

Академия наук Латвийской ССР
Институт физики

На правах рукописи

КАЛНИНЬ Юрис-Роберт Харальдович

УДК 548 - 162:539.219.3
539.16.04

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ РЕКОМБИНАЦИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ
(УЧЕТ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ)

О1.04.07 - физика твердого тела

Д и с с е р т а ц и я
на соискание ученой степени доктора
физико - математических наук

Заласпилс - 1983

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. ВВЕДЕНИЕ	6
2. ТЕОРИИ ПРОЦЕССОВ РЕКОМБИНАЦИИ, КОНТРОЛИРУЕМЫХ ДИФФУЗИЕЙ И ДИСТАНЦИОННЫМ ПЕРЕНОСОМ $A + B \rightarrow A$ И $A + B \rightarrow C$ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ	12
2.1. ДКР $A + B \rightarrow C$ в твердых телах	12
2.2. Контролируемые диффузией процессы реком- бинации на стационарных стоках	23
2.3. Процессы переноса энергии в конденсированных средах	31
2.4. Теория накопления точечных дефектов	38
3. ТЕОРИЯ ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ ПРОЦЕССОВ $A + B \rightarrow A$ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНОМ ПРОСТРАНСТВЕННОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ СТОКОВ A	42
3.1. Вывод основных уравнений реакции $A + B \rightarrow A$	42
3.2. Уравнения кинетики рекомбинации $A + B \rightarrow A$ при статистически однородном распределении стоков. Сравнение с симметричным подходом	49
3.3. Изменение коэффициента скорости рекомбина- ции при переходе от статистически однород- ного распределения к регулярному. Скопления стоков	55
3.4. Влияние эффекта "исключенного" объема на коэффициент скорости рекомбинации и кине- тику рекомбинации	61
3.5. Кинетика рекомбинации $A + B \rightarrow A$ при на- личии корреляции $A - B$ и регулярном распре-	

	Стр.
деления стоков	65
3.6. Сравнение решения точной задачи с результатами несимметричного приближения. Определение коррелированной рекомбинации	72
4. ТЕОРИЯ ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ $A + B \rightarrow C$ ПРИ УЧЕТЕ КОРРЕЛЯЦИИ $A-A$ И $A-B$	80
4.1. Упрощенный вывод уравнений кинетики рекомбинации $A + B \rightarrow C$ при наличии корреляции $A-B$	80
4.2. Уравнения кинетики с учетом корреляций $A-A$ и $A-B$ и роль корреляций в процессах $A + B \rightarrow C$	86
4.3. Симметричный и несимметричный подходы в теории процессов рекомбинации	96
4.4. Влияние начального распределения частиц на кинетику рекомбинации при наличии кулоновского притяжения	99
5. СТАТИЧЕСКИЙ РАСПАД $A + B \rightarrow A$ И $A + B \rightarrow C$	103
5.1. Перенос энергии в отсутствие миграции возбуждения по донорам	103
5.2. Перенос энергии при наличии миграции возбуждения по донорам	107
5.3. Статический распад $A + B \rightarrow C$ при наличии корреляции $A-B$	111
6. КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ НАКОПЛЕНИЯ $A + B \rightarrow A$ И $A + B \rightarrow C$	121
6.1. Упрощенный вывод уравнений накопления диф-	

	Стр.
фузионно-контролируемого процесса $A + B \rightarrow C$ при наличии корреляций $A-B$	127
6.2. Суперпозиционное приближение в задаче накопления $A + B \rightarrow C$ и стационарные уравнения	129
6.3. Уравнения накопления, ограниченного статическим распадом $A + B \rightarrow C$ и $A + B \rightarrow A$	137
6.4. Коэффициент скорости рекомбинации в задачах $A + B \rightarrow A$	145
6.5. Кинетика накопления в двухмерном случае	149
6.6. Другие задачи накопления	152
7. КОЭФФИЦИЕНТЫ СКОРОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНЫХ ДЛИНАХ СВОБОДНОГО ПРОБЕГА НОСИТЕЛЕЙ	156
7.1. Эффективные сечения рекомбинации носи- телей при затухании	156
7.2. Формулировка задачи при произвольных длинах свободного пробега	162
7.3. Определение эффективного сечения реком- бинации для заряженного центра	165
7.4. Определение $\eta(r)$ моделированием про- цесса рекомбинации на ЭВМ	179
7.5. Расчет эффективного сечения рекомбина- ции дипольного центра	180
7.6. Уточнение некоторых параметров диффузи- онной теории	186
8. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОГРАНИЧЕННОГО СПОНТАННОЙ	

РЕКОМБИНАЦИЕЙ НАКОПЛЕНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ОДНОМЕРНОЙ КАРТИНЕ И ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ НАКОПЛЕНИЯ	196
8.1. Моделирование накопления в квазинепрерыв- ной модели	196
8.2. Моделирование в одномерном кристалле	203
8.3. Основное уравнение накопления. Срав- нение теории с результатами по моде- лированию кинетики накопления	213
9. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ К ОПИСАНИЮ ЭКСПЕРИМЕНТА	222
9.1. Захват нерелаксированных дырок в щелочно- галоидных кристаллах	222
9.2. Процессы диффузии центров окраски в щелоч- но-галоидных кристаллах	228
10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	233
11. ЛИТЕРАТУРА	239

І. В В Е Д Е Н И Е

Актуальность проблемы. Процессы рекомбинации играют определяющую роль в самых разнообразных явлениях физики и химии твердого тела. Среди всего разнообразия процессов рекомбинации мы выделим и рассмотрим процессы, контролируемые диффузией и дистанционным переносом.

Диффузионно-контролируемыми процессами определяется рекомбинационная люминесценция в щелочно-галогидных кристаллах [1,2], широко используемых в термолюминесцентной дозиметрии, сцинтилляционной технике и являющимся перспективными материалами для оптической записи информации и создания квантовых генераторов [3]. Диффузионно-контролируемыми реакциями (ДКР) типа $A + B \rightarrow A$, где A - стационарные стоки, B - диффундирующая частица (для краткости в дальнейшем о рекомбинирующих партнерах будем говорить как о частицах) описываются процессы захвата экситонов на примесях [4], захват горячих носителей в щелочно-галогидных кристаллах [2] и др. Исследование радиационного набухания материалов, радиационной ползучести, роста пустот является важным при поисках новых реакторных материалов. Эти явления также формулируются в терминах ДКР и в конечном счете определяются коэффициентом скорости рекомбинации (КСР) [5-10], величина которого существенно зависит от характера пространственного распределения стоков и реагирующих частиц относительно них. Вид этого распределения зависит от конкретного механизма создания дефектов (образование кластеров стоков, преимущественное образование дефектов вблизи стоков, образование решетки пор [10]). Для описания экспериментов в отмеченных случаях необходима соответствующая теория.

Целый ряд явлений радиационной физики в полупроводниках также описывается в терминах ДКР [11].

В ряде случаев для расчета КСР необходим выход за пределы диффузионного приближения [2].

Одной из важных задач твердого тела является изучение ограниченного диффузией или спонтанной рекомбинацией накопления точечных дефектов. Число экспериментальных работ по накоплению дефектов при низких температурах (особенно в металлах) значительно возросло в последнее время [12-18]. При описании экспериментов по накоплению используются различные теоретические модели, часто противоречащие друг другу [19-22]. Разработка теории процессов накопления с учетом образования кластеров и выяснение основных закономерностей накопления является поэтому актуальной. Изучение процессов накопления, ограниченного спонтанной рекомбинацией, важно и для более сложных задач радиационной физики, см., например, [23].

Отметим, что ряд задач ДКР является пригодным для апробирования на них методов кинетической теории плотных газов и жидкостей [24-26].

Задача спонтанной рекомбинации точечных дефектов формулируется как предельный случай дистанционного переноса с учетом накопления частиц. Другим примером задач дистанционного переноса является туннельная рекомбинация [27-32] и перенос энергии от доноров к акцепторам (см., например, [4, 33-34]). В теории в основном рассматривались случаи статистически однородного распределения партнеров реакции. В связи с интенсивным развитием экспериментальной техники, с появлением высоко-разрешающей лазерной техники, появилась возможность изучения

более тонких физических эффектов в задачах дистанционного переноса [38-41] .

Состояние вопроса. В развитие теории ДКР в СССР существенный вклад внесли авторские коллективы, возглавляемые В.В.Антоновым-Романовским, В.М.Аграновичем, Х.С.Багдасарьяном, А.И.Бурштейном, В.Л.Винецким, А.А.Овчинниковым, Н.Н.Туницким, а также А.А.Белый, Ю.А.Берлин, А.Б.Докторов, Е.А.Котомин и др.

