

# Концентрация и время жизни неравновесных носителей в CsI, NaCl при рентгеновском возбуждении

© В.Д. Куликов

Томский политехнический университет,  
634034 Томск, Россия

E-mail: kulikov@list2.epd.tpu.edu.ru

(Поступила в Редакцию 16 января 2001 г.)

Исследована температурная зависимость радиационно-индуцированной проводимости в области 80–300 К в щелочно-галогидных кристаллах CsI, NaCl при возбуждении импульсным рентгеновским излучением. Показано, что увеличение проводимости с температурой удовлетворительно описывается термическим разделением электронов и дырок в генетических парах. Сделаны оценки концентрации, времени жизни электронов проводимости, пространственного распределения и вероятности термического разделения неравновесных носителей в генетических парах после термализации. Обсуждено возможное влияние двух дырок в генетической паре, возникающих при Оже-генерации, на увеличение скорости рекомбинации электронов.

Информация о концентрации, времени жизни неравновесных носителей имеет большое значение для понимания закономерностей многих радиационно-стимулированных процессов: проводимости, дефектообразования, люминесценции.

В ионных кристаллах концентрация созданных радиацией носителей ограничена рекомбинацией электронов и дырок в парах за счет кулоновского взаимодействия и захватом на радиационные дефекты. Скорость рекомбинации носителей уменьшается для более разделенных пар с увеличением температуры и при наличии внешнего электрического поля [1,2]. Имеющаяся в настоящее время информация по оценке выхода носителей и времени жизни носителей в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) недостаточна. По данным компьютерного моделирования стадий генерации носителей при возбуждении кристалла NaCl фотонами с энергиями 20–250 eV, средняя энергия генерируемых электронов составляет  $\sim 5$  eV, разлет в парах — менее 5 nm [2,5]. В работах отмечается, в частности, относительно слабое влияние электрического поля дырки на движение горячего электрона в электронно-дырочных парах в процессе термализации. Среднее расстояние термализации  $\sim 100$  nm. В генетических парах рекомбинируют электроны с энергиями 1–2 eV, что ограничивает выход свободных носителей до  $\sim 60$ –70% от общего числа носителей. Экспериментальные оценки выхода свободных носителей при возбуждении KCl сильноточным электронным пучком, выполненные в [4], дают значение выхода  $\sim 6\%$ . На наш взгляд, низкое значение проводимости может быть обусловлено достаточно высоким уровнем дефектности в щелочно-галогидных кристаллах, что ведет к захвату и рассеянию носителей.

Прямые измерения времени жизни свободных электронов в зоне проводимости диэлектрика представляют значительные трудности, так как в большинстве случаев возможность оценки времени жизни по спаду проводимости после окончания импульса возбуждения ограничена временным разрешением аппаратуры.

В данной работе исследовалась температурная зависимость радиационно-индуцированной проводимости (РИП) в области температур 80–300 К в кристаллах CsI, NaCl при возбуждении импульсным рентгеновским излучением. Выбор этих кристаллов обусловлен низкой эффективностью образования и накопления центров окраски, в первую очередь для CsI, под действием ионизирующего излучения. Можно ожидать минимального влияния дефектности на РИП в данных материалах при рентгеновском возбуждении. По результатам эксперимента предложена модель процесса РИП.

## 1. Измерения

В эксперименте использовались чистые монокристаллы CsI, NaCl, выращенные из расплава соли марки ОСЧ. Радиационно-индуцируемая проводимость  $\sigma$  и концентрация носителей  $n$  оценивались из вольт-амперных характеристик (ВАХ)

