

## Кинетика на преориентация на неизотропни цветни центрове

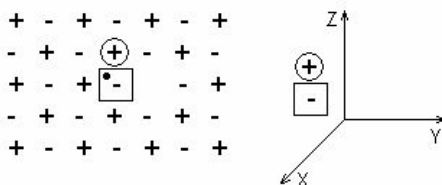
Димитър Попов, Йордан Димов

**Reorientation Kinetics Of Anisotropic Colour Centers:** Typical anisotropic center in KCl is  $F_A$  center. The kinetics of reorientation of  $F_A$  - centers has been studied theoretically. In the initial state all  $F_A$  centers are oriented in (001) direction (state A). During the illumination with liner polarized in (001) direction  $F_{A1}$ - light.  $F_A$  centers change their orientation in the (100) and (010) directions state A'. The results show an exponential decrease of the concentration of the centers in a state A and exponential increase of the centers in a state A'.

**Key words:**  $F_A$  - center, anisotropic center.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Като неизотропен център ще разгледаме  $F_A$  центъра в KCl с примес от  $Na^+$ . Той се състои от халогенна ваканция, захванала електрон ( $F$  - център) в съседство с  $Na^+$ , внедрен във възел на кристалната решетка (фиг.1).



Фиг.1

$F_A$  - центърът има две ивици на поглъщане във видимата област:  $F_{A1}$  - ивица съответстваща на поглъщане на светлина с направление на поляризация по оста на центъра (в случая на оста Z) и  $F_{A2}$  ивица, дължаща се на поглъщане на светлина в направление на поляризация перпендикулярно на оста на центъра (в случая X и Y направления).

При осветяване в тези ивици  $F_A$  центърът (по-точно неговият електрон) минава във възбудено състояние. В това състояние ваканцията извършва локална миграция, като може да заеме местата на шестте съседни на  $Na$  места на хлорни йони.

В момента се смята, че процесите на преориентация при осветяване протичат във възбудено състояние [1,2]. От друга страна възбуденото състояние може да бъде нерелаксирано (с време на живот  $\bar{\tau} \approx 10^{-8} s$ ) и релаксирано с време на живот  $\approx 10^{-6} s$ . При релаксираното възбудено състояние на  $F$  - центъра или на  $F_A$  - центъра възбуденият електрон има достъп в по-широка област околко ваканцията и вероятността за преориентация е по-голяма. Моделът на преориентацията в релаксираното възбудено състояние се нарича дифузионен модел на преориентация. Друг възможен модел е този, при който преориентацията става по време на релаксацията.

В тази статия са разгледани процесите на преориентация при осветяване със светлина от областта на  $F_A$  - ивицата. Получени са решения за изменението на концентрацията на възбудените  $F_A$  - центрове ( $F_A^*$  - центрове) за различни направления на кристалната решетка.

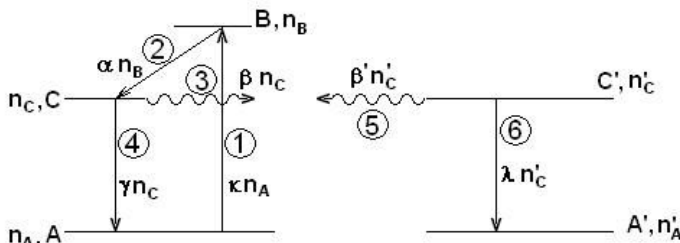
**ИЗЛОЖЕНИЕ**

1. Кинетика и преориентация

Разглеждаме система от  $n$  на брой анизотропни центрове ( $F_{A_i}$  - центрове), които са ориентирани по оста Z. Ще обърнем внимание върху това, че кристалът се намира при достатъчно ниска температура, така че термичната преориентация не е възможна.

Системата осветяваме със светлина от  $F_{A_i}$  ивицата, поляризирана в същото направление. Тази светлина възбужда само центрoвете, ориентирани по оста Z. След преориентация, в другите две направления центрoвете не се възбуждат от използваната светлина.