До начала настоящей работы в теории ДКР существовали два подхода к описанию кинетики рекомбинации $A + B \rightarrow C$, симметричный подход [42, I] и несимметричный подход [43] , в [44] вопрос о применимости обоих подходов был решен в пользу симметричного. Уравнений, учитывающих одновременно и пространственные корреляции $A-A$ ($B-B$) и $A-B$, не имелось.

Для контролируемых диффузией процессов $A + B \rightarrow A$ в теории рассматривались случаи статистически-однородного и регулярного распределения стоков [4] , для реакций $A + A \rightarrow C$ было рассмотрено "роевое" распределение частиц [45] и распределение реагентов A и B при $A=B$ в виде блоков в реакции $A + B \rightarrow C$ [46] (см.гл.2). Решение каждой задачи требовало своего теоретического подхода.

Уравнение накопления для ДКР $A + B \rightarrow C$ были получены упрощенным способом, не позволившим оценить область их применимости, и лишь в симметричной форме. При описании экспериментов по ограниченному спонтанной рекомбинацией накоплению дефектов использовались уравнения, учитывающие кластеризацию дефектов лишь в начальных стадиях накопления. В теории накопления не было однозначного вывода о существовании и величине стационарной концентрации накопленных дефектов. Результаты моделирования процес-

са накопления на ЭВМ из-за недостаточного статистического материала также не давали ответа на эти вопросы (см.гл.2).

Коэффициенты скорости реакций между точечными дефектами в твердых телах для различных потенциалов взаимодействий и функций начального распределения из уравнений в симметричной форме в диффузионном приближении были получены в работе [47] .

При анализе экспериментов по туннельной рекомбинации, как правило, используется либо приближение изолированных пар, либо уравнения в симметричной формулировке, или задача рассматривается упрощенно [40] . Теоретическое описание переноса энергии сводится к сложным уравнениям, допускающим лишь численный анализ [37] . Полезными оказываются часто более простые уравнения, описывающие предельные ситуации, например, прыжковый предел [33] .

В диссертации рассматриваются лишь процессы типа $A+B \rightarrow A$ и $A+B \rightarrow C$.

Цель работы заключалась в построении феноменологической теории контролируемых диффузией и дистанционным переносом рекомбинационных процессов типа $A+B \rightarrow A$ и $A+B \rightarrow C$ и процессов накопления при сложном пространственном распределении частиц, в получении основных уравнений ограниченного спонтанной рекомбинацией накопления точечных дефектов с привлечением для этой и других задач накопления и рекомбинации метода статистического моделирования, в определении эффективных сечений (КСР) для притягивающих центров вне рамок диффузионного приближения и в использовании результатов теории кинетики рекомбинации для объяснения ряда экспериментов и оценки кинетических параметров.

Научная новизна работы заключается в построении теории на-

копления частиц с одновременным учетом корреляций однотипных и разнотипных частиц в реакциях $A+B \rightarrow A$ и $A+B \rightarrow C$, контролируемых диффузией и дистанционным переносом, в получении основного уравнения накопления точечных дефектов, в установлении эффективного кластерирования частиц в одномерной модели, в расчете эффективных сечений рекомбинации для кулоновского и дипольного центров в случае длин пробега носителей, сравнимых с размерами центра.

Научно-практическая ценность. Развитая теория процессов рекомбинации может быть применена при описании рекомбинаций, контролируемых диффузией и дистанционным переносом в разнообразных явлениях кинетики твердого тела при распределениях частиц, отличных от статистически однородных и регулярных; при описании процессов накопления точечных дефектов, разгорании люминесценции, переносе энергии возбуждения, рекомбинации точечных дефектов на дислокациях, скоплениях стоков и др. Даны рекомендации для обработки экспериментов по рекомбинации коррелированных дефектов $A+B \rightarrow A$. Полученное основное уравнение ограниченного спонтанной рекомбинацией накопления точечных дефектов позволяет по экспериментальным кривым накопления в стадии, далекой от стационарной, определить стационарную концентрацию дефектов и установить наличие более сложных механизмов накопления точечных дефектов в кристаллах. Обнаруженный при статистическом моделировании эффект сильной кластеризации частиц имеет принципиальное значение, так как указывает на возможность сильного разделения частиц без учета взаимодействия между частицами одного сорта и важен для построения теории накопления точечных дефектов в более сложных случаях. Рассчитан-

ные значения эффективных сечений рекомбинации для промежуточных длин пробега носителей важны для определения кинетических параметров в щелочно-галогидных кристаллах.

Основные защищаемые положения изложены в Заключение.

Объем и структура. Диссертация состоит из введения (глава I), восьми глав, содержащих оригинальные результаты, заключения (глава IO) и списка литературы, содержащего 265 наименований. Материал диссертации содержит 265 страниц машинописного текста, в том числе 21 рисунок и 6 таблиц.

2. ТЕОРИИ ПРОЦЕССОВ РЕКОМБИНАЦИИ, КОНТРОЛИРУЕМЫХ
ДИФфуЗИЕЙ И ДИСТАНЦИОННЫМ ПЕРЕНОСОМ $A + B \rightarrow A$
И $A + B \rightarrow C$, И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ

2.1. Диффузионно-контролируемые процессы $A + B \rightarrow C$
в твердых телах

А. Симметричное и несимметричное приближения. Целый ряд задач теории ДКР в отсутствии пространственной корреляции между рекомбинирующими партнерами рассмотрен в работах [1, 47-51] и см. там же соответствующую литературу. Кинетика биомолекулярного процесса рекомбинации $A + B \rightarrow C$ определяется уравнениями [1]

$$\frac{dn(t)}{dt} = -p_t n(t), \quad (2.1.1)$$

$$p_t = 4\pi r_0^2 D \left. \frac{\partial n(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0}, \quad (2.1.2)$$

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial n(r,t)}{\partial r} \right] - p_t n(r,t), \quad (2.1.3)$$

где $n(r,t)$ - концентрация частиц одного типа на расстоянии r от выделенной частицы другого типа в некоторой усредненной картине, D - относительный коэффициент диффузии A и B частиц ($D = D_A + D_B$), p_t - эффективный поток частиц одного типа через сферу рекомбинации другого типа, r_0 - радиус сферы рекомбинации. Учитывая, что по определению $n(r,t) \rightarrow n(t)$ на больших расстояниях $r \rightarrow \infty$ из (2.1.3) следует (2.1.1) и, вводя относительную концентрацию $\eta_{AB}(r,t)$ согласно $n(r,t) = \eta_{AB}(r,t) n(t)$, где $n(t)$ - средняя концентрация частиц одного типа в момент времени t , уравнение (2.1.3) линеаризуется и мы имеем вместо (2.1.1) - (2.1.3):

$$\frac{dn(t)}{dt} = -k(t)n^2(t), \quad (2.1.4)$$

$$k(t) = 4\pi D r_0^2 \left. \frac{\partial \eta_{AB}(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0}, \quad (2.1.5)$$

$$\frac{\partial \eta_{AB}(r,t)}{\partial t} = D \Delta \eta_{AB}(r,t). \quad (2.1.6)$$

Предполагая однородное распределение частиц одного типа относительно другого при $t = 0$, для граничного условия Смолуховского и условий на бесконечности, имеем

$$\eta_{AB}(r, t=0) = 1, \quad \eta_{AB}(r=r_0, t) = 0, \quad \eta_{AB}(r \rightarrow \infty, t) = 1 \quad (2.1.7)$$

Задача описания кинетики фактически свелась к решению двухчастичной задачи (2.1.6) и (2.1.7). Уравнение (2.1.4) учитывает конкуренцию частиц одного типа при рекомбинации их на отдельной частице другого типа, но при этом поток на каждую частицу одинаков - усредненный поток в (2.1.4) и определяется решением двухчастичной задачи. Суперпозиционное приближение, в котором фактически получены (2.1.4)-(2.1.6), и определяет границы применимости их для больших концентраций частиц. Уравнения типа (2.1.4)-(2.1.6) широко применяются для описания разнообразных биомолекулярных процессов и вся сложность решения задачи заключается лишь в определении коэффициента скорости рекомбинации. Эти сложности в ряде задач очень большие, см. далее, например, при наличии кулоновского притяжения между частицами, при одновременном учете и диффузии и туннельного переноса, асимметричных поверхностях ре-

комбинации, задачах накопления и др. В пределах рассмотренной схемы в принципе не могут быть решены задачи, где имеет место кластеризация частиц и наличие начальных пространственных корреляций в парах созданных частиц противоположного типа. Впервые формулировка основных уравнений в виде, позволяющем в принципе учесть корреляции между частицами, была дана в [52,53]. Вейт

