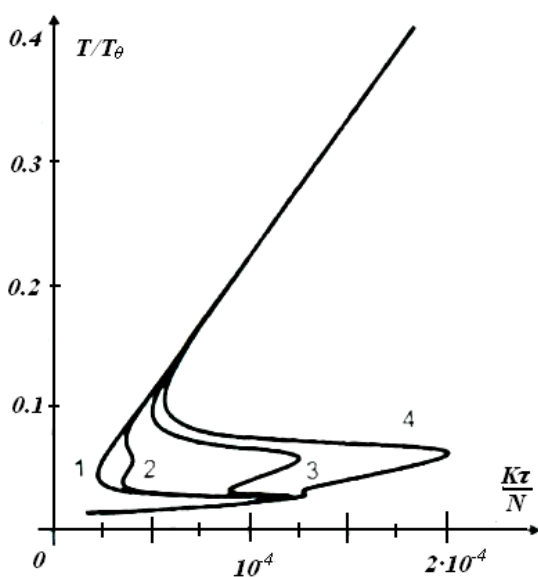


Рис. 4.10. Залежність температури кристала від швидкості генерації екситонів для кристала з двома типами уловлювачів. Різні криві відповідають різним концентраціям уловлювачів.

У попередніх підрозділах наведено приклади автоколивальних та бістабільних систем на прикладі системи триплетних екситонів. Триплетний екситон є збуджений стан кристала, що має спін, який дорівнює одиниці. Існують три спінові стани, що відрізняються значенням проекції спіна на певний напрямок. Ці стани називаються спіновими підрівнями. Потужним методом дослідження триплетних збуджень є метод

оптичного детектування магнітного резонансу (ОДМР). (Різноманітні застосування методу є викладені, наприклад, в огляді [36]). Метод ґрунтується на тому факті, що імовірність радіаційного переходу з різних спінових підрівнів в основний стан є різною. За допомогою зовнішнього мікрохвильового випромінювання, резонансного до переходу між деякими спіновими підрівнями, можна змінювати заселеність спінових рівнів і, таким чином, впливати на інтенсивність люмінесценції. Отже, інтенсивність випромінювання залежить від частоти мікрохвильового випромінювання. Метод є надзвичайно чутливий, оскільки за допомогою квантів малої енергії (мікрохвильового випромінювання) можна впливати на випромінювання квантів високої енергії (у світловій області спектра).

Врахування триплетного характеру екситонів дає змогу впливати на процес виникнення бістабільності в системі триплетних екситонів за допомогою опромінювання зовнішнім електромагнітним полем, резонансним до переходів між спіновими підрівнями. Ця можливість виникає внаслідок того, що змінюючи під дією мікрохвильового випромінювання заселеність підрівнів триплетних станів, які мають різний радіаційний час життя, можна впливати на критичні параметри — на область існування тих чи інших станів. Розрахунки, виконані в роботі [37], показали, що мікрохвильове опромінювання системи триплетних екситонів призводить до розширення області нестабільності. Таким чином, виникає можливість перемикання системи з одного стану в інший, змінюючи інтенсивність мікрохвильового випромінювання. Як ми вже зазначали, інтенсивність люмінесценції у двох нестабільних станах є різною. Отже, під дією мікрохвильового випромінювання повинна змінюватись інтенсивність світіння кристала. Зауважимо, що при зовнішніх параметрах (температурі термостата, світловому накачуванні), близьких до біфуркаційних, необхідна для перемикання інтенсивність мікрохвильового поля може бути надзвичайно малою (близькою до інтенсивності шуму).

4.1.7. Мультистабільність у кристалах з уловлювачами для екситонів з різною глибиною

У роботі [38] досліджено систему з двома типами уловлювачів: мілких і глибоких. Як приклад такої системи може бути розглянутий у попередніх підрозділах дейтеробензофенон з домішками бензофенону та структурними дефектами, котрі як бензофенон захоплюють екситони. Виявилося, що за деяких параметрів у такій системі можлива поява мультистабільності. Система має п'ять станів, три з яких є стабільними (рис. 4.10). Залежність люмінесценції від накачування в такій системі має складний характер й істотно залежить від попередніх умов опромінювання зразка.

4.2. Автоколивання електронно-діркової густини і температури в органічних кристалах з домішками при стаціонарному оптичному накачуванні

Подібні до екситонних термоконцентраційні нестійкості можна чекати в системі носіїв заряду в напівпровідниках [39]. У роботах [40]–[44] вивчено можливість виникнення автоколивань в електронній системі напівпровідників. У роботі [45] розглянуто систему електронів і дірок в органічному кристалі з уловлювачами як для електронів, так і для дірок. Наявність двох типів уловлювачів дає можливість накопичувати число захоплених носіїв, що розширює область існування автоколивань. Коротко викладемо результати роботи [45].

