

УДК 535.343.2

П.К. Горбенко, канд. физ.-мат. наук**А.А. Ковтун**, канд. физ.-мат. наук**А.В. Рогоза**, канд. физ.-мат. наук**Ю.Е. Шоломий**, студент

Черниговский национальный технологический университет, г. Чернигов, Украина

ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СВЕТОМ ИЗ F-ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

П.К. Горбенко, канд. физ.-мат. наук**А.О. Ковтун**, канд. физ.-мат. наук**О.В. Рогоза**, канд. физ.-мат. наук**Ю.Є. Шоломій**, студент

Чернігівський національний технологічний університет, м. Чернігів, Україна

ЕЛЕКТРОННО-ДІРКОВА РЕКОМБІНАЦІЯ У КРИСТАЛАХ ХЛОРИСТОГО КАЛІЮ ПІД ЧАС ЗБУДЖЕННЯ СВІТЛОМ З F-СМУГИ ПОГЛИНАННЯ

Petr Gorbenko, PhD in Physico-Mathematical Sciences**Anatoliy Kovtun**, PhD in Physico-Mathematical Sciences**Aleksandr Rogoza**, PhD in Physico-Mathematical Sciences**Yuriy Sholomiy**, student

Chernigov National University of Technology, Chernigov, Ukraine

ELECTRON-HOLE RECOMBINATION IN POTASSIUM CHLORIDE CRYSTALS WHEN EXCITED BY LIGHT FROM THE F-ABSORPTION BAND

Проведены экспериментальные и теоретические исследования электронно-дырочной рекомбинации в чистых и примесных кристаллах KCl, облученных рентгеновскими лучами. Показано, что чистые и с примесью Li^+ рентгенованные кристаллы при 77 K обесцвечиваются светом из F-полосы на ~10 %, а с примесью Na^+ – на 60 %. Наблюдается пропорциональное уменьшение концентрации электронных и дырочных центров. На основании сравнения экспериментальных и расчетных данных сделан вывод, что в процессе рентгенизации в кристаллах возникают электронно-дырочные пары, локализованные на близко расположенных между собой электронных и дырочных центрах.

Ключевые слова: рекомбинация, рентгенованные кристаллы, электронные центры, дырочные центры, электронно-дырочные пары, F-полоса.

Проведено експериментальні та теоретичні дослідження електронно-діркової рекомбінації в чистих та домішкових кристалах KCl, опромінених рентгенівськими променями. Показано, що чисті та з домішкою Li^+ рентгеновані кристали при 77 K обезфарблюються світлом із F-смуги на ~10 %, а з домішкою Na^+ – на 60 %. Спостерігається пропорційне зменшення концентрації електронних та діркових центрів. На основі порівняння експериментальних та розрахункових даних зроблено висновок, що у процесі рентгенизації у кристалах утворюються електронно-діркові пари, які локалізовані на близько розташованих між собою електронних та діркових центрах.

Ключові слова: рекомбінація, рентгеновані кристали, електронні центри, діркові центри, електронно-діркові пари, F-смуга.

Experimental and theoretical studies of electron-hole recombination in pure and doped KCl crystals, irradiated with x-rays. It is shown that the pure and mixed with Li^+ X-rayed crystals at 77 K discolored light of the F-band at ~10 %, and with the admixture of Na^+ – 60 %. Observed a proportional decrease in the concentration of electron and hole centers. Based on the comparison of experimental and calculated data it is concluded that in the process of intensely occur in crystals of electron-hole pairs localized on close between electron and hole centers.

Key words: recombination, X-rayed crystals, electronic centers, hole centers, electron-hole pairs, the F-band.

Вступление. В работе приведены экспериментальные и теоретические исследования электронно-дырочной рекомбинации в чистых и примесных кристаллах KCl. Показано, что облученные γ -лучами (рентгенлучами) кристаллы при 77 K частично обесцвечиваются светом F-полосы поглощения. Кинетика обесцвечивания имеет сложный характер. В процессе облучения в кристаллах возникают электронно-дырочные пары, локализованные на близко расположенных между собой электронных и дырочных центрах.