[53] получил уравнения, пригодные для описания процесса аннигиляции дефектов Френкеля, если дефекты при создании образуются в виде близких пар AB , где A и B пространственно коррелированы - т.н. генетические пары. В процессе отжига так созданных дефектов можно выделить несколько стадий: междоузлие может находиться так близко от вакансии, от которой оно произошло, что рекомбинация такой пары происходит мгновенно. Можно говорить о том, что междоузлие находится в сфере спонтанной рекомбинации "своей" вакансии (в зоне неустойчивости объема V_a). Находящееся вне зоны рекомбинации междоузлие, но расположенное близко к краю зоны рекомбинации, имеет большую вероятность проаннигилировать после нескольких диффузионных скачков - это так называемая коррелированная рекомбинация - просто из-за пространственной корреляции со "своей" вакансией. Но междоузлие может при диффузионном перемещении удалиться от "своей" вакансии. Очевидно, что если оно удалилось на расстояние более среднего расстояния между коррелированными парами КП, то память о "своей" вакансии теряется. Междоузлие тогда может аннигилировать с другими вакансиями - некоррелированная стадия отжига. Поскольку характер аннигиляции коррелированных и некоррелированных пар дефектов (из-за различных начальных условий) различен, необходимо это различие учесть и при формулировке уравнений. Вейт ввел для КП и некоррелированных

пар (НП) различные начальные условия. Нами было показано, что формулировка Вейта эквивалентна следующей системе уравнений:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\kappa^k(t)n^0 - \kappa^h(t)n^2(t), \quad (2.1.8)$$

$$\kappa^k(t) = 4\pi D r_0^2 \left. \frac{\partial \eta^k(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0}, \quad (2.1.9)$$

$$\kappa^h(t) = 4\pi D r_0^2 \left. \frac{\partial \eta^h(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0}, \quad (2.1.10)$$

$$\frac{\partial \eta^k(r,t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial \eta^k(r,t)}{\partial r} \right] - 2\kappa^h(t)n(t)\eta^k(r,t), \quad (2.1.11)$$

$$\frac{\partial \eta^h(r,t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial \eta^h(r,t)}{\partial r} \right], \quad (2.1.12)$$

где $\kappa^k(t)$ и $\kappa^h(t)$ - коэффициенты скорости коррелированной и некоррелированной рекомбинации. Для соответствующих функций

$\eta^k(r,t)$ и $\eta^h(r,t)$ необходимо задать отдельно начальные условия. Вейт положил $\eta^h(r,t=0) = 1$ и $\eta^k(r,t=0) = f(r)$,

где $\int f(r) 4\pi r^2 dr = 1$.

При $f(r) \rightarrow 0$, как нетрудно видеть, из (2.1.8)-(2.1.12) следует

(2.1.4)-(2.1.6). Коррелированная рекомбинация рассматривалась в

[55-59]. Хотя из метода вывода уравнений Вейта следовало, что уравнения (2.1.4)-(2.1.6) справедливы в суперпозиционном приближении, сам метод получения уравнений разделением всех рекомбинирующих пар на КП и НП никак не обосновывался. Этим, в частности, объясняется предложенная в [59] процедура, где вначале предлагается рассматривать чисто коррелированную рекомбинацию (пар-

ная задача с распределением пар по расстояниям внутри пар $f(r)$, а затем оставшиеся после коррелированной рекомбинации дефекты рассматривать как отжигающиеся согласно уравнениям типа (2.1.4)–(2.1.6). Однако такой подход непригоден для рассмотрения одномерных и двухмерных задач [55,56] и задач статического распада. Оставалась, конечно, возможность использовать уравнения (2.1.4)–(2.1.6), задавая в них начальную функцию распределения частиц в виде

$$\eta(r, t=0) = 1 + \frac{f(r)}{n^0}. \quad (2.1.13)$$

Из-за столь различных способов задания начальных условий, случай, когда не производится разделение на КП и НП, т.е. все пары рассматриваются одинаковым образом, получил название симметричного подхода при формулировке уравнений кинетики. Формулировка уравнений с введением различия между КП и НП получила название несимметричного подхода [54,57–59].

Несимметричный подход успешно применялся неоднократно при описании экспериментов по отжигу дефектов, см., например, [60–62]. Вопрос об отличиях обоих подходов рассматривался в работах [63, 64]. В [65] была дана отличная от известных формулировок уравнений кинетики, но в симметричной форме. В работах [66–70] было показано, что симметричный подход непригоден для описания процессов рекомбинации при наличии сильной начальной корреляции в парах созданных дефектов. Поскольку в коррелированной стадии, как показано на экспериментах (см. в [58]), может отжигаться до 70% всех пар, то ясно, что применение симметричного подхода привело бы к значительным ошибкам в интерпретации данных по отжигу.

Предложенный в [66] упрощенный метод вывода уравнений кинетики рекомбинации, а также использование несимметричного подхода в суперпозиционном приближении для задач создания частиц [71] позволил получить уравнения накопления для различных задач [72-79] .

В последнее время появился целый ряд работ [80-83] , где возможность использования несимметричных уравнений для описания отжига дефектов была подвергнута сомнению. В этих работах для реакций $A + B \rightarrow C$ была явно учтена корреляция между однотипными дефектами в симметричной формулировке. Из применимости полученных уравнений для т.н. тестовой модели, когда все КП дефектов разного типа изолированы, был сделан вывод о применимости этих уравнений для описания рекомбинации КП в общем случае. В работе

[84] нами было показано, что возникновение "сильной отрицательной корреляции однотипных дефектов, необходимой по [80-83] для реализации тестовой модели, в области сильной положительной корреляции разнотипных дефектов (область корреляции КП) противоречит физической картине накопления и отжига дефектов, а уравнения симметричного подхода с учетом корреляции однотипных дефектов непригодны для описания рекомбинации дефектов при сколь-нибудь значительных корреляциях разнотипных дефектов. Это видно и непосредственно на примере реакций $A + B \rightarrow A$, где A - стационарные стоки. В процессе рекомбинации отрицательной корреляции в распределении стоков неоткуда появиться. В работе [84] получены уравнения кинетики с учетом корреляций однотипных и разнотипных дефектов для процессов типа $A + B \rightarrow C$ и $A + B \rightarrow A$, корреляций, возникающих как в процессе рекомбинации, так и заданных в начальный момент времени.

В. Расчет коэффициента скорости рекомбинации при наличии дальнего действия между частицами. Созданные к начальному моменту реакции пространственные корреляции между разнотипными частицами при наличии кулоновского взаимодействия между ними существенным образом влияют на кинетику отжига и накопления частиц. При рассмотрении процессов нейтрализации заряженных частиц в конденсированных средах (при кулоновском взаимодействии) вместо уравнения (2.1.6) имеем

$$\frac{\partial \eta(r,t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial \eta(r,t)}{\partial r} \right] + \frac{R'}{r^2} \frac{\partial \eta(r,t)}{\partial r}, \quad (2.1.14)$$

где $R' = e^2/\epsilon_0 kT$ - радиус сферы захвата кулоновского центра. В первых работах по определению коэффициента скорости рекомбинации [85-87] для стационарного случая было получено

$$k(\infty) = 4\pi D R' \quad (R' \gg r_0).$$

Процесс нейтрализации происходит в две стадии. Сначала имеет место т.н. родственная рекомбинация, когда носитель рекомбинирует со "своим" ионизированным центром. На второй стадии происходит рекомбинация ионизированных центров с отрицательными носителями, избежавшими родственную рекомбинацию. Соответствующие этим двум стадиям начальные условия имеют вид

$$\eta(r, t = 0) = \exp\left(\frac{R'}{r}\right), \quad (2.1.15)$$

$$\eta(r, t = 0) = 1. \quad (2.1.16)$$

Большинство задач рассматривались для условия (2.1.15) [88-91].