$$i = \sigma E, \quad (1)$$

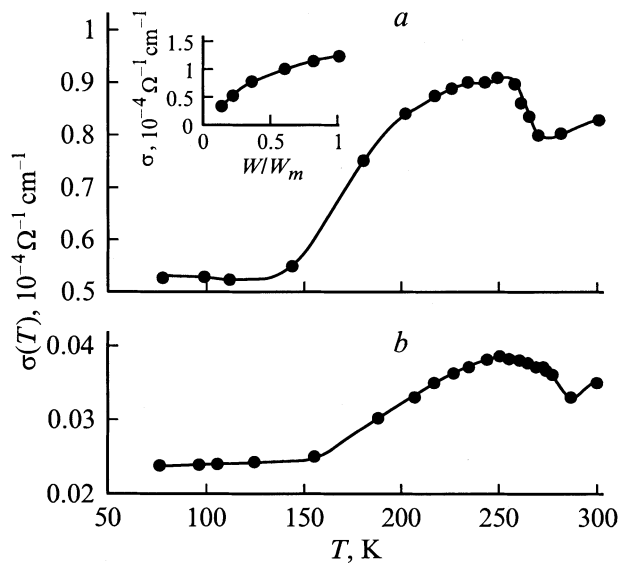
где  $\sigma = en\mu$ ,  $e$  — заряд электрона,  $\mu$  — подвижность,  $E$  — напряженность электрического поля. Методика измерения ВАХ представлена в работе [5]. Генерация рентгеновского излучения осуществлялась при облучении Al мишени толщиной  $\sim 300$   $\mu\text{m}$  сильноточным электронным пучком с параметрами: максимальная энергия электронов  $\sim 0.3$  MeV, длительность импульса  $\sim 20$  ns, плотность тока  $\sim 400$  A/cm<sup>2</sup>. Низкотемпературные измерения проводились при помещении образца в емкость с жидким азотом. ВАХ строились по амплитудным значениям импульса тока при соответствующих напряжениях. Энергия рентгеновского излучения  $W_0$ , поглощенная в образце, оценивалась по методике [5]. Значения  $\sigma(T)$  определялись при низких уровнях напряженности электрического поля  $E \sim 10^4$  V/cm в образце, соответствующих области линейного изменения тока проводимости от  $E$ . Как показывают исследования [5], до значений

$E \sim 1.5 \cdot 10^4$  V/cm можно пренебречь ударной ионизацией  $F^-$ ,  $F^{\cdot-}$ -центров окраски, эффектом Онзагера и влиянием электрического поля на подвижность носителей заряда. В работе использовались данные холловской подвижности в ЩГК из [6,7]. При температурах выше 30 K за счет термоактивации время захвата на мелкие ловушки меньше, чем время жизни носителей в зоне проводимости, и можно считать, что холловская и дрейфовая подвижности имеют близкие значения [4].

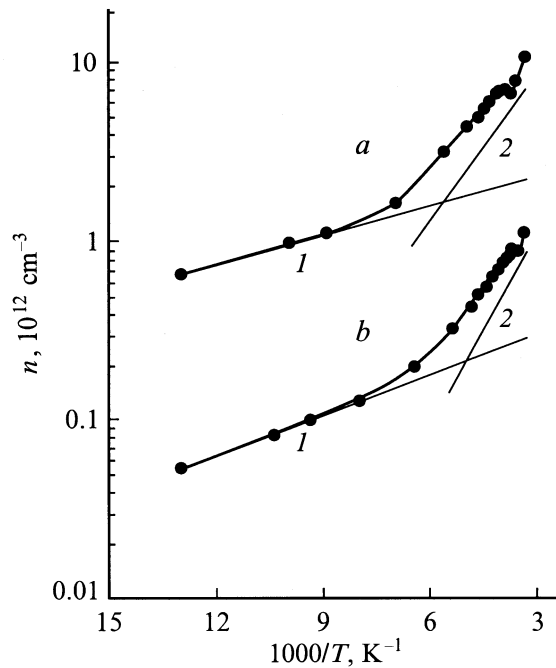
## 2. Экспериментальные результаты

Изменение РИП в образце CsI от плотности падающей энергии  $W$  при комнатной температуре приведено на вставке к рис. 1, *a*. Поскольку длительность импульса возбуждения ( $\sim 10^{-8}$  s) больше времени жизни носителей, которая в зависимости от плотности возбуждения не превышает ( $10^{-11}$ – $10^{-9}$ ) [4], можно считать процесс генерации и проводимость квазистационарными. Зависимость амплитуды проводимости от плотности энергии возбуждения аппроксимируется степенным законом  $\sigma \sim W^{1/2}$ , что соответствует квадратичному характеру рекомбинации носителей. Квадратичный характер рекомбинации при рентгеновском возбуждении наблюдается в образцах CsI, KBr, KCl, NaCl как при комнатной, так и при азотной температурах. Этот экспериментальный факт дает основание считать, что рентгеновская проводимость в данных материалах связана с термализованными электронами зоны проводимости, время жизни которых определяется рекомбинацией с релаксированными дырками ( $V_k$ -центрами).