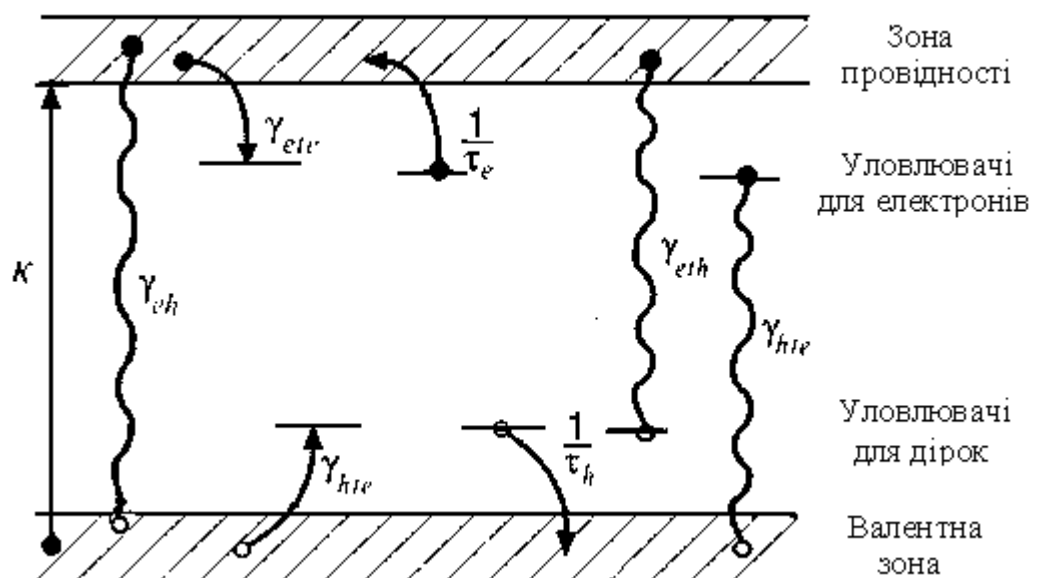


Рис. 4.11. Схема рівнів напівпровідника

У роботі досліджуються тонкі зразки (але не настільки тонкі, щоб потрібно було враховувати ефекти розмірного квантування). Також вважається, що розподіл домішок у кристалі є однорідний. Вільні носії (електрони і дірки) з'являються в напівпровіднику внаслідок оптичних переходів електронів під дією світла з валентної зони в зону провідності. Нехай в одиницю часу в одиниці об'єму створюється K вільних електронів і дірок. Частина електронів і дірок захоплюються домішковими центрами. Вільні електрони і дірки рекомбінують між собою, а також із захопленими нірками і електронами відповідно. Енергія, яка виділяється при рекомбінації, передається кристалічній ґратці, спричиняючи до її нагрівання і прискорення термічного процесу захоплення носіїв. Схему рівнів і процеси, що відбуваються в системі, наведено на рис. 4.11.

Динаміка розглядуваної системи описується такими рівняннями:

$$\frac{dn_e}{dt} = K - \gamma_{eh} n_e n_h - \gamma_{et_e} n_e n_e^- + \frac{n_{t_e}^+}{\tau_{t_e}} - \gamma_{et_h} n_e n_{t_h}^+ + \alpha^e K n_{t_e}^+; \quad (4.15)$$

$$\frac{dn_h}{dt} = K - \gamma_{eh} n_e n_h - \gamma_{et_h} n_h n_h^- + \frac{n_{t_h}^+}{\tau_{t_h}} - \gamma_{et_e} n_h n_{t_e}^+ + \alpha^h K n_{t_h}^+; \quad (4.16)$$

$$\frac{dn_{t_e}^+}{dt} = \gamma_{et_e} n_e n_e^- - \frac{n_{t_e}^+}{\tau_{t_e}} - \gamma_{ht_e} n_h n_{t_e}^+ - \alpha^e K n_{t_e}^+; \quad (4.17)$$

$$\frac{dn_{t_h}^+}{dt} = \gamma_{ht_h} n_h n_h^- - \frac{n_{t_h}^+}{\tau_{t_h}} - \gamma_{ht_e} n_h n_{t_e}^+ - \alpha^h K n_{t_h}^+; \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} C \frac{dT}{dt} = & \xi E_{eh} K + E_{eh} \gamma_{eh} n_e n_h + (E_{eh} - E_{th}) \gamma_{ht_e} n_h n_{t_e}^+ + \\ & + E_{t_e} \left(\gamma_{et_e} n_e n_e^- - \frac{n_{t_e}^+}{\tau_{t_e}} - \alpha^e K n_{t_e}^+ \right) + (E_{eh} - E_{th}) \gamma_{et_h} n_e n_{t_h}^+ + \\ & + E_{t_h} \left(\gamma_{ht_h} n_h n_h^- - \frac{n_{t_h}^+}{\tau_{t_h}} - \alpha^h K n_{t_h}^+ \right) - \beta (T - T_i), \end{aligned} \quad (4.19)$$

де $n_e, n_{t_e}^+$ – відповідно густина вільних і захоплених уловлювачами електронів; $n_h, n_{t_h}^+$ – відповідні величини для дірок; $\gamma_{eh}, \gamma_{et_h}, \gamma_{ht_e}$ – імовірності рекомбінації вільних електронів і дірок, вільного електрона і захопленої дірки, вільної дірки і захопленого електрона відповідно; $\gamma_{et_e}, \gamma_{ht_h}$ – імовірності захоплення уловлювачем