От енергетична гледна точка системата се намира в състояние A. При осветяване, част от центрoвете минават в нерелаксирано възбудено състояние B (преход 1). От това състояние (след безизлъчвателна релаксация) центрoвете минават в релаксирано възбудено състояние C. В това състояние те могат да се преориентират по останалите две оси (X и Y). След преориентацията те си остават в релаксирано възбудено състояние C'. Преходът от C в C' е означен с (3). Възбуденият  $F_{A_i}$  - център в състояние C може да се върне отново в състояние A (преход 4). От състояние C' анизотропните центрoве могат отново да преминат в C (преход 5) или да се върнат в основно състояние A', само че с друга ориентация. Отново ще обърнем внимание, че поляризираната по Z  $F_{A_i}$  светлина не засяга  $F_{A_i}$  центрoвете, които са ориентирани по X и по Y.



Фиг. 2

Изброените процеси съкратено могат да бъдат написани по следния начин (Таблица 1), като в дясно са написани вероятностите за прехода приведени към единица време умножени със съответните концентрации. Реципрочните стойности на тези вероятности са времената на живот в съответните състояния

Таблица 1

№ на прехода	Вид на прехода	Вероятност по концентрации
①	$F_A^A + h\nu \rightarrow F_A^B$	$\kappa n_A$
②	$F_A^B \rightarrow F_A^C$	$\alpha n_B$
③	$F_A^C \rightarrow F_A^{C'}$	$\beta n_C$
④	$F_A^C \rightarrow F_A^A$	$\gamma n_C$
⑤	$F_A^{C'} \rightarrow F_A^C$	$\beta' n_{C'}$
⑥	$F_A^{C'} \rightarrow F_A^{A'}$	$\lambda n_{C'}$

Вероятността  $k$  за процеса ① се определя от формулата:

$$k = \eta \sigma I,$$

където  $I$  е интензитетът на  $F_A$  - светлината,  $\sigma$  - ефективно сечение на захващане на фотона от  $F_A$  - центъра и  $\eta$  - квантов добив на възбуждане на  $F_A$  - центъра.

На базата на изброените преходи, могат да се напишат скоростните уравнения за концентрацията на центровете.

$$\frac{dn_A}{dt} = -kn_A + \gamma n_C \quad (1)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = kn_A - \alpha n_B = 0 \quad (2)$$

$$\frac{dn_C}{dt} = \alpha n_B - \beta n_C - \gamma n_C + \beta' n_{C'} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{dn_{C'}}{dt} = \beta n_C - \beta' n_{C'} - \lambda n_{C'} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{dn_{A'}}{dt} = \lambda n_{C'} \quad (5)$$

$$n_A + n_B + n_C + n_{C'} + n_{A'} = n_A^0, \quad n_A + n_{A'} = n_A^0 \quad (6)$$

$$n_A, n_B, n_C \ll n_{C'}, n_{A'}$$

В уравненията (1) – (6)  $n_A, n_B, n_C \ll n_{C'}, n_{A'}$  са концентрациите на  $F_A$  - центровете съответно в състояния А, В, С, С' и А'. Центровете в състояния А, В и С са ориентирани по направление Z, а центровете в състояния С' и А' – в направления X и Y. Тъй като  $F_A$  - светлината, поляризирана по оста Z не действа върху  $F_A$  - центровете ориентирани по X и Y, тези направления са равновероятни, така че концентрацията на ориентирани по X и Y направлени центрове са равни помежду си.

Уравнението (6) е уравнение за запазване на концентрацията, като  $n_A^0$  е началната концентрация на  $F_A$  - центровете (всички те са ориентирани в Z - направление).