Температурные зависимости РИП  $\sigma(T)$  кристаллов CsI, NaCl представлены на рис. 1, *a, b*. Значения проводи-



**Рис. 1.** Температурная зависимость удельной проводимости в кристаллах CsI (*a*), NaCl (*b*) при рентгеновском возбуждении. На вставке показана зависимость  $\sigma$  от  $W$  в CsI,  $W_m$  — максимальная плотность энергии рентгеновского излучения.



**Рис. 2.** Температурная зависимость удельной концентрации электронов в кристаллах CsI (*a*), NaCl (*b*). Экспоненциальные компоненты: 1 — низкотемпературные, 2 — высокотемпературные.

мости в CsI более чем на порядок превышают проводимость в NaCl. В области низких температур (77–130 K) для CsI и (77–160 K) для NaCl наблюдается незначительный рост проводимости с температурой, резкий рост проводимости наступает при температуре 130 K для CsI и при более высокой ( $\sim 160$  K) для NaCl. Провалы на кривых  $\sigma(T)$  при высоких температурах  $T \sim 270$ – $280$  K, возможно, связаны с захватом и рассеянием зонных электронов центрами окраски в данных материалах.

Зависимость концентрации носителей  $n(T)$  приведена в координатах  $\ln(n)$ ,  $1/T$  на рис. 2. Для обоих материалов значения  $n(T)$  увеличиваются более чем на порядок при переходе от температуры кипения жидкого азота к комнатной. Экспериментальные зависимости  $n(T)$  кристаллов CsI, NaCl удовлетворительно описываются суммой двух экспоненциальных компонент: низкотемпературной (прямая 1) и высокотемпературной (прямая 2 на рис. 2). Такой закон изменения  $n(T)$  соответствует термически активационному характеру разделения электронов и дырок в генетических парах. Наличие двух компонент в  $n(T)$ , видимо, связано с существованием двух типов электронно-дырочных пар, различающихся средней энергией генерируемых электронов.

## 3. Модель

Полученные экспериментальные закономерности могут быть положены в основу модели процесса, описывающей механизм РИП при рентгеновском возбуждении

в области  $T \sim 80\text{--}300$  К. В отсутствие электрического поля вероятность термического разделения носителей в парах  $f(T)$  или выход свободных носителей можно представить зависимостью

$$f(T) = \exp(-\Delta W/kT), \quad (2)$$

где  $\Delta W$  — энергия активации процесса термического разделения носителей,  $k$  — постоянная Больцмана [4]. Уменьшение концентрации носителей учитывается введением эффективной скорости генерации носителей  $G_e$ . В условиях квазистационарной генерации

$$G_e = np\gamma v, \quad (3)$$

где  $G_e = G_0 f(T)$ ,  $G_0 = W_0/A$  — скорость электронно-дырочных пар в единице объема ( $W_0$  — энергия излучения, поглощенная в единице объема образца в единицу времени,  $A$  — средняя энергия, расходуемая на создание в веществе одной электронно-дырочной пары),  $p$  — концентрация дырок,  $\gamma$  — сечение захвата центра рекомбинации,  $v$  — тепловая скорость.

При квадратичном характере рекомбинации носителей ( $n \approx p$ ) выражение (3) имеет вид  $G_e = n^2\gamma v$ . Экспоненциальным зависимостям — низкотемпературной (прямая 1) и высокотемпературной (прямая 2 на рис. 2) для CsI и NaCl — можно сопоставить два типа неравновесных электронов с различной скоростью генерации и вероятностью теплового разделения. Для этих компонент закон изменения концентрации носителей  $n_1$ ,  $n_2$  с температурой запишется

$$n_1 = \sqrt{G_{01}}(\exp(-\Delta W_1/2kT))/\sqrt{\gamma v}, \quad (4)$$

$$n_2 = \sqrt{G_{02}}(\exp(-\Delta W_2/2kT))/\sqrt{\gamma v}, \quad (5)$$

где  $G_0 = G_{01} + G_{02}$ .