електрона і дірки відповідно; величини $\frac{1}{\tau_e} = \gamma_{et_e} N \exp(-E_{t_e}/T)$ і $\frac{1}{\tau_h} = \gamma_{ht_h} N \exp(-E_{t_h}/T)$ визначають імовірність звільнення електрона і дірки від уловлювачів унаслідок теплових флуктуацій; $N=1/v_0$ – кількість молекул в одиниці об'єму; E_{eh}, E_{t_e}, E_{t_h} – ширина забороненої зони, глибина уловлювача для електрона і дірки відповідно; n_e, n_h – густини уловлювачів для електронів і дірок відповідно; $\alpha^e K$ і $\alpha^h K$ – імовірності відриву електронів і дірок від уловлювачів під дією опромінювання; $\xi E_{eh} K$ – енергія, яка передається кристалічній ґратці при опромінюванні поза розглядуваним каналом.

Унаслідок електронейтральності досліджувана система рівнянь задовольняється за умови $n_e + n_{t_e} = n_h + n_{t_h}$. Завдяки цьому система (4.15) – (4.19) містить чотири незалежних рівняння. Розрахунки стаціонарних точок та вивчення їх стабільності виконані для параметрів, близьких до молекулярного кристала антрацену [46]: $\gamma_{eh} \approx \gamma_{ht_e} \approx \gamma_{et_h} = 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $\gamma_{et_e} = 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $\alpha = 114 \text{ ерг см}^{-3} \text{ к}^{-4}$, $\beta = 10^{10} \text{ ерг см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $E_{eh} = 3,6 \text{ еВ}$. Концентрації домішок і глибини уловлювачів такі: $n_{t_e} = n_{t_h} = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $E_{t_e} = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ еВ}$, $E_{t_h} = 1,29 \cdot 10^{-2} \text{ еВ}$, $\alpha_e = \alpha_h = 0,03$, $\xi = 0,2$.

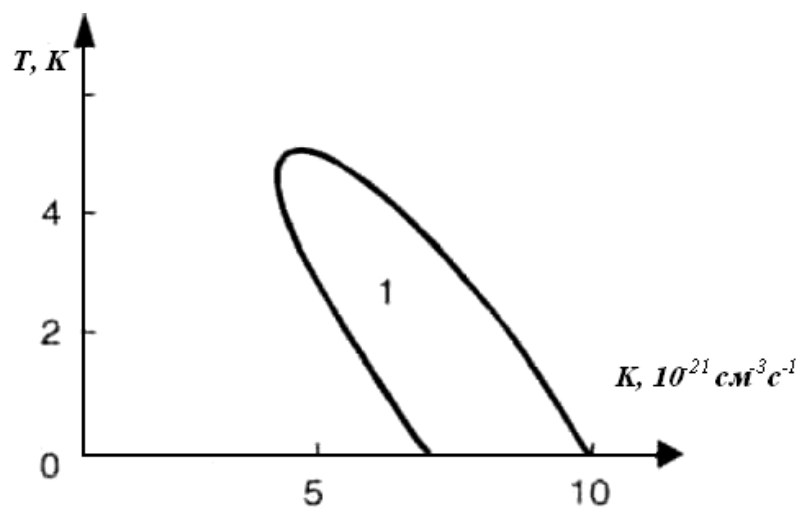


Рис. 4.12. Область існування автоколивань в електронно-дірковій рідині залежно від температури термостата і світлового опромінювання.

Класифікація особливих точок на площині зовнішніх параметрів T_i, K наводиться на рис. 4.12. Виявилося, що в розглядуваній системі існує лише одна стаціонарна точка. Бістабільні та мультистабільні стани не виникають. В області 1 стаціонарна точка є нестабільною і можна чекати появи автоколивань.

У розглядуваній задачі більша частина носіїв захоплені уловлювачами. Наприклад, для вершини кривої рис. 4.12, для якої $T_i = 4,2 K$, $K = 3,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, стаціонарні значення динамічних змінних дорівнюють: $T = 6,55 K$, $n_e = 2,59 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $n_h = 5,4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$, $n_{t_e} = 1,42 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $n_{t_h} = 1,42 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

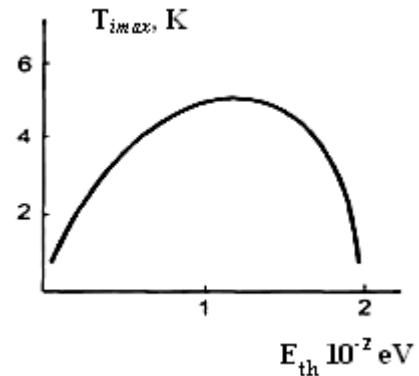


Рис. 4.13. Залежність найбільшої температури термостата, при якій існують автоколивання, від глибини уловлювачів.

Простежимо за деформацією області існування автоколивань залежно від параметрів системи. На рис. 4.13 зображена залежність значення максимальної температури термостата, при якій можливі автоколивання. Розрахунки виконувалися для такого співвідношення між глибинами рівнів для електронів і дірок $E_{t_e} = 0,75 E_{t_h}$. При розглядуваних значеннях параметрів існують оптимальні глибини рівнів для появи автоколивань $E_{t_e} = 10^{-2} \text{ eV}$. Розрахунки показують, що частота автоколивань спадає зі збільшенням глибини рівня уловлювачів.