В [86] было впервые получено

$$\kappa(t) = 4\pi\mathcal{D}R' \left(1 + \frac{R'}{\sqrt{\pi\mathcal{D}t}} \right) \quad (2.1.17)$$

Нами в [92] методом, аналогичным [86], было получено впервые при условии (2.1.16):

$$\kappa(t) = 4\pi\mathcal{D}R' \left[\frac{\exp\left(\frac{R'}{r_0}\right)}{\exp\left(\frac{R'}{r_0}\right) - 1} + \left(\frac{r_0}{R'}\right)^2 \frac{R'}{\sqrt{\pi\mathcal{D}t}} \right] \quad (2.1.18)$$

Определению коэффициента скорости рекомбинации было уделено внимание в ряде недавних работ [93-109]. Для оценки $\kappa(t)$ снизу для (2.1.16) в [100] было получено

$$\kappa(t) \geq 4\pi\mathcal{D}R' \left[1 + \frac{\exp\left(-\frac{R'}{r_0}\right) R'}{\sqrt{\pi\mathcal{D}t}} \right] \quad (2.1.19)$$

Этот результат, как и (2.1.18) показывает, что временной частью в $\kappa(t)$ при равномерном распределении реагирующих частиц практически можно пренебречь в отличие от случая родственной рекомбинации (2.1.17). В [102] вычислялась вероятность избежать рекомбинации $W(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} 4\pi \int_{r_0}^{\infty} r^2 \eta(r,t) dr$ для двух различных условий (2.1.15) и (2.1.16) и был дан общий метод, позволяющий при расчете $W(\infty)$ избежать использования решения нестационарного уравнения Смолуховского. В [103] для вычисления полной вероятности рекомбинации $p_R(r) = \int_0^{\infty} \kappa(t,r) dt$ использован метод последовательных столкновений [48], эквивалентный подходу, ос-

нованному на использовании уравнения Смолуховского, но позволяющий в некоторых случаях упростить решение задачи. В [104-107] разработан метод теории возмущений для диффузионно-контролируемых реакций и вероятность рекомбинации при наличии однородно распределенных стоков вычислена для различных распределений внутри рекомбинирующих пар. Альтернативный, основанный на уравнении Смолуховского подход к описанию реакций при наличии притяжения между реагирующими частицами и объясняющий наблюдаемые в эксперименте степенные временные зависимости концентраций, был предложен в [108]. Стационарный коэффициент скорости рекомбинации (и связанное с ним эффективное сечение) для кулоновского центра вне рамок диффузионного подхода были определены нами впервые, исходя из уравнения Больцмана (см. гл. 7). В [77] нами были получены стационарные уравнения накопления.

С. Граничные условия на поверхности реакции. Граничные условия на поверхности реакции существенно влияют на величину скорости рекомбинации. Здесь возникают два типа задач. Сама активная поверхность центра рекомбинации может отличаться от сферической [110-118]. Так, если активна по отношению к рекомбинации лишь часть поверхности, то на этой части поверхности задается условие Смолуховского или радиационное граничное условие, а на остальной части поверхности - условие отражения. Однако применение самих условий Смолуховского или радиационных требует обоснования, поскольку уравнение диффузии нарушается вблизи поверхностей вследствие конечной, отличной от нуля длины свободного пробега. Величина длины свободного пробега l может быть сравнима с размерами радиуса сферы рекомбинации и тогда вблизи поверхности рекомбинации при описании процесса рекомбинации необходимо учитывать

пространственные и временные эффекты, которые могут быть значительными. При решении задач переноса требуется рассматривать как координатную, так и скоростную зависимость в функциях распределения. Различные аспекты этой проблемы применительно к ДКР были рассмотрены в [119-121].

В работах [122,123] нами были установлены особенности зависимости эффективного сечения рекомбинации (и скорости реакции) от вероятности захвата частицы на центре рекомбинации при столкновении с ним. Известно, что использование радиационного граничного условия

$$\left. \frac{d\eta(r,t)}{dr} \right|_{r=r_0} = \frac{k_0}{4\pi D r_0^2} \eta(r_0,t) \quad (2.1.20)$$

приводит к

$$k(\infty) = \frac{4\pi D r_0 k_0}{k_0 + 4\pi D r_0}, \quad (2.1.21)$$

где k_0 - коэффициент скорости химической реакции.

В [122] на основе решения уравнения Больцмана было получено для эффективных сечений рекомбинации для нейтрального и заряженного центров

$$b_{эфф}^{нц} = \frac{k(\infty)}{\langle v \rangle} = \frac{\pi r_0^2}{\frac{1}{1-\gamma} + \frac{3}{4} \frac{r_0}{L}}, \quad (2.1.22)$$

$$b_{эфф}^{зц} = \frac{k(\infty)}{\langle v \rangle} = \frac{\pi R' r_0}{\frac{1}{1-\gamma} + \frac{3}{4} \frac{r_0}{L}}, \quad (2.1.23)$$

где $\langle v \rangle$ - средняя тепловая скорость носителя, γ - вероят-

ность избежать рекомбинации при столкновении носителя с центром, l - длина свободного пробега носителя (см.гл. 7). Учитывая, что $D = l\langle v \rangle / 3$, (2.1.23) можно представить в виде (2.1.21)

$$K^{nc}(\infty) = \frac{4\pi D r_0 (1-\gamma) \pi r_0^2 \langle v \rangle}{(1-\gamma) \pi r_0^2 \langle v \rangle + 4\pi D r_0}, \quad (2.1.24)$$

откуда следует справедливость радиационного граничного условия и непосредственный смысл K_0 в (2.1.21). Отметим, что множитель $\frac{3}{4}$ в (2.1.22) и (2.1.23) появляется из-за использованного в [122] двухстороннего приближения Максвелла, а в более общем случае вместо $\frac{3}{4}$ получается зависящий от отношения r_0/l коэффициент [4,121].

В работе [123] был определен смысл феноменологических параметров r_0 и K_0 исходя из кинетического уравнения в модели дискретных случайных блужданий.

Ряд задач определения граничных и начальных условий рассматривался в работах [124-126]. В [125] установлена эквивалентность подхода Нойса [48], основанного на рассмотрении последовательных соударений рекомбинирующих частиц, подходу, основанному на рассмотрении уравнения диффузии. В [126] показано, что радиационное граничное условие вытекает из уравнения Больцмана. В [127] показано, что прыжковый характер диффузии влияет на процесс реакции в начальные моменты времени.

На коэффициент скорости рекомбинации влияют и другие эффекты, возникающие вблизи поверхности реакции. Так, в жидкостях важен т.н. эффект клетки, когда молекулы растворителя не позволяют удалиться друг от друга реагирующим молекулам [128]. Также при

тушении люминесценции в растворах существенно поведение донора в тушащем слое около акцептора [129]. Отдельный класс задач представляют ДКР при наличии обратных реакций [130,131].

2.2. Контролируемые диффузией процессы рекомбинации на стационарных стоках

А. Задачи диффузионно-контролируемых рекомбинаций частиц на стационарных стоках привлекли усиленное внимание в последнее время в связи с важностью их для целого ряда практических применений: отжиг дефектов, радиационное набухание, захват экситонов на примесях и др. Эта задача представляет и значительный теоретический интерес, поскольку концентрационные поправки, возникающие в коэффициенте скорости реакции, сходны с таковыми в коэффициентах переноса в плотных газах. Различные аспекты этой задачи рассмотрены в работах [132-146]. В связи с существенно многочастичным характером задачи решение ее требовало привлечения соответствующих методов. Лишь ряд задач рекомбинации

$A + B \rightarrow A$, носящий фактически двухчастичный характер или допускающий сведение к таковому, например, регулярное распределение стоков, был решен [4,146]. Наибольшие трудности возникали при рассмотрении концентрационных эффектов при статистически однородном распределении стоков. В [132] был предложен метод, модифицирующий простое усреднение результатов для регулярного распределения стоков по статистическому распределению и было получено

$$\frac{n(t)}{n(t=0)} = \frac{6r_0Dt}{\bar{R}^3} \left(1 + \frac{g}{5} \frac{r_0}{R}\right) K_2 \left[2 \sqrt{\frac{3r_0Dt}{\bar{R}^3} \left(1 + \frac{g}{5} \frac{r_0}{R}\right)} \right], \quad (2.2.1)$$

где $\bar{R} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n_A}}$ - среднее расстояние между стоками, n_A -

концентрация стоков. Как видно из (2.2.1) $n(t)$, при больших t неэкспоненциально зависит от времени. В [133-137] для стационарного значения скорости рекомбинации было получено в приближении эффективной среды (в [134-136], используя электростатическую аналогию)

$$\kappa(\infty) = 4\pi D_0 r_0 (1 + \sqrt{3S}), \quad (2.2.2)$$

здесь мы опустили поправки более высокого порядка малости по величине $S = \frac{4}{3} \pi r_0^3 n_A$.

В работах [6, 139] было показано, что член $\sqrt{3S}$ фактически появляется из-за рассмотрения стационарной задачи.