Методы и результаты. Исследования проводили на кристаллах KCl чистых и с примесью Li^+ и Na^+ . Кристаллы выращивали методом Киропулоса в платиновом тигле

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

из соли, тщательно очищенной от неконтролируемых примесей. Соль очищали двойной перекристаллизацией в полностью химически обессоленной воде.

Известно, что под действием рентгеновского излучения или γ -лучей в щелочногалогенидных кристаллах чистых и с примесью ионов щелочного металла при 77 К генерируются F - и F_2^+ -центры [1–3], а также V - и дырочные V^+ - или V^{2+} -центры [4–6].

На рис. 1 показаны спектры оптического поглощения кристаллов, облученных рентгенлучами при температуре 77 К. Оптическое поглощение F -центров для частот, показанных на рис. 1, в чистых кристаллах нами не обнаружено. В кристаллах с примесью ионов Li наблюдаются две полосы поглощения (3,5 эВ) и (4,21 эВ), которые соответствуют одному и тому же дырочному центру. В кристаллах с примесью ионов Ca наблюдается одна F -полоса (3,45 эВ). Кристаллы, ранее облученные рентгенлучами, частично обесцвечиваются, если их освещать светом из F -полосы (2,3 эВ) поглощения (рис. 1). Кристаллы чистые и с примесью Li обесцвечиваются на ~10 % [7], а кристаллы с примесью Ca – на 60 %. При обесцвечивании наблюдается пропорциональное уменьшение концентрации электронных и дырочных центров. Следовательно, во-первых, в процессе облучения рентгенлучами в кристаллах возникают электронно-дырочные пары, локализованные на близко расположенных электронном и дырочном центрах; во-вторых, радиус электронного состояния возбужденного F -центра увеличивается. Поэтому электрон возбужденного F -центра движется под действием кулоновских сил вакансии и дырки. При таких условиях возбужденные F -центры ионизируются в результате электронно-дырочной рекомбинации или переходят из возбужденного состояния в основное. Вероятности этих процессов, очевидно, зависят от кулоновского взаимодействия электрона возбужденного F -центра с вакансией и ближайшей дыркой.

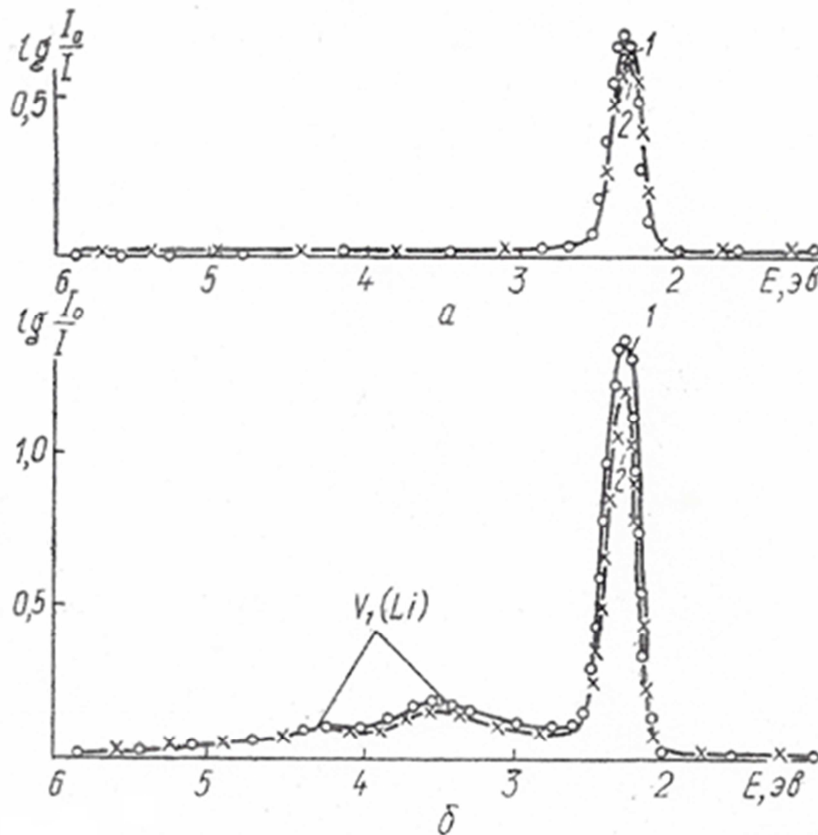


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов, облученных в течение 4 часов при γ -излучении (1), и после облучения их F -светом при 2.3 эВ (2): а – чистый кристалл $K_2Cr_2O_7$; б – кристалл с примесью Li в шихте