4.3. Нестабільності в кристалах при ядерному опроміненні

4.3.1. Дефекти в кристалах

Кристали, які опромінюються потоком високоенергетичних частинок (нейтронів, протонів, електронів, g -квантів та іншими), знаходяться в нерівноважному стані. За наявності нелінійних взаємодій між частинками та між підсистемами в кристалі можливе виникнення різноманітних процесів

самоорганізації [47] – [55]. Коротко проаналізуємо найпростіші елементарні процеси, що відбуваються в кристалах при ядерному опроміненні. Кристал складається з періодично розміщених атомів (молекул). Атоми розміщені в околі мінімумів потенційної енергії, коливаючись поблизу положень рівноваги. Оскільки атоми взаємодіють між собою, коливання не є незалежними. Колективні збудження коливального руху атомів у кристалах називаються фононами. Атом може покинути положення рівноваги, якщо він отримає енергію, більшу за деяку мінімальну, що називається пороговою. Для різних кристалів значення порогової енергії змінюється в межах $10\text{eV} \div 20\text{eV}$. У разі зіткнення високоенергетичної частинки з атомом останній отримує енергію, виходить з положення рівноваги, долає певну відстань у кристалі, гальмуючись при зіткненнях з іншими атомами, і, нарешті, зупиняється в деякій області кристала. Внаслідок цього на місці попереднього положення атома утворюється незаповнене місце (вакансія), а в іншому місці кристала з'являється атом у міжвузловому положенні (рис. 4.14).

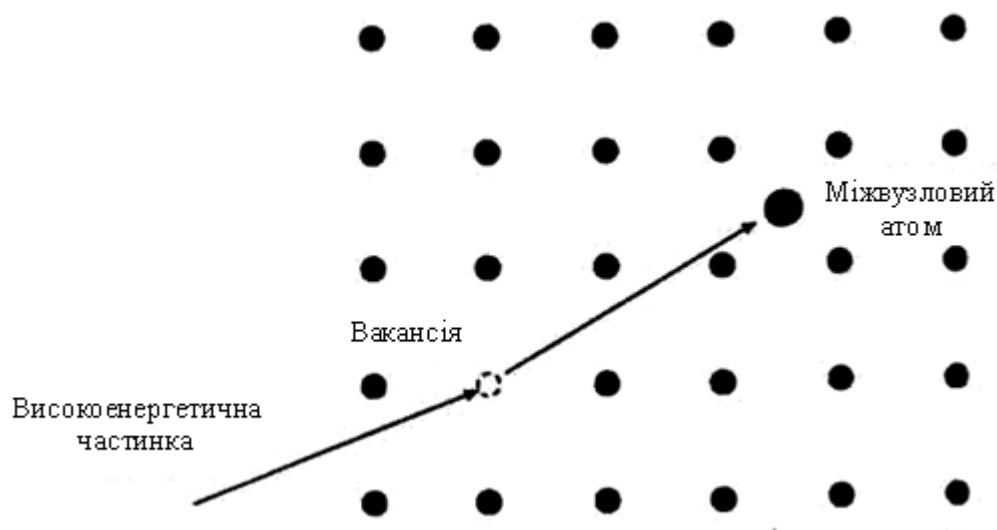


Рис. 4.14. Створення вакансій і міжвузлових атомів у кристалах високоенергетичною частинкою

Вакансії та міжвузлові атоми є найпростішими точковими дефектами кристала. Міжвузлові атоми переміщуються по кристалу, перестрибуючи з однієї міжвузловини до сусідньої. Переміщення вакансії відбувається внаслідок того, що на її місце переходить сусідній атом, а місце цього сусіднього атома стає незаповненим і воно є новим положенням вакансії. Рух міжвузлових атомів і вакансій описується рівнянням дифузії. Для стрибка міжвузловому атома і

вакансії потрібно подолати потенційний бар'єр, тому залежність коефіцієнта дифузії від температури має активаційний характер. Міжвузловий атом і вакансія дифундують по кристалу, рекомбінують між собою, захоплюються різноманітними уловлювачами (стоками) або виходять на поверхню. Вакансії та міжвузлові атоми можуть виникати і за відсутності опромінювання внаслідок теплових флуктуацій. Проте за звичайних умов і їх концентрація є дуже малою. Максимальна концентрація вакансій досягається поблизу температури плавлення кристала, де відносна концентрація вакансій становить величину порядку 10^{-3} . Рівноважна концентрація міжвузлових атомів на кілька порядків менша. Тому за наявності зовнішнього ядерного опромінювання, яке створює дефекти, часто рівноважними дефектами можна нехтувати. Вивчення процесів утворення і динаміки дефектів у кристалі при опромінюванні високоенергетичними частинками є предметом розділу фізики – радіаційна фізика [56] – [60].

4.3.2. Автоколивальні процеси в кристалах при ядерному опромінюванні.