Определение коэффициента скорости рекомбинации для частиц, диффундирующих среди статистически распределенных стоков, сводится к решению уравнения

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_0 \nabla^2 n(\vec{r}, t) - \mathcal{J}(\vec{r}, t), \quad (2.2.3)$$

где D_0 - коэффициент диффузии в отсутствие стоков, $\mathcal{J}(\vec{r}, t)$ - член стока. Формальное решение (2.2.3) может быть записано в виде

$$n(\vec{r}, t) = n_0(\vec{r}, t) - \int d\vec{r}' dt' \mathcal{G}_0(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \mathcal{J}(\vec{r}', t'), \quad (2.2.4)$$

где $n_0(\vec{r}, t)$ - решение уравнения диффузии в отсутствие члена стока и

$$\mathcal{G}_0(\vec{r}, t) = (4\pi D_0 t)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r^2}{D_0 t}\right). \quad (2.2.5)$$

Член стока в (2.2.3) учитывает расположение всех стоков и рекомбинацию на них. В [25] в режиме линейного отклика $\mathcal{Y}(\vec{r}, t)$ связывается с плотностью через функцию отклика $s(\vec{r}, t | \vec{r}', t')$

$$\mathcal{Y}(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}' dt' s(\vec{r}, t | \vec{r}', t') n(\vec{r}', t') \equiv sn, \quad (2.2.6)$$

которая фактически учитывает эффекты возмущения сфер рекомбинации на плотность частиц, диффундирующих в среде. Функция отклика в свою очередь может быть выражена через функцию отклика отдельного стока. Используя мультипольное разложение для расчета функции отклика, получено для статистически распределенных стоков при условии Смолуховского выражение, совпадающее с (2.2.2). Для регулярного распределения в [25] получено

$$\kappa(\infty) = 4\pi D r_0 \left(1 + m S^{\frac{1}{3}}\right), \quad (2.2.7)$$

где $m = 1,76$ для кубически centered решетки, и $m = 1,792$ для гранецентрированной решетки. Отметим, что ячеечное приближение в первом случае дает значение $m = 1,8$.

В работах [26, 24, 140] задача определения зависимости $\kappa(\infty)$ от концентрации стоков сводится к решению задачи многократного рассеяния. Для локализованных в точках \vec{R}_α^s , $\alpha = 1, 2, N \dots$ стоков с некоторым определенным распределением, отмечаемым индексом S , имеет место уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} C^s(\vec{R}, t) = D \nabla^2 C^s(\vec{R}, t), \quad (2.2.8)$$

где $C^s(\vec{R}, t)$ - концентрация рекомбинирующих частиц; граничные и начальные условия имеют вид

$$C^s(|\vec{R} - \vec{R}_\alpha^s| \leq r_0, t) = 0, \quad C^s(\vec{R}, t=0) = C_0(\vec{R}). \quad (2.2.9)$$

В представлении Лапласа имеют (2.2.8) и (2.2.9) вид

$$\varepsilon \hat{C}^s(\vec{R}, \varepsilon) - C_0(\vec{R}) = \mathcal{D} \nabla^2 \hat{C}^s(\vec{R}, \varepsilon), \quad (2.2.10)$$

$$\hat{C}^s(|\vec{R} - \vec{R}_\alpha^s| \leq r_0, \varepsilon) = 0, \quad \alpha = 1, 2, \dots, N. \quad (2.2.11)$$

Проблема диффузии сводится к решению задачи многократного рассеяния с уравнениями

$$\hat{C}^s(\vec{R}, \varepsilon) = G_0 C_0(\vec{R}) + \sum_{\alpha=1}^N G_0 \hat{t}_\alpha \hat{C}_\alpha^s(\vec{R}, \varepsilon), \quad (2.2.12)$$

$$\hat{C}_\alpha^s(\vec{R}, \varepsilon) = G_0 C_0(\vec{R}) + \sum_{\beta(\neq \alpha)=1}^N G_0 \hat{t}_\beta \hat{C}_\beta^s(\vec{R}, \varepsilon), \quad (2.2.13)$$

где $G_0 = (\varepsilon - \mathcal{D} \nabla^2)^{-1}$ - невозмущенная функция Грина, \hat{t}_α - оператор рассеяния для одного стока, локализованного в \vec{R}_α .

Для усредненной концентрации $\langle C^s(\vec{R}, \varepsilon) \rangle$ получается из (2.2.12) и (2.2.13) уравнение

$$\hat{C}(\vec{R}, \varepsilon) = G_0 C_0(\vec{R}) + \frac{N}{V} G_0 \int d\vec{R}' \hat{t}(\vec{R} - \vec{R}', \varepsilon) \hat{C}(\vec{R}', \varepsilon), \quad (2.2.14)$$

которое может быть решено известными методами. Отметим, что (2.2.14) справедливо лишь с точностью до первой поправки по концентрации стоков $\rho = \frac{N}{V}$. Для зависимости концентрации от времени получено

$$C(t) \sim \frac{1}{4\pi r_0^3 \rho} t^{-\frac{3}{2}} \quad (2.2.15)$$

что не дает возможность ввести квазистационарный коэффициент

$\kappa(\infty)$. В [140] были рассмотрены нестационарные эффекты экранирования стоков и получен при $t \rightarrow \infty$ результат (2.2.2).
Нами в [139] было показано, что при переходе от регулярного распределения к статистически однородному зависимость $\kappa(\infty)$ от S меняет вид от (2.2.7) к $4\pi D r_0$. Преимущество метода [139] в том, что им можно получить $\kappa(\infty)$ для произвольного пространственного распределения стоков.

В [24] было показано в приближении эффективного поля, что зависимость вида (2.2.2) имеет место лишь в области S в пределах от 0 до 0,2, а для больших значений S коэффициент скорости рекомбинации зависит линейно от S . Эти результаты не согласуются с результатами работы [25], где было показано, что $\kappa(\infty)$ при увеличении доли объема, занимаемого стоками, расходится. Это, очевидно, является результатом применения в [25] метода приближенного линейного отклика.

Учитывая все порядки по концентрации стоков в формализме многократного рассеяния, в [140] было показано, что временная зависимость вида (2.2.15) появляется лишь в первом порядке по концентрации стоков, учет членов более высоких степеней показывает, что они компенсируют этот эффект и концентрация зависит от времени экспоненциально. Однако этот результат опять-таки не справедлив при бесконечно больших временах, когда, как указано в [140], возможно появление новых длинновременных особенностей. При определении $\kappa(\infty)$ возникают некоторые проблемы и в связи с тем, что необходимо отличать условия, создаются ли частицы внутри сферы рекомбинации или же плотность источника не перекрывается со стоками, как это имеет место при применении формализма многократного рассеяния. Модификация задачи для слу-

чая, когда источник частиц не перекрывается со стоками, была рассмотрена в [141], где для коэффициента диффузии получена корреляция с результатами [140].

Нами в работе [145] был учтен эффект "исключенного" объема и получено

$$k(\infty) = 4\pi D r_0 (1 + 1,53 S). \quad (2.2.16)$$

Этот результат показывает, что в схемах, основанных на формализме многократного рассеяния, не имеет смысла рассмотрение более высоких степеней плотности стоков без учета "исключенного" объема.

В задачах рекомбинации, в отличие от задач с созданием частиц, в (2.2.16) член вида $4\pi D r_0 \sqrt{3S}$, полученный в [140], не возникает, так как в суперпозиционном приближении нулевым уровнем отсчета для КСР при введении корреляций между стоками является значение $4\pi D r_0$.

В [141] была рассмотрена задача диффузии в среде со стационарными стоками без применения теории возмущений и было получено асимптотическое выражение

$$\ln n(t) \sim - t^{\frac{d}{d+2}}, \quad (2.2.17)$$

где d - размерность задачи, отметим, что аналогичная зависимость была получена ранее в [4] и [142]. Полное решение задачи на всем временном интервале в настоящее время отсутствует.

В. Диффузионно-контролируемая рекомбинация частиц на скоплениях стоков рассматривалась в ряде работ: [45, 46, 143-144]. Распределение частиц роями для реакции $A + A \rightarrow C$ рассматривалось в работе [45], и было установлено, что при малых временах кинетика рекомбинации определяется плотностью внутри роя, а на боль-

ших временах получается обычная кинетика с коэффициентом скорости рекомбинации $4\pi D r_0$. Этот результат, к сожалению, не может быть просто перенесен на реакции типа $A + B \rightarrow A$ (только лишь в случае, если роями расположены разнотипные частицы, это легко проделать), ибо необходимо задать начальное распределение как для однотипных, так и для разнотипных частиц.

