

Кинетика на преориентация на F_A центрове, при осветяване с неполяризирана F_{A1} светлина

Димитър Попов, Йордан Димов

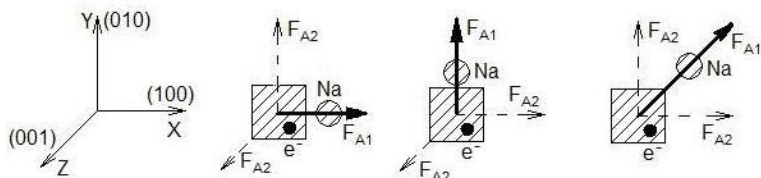
Reorientation Kinetics Of F_A Centers In KCL:Na Obtained Under Illumination With Unpolarized F_{A1} Lights: Reorientation kinetics in F_A centers in KCL:Na has been studied under illumination with unpolarized light of the region of the F_{A1} absorption band. It has been shown that the kinetics is monomolecular, as the lifetime of the F_A centers oriented in (100) and (010) directions depends on light intensity and temperature.

Key words: F_A - center, F_{A1} absorption band

ВЪВЕДЕНИЕ

Ако кристал от KCL е дотиран с примесни йони, с размер по-малък от K^+ (например Na^+ , Li^+ и др.), при осветяване се образуват така наречените F_A - центрове. F_A - центърът всъщност е система от халогенна ваканция – примесен йон, захванала електрон. Докато F - центърът показва пълна изотропност по отношение на оптичните си свойства, F_A - центърът е неизотропен, поради смущението на F - центъра от страна на примесният йон.

Поглъщането на светлината от F_A - центрове е различно за различните направления в кристала. Абсорбционният спектър на кристал с F_A - центрове се състои от две ивици: F_{A1} - ивица, свързана с поглъщане на светлина линейно поляризирана по направление на електричния диполен момент на F_A - центъра и F_{A2} - ивица, която се дължи на поглъщане на светлина, поляризирана в другите две взаимно перпендикулярни направления. (фиг.1).



Фиг.1. Система от F_A - центрове в KCL:Na в топлинно равновесие

▨ – халогенна ваканция

▣ – F - център

⊙ – примесен натриев йон

● – захванатия от системата халогенна ваканция - "Na" електрон
Електрическият диполен момент на F_A - центъра е ориентиран по
направлението халогенна ваканция - примесен катион.

След оптично възбуждане в коя да е от ивиците, следва релаксация на кристалната решетка, в резултат на което се получава F_A - център в релаксирано възбудено състояние. Това състояние е едно и също, независимо от това, с каква светлина (F_{A1} или F_{A2}) се извършва възбуждането. [1] Времето на живот на F_A - центъра в релаксирано възбудено състояние е около 10^{-6} s.

Халогенната ваканция може да мигрира около примесния йон, в резултат на което, F_A - центърът се преориентира по трите $\langle 100 \rangle$ направления. Тази миграция е наречена локална миграция.[2] Активационната енергия за локалната миграция е различна за различните състояния на F_A - центъра. За основно състояние тя е 1ev, а за релаксирано възбудено състояние – 0,1ev. Поради това, скоростта на преориентация силно нараства, при преход на F_A - центърът от основно във възбудено състояние.

За да се получи стабилна система от ориентирани F_A - центрове, температурата на кристала трябва да бъде достатъчно ниска ($50 \div 100K$ за $KCL:Na$). При тези температури термичната преориентация на F_A - центровете в основно състояние може да се пренебрегне. Експерименталните изследвания показват, че в споменатия температурен интервал се наблюдава преориентация на F_A - центровете само, когато те са в релаксирано възбудено състояние (F_A^* -състояние) [1].

Преориентацията на F_A - центровете при осветяване с линейно поляризирана светлина F_{A1} - светлина, е разгледана в работа [3]. Тук е разгледана кинетиката на преориентация на F_A - центровете при облъчване с неполяризирана F_{A1} - светлина. Показано е, че кинетиката е мономолекулярна, като при достатъчно ниски температури и достатъчно продължително време на осветяване, може да се получи пълна ориентация на F_A - центровете, в кое да е от $\langle 100 \rangle$ направленията.