Кристали з уловлювачами для вакансій та міжвузлових атомів

У даному підрозділі ми розглянемо можливість появи при ядерному опромінюванні кристала термоконцентраційних автоколивань, які виникають внаслідок існування позитивного зворотного зв'язку між енергією, яка виділяється при рекомбінації вакансій і міжвузлових атомів, і швидкістю процесів рекомбінації. Виділення енергії при рекомбінації призводить до підвищення температури, що зумовлює зростання швидкості процесів анігіляції внаслідок активаційного характеру руху дефектів. Якісно це явище подібне до вже досліджених у попередніх підрозділах явищ у системі екситонів. Проте, як ми побачимо, інші числові значення параметрів системи в даному разі приводять до інших особливостей прояву автоколивань.

Наявність нестійкості, пов'язаної з накопиченням дефектів, вивчалась Вігнером [61]. Автоколивання густини вакансій, міжвузлових атомів, температури при ядерному опромінюванні розглядались у роботі [54]. Виявилось, що автоколивання можуть реалізовуватись при значних накачуваннях і низьких температурах. Наявність уловлювачів для вакансій і міжвузлових атомів дає змогу накопичити число дефектів і розширити область існування автоколивань. Саме таку систему ми розглянемо далі [55].

Позначимо через n_i, n_{ii}, n_v, n_{iv} концентрації міжвузлових атомів, міжвузлових атомів, захоплених уловлювачами, вакансій, вакансій, захоплених уловлювачами, відповідно. У випадку однорідного розподілу дефектів для визначення концентрації дефектів та температури кристала потрібно розв'язати систему рівнянь, еквівалентну системі (4.15) – (4.19), в якій треба замінити індекс e на i та h на v :

$$\frac{dn_i}{dt} = K - \frac{n_i}{\tau_i} - \gamma_{iv} n_i n_v - \gamma_{ii} n_i n_{ii}^- - \gamma_{iv} n_i n_{iv}^+ + \frac{n_{ii}^+}{\tau_{ii}}; \quad (4.20)$$

$$\frac{dn_{ii}^+}{dt} = \gamma_{ii} n_i n_{ii}^- - \frac{n_{ii}^+}{\tau_{ii}} - \gamma_{vi} n_v n_{ii}^+; \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned}
c \frac{dT}{dt} = & \zeta E_{iv} K + E_{iv} \gamma_{iv} n_i n_v + E_i \frac{n_i}{\tau_i} + E_i \frac{n_v}{\tau_v} (E_{iv} - E_{ti}) \gamma_{vi} n_v n_{ti} + \\
& + (E_{iv} - E_{tv}) \gamma_{iv} n_v n_{iv} + E_{tv} \left(\gamma_{vi} n_v n_{tv}^- - \frac{n_{tv}^+}{\tau_{tv}} \right) + E_{ti} \left(\gamma_{it_i} n_i n_{ti}^- - \frac{n_{ti}^+}{\tau_{ti}} \right) - \\
& - \beta (T - T_i),
\end{aligned} \tag{4.22}$$

де $n_{ti}^- = n_{ti} - n_{ti}^+$.

До цих трьох рівнянь потрібно дописати ще два, які одержуються з (4.20), (4.21) заміною $i \leftrightarrow v$.

Кінетичні коефіцієнти розшифровуються так, як вказано при поясненні рівнянь (4.15) – (4.19). Наприклад, K – кількість дефектів (вакансій та міжвузлових атомів), які створюються опромінюванням за одиницю часу в одиниці об'єму; γ_{iv} – швидкість рекомбінації вакансій та міжвузлових атомів; $1/\tau_{ti}$ – імовірність флуктуаційного відриву міжвузлового атома від уловлювача. У даному розгляді ми знехтували процесами відриву атома від уловлювача, зумовленими безпосередньо опромінюванням (еквівалентні члени в системі рівнянь (4.15) – (4.20) є $\alpha^{e(h)} K n^\pm$), як неістотними. Порівняно з попередньою задачею з'являються додаткові процеси – захоплення вакансій та міжвузлових атомів стоками, що не насичуються. Ці процеси описуються доданками $\frac{n_i}{\tau_i}, \frac{n_v}{\tau_v}, \dots$

Прикладом стоків, які не насичуються, можуть бути дислокації або поверхня кристала. Захоплення вакансій чи міжвузлових атомів дислокацією призводить до зміщення лінії дислокації в кристалі (переповзання дислокацій), не змінюючи при цьому потужність стоку. Імовірності захоплення дефекту стоками $(1/\tau_i, 1/\tau_v)$ пропорційні коефіцієнтам дифузії дефекту, який захоплюється. При активаційному характері руху дефектів ці величини пропорційні множнику $\exp(-E_{i(v)}/kT)$. Енергія активації руху вакансій E_v у металах набагато більша за енергію активації руху міжвузлових атомів E_i , отже, коефіцієнт дифузії

міжвузлових атомів набагато більший (на кілька порядків) за коефіцієнт дифузії вакансій. Тому міжвузлові атоми, рухаючись швидше за вакансії, більш інтенсивно захоплюються стоками і їхня стаціонарна концентрація набагато нижча за концентрацію вакансій (на відміну від електронно-діркової системи, в якій наявна електронейтральність).