Распределение стоков радиуса a с постоянной плотностью ρ внутри сферической области радиуса R рассмотрено в работе [143]. Концентрация рекомбинирующих частиц $N(r)$ на скоплении стоков определяется из уравнений

$$\nabla^2 N(r) - \kappa^2 N(r) = 0, \quad r \leq R, \quad (2.2.18)$$

$$\nabla^2 N(r) = 0, \quad r > R, \quad (2.2.19)$$

где $\kappa^2 = 4\pi a \rho$. Решение (2.2.18) и (2.2.19) при условии $N(r \rightarrow \infty) = N_0$ для $r > R$ дает

$$N(r) = N_0 \left(1 - \frac{L}{r} \right), \quad \left(L = R \left[1 - \frac{\text{th}(\kappa R)}{\kappa R} \right] \right). \quad (2.2.20)$$

Рассматривая скопление стоков при больших значениях κR как некий эффективный сток, можно определить эффективную скорость рекомбинации J_r :

$$J_r = 4\pi D R \left(1 - \frac{1}{\kappa R} \right). \quad (2.2.21)$$

В случае $\kappa R \rightarrow 0$ имеет место

$$J_r = 4\pi D r_0 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3 \rho, \quad (2.2.22)$$

последний результат показывает, что если плотность стоков достаточно мала, то полная скорость рекомбинации равна сумме скоростей рекомбинации на отдельных стоках.

Для пары стоков коэффициент скорости рекомбинации может быть найден точно решением уравнения диффузии в биполярных координатах [144]. Однако более сложные задачи, например, для кластеров из трех и более стоков, таким образом не могут быть решены. Предложенный нами метод в [145] позволяет найти $\kappa(\infty)$ для произвольного распределения стоков.

Отметим, что рассмотренные подходы в этом пункте, основанные на различных разложениях по плотностям стоков в формализме многократного рассеяния, не дают возможности решать задачи накопления кроме простого случая статистически однородного распределения стоков. Предложенный нами метод в [139] пригоден для задач с самыми разнообразными функциями распределения стоков.

С. Кинетика диффузионно-контролируемых реакций в двумерных задачах рассматривалась в работах [146-155]. Основное отличие двумерных задач заключается в том, что вероятность частице возвратиться в исходную точку пространства при диффузии при достаточно больших временах равна 1. Следствием такого характера диффузии является и отсутствие в двумерной задаче рекомбинации при статистическом распределении стоков стационарного потока. Коэффициент скорости рекомбинации имеет вид [148]

$$\kappa(t) = -\frac{8D}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-Du^2t) \frac{du}{u [J_0^2(r_0u) + Y_0^2(r_0u)]}, \quad (2.2.23)$$

где J_0 и Y_0 - функции Бесселя и Неймана нулевого порядка. Выражение (2.2.23) может быть упрощено; при $t < \frac{r_0^2}{D}$ и для

$t \rightarrow \infty$ имеем, соответственно,

$$\kappa(t) = -\pi D \left(1 + \frac{2r_0}{\sqrt{\pi D t}} \right), \quad (2.2.24)$$

$$\kappa(t) = -\frac{4\pi D}{\ln(4Dt/r_0^2) - 1,15}. \quad (2.2.25)$$

Вследствие сложного вида $\kappa(t)$ получение уравнений накопления интегрированием $n(\infty) = \lambda \int_0^\infty \frac{n(t)}{n_0} dt$ затруднено и здесь плодотворным оказывается подход, основанный на усреднении по моментам создания частиц [75].

Для задач с регулярным распределением стоков, однако, имеется стационарное значение для коэффициента скорости рекомбинации [146]

$$\kappa(\infty) = \frac{2\pi D}{\ln \frac{r_\xi}{r_0} - 0,8}, \quad (2.2.26)$$

где $r_\xi = \sqrt{\frac{1}{\pi n_A}}$. В [151] получено

$$\kappa(\infty) = \frac{2\pi D}{\ln \frac{r_\xi}{r_0} - 0,816} \quad (2.2.27)$$

Отличие (2.2.26) от (2.2.27) объясняется тем, что первое получено в приближенной замене квадратной ячейки эквивалентной сферой, в то время, как (2.2.27) получено при точном решении задачи.

2.3. Процессы переноса энергии в конденсированных средах

А. Процесс переноса энергии обычно рассматривается в двух предельных случаях. Первый случай, когда возбуждение непосред-

венно передается от донора к акцепторам - задача статического распада, впервые рассматривалась Ферстером [171]. Второй случай - когда возбуждение передается акцептору при его миграции по невозбужденным донорам. При малых длинах прыжков возбуждения можно решать задачу в диффузионном приближении, при больших длинах прыжков имеет место прыжковый механизм. Различные задачи рассматривались в работах [156-188], (см. и цитированную в них литературу). Задачи статического распада, задачи переноса в прыжковом режиме [158] и в диффузионном вначале рассматривались независимо друг от друга и лишь начиная с работ [156,157] эти процессы рассматривали, исходя из единого уравнения.

В модели прыжкового переноса рассматривается регулярная решетка доноров с расстоянием между ними $L = \left(\frac{3}{4\pi n_D}\right)^{\frac{1}{3}}$, где n_D - концентрация доноров. Для вероятности $m(t)$ не распасться возбуждению к моменту времени t в [158] получено уравнение

$$m(t) = N(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\infty} m(t-\tau) N(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) d\tau, \quad (2.3.1)$$

где $N(t)$ описывает квазистатический распад без учета миграции,

$$N(t) = \exp\left[-n_A \int d\vec{r} \left\{1 - \exp[-tW(|\vec{r}|)]\right\}\right]. \quad (2.3.2)$$

Величина $W(|\vec{r}|)$ определяет вероятность перескока с донора на акцептор в единицу времени, если они разделены расстоянием r , τ_0 - время прыжка от донора к донору. Аналогичное уравнение было получено и в [157]. В [161] рассмотрены задачи переноса при малой концентрации акцепторов.

Для произвольных концентраций акцептора в [33,156,169,145,172] различными способами было получено для вероятности выживания воз-

бужденного донора в отсутствие миграции возбуждения

$$w(t) = \exp \sum_{\vec{m}} \ln \left\{ 1 - c_A + c_A \exp[-t\sigma(|\vec{m}|)] \right\}, \quad (2.3.4)$$

где c_A - доля узлов решетки, занимаемая акцепторами.

В работах [179-183] была дана схема получения уравнений переноса возбуждения с учетом миграции по донорам, дающая возможность рассмотреть и случай больших концентраций акцептора. Исходным является уравнение

$$\frac{dP_n(t)}{dt} = - \left\{ \gamma_R + X_n + \sum_{n''} \bar{W}_{nn''} \right\} P_n(t) + \sum_{n'} \bar{W}_{n'n} P_{n'}(t), \quad (2.3.5)$$

где $P_n(t)$ - вероятность того, что n -ый донор возбужден в момент времени t , $\bar{W}_{nn'}$ - скорость переноса возбуждения от донора к донору и X_n - скорость переноса возбуждения от донора к акцептору. Определяемой непосредственно на эксперименте величиной является нормированная интенсивность флуоресценции

$$F(t) = \frac{1}{N_D} \sum_{n'=1}^{N_D} \sum_{n=1}^{N_D} P_n^{n'}(t), \quad (2.3.6)$$

где $P_n^{n'}(t)$ - решение (2.3.5) при начальном условии $P_n(0) = \delta_{nn'}$, N_D - числе доноров. Уравнение в [179] выводится для $f(t) = \exp(\gamma_R t) F(t)$, где γ_R - константа распада возбуждения. Формально можно написать

$$f(t) = \frac{1}{N_D} \sum_{nn'} \left\{ \exp[-(\Gamma + X)t] \right\}_{nn'}, \quad (2.3.7)$$

где

$$\Gamma_{nn'} = \delta_{nn'} \sum_{n''} W_{nn''} - (1 - \delta_{nn'}) W_{n'n}, \quad X_{nn'} = X_n \delta_{nn'}. \quad (2.3.8)$$

Данная задача аналогична задаче движения спинов в ферромагнетиках с обменным интегралом, пропорциональным $W_{nn'}$ и полем анизотропии, пропорциональным X_n . При нахождении $f(t)$ используется приближение усредненной T-матрицы. При малых концентрациях акцепторов для лаплас-образа $\hat{f}(s)$ имеет место

$$\hat{f}(s) = \left[s + c_A \sum_{ll'} t_{ll'}(s) \right]^{-1}, \quad (2.3.9)$$

где

$$t_{ll'} = X_{ol} \delta_{ll'} - \sum_{l''} X_{ol} \langle g_{ll'}(s) \rangle_c t_{l''l'}(s) \quad (2.3.10)$$