ИЗЛОЖЕНИЕ

1. Кинетика на преориентация

Разглеждат се кристали от $KCL:Na$, в които са образувани F_{A1} - центрове. При достатъчно високи температури, в състояние на топлинно равновесие, поради термичната преориентация на F_A - центровете, тяхната концентрация е равномерно разпределена по трите $\langle 100 \rangle$ направления на кристала. От това състояние кристалът се охлажда рязко до температури, при които няма термична преориентация. Това е изходното състояние за оптическа преориентация. Концентрацията F_A - центровете за всяко от $\langle 100 \rangle$ направленията е една и съща и е 1/3 от общата им концентрация. В това състояние кристалът се осветява с неполяризирана светлина от областта на F_{A1} - ивицата (F_{A1} - светлина), разпространяваща се в Z или [001] направление.(фиг.1) Тази светлина привежда във възбудено състояние само F_A - центровете, ориентирани по направленията X [100] и Y[010], т.е $F_{A\perp}$ - центровете.

Процесите на: светлинно възбуждане, с енергия на фотоните $h\nu$; преориентация и преминаване в основно състояние, могат да се резюмират така:

$$\begin{array}{ll}
 F_{A\perp} + h\nu \rightarrow F_{A\perp}^* & , kn_{\perp} - \text{светлинно възбуждане на } F_{A\perp} - \text{центровете} \\
 F_{A\perp}^* \rightarrow F_{A\perp} & , \alpha n_{\perp}^* - \text{връщане на възбуденият } F_{A\perp} - \text{център в основно} \\
 & \text{състояние} \\
 F_{A\perp}^* \rightarrow F_{AZ}^* & , \beta n_{\perp}^* - \text{преориентация на възбудените } F_{A\perp} - \text{центрове} \\
 F_{AZ}^* \rightarrow F_{A\perp}^* & , 2\beta n_z^* - \text{преориентация на възбудените } F_{AZ} - \text{центрове} \\
 F_{AZ}^* \rightarrow F_{AZ} & , \alpha n_z^* - \text{връщане на възбуденият } F_{AZ} - \text{център в основно} \\
 & \text{състояние}
 \end{array}$$

В означените процеси $F_{A\perp}$ и $F_{A\perp}^*$ са F_A - центровете и възбудените F_A - центровете, ориентирани в направления X и Y , които са $\perp$ на направлението Z . F_{AZ} и F_{AZ}^* са F_A - центровете и възбудените F_A - центровете, ориентирани в Z направление. С $n_{\perp}$, $n_{\perp}^*$, n_z и n_z^* са означени съответните концентрации на $F_{A\perp}$, $F_{A\perp}^*$, F_{AZ} и F_{AZ}^* - центровете. Коефициентите k , α и β са съответно вероятностите (приведени към единица обем и единица време) за: светлинно възбуждане на F_A - центровете; за преход на възбудените F_A - центровете ($F_{A\perp}^*$ или F_z^*) в основно състояние и преориентация на възбудените $F_{A\perp}$ и F_{AZ} - центровете ($F_{\perp}^*$ и F_{AZ}^* - центровете).

От описаните по-горе процеси, следват следните уравнения за скоростта на изменение на концентрацията на съответните центровете.

$$\frac{dn_{\perp}}{dt} = -kn_{\perp} + cn_{\perp}^* \quad (1)$$

$$\frac{dn_{\perp}^*}{dt} = kn_{\perp} - cn_{\perp}^* - \beta n_{\perp}^* + 2\beta n_z^* \quad (2)$$

$$\frac{dn_z^*}{dt} = \beta n_{\perp}^* - 2\beta n_z^* - cn_z^* \quad (3)$$

$$\frac{dn_z}{dt} = cn_z^* \quad (4)$$

Към уравненията (1 ÷ 4) трябва да се прибави и алгебричното уравнение

$$n_{\perp} + n_{\perp}^* + n_z + n_z^* = n = n_0, \quad (5)$$

където n е концентрацията на F_A - центровете във всеки момент от времето, която е равна на началната им концентрация n_0 .