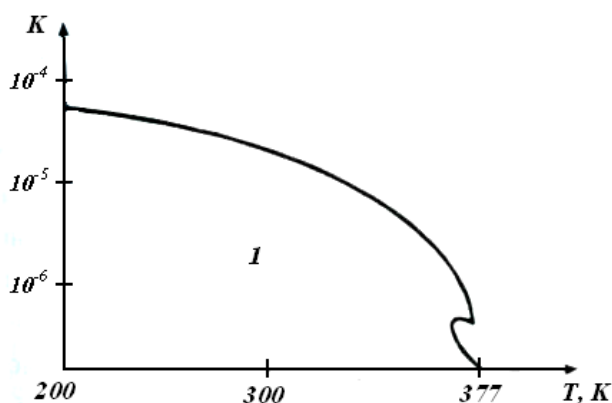


Рис. 4.15. Класифікація стаціонарних станів на площині: інтенсивність опромінювання – температура термостата

Коефіцієнт ζ (4.22) визначає долю енергії падаючих частинок, яка переходить у тепло без утворення

дефектів. Звичайно виконується умова $\zeta \ll 1$.

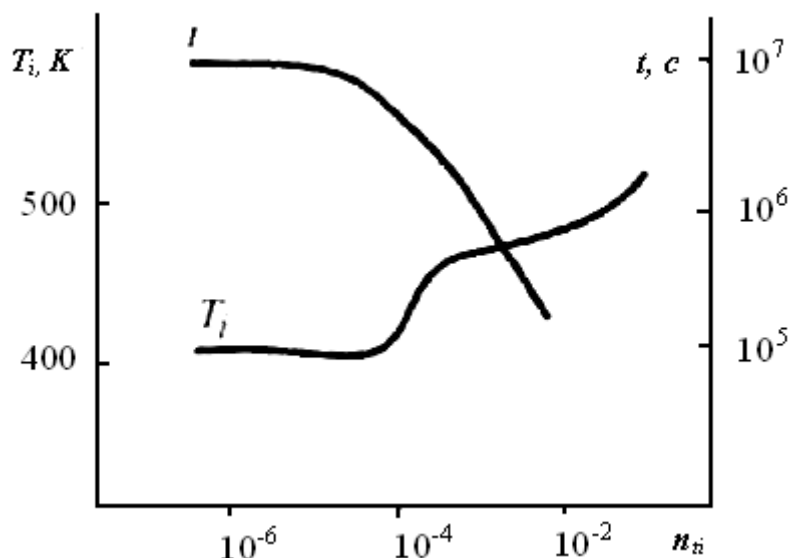


Рис. 4.16. Залежність порогових значень температури термостата і періоду коливань від концентрації уловлювачів для міжвузлових атомів

Числові розрахунки були виконані для кристала з параметрами кристала алюмінію. В області 1 (рис. 4.15) реалізується одна особлива точка, яка є нестабільною, отже, повинен існувати граничний цикл. Зсув області існування автоколивань у бік вищих температур порівняно з автоколиваннями електронно-діркової густини в молекулярних кристалах зумовлений великим значенням глибини уловлювача. Залежність критичного значення температури й періоду

коливань від концентрації уловлювачів τ зображена на рис. 4.16 відповідно кривими t і T_i . при таких значеннях параметрів для накачування $K = 10^{-7}$ число зміщень/атом секунда, для відносної кількості уловлювачів дефектів $n_v \nu_0 = n_i \nu_0 = 10^{-3}$.

Період автоколивань у розглядуваній системі є значним ($10^2 - 10^6$ с), що пов'язано з малою швидкістю міграції атомів порівняно з електронними процесами, які описані в попередніх підрозділах. По суті розглядувані автоколивання є періодичні в часі самовідпалювання системи. Протягом опромінювання в кристалі накопичуються дефекти, що захоплені уловлювачами. При їх концентраціях, вищих за порогові значення, система стає нестійкою стосовно самовідпалювання. На експерименті це може проявитися, наприклад, у різкій періодичній зміні опору зразка, що опромінюється.

Необхідно зазначити, що при великих дозах (при великому часі) опромінювання в кристалі утворюються складні дефекти (комплекси з великою кількістю атомів, дислокації, пори та інші), наявність яких не враховувалася у наведених вище розрахунках і які можуть вплинути на утворення автоколивань. Тому наведений розрахунок справедливий при низьких дозах опромінювання (реально до 1 зміщення/атом). Час, необхідний для одержання такої дози, набагато перевищує період осциляцій, тому осциляції повинні спостерігатись у початковій стадії опромінювання, і вони не мають строгої періодичності.

4.3.3. Автоколивання в бінарних кристалах при ядерному опромінюванні.

Роль антиструктурних дефектів

У підрозділі розглядається поява нестабільностей у впорядкованих бінарних сплавах. Нестабільність є проявом великої кількості накопичених внаслідок опромінювання антиструктурних дефектів, які є типовими дефектами для багатокомпонентних сполук. Під час опромінювання концентрація цих дефектів може значно перевищувати їхню концентрацію у рівноважному стані. Виникають два типи нестабільностей. Перший тип – часові нестабільності, пов'язаний з нелінійним зв'язком між кількістю накопичених дефектів та температурою зразка.