Сравнивая (4), (5) с данными рис. 2 (прямые 1, 2) для CsI, находим:  $\Delta W_1 = 0.025 \pm 0.003$  eV,  $\Delta W_2 = 0.1 \pm 0.01$  eV,  $G_{02}/G_{01} \approx 85$ , выход свободных носителей при  $T = 300$  К  $f_1 \approx 0.37$ ,  $f_2 \approx 0.02$ . Эффективный выход носителей  $f_e$  находится из условия  $\sqrt{G_{01}f_1} + \sqrt{G_{02}f_2} = \sqrt{G_0 f_e}$ , откуда  $f_e \approx 0.04$ . Пространственное распределение носителей можно получить, если представить зависимость (2) в виде  $f = \exp(-r_c/r_0)$ , где  $r_c = e^2/4\pi\epsilon_0 kT$  — радиус Онзагера,  $r_0$  — расстояние, на котором термализуются генетически связанные электрон и дырка. В нашем случае при рентгеновском возбуждении CsI имеем два пространственных пика низкоэнергетических электронов: низкоинтенсивный пик с  $r_{01} \approx 10$  nm и высокотемпературный пик с  $r_{02} \approx 2.5$  nm. Полученное значение  $r_{02} \sim 2.5$  nm для CsI коррелирует с данными для стекла 3-MP при  $\gamma$  — облучении, где пик функции пространственного распределения носителей в парах приходится на 4–5 nm [8].

Для NaCl получаем  $\Delta W_1 = 0.03 \pm 0.004$  eV, что сравнимо с данными для CsI, однако  $\Delta W_2$  значительно выше:  $\sim 0.14 \pm 0.015$  eV,  $G_{02}/G_{01} \approx 200$ , при  $T = 300$  К  $f_1 \approx 0.3$ ,  $f_2 \approx 0.004$ ,  $f_e \approx 0.01$ .

Полученные значения выхода свободных носителей при комнатной температуре в CsI составляет  $\sim 4\%$ , что не превышает аналогичных оценок в KCl [4], однако для NaCl этот показатель значительно меньше  $\sim 1\%$ .

При рентгеновском возбуждении энергетический спектр электронов проводимости формируется как за счет ионизации валентных оболочек кристалла, так и за счет каналов генерации Оже-электронов. В кристалле NaCl, по данным работ [2,3], возможны одноатомные Оже-переходы с рождением двух дырок в 2*p*- или 3*s*-оболочках Cl<sup>-</sup> и электрона проводимости с энергией  $\sim 1$  eV. При ионизации 2*p*-оболочки Na<sup>+</sup> возможны межатомные Оже-переходы с 3*s*-, 3*p*-уровней Cl<sup>-</sup>, которые заселяют в зоне проводимости состояние на 3–4 и 12.5 eV [3].

Причина столь низкого выхода носителей может быть связана с особенностями процесса Оже-генерации. При Оже-генерации возможно образование пары из двух дырок и электрона. Хотя атомное время локализации дырок достаточно мало ( $\sim 10^{-13}$  s), можно ожидать, что за время термализации электрона ( $\sim 10^{-12}$  s) [2] делокализация дырок не превысит 1–2 параметров решетки. В легких элементах ( $Z < 30$ ) при заполнении дырки на внутренних оболочках атома выше вероятность Оже-переходов по сравнению с рентгеновскими [2,9]. Поэтому следует ожидать более сильного Оже-эффекта в NaCl по сравнению с CsI и соответственно более высокой скорости рекомбинации носителей.