Времето на живот на възбудените F_A - центровете ($F_{A\perp}^*$ и F_{AZ}^* - центровете) е много по-малко от това на F_A - центровете в основно състояние ($F_{A\perp}$ и F_{AZ} - центровете). Поради това концентрациите на F_A^* - центровете са много по-малки от тези на F_A - центровете в основно състояние ($n_{\perp}^*$ и $n_z^* \ll n_{\perp}$ и n_z). Освен това, поради малкото си време на живот възбудените F_A - центровете са в квазиравновесно равновесие с F_A - центровете в основно състояние, от което следва

$$\frac{dn_{\perp}^*}{dt} = \frac{dn_z^*}{dt} = 0. \quad (6)$$

При тези условия от (1) ÷ (4), след пренебрегване на $n_{\perp}^*$ и n_z^* в (5), от (2) и (3) като се приложи условието (6), се получава

$$n_{\perp}^* = \frac{k(\alpha + 2\beta)}{\alpha^2 + 3\alpha\beta} n_{\perp}. \quad (7)$$

От (7) и (1) следва

$$\frac{dn_{\perp}}{dt} = -\frac{k\beta}{\alpha + 3\beta} n_{\perp} = -\frac{n_{\perp}}{\tau}, \quad (8)$$

където

$$\tau = \frac{\alpha + 3\beta}{k\beta} = \frac{3 + \frac{\alpha}{\beta}}{k} \quad (9)$$

е времето на живот на $F_{A\perp}$ - центъра по отношение на прехода $F_{A\perp} \rightarrow F_{AZ}$. Решението на уравнението (8) е

$$n_{\perp} = n_{\perp}^0 \ell^{-\frac{t}{\tau}} = \frac{2}{3} n_0 \ell^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (10)$$

като $n_{\perp}^0 = \frac{2}{3} n_0$. В случая $n_{\perp}^0$ е началната концентрация на $F_{A\perp}$ - центровете.

От (9) и (5) като се пренебрегнат $n_{\perp}^*$ и n_Z^* , следва

$$n_Z = n_0 - n_{\perp} = n_0 - \frac{2}{3} n_0 \ell^{-\frac{t}{\tau}} = n_0 \left(1 - \frac{2}{3} \ell^{-\frac{t}{\tau}}\right). \quad (11)$$

От (9) и (10) се вижда, че кинетиката на преориентация на възбудените F_A - центрове при осветяване с неполяризирана $F_{A\perp}$ - светлина е мономолекулярна. При достатъчно продължително осветяване, ако температурата е достатъчно ниска (за да няма термична преориентация), е възможно пълно подреждане на F_A - центровете в направление Z (001), съответстващо на направлението на разпространение на светлината.

От (9) следва, че времето на живот на $F_{A\perp}$ - центровете зависи от интензитета на $F_{A\perp}$ - светлината чрез вероятността k и от температурата чрез вероятността β , като

$$k = \sigma I, \quad \beta = \beta_0 \ell^{\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (12)$$

където σ е ефективното сечение за захващане на фотон от $F_{A\perp}$ - центъра, ΔE - активационната енергия за преориентация на $F_{A\perp}$ - центровете (около 0,1eV), T - абсолютната температура, k - константата на Болцман, β_0 - константа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвана е феноменологично кинетиката на преориентация на F_A - центровете в кристали от KCl с примес от Na. При осветяване с неполяризирана светлина от $F_{A\perp}$ - ивицата, разпространяваща се в направление (001) или Z - направление. Тази светлина възбужда само F_A - центровете ориентирани в другите две направления на кубичния кристал - (100) и (010). Показано е, че концентрацията $n_{\perp}$ на F_A - центровете ориентирани в (100) и (010) - направления спада експоненциално, а тази на F_A - центровете ориентирани в (001) - направление расте експоненциално. При достатъчно продължително облъчване и ниска температура, е възможно да се получи напълно ориентирана в направление (001) система от F_A - центрове.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. F.Luty "F_A – Centers in Alkali Halide Crystals" Acad. Press, New York – London 1968.
- [2]. Попов Д.Н "Кинетика на фотоиндуцираното образуване на някои електронни цветни центрове в KCl:Na "Дисертация за получаване на научна образователна степен "Доктор" ", 1980

[3]. Попов Д.Н., Димов Й.Д. „ Кинетика на преориентация на неизотропни цветни центрове - НАУЧНИ ТРУДОВЕ на РУ 2008, том47 серия 9”, Русе 2008

За контакти:

Доц. д-р Димитър Попов, Катедра “Физика”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, Тел.: 082 888 583, Е-mail: dpopov@ru.acad.bg.

Йордан Димов, Катедра “Технически и природоматематически науки”, Русенски университет “Ангел Кънчев” Филиал Силистра, Тел.: 086 821521, Е-mail: jdimov@abv.bg.

Докладът е рецензиран