определяет t - матрицу, $\langle g_{ll'}(t) \rangle_c$ конфигурационное среднее функции Грина переноса в отсутствии акцептора. Если перенос донор-донор имеет скорость намного выше, чем для переноса донор-акцептор, недиагональными элементами t - матрицы можно пренебречь, и тогда

$$t_{ll} = \frac{X_{ol}}{1 + X_{ol} \hat{R}_o(s)}, \quad (\hat{R}_o(s) = \langle g_{ll}(s) \rangle_c) \quad (2.3.11)$$

и

$$f(s) = \left\{ s + c_A \sum_l \frac{X_{ol}}{[1 + X_{ol} \hat{R}_o(s)]} \right\}^{-1}. \quad (2.3.12)$$

Пренебрежение недиагональными элементами t матрицы означает, что фактически нет корреляции между соседними донорами в процессе переноса донор-акцептор. Для экстраполяции результатов (2.3.II) и (2.3.I2) на произвольные соотношения концентраций доноров и акцепторов в [180] используется приближение когерентного потенциала. Решение задачи имеет вид

$$\hat{f}(s) = [s + X_{CPA}(s)]^{-1}, \quad (2.3.I3)$$

где для $X_{CPA}(s)$ имеем место

$$\int_0^{\infty} \frac{dX P(X) [X - X_{CPA}(s)]}{1 + [X - X_{CPA}(s)] \hat{R}(s)} = 0, \quad (2.3.I4)$$

где $P(X)$ - распределение вероятности переменной X_n . Вместо $\hat{R}(s)$ в (2.3.I4) подставляется значение, полученное из решения задачи переноса возбуждения от доноров к акцепторам в отсутствие миграции по донорам (2.3.4). В уравнениях, сформулированных нами в гл.5, мы не используем результат (2.3.4), он сам получается из основных уравнений как частный результат. Подход, предложенный нами в [145,188], позволяет рассмотреть системы с произвольным распределением акцепторов, что в существующих схемах расчета сделать затруднительно.

В работе [187] использована диаграммная техника для описания захвата в неупорядоченных системах и получено согласие с результатами [180].

В. Теория диффузионно-контролируемых процессов при наличии дистанционного переноса и задачи туннельной рекомбинации без диффузии рассматривались в работах [189-207]. Задачи туннельной

рекомбинации и задачи резонансного переноса энергии при учете диффузии сводятся к решению уравнения для плотности вероятности $\rho_0(r, t)$ найти пару рекомбинирующих частиц, разделенных расстоянием r в момент t ,

$$\frac{\partial \rho_0(r, t)}{\partial t} = D \Delta_r \rho_0(r, t) - \omega(r) \rho_0(r, t), \quad (2.3.15)$$

где для туннельного переноса принимается $\omega(r) = \omega_0 \exp(-\frac{2r}{r_0})$ и $\omega(r) = \frac{\alpha}{r^m}$ для резонансного переноса (ω_0 - скорость туннелирования, r_0 - длина туннелирования).

Основной определяемой величиной является вероятность выживания частицы

$$\Omega_0(t) = \int_0^{\infty} \rho_0(r, t) 4\pi r^2 dr \quad (2.3.16)$$

и скорость реакции $R(t) = -d\Omega_0(t)/dt$.

В [196] для туннельной рекомбинации решалось уравнение (2.3.15) при начальных и граничных условиях

$$\rho_0(r, t=0|u) = \frac{\delta(r-u)}{4\pi u^2}, \quad \rho_0(a, t|u) = 0, \quad (2.3.17)$$

где a - явный радиус рекомбинации, u - начальное разделение внутри пары рекомбинирующих частиц. Радиально симметричная функция Грина уравнения (2.3.15) $\rho_0(r, t|u)$ может быть выражена через собственные функции (2.3.15) $g_k(r)$, где $f_k(r, t) = g_k(r) \exp(-k^2 t)$:

$$\rho_0(r, t|u) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\infty} dk \frac{g_k(r) g_k(u)}{N_k} \exp(-k^2 t), \quad (2.3.18)$$

N_k - нормировочная константа. Непрерывность спектра собственных значений k принималась ранее в [192]. В случае $k \rightarrow 0$ в [196] получено

$$\rho_0(r, t|u) \approx \left(\frac{\alpha}{4\pi t}\right)^{\frac{3}{2}} h(r) h(u) \quad (2.3.19)$$

где

$$h(r) = \frac{1}{r} \left[K_0(\alpha e^{-r}) - \frac{K_0(\alpha e^{-a})}{I_0(\alpha e^{-a})} I_0(\alpha e^{-r}) \right], \quad (2.3.20)$$

$\alpha^2 = \frac{\omega_0^2 r_0^2}{D}$, I_0 и K_0 - модифицированные функции Бесселя.

В [192] для КСР получено при больших α

$$\kappa = 4\pi D r_B [-\ln D + \ln \omega_0 r_B^2 + 2C], \quad (2.3.21)$$

где $r_B = 2r_0$, C - постоянная Эйлера.

Задача усложняется учетом кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой для туннелирующей электронно-дырочной пары. Такая задача рассматривалась в [192-198].

Дополнительные трудности в решении задач дистанционного переноса при наличии диффузии возникают при рассмотрении задач накопления. Нами рассмотрены ряд стационарных задач накопления для туннельной рекомбинации [76,77].

В задачах статического распада [199-203] или чисто дистанционного переноса для процесса $A+B \rightarrow C$ возникают те же проблемы, что и при ДКР при рассмотрении рекомбинации КП. До последнего времени практически использовались две модели, описывающие предельные ситуации: а) модель изолированных пар, б) модель статически распределенных пар. Вопросу о двух моделях в кинетике туннельной рекомбинации посвящены работы [199, 200] и, по-видимому, в них впервые была ясно осознана необходимость единого описания кинетики при сложном пространственном распределении пар АВ. Аналог уравнения Вейта для процесса дистанционного переноса был получен нами в [201] с учетом времен жизни реагирующих частиц. Менее общий случай рассматривался в работе [202], однако ряд ошибок, появившихся при выводе уравнения

в конечной стадии и повторение их также в более поздней работе [203], очевидно, не позволили применить его для описания экспериментов по туннельной рекомбинации. Нами получено уравнение для дистанционного переноса $A+B \rightarrow C$, пригодное для описания корреляций $A-B$ и $A-A$ ($B-B$), а также получены и уравнения накопления для этих процессов [84].

В наших работах [145,201] основным приближением является суперпозиционное. Ряд задач в аналогичном приближении для реакции типа $A+A \rightarrow C$ для экситон-экситонных рекомбинаций был рассмотрен в [204-207], в работе [207] определялись пределы применимости уравнения статического распада, полученного в суперпозиционном приближении.

2.4. Теория накопления точечных дефектов

В теории накопления точечных дефектов можно выделить две задачи - это задача накопления, ограниченного спонтанным распадом, и задача накопления, ограниченного диффузией. Различные вопросы, связанные с интерпретацией эксперимента и результатов машинного моделирования на основе простых моделей, рассматривались в работах [208-228]. Вплоть до работы [222] не существовало единого мнения относительно наличия и природы стационарного состояния при накоплении, ограниченном спонтанной рекомбинацией (см. [208-212]), в случаях же, допускающих наличие стационарного состояния [20,21,212], давались самые различные оценки для величины $n(\infty)V_a$, где $n(\infty)$ - стационарная концентрация накопленных дефектов одного сорта, V_a - объем области спонтанной рекомбинации. В литературе даже не делалось различия между случаем непрерывной и дискретной модели, хотя уже из размерных соображе-

ний следует, что в первом случае существует универсальная для задач накопления постоянная $n(\infty) \nu_a$, тогда как в случае дискретной модели должна существовать зависимость $n(\infty) \nu_a$ от числа ν активных по отношению к рекомбинации состояний в сфере спонтанной рекомбинации (в [212], однако, для дискретной модели был сделан вывод о несущественности такой зависимости).