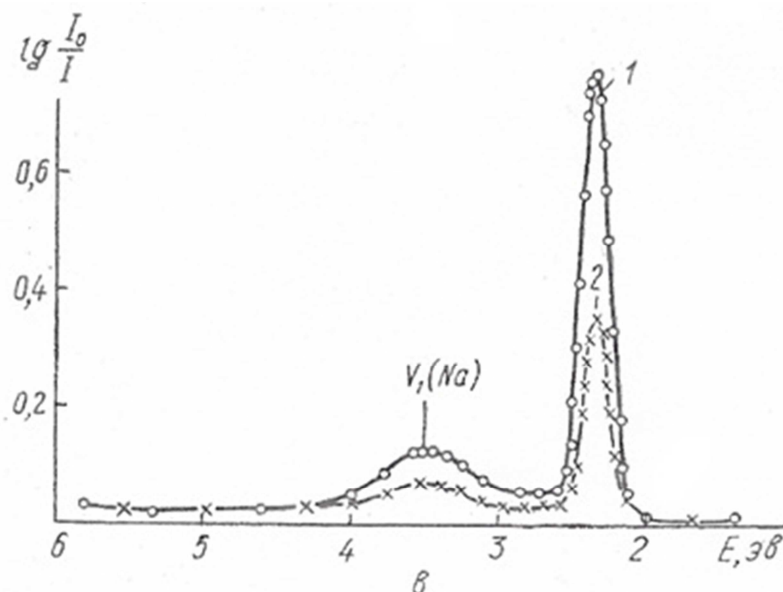


Рис. 1. Окончание (см. также с. 107)

Теперь о кинетике рекомбинации электронов возбужденных F -центров с ближайшими дырками. При возбуждении кристаллов, облученных рентгенлучами, светом из F -полосы поглощения в них происходят следующие процессы: F -центры, поглощая свет, переходят из основного в возбужденное состояние, причем предположим, что одни из них спонтанно переходят в основное состояние, другие исчезают в результате электронно-дырочной рекомбинации. Тогда соответствующие концентрации компонентов будут подчиняться следующим кинетическим уравнениям:

$$\frac{dN_1}{dt} = G - N_1 - N_1 N_2, \tag{1}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 N_2 - N_2, \tag{2}$$

$$\frac{dN_3}{dt} = N_1 - N_3, \tag{3}$$

$$\frac{dN_4}{dt} = N_2 - N_4, \tag{4}$$

где G – квантовый выход фотовозбуждения F -центров;
 I_0 – интенсивность поглощаемого света;
 N_1 – вероятность спонтанного перехода F -центра из возбужденного состояния в основное;
 N_2 – коэффициент рекомбинации электрона возбужденного F -центра с дыркой.

Из условия нейтральности кристаллов и сохранения полного числа галоидных вакансий получаем два интеграла системы:

$$N_{F^+} + N_{h_0} + N_h = N_{F^+}^0, \tag{5}$$

$$N_F + N_{F_0} + N_{F^+} + N_{F^*} = M. \tag{6}$$

В этих уравнениях N_{F_0} и N_{F^*} концентрации «замороженных» дырок и F -центров, для которых вероятность рекомбинации весьма мала вследствие их взаимного пространственного распределения. Результирующий положительный заряд F -центра должен быть скомпенсирован отрицательным зарядом, находящемся с ним в динамическом равновесии, например, щелочными вакансиями или межузельными ионами галоида.