В състояния В, С и С'  $F_A$  - центровете имат малко време на живот (от  $10^{-8}$  до  $10^{-6}$  s), поради което техните концентрации  $n_B, n_C$  и  $n_{C'}$  са много по-малки от  $n_A$  и  $n_{A'}$  и могат да се пренебрегнат в равенство (6). Освен това, поради малкото си време на живот центровете в кратко живущите състояния са в квазистационарно равновесие с концентрациите на  $F_A$  и  $F_{A'}$  - центровете. От това следва, че

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{dn_C}{dt} = \frac{dn_{C'}}{dt} = 0.$$

По такъв начин от (4) следва

$$n_{C'} = \frac{\beta}{\beta' + \lambda} n_C. \quad (7)$$

След заместване на израза (7) за  $n_{C'}$  в (3) се получава

$$n_C = \frac{\alpha(\beta + \gamma)}{\beta\lambda + \beta'\alpha + \lambda\gamma} n_{A'}. \quad (8)$$

След като се отчете изразът (8) за  $n_C$ , уравнението (1) за концентрацията на  $F_A$  центровете добива вида

$$\frac{dn_A}{dt} = -\delta n_A, \quad (9)$$

като

$$\delta = k - \frac{\alpha(\beta' + \lambda)}{\beta\lambda + \beta'\gamma + \lambda\gamma}. \quad (10)$$

Величините  $\alpha, \beta, \beta', \lambda$  и  $\gamma$  характеризират спонтанните преходи и техните реципрочни стойности са времената на живот на  $F$ -центровете съответно в В, С и С' – състоянията. Коефициентът  $k$  както вече споменахме, зависи от интензитета  $I$  на светлината, с която се облъчва кристала ( $F_{A'}$  – светлина, поляризирана по  $Z$ -направление). Този коефициент има вида  $k = \eta\sigma I$ , където  $\sigma$  е ефективно сечение на захващане на фотона от  $F_A$ -центъра, а  $\eta$ - квантов добив на възбуждане на същия център. Величината  $\delta$  има смисъл на вероятност за преход на  $F_A$  центъра от състояние А в състояние А'. Тъй като при поставената задача  $Z$ - ориентираната  $F_{A'}$  светлина не засяга центровете в С' и А' – състояние, концентрацията на центровете в състояние А ще намалява, до пълното им превръщане в центрове намиращи се в състояние А'.

От казаното следва, че  $\delta > 0$ , т.е

$$k > \frac{\alpha(\beta' + \lambda)}{\beta\lambda + \beta'\gamma + \lambda\gamma}. \quad (11)$$

Накрая от (9) и (6) следва

$$n_A = n_A^0 \ell^{-\delta t}, \quad n_{A'} = n_A^0 (1 - \ell^{-\delta t}). \quad (12)$$

От (12) следва, че кинетиката на разгледаното превръщане на центровете от състояние А в центрове в състояние А' е мономолекулярна.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработен е модел на преориентацията на  $F_A$ -центровете в кристали в KCl:Na. Моделът е изграден на базата на предположението, че преориентацията става в релаксирано възбудено състояние на  $F_A$ -центъра. Кинетичните уравнения, получени на основата на този модел са решени за случая на квази стационарно равновесие на кратко живущите възбудени състояния при условие, че в началния момент всички центрове са ориентирани така, че направлението  $F$ -център – натрий е по оста  $Z$  (едно от направленията  $\langle 100 \rangle$  в кристала). Резултатът от решението на системата уравнения показва мономолекулярна кинетика на намаление на концентрацията на предварително ориентирани в  $Z$ -направление  $F$ -центрове и подобна кинетика на нарастване на концентрацията на  $F$ -центровете, ориентирани в останалите две направления.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1]. W.B.Fowler „Physics of colour centers”, Acad. Press, New York – London 1968.  
[2]. F.Luty “F<sub>A</sub> – Centers in Alkali Halide Crystals” Acad. Press, New York – London 1968.  
[3]. Попов Д.Н “Кинетика на фотоиндуцираното образуване на някои електронни цветни центрове в KCl:Na ’Дисертация за получаване на научна образователна степен “Доктор” 1980

**За контакти**

Доц. д-р Димитър Попов, Катедра “Физика”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, Тел.: 082 45-20-09, 583, E-mail: [dpopov@ru.acad.bg](mailto:dpopov@ru.acad.bg).

Йордан Димов, Катедра “Технически и природоматематически науки”, Русенски университет “Ангел Кънчев” Филиал Силистра, Тел.: 086 823961, 217, E-mail: [jdimov@abv.bg](mailto:jdimov@abv.bg).

**Докладът е рецензиран.**