Вони призводять до появи автоколивань густини дефектів та температури зразка. Друга нестабільність – просторова – виникає через взаємодію між дефектами. Внаслідок цього виникає просторова модуляція густини антиструктурних дефектів (іншими словами – просторові осциляції композиційного складу сплаву). Останню нестабільність ми дослідимо в розділі 6.

У бінарному сплаві можна виділити дві підґратки, кожен з яких займають атоми певного типу: атоми типу A займають положення в підґратці A , атоми типу B – у підґратці типу B . Якщо атом типу A попадає у вузол підґратки B (або навпаки), утворюється дефект, який називається антиструктурним. Вакансії, міжвузлові атоми, антиструктурні дефекти в бінарному кристалі зображено на рис. 4.17. В опромінюваних кристалах концентрація таких дефектів може бути значною, оскільки створений радіацією міжвузловий атом типу A може прорекомбінувати не тільки з вакансією підґратки A , а також з вакансією типу B , внаслідок чого утворюється антиструктурний дефект. Для створення антиструктурного дефекту потрібна певна енергія, тому кристали з великою кількістю антиструктурних дефектів мають велику накопичену енергію.

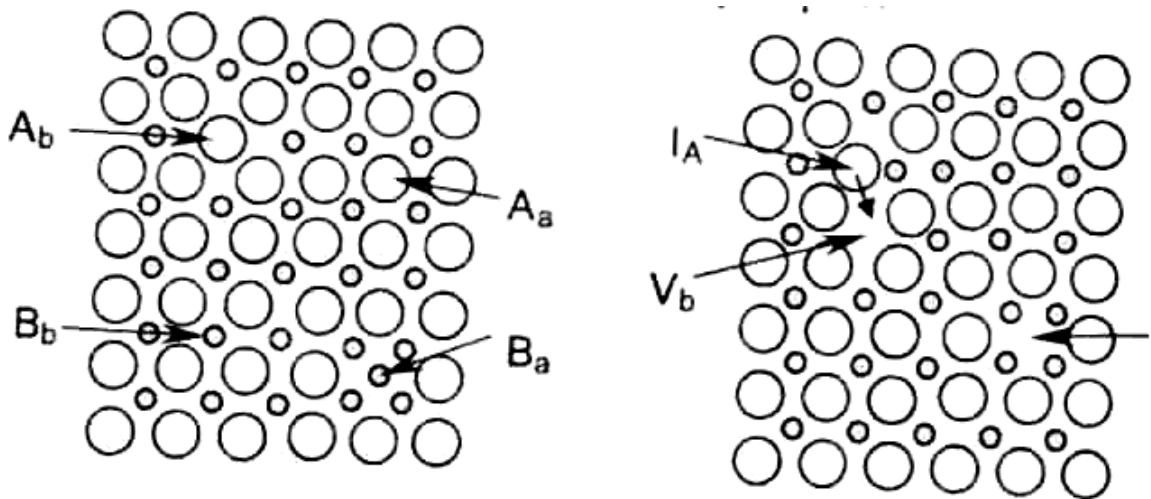


Рис. 4.17. Схема розташування атомів у бінарному кристалі: а — антиструктурні дефекти; б — рекомбінація міжвузлового атома й вакансії, що призводить до створення антиструктурного дефекту

Кінетичне рівняння може бути записане у такий спосіб, як і в попередніх простіших випадках. Перехід до бінарної системи збільшує кількість компонент, що характеризують стан системи. Система характеризується концентраціями міжвузлових атомів типу A і B (I_A і I_B), концентраціями вакансій у підґратках

різних типів (V_a і V_b), концентраціями антиструктурних дефектів двох типів (A_b і B_a) і температурою. Отже, кінетичне рівняння містить сім невідомих величин. Результати розрахунків залежності стаціонарних значень концентрацій від оберненої температури, виконаних у роботі [62] для кристала з параметрами, близькими до параметрів (частина параметрів невідома), при швидкості радіаційного утворення дефектів $K = 10^{-6} \text{ dpa/s}$ (зміщення на атом в секунду) наведені на рис. 4.18. З рисунка видно, що концентрація антиструктурних дефектів на декілька порядків перевищує концентрації вакансій і міжвузлових атомів.