Точно систему (1)–(6) решить невозможно. Но поскольку накопление промежуточных продуктов / возбужденных F -центров не происходит во время обесцвечивания за

исключением начального момента времени освещения кристалла [8], поэтому изменение концентрации возбужденных F -центров со временем будет очень малым. Критерием малости производной \dot{N}_{F^*} будет:

$$\dot{N}_{F^*} \ll \eta_F \cdot L \cdot N_F. \tag{7}$$

Определим условие выполнения этого критерия. Приравнявая производную \dot{N}_{F^*} нулю в уравнении (2), получим:

$$N_{F^*} = \frac{\eta_F L N_F}{A_{F^*} + j N_h}. \tag{8}$$

Дифференцируя (8) по времени, имеем:

$$\dot{N}_{F^*} = \frac{\eta_F L \dot{N}_F (A_{F^*} + j N_h) - \eta_F \cdot L \cdot N_F \cdot j \dot{N}_h}{(A_{F^*} + j N_h)^2} \ll \eta_F \cdot L \cdot N_F. \tag{9}$$

Из (5) и (6) следует, что в процессе электронно-дырочной рекомбинации всегда будут выполняться условия: $N_F \simeq N_h$ и $\dot{N}_F \simeq \dot{N}_h$, если $N_{F^*} \ll N_F, N_h$. Учитывая это, неравенство (9) после несложных преобразований примет вид:

$$\frac{j A_{F^*} N_F N_h}{(A_{F^*} + j N_h)^2} \ll N_F. \tag{10}$$

Второе слагаемое в знаменателе неравенства (10) представляет собой полную вероятность P рекомбинации электронов возбужденных F -центров с дырками за единицу времени. Для того, чтобы протекал процесс электронно-дырочной рекомбинации, необходимо, чтобы A_{F^*} и P были вероятности соизмеримы. Ради простоты предположим, что $A_{F^*} \approx P$. Тогда неравенство (10) можно переписать:

$$N_{F^*} \ll \frac{(A_{F^*} + P)^2}{j A_{F^*}} = \frac{4 A_{F^*} A_{F^*}}{j A_{F^*}} = \frac{4 j N_F A_{F^*}}{j A_{F^*}} \ll 4 N_F. \tag{11}$$

Следовательно, критерий малости производной выполняется, если $N_{F^*} \ll 4 N_F$. Это легко осуществляется, когда кристалл облучать монохроматическим светом малой интенсивности.

После подстановки (8) в уравнение (1) получим:

$$\frac{dN_F}{dt} = - \frac{\eta_F j L N_F N_h}{A_{F^*} + j N_h}. \tag{12}$$

Учитывая, что $N_F \simeq N_h$, уравнение (12) имеет вид:

$$\frac{dN_F}{dt} = - \frac{\eta_F j L N_F^2}{A_{F^*} + j N_F}. \tag{13}$$

Из уравнения (3) также следует, что:

$$\frac{dN_h}{dt} \simeq - \frac{\eta_F j L N_h^2}{A_{F^*} + j N_h}. \tag{14}$$

Если $A_{F^*} \gg j N_F$, то обесцвечивание будет подчиняться гиперболическому закону, а если $A_{F^*} \ll j N_F$, то будет иметь место экспоненциальный закон. Однако экспериментальные данные показывают, что обесцвечивание облученных рентгенлучами кристаллов имеет сложный характер.

Поскольку дифференциальные уравнения (13) и (14) аналогичны, будем искать решение для уравнения (13):

$$\frac{(A_{F^*} + j N_F) dN_F}{N_F^2} = -\eta_F j \cdot L \cdot dt;$$

$$\int \frac{A_{F^*} + j N_F}{N_F^2} dN_F = A_{F^*} \int \frac{dN_F}{N_F^2} + j \int \frac{N_F \cdot dN_F}{N_F^2} = -\frac{A_{F^*}}{N_F} + j \ln N_F = -\eta_F \cdot j \cdot L \cdot t + C.$$

Исходя из начальных условий $N_F = M - N_{F_0}$ при $t = 0$, определим C :

$$\begin{aligned}
C &= -\frac{A_{F^*}}{N_F^0} + j \ln(M - N_{F_0}); \\
-\frac{A_{F^*}}{N_F} + j \ln N_F &= -\eta_F \cdot j \cdot L \cdot t - \frac{A_{F^*}}{M - N_{F_0}} + j \ln(M - N_{F_0}); \\
j[\ln N_F - \ln(M - N_{F_0})] &= -\eta_F \cdot j \cdot L \cdot t - \frac{A_{F^*}}{M - N_{F_0}} + \frac{A_{F^*}}{N_F}; \\
\ln \frac{N_F}{M - N_{F_0}} &= -\eta_F L t - \frac{A_{F^*}}{j(M - N_{F_0})} + \frac{A_{F^*}}{j N_F}; \\
\frac{N_F}{M - N_{F_0}} &= \exp \left[-\eta_F L t - \frac{A_{F^*}}{j(M - N_{F_0})} + \frac{A_{F^*}}{j N_F} \right]; \\
\frac{N_F}{M - N_{F_0}} \exp \left[\frac{A_{F^*}}{j(M - N_{F_0})} - \frac{A_{F^*}}{j N_F} \right] &= e^{-\eta_F L t};
\end{aligned}
\tag{15}$$