Подтверждением полученным оценкам может служить зависимость эффективности образования автолокализованных экситонов  $\eta$  от атомного номера элементов в щелочно-галогидных соединениях. Экситоны образуются при рекомбинации электрона зоны проводимости с релаксированной дыркой. В кристаллах CsBr, KI, KCl при комнатной температуре  $\eta$  составляет соответственно  $\sim 18$ , 15 и 12% [10]. Полное количество электронно-дырочных пар оценивалось по поглощению энергии электронного пучка в кристалле, концентрация экситонов определялась по формуле Смакулы, исходя из данных поглощения  $V_k$ -центров.

Время жизни носителей в зоне проводимости диэлектрика  $\tau$  можно найти, как это сделано в [5], используя условие  $n = G_e\tau$ , где  $\tau = 1/p\gamma v$ . Для CsI  $W_0 = 4.2 \cdot 10^{-3}$  J/cm<sup>3</sup>, при  $T = 300$  К,  $\mu = 46$  cm<sup>2</sup>/Vs [6],  $E = 10^4$  V/cm находим из ВАХ  $n = 1.1 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>,  $G_0 = 2.9 \cdot 10^{23}$  cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>,  $f_e \approx 0.04$ ,  $G_e \approx 1.16 \cdot 10^{22}$  cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>,  $\tau \approx 1.1 \cdot 10^{-9}$  s. Полученное значение  $\tau$  удовлетворительно согласуется с экспериментальной оценкой времени жизни в CsI, которое, по данным работы [11], при комнатной температуре составляет  $\sim 1$  ns. Для NaCl при  $T = 300$  К  $\mu = 20$  cm<sup>2</sup>/Vs [6],  $n = 1.15 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-3</sup>,  $G_0 = 2.9 \cdot 10^{23}$  cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>,  $f_e \approx 0.01$ ,  $G_e \approx 2.9 \cdot 10^{21}$  cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>,  $\tau \approx 4 \cdot 10^{-10}$  s.

Таким образом, наблюдаемое увеличение РИП в кристаллах CsI, NaCl с ростом температуры в области  $\sim 77\text{--}300\text{ K}$  при рентгеновском возбуждении удовлетворительно описывается механизмом термического разделения электронов и дырок в генетических парах. Времена жизни электронов в CsI и NaCl при комнатной температуре имеют достаточно близкие значения  $\sim 1.1 \cdot 10^{-9}$  и  $4 \cdot 10^{-10}\text{ s}$ , однако концентрация носителей отличается на порядок  $\sim 1.1 \cdot 10^{13}$  и  $1.15 \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-3}$  соответственно. Такая ситуация, по-видимому, связана с наличием Оже-генерации низкоэнергетических электронов в NaCl, при которой две дырки в генетической паре увеличивают степень рекомбинации носителей.

Автор выражает признательность В.Ю. Яковлеву за полезное обсуждение результатов работы.

## Список литературы

- [1] Э.Д. Алукер, Д.Ю. Лусис, С.А. Чернов. Электронные возбуждения и радиоломинесценция щелочно-галогидных кристаллов. Зинатне, Рига (1979).
- [2] М.А. Эланго. Элементарные неупругие радиационные процессы. Наука, М. (1988).
- [3] A. Ausmess, M. Elango, A. Kikas, J. Pruulman. Phys. Stat. Sol. (b) **137**, 2, 495 (1986).
- [4] Б.П. Адуев, В.М. Фомченко, В.Н. Швайко. ФТТ **41**, 3, 429 (1999).
- [5] В.Д. Куликов, Ю.В. Лисюк. ЖТФ **70**, 9, 51 (2000).
- [6] C.H. Seager, D. Emin. Phys. Rev. **B2**, 8, 3421 (1970).
- [7] F.C. Brown. Point defects in solids. Plenum Press, N.Y. London (1972). P. 491.
- [8] Д.Л. Иванов, Б.С. Яковлев. Химия высоких энергий **29**, 6, 410 (1995).
- [9] W. Vambynek, V. Crasemann, R.W. Fink et. al. Rev. Mod. Phys. **44**, 4, 716 (1972).
- [10] В.Ю. Яковлев. Автореф. докт. дисс. Екатеринбург (1996).
- [11] Б.П. Адуев, Г.М. Белокуров, В.Н. Швайко. ФТТ **37**, 8, 2537 (1995).