Дослідження на стійкість стаціонарного розв'язку показали, що в певній області параметрів стаціонарний розв'язок є нестійким по відношенню до утворення автоколивань температури і концентрації дефектів (вакансій, міжвузлових атомів, антиструктурних дефектів). Якісно нестабільність, як і в

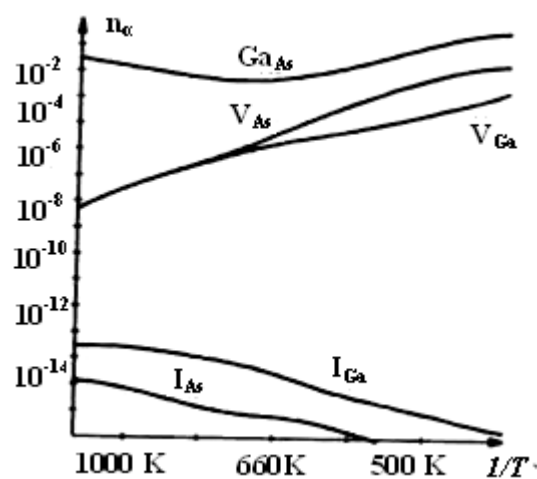


Рис. 4.18. Залежність від температури стаціонарних значень концентрацій вакансій, міжвузлових атомів, антиструктурних дефектів у бінарному кристалі при ядерному опромінюванні

попередніх випадках, пояснюється накопичуванням енергії при створенні антиструктурних дефектів і подальшим її стимульованим виділенням при відпалюванні цих дефектів. Результати дослідження на стійкість стаціонарного розв'язку системи кінетичних рівнянь та рівняння теплового балансу по відношенню до малих нестаціонарних флуктуацій представлені на рис. 4.19. Автоколивання існують в області 2. Для розглянутих значень параметрів

автоколивання виникають при температурах термостата близько 450K та інтенсивності опромінювання 10^{-5} dpa/s .

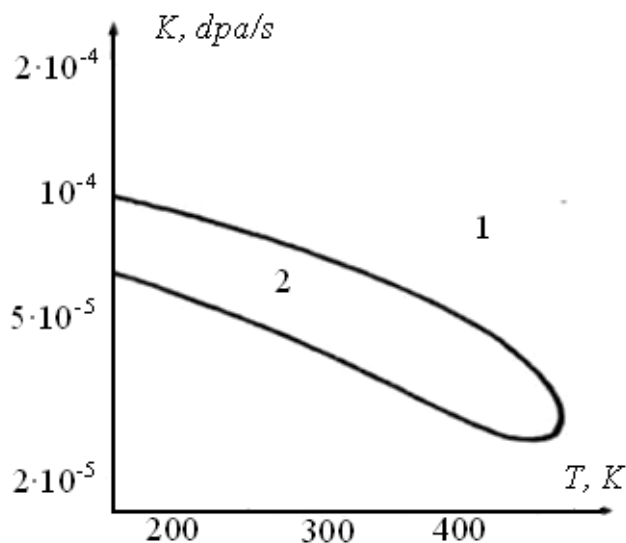


Рис. 4.19. Область існування автоколивань у бінарному кристалі при ядерному опромінюванні

Температура зразка значно вища. Період автоколивань та інтенсивність опромінювання, які необхідні для утворення автоколивань, залежать від товщини зразка й швидкості теплообміну з навколишнім середовищем.

4.3.4. Прояв індукованих ядерним опромінюванням автоколивань в експериментах

Ефекти, пов'язані із самовиділенням енергії, яка накопичується в речовині при опромінюванні, спостерігались у багатьох експериментах. Так, неконтрольоване виділення енергії, накопиченої в графіті ядерного реактора, може призвести до значного підвищення температури. Цей ефект називається ефектом Вігнера [61], [63]. Прикладом виникнення автоколивань у твердому тілі під опромінюванням є експерименти з опромінювання метану при низьких (близько 5K) температурах [64]. При низьких температурах метан знаходиться в кристалічному стані. Під дією опромінювання у твердому CH_4 утворюються хімічні сполуки: C , H_2 , C_2H_6 та інші, в яких накопичувалась енергія. Коли концентрація дефектів перевищувала деяке критичне значення, ця енергія визволялася, що призводило до зростання температури зразка, що у свою чергу

стимулювало подальше відпалювання дефектів. Таке горіння продовжувалося доти, поки концентрація дефектів не досягала нижнього критичного значення, після чого знову починався етап накопичення дефектів, і усе повторювалося знову. Автор [64] наводить такі цифри: накопичення дефектів продовжувалося близько 3 діб, після чого температура підвищилась з $12K$ до $40K$ за час приблизно $20c$. В іншому експерименті після 21 доби опромінювання температура підвищилась з $9K$ до $120K$, що призвело до випарювання метану. Подібні ефекти спостерігались і в роботах [65], [66]. Оскільки автоколивання супроводжуються не тільки зміною температури, а й коливаннями концентрації дефектів, вони можуть проявлятися в коливаннях фізичних характеристик, які пов'язані з дефектами. Наприклад, провідність кристала істотно залежить від концентрації дефектів, внаслідок розсіювання носіїв заряду на дефектах. У роботі [67] спостерігалися стрибкоподібні зміни в дозовій залежності провідності кристала при його стаціонарному опромінюванні важкими іонами (при стаціонарному опромінюванні залежність від дози еквівалентна залежності від часу). Стрибкоподібні зміни провідності спостерігалися також у залізній і нікелевій фользі при опромінюванні іонами кисню з енергією $100MeV$ [68]. Автори цієї роботи вважають, що стрибки викликані наявністю позитивного зворотного зв'язку при перебудові атомних конфігурацій поблизу ядра дислокації. У роботі [69] спостерігалися осциляції повзучості сталевого дроту від отриманої дози опромінювання.