Выражение (15) представляет собой решение уравнения (13). Аналогично запишем решение для уравнения (14):

$$\tag{16}$$

где N_{F_0} и N_{F^*} – соответственно начальная концентрация F -центров и дырок.

Сравнение экспериментальных и расчетных данных. Для сравнения определяются постоянные η_F и L путем решения двух уравнений вида (15) для двух фиксированных промежутков времени.

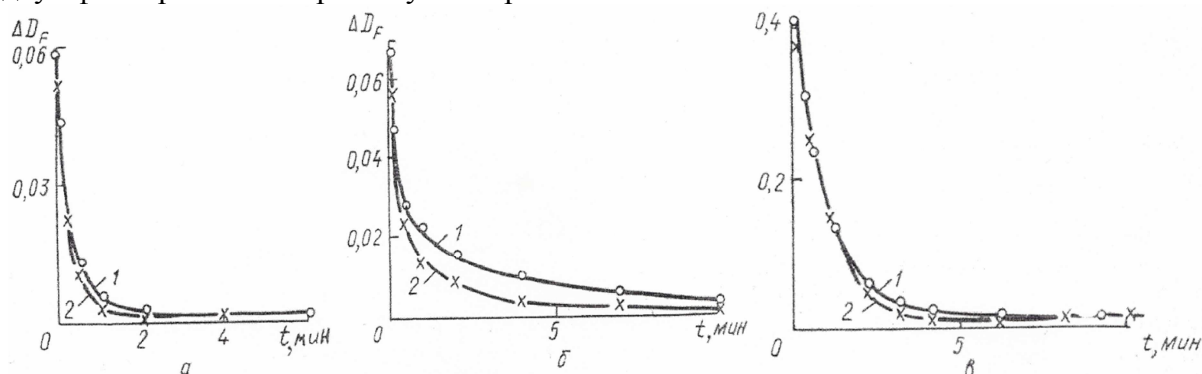


Рис. 2. Временная зависимость изменения плотности F -центров при освещении кристаллов светом из F -полосы (540 нм), при 77 К: 1 – эксперимент; 2 – расчет; а – чистый кристалл; б – в шихте; в – в шихте

На рис. 2 приведено сравнение экспериментальных (1) и расчетных (2) данных временной зависимости оптической плотности F -центров. Из рисунка видно, что теория хорошо описывает кинетику рекомбинации электронов возбужденных F -центров с ближайшими дырками.

Список использованных источников

1. Kanzig W., Woodruff O.T. // Phys. Chem. Solids. – 1958. – Т. 9. – С. 70.
2. Gazzinelly R., Micher R.L. // Phys. Rev. – 1968. – Т. 175. – С. 395.
3. Daly D. F., Micher R.L. // Phys. Rev. – 1968. – Т. 175. – С. 412.
4. Dakss M. L., Micher R.L. // Phys. Rev. – 1969. – Т. 187. – С. 1053.

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

5. *Daks M. L., Micher R.L.* Phys. Rev. Letters, 1967, том 18, стр. 1056.
6. *Patten F. W., Keller F.J.* // Phys. Rev. – 1969. – Т. 187. – С. 1120.
7. *Калабухов Н. П.* О механизмах электронно-дырочной рекомбинации в кристаллах KCl и KCl: LiCl / Н. П. Калабухов, А. А. Ковтун, П. К. Горбенко // Материалы XIX совещания по люминесценции. – Рига, 1970. – С. 99–100.
8. *Горбенко П. К.* Кинетика фотопревращения F-центров в F'-центры в щелочногалогидных кристаллах / П. К. Горбенко // Оптика и спектроскопия. – 1966. – Т. 20. – С. 453–458.