В [223] и [222] нами было показано, что зависимость $n(\infty) \nu_a$ от числа ν является определяющей для процесса накопления в стационарной стадии и при увеличении ν результаты моделирования становятся сходными с таковыми для непрерывной модели. В [225] в модели, эквивалентной квазинепрерывной модели [222], отличающейся лишь введением числа M , ограничивающего максимальное возможное число дефектов в ячейке и заданием величины области спонтанной рекомбинации одной ячейкой, был теоретически исследован механизм кластеризации. Для числа ячеек N_k и N_{-k} , содержащих k частиц одного сорта и k частиц другого сорта, соответственно, были получены уравнения

$$\frac{dN_M}{dt} = N_{M-1} A_{-M} - N_M \left(1 - \frac{N_M}{N}\right),$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_k}{dt} = & N_{k-1} A_{-M} + N_{k+1} A_M - N_k (A_M + A_{-M}) + \frac{N_M}{N^2} \delta_{M-1, k} + \\ & + \frac{N_{-M}}{N^2} \delta_{-M+1, k}, \end{aligned}$$

$$\frac{dN_{-M}}{dt} = N_{-M+1} A_M - N_{-M} \left(1 - \frac{N_M}{N}\right), \quad (2.4.1)$$

где $A_M \equiv 1 - N_M/N - 1/N$, $A_{-M} \equiv 1 - N_{-M}/N - 1/N$

Решение системы (2.4.1) в стационарном случае дает

$$N_k = N_M \mathcal{D}^{M-k}, \quad \mathcal{D} \equiv \frac{N - N_M - 1}{N - N_M - 1}, \quad (2.4.2)$$

где N - общее число ячеек в системе, N_M и N_{-M} - число ячеек, имеющих максимальное заполнение. В рассматриваемой модели показана возможность резкого возрастания числа ячеек с максимальным заполнением по сравнению со случайным распределением.

В [226] рассмотрена дискретная модель в одномерном случае (модель отличается от рассмотренной в [223] нами включением в число узлов рекомбинации M в зоне рекомбинации и узла, в котором образовалась вакансия) накопления дефектов. Для числа накопленных вакансий и междоузлий в стадии стационара получено

$$N_V = N_I = \frac{N S_M}{1 + 2 Q_M}, \quad (2.4.3)$$

где

$$S_M = \sum_{k=1}^M \frac{k}{M} \prod_{s=1}^k \left(1 + \frac{1-s}{M}\right), \quad Q_M = \sum_{k=1}^M \prod_{s=1}^k \left(1 + \frac{1-s}{M}\right), \quad (2.4.4.)$$

N - число элементарных ячеек в 1 см^3 , В частности, при $M = 1$ из (2.4.3) и (2.4.4) следует $N_V = N_I = N/3$. В модели [226] имеет место кластеризация одноименных дефектов. Результаты расчетов по (2.4.3) и (2.4.4) достаточно хорошо согласуются с результатами моделирования [223] (см. п. 8.2).

Различным аспектам накопления в непрерывной модели посвящена работа [224], в которой оценено среднее число частиц в кластере и число кластеров. Эти результаты также коррелируют с результатами моделирования в [222].

Нами в [84] получены уравнения накопления с использованием гипотезы линейности эффективности рекомбинации от числа накопленных дефектов. Согласие между результатами моделирования и предложенной теорией показывает справедливость принятой гипо-

тезы. Из полученного основного уравнения накопления можно определить непосредственно величину объема спонтанной рекомбинации и стационарное значение концентрации дефектов по экспериментальным зависимостям числа накопленных дефектов от времени в стадии, далекой от насыщения. Отметим, что величина зоны спонтанной рекомбинации может быть определена и независимо [219,220], используя параметры, характеризующие потенциал решетки. Эти параметры могут быть определены из сопоставления, полученного в [219] и [220] значения радиуса сферы спонтанной рекомбинации с полученным из кинетических уравнений значением.

Теоретическое решение проблемы накопления, ограниченного спонтанной рекомбинацией, затруднялось вследствие многочастичного характера самой задачи, именно многочастичные корреляции являются определяющими при образовании кластеров дефектов. Задачи накопления с учетом диффузии в отдельных случаях более просты. Быстрая диффузия точечных дефектов и их рекомбинация может уменьшать вероятность образования кластеров, и тогда становятся применимыми модели, основанные на суперпозиционном приближении [227, 72-79].

3. ТЕОРИЯ ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ ПРОЦЕССОВ $A + B \rightarrow A$ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНОМ ПРОСТРАНСТВЕННОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ СТОКОВ

3.1. Вывод основных уравнений реакции $A + B \rightarrow A$

Пусть в объеме образца V находятся N_A^0 неисчезающих стоков A со средней концентрацией $n_A = N_A^0 / V$ и в начальный момент времени $t = 0$ имеется N_B^0 частиц B . Частицы B , диффузионно перемещаясь с коэффициентом диффузии D , рекомбинируют со стоками A с некоторой, зависящей от расстояния до стока, вероятностью. Нашей задачей является определение средней по объему V концентрации частиц B как функции времени, т.е. величины $n_B(t)$. Уравнения кинетики, которым подчиняется $n_B(t)$, естественным образом формулируются в терминах многочастичных плотностей вероятности [84, 139, 145].

Для ансамбля макроскопически идентичных систем определим $\rho_{A \dots AB \dots B}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n'}, t) d\vec{R}_1 \dots d\vec{r}_{n'}$ как вероятное число конфигураций с n стоками A в элементах объема $d\vec{R}_1, \dots, d\vec{R}_n$, в точках $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n$, соответственно, и n' частицами B в $d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_{n'}$ в точках $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n'}$ в момент времени t . Для введенных плотностей мы можем написать систему зацепляющихся уравнений

$$\frac{\partial \rho_B(\vec{r}_1, t)}{\partial t} = D \Delta_{\vec{r}_1} \rho_B(\vec{r}_1, t) - \int_V \sigma(\vec{R}_1, \vec{r}_1) \rho_{AB}(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t) d\vec{R}_1 \quad (3.1.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{AB}(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t)}{\partial t} = & D \Delta_{\vec{r}_1} \rho_{AB}(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t) - \sigma(\vec{R}_1, \vec{r}_1) \rho_{AB}(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t) - \\ & - \int_V \sigma(\vec{R}_2, \vec{r}_1) \rho_{AAB}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, t) d\vec{R}_2, \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

где Δ_r - оператор Лапласа, $\sigma(\vec{R}, \vec{r})$ - скорость рекомбинации частицы В, находящейся в точке \vec{r} со стоком А, находящимся в точке \vec{R} . Систему уравнений (3.1.1)-(3.1.2) расцепим, используя суперпозиционное приближение

$$\rho_{AAB}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, t) = \frac{\rho_{AA}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \rho_{AB}(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t) \rho_{AB}(\vec{R}_2, \vec{r}_1, t)}{\rho_A(\vec{R}_1) \rho_A(\vec{R}_2) \rho_B(\vec{r}_1, t)}. \quad (3.1.3)$$

Для того, чтобы учесть начальную корреляцию частиц В со стоками, в отличие от работ [21, 22, 80] и [81], мы должны отдельно рассмотреть (3.1.1)-(3.1.3) для КП и НП. Необходимость такого деления на КП и НП можно пояснить следующим образом.

Пусть радиус сферы рекомбинации стока А равен r_0 . Предположим, что около каждого стока A_i на небольшом расстоянии r_1 порядка r_0 в момент времени $t=0$ находится одна частица

B_i и концентрация стоков столь мала, что состояний, когда вблизи частицы B_i на расстоянии $r \leq r_1$ находится еще один сток A_j ($j \neq i$), мало. Если разрешить теперь частицам В диффузионно перемещаться, через время $\tau_1 \sim r_1^2/D$ значительная часть частиц B_i прорекомбинирует на стоках A_i согласно закону рекомбинации изолированных КП. Число же рекомбинаций

$A_i B_j$ будет мало. Лишь после времени $\tau_2 \sim n_A^{-2/3}/D$, где

n_A - концентрация стоков, заметный вклад в рекомбинацию дадут пары с $i \neq j$. Из-за отличающегося характера рекомбинации пар $A_i B_i$ (B_i "чувствует" сток A_i) и пар $A_i B_j$

эволюция системы не может быть описана двухчастичной функцией распределения ρ_{AB} , предполагающей "обезличивание" пар $A_i B_i$. Все пары становятся сходными лишь после того, как частицы В "забудут" начальные корреляции со "своими" стоками (через вре-

мя τ_2). Использование симметричного подхода в теории реакций при наличии корреляций приводит к тому, что все пары частица-сток становятся одинаковыми, и начальная корреляция пар $A_i B_i$ равномерно делится на все пары $A_i B_j$. Это эквивалентно "замазыванию" окрестности пар $A_i B_i$ фоном от всех других частиц

B_j с $j \neq i$ и приводит к физически неверным результатам, аналогичным для симметричного подхода для реакций $A+B \rightarrow C$ [67].

Линейность системы (3.1.1)-(3.1.2) допускает строгое разбиение на коррелированные и некоррелированные пары. Вместо (3.1.1)-(3.1.2) получаем

$$\frac{\partial \rho_B(\vec{r}_1, t)}{\partial t} = \mathcal{D}_{\Delta r_1} \rho_B(\vec{r}_1, t) - \int_V \sigma(\vec{R}_1, \vec{r}_1) [\rho_{AB}^K(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t) + \rho_{AB}^H(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t)] d\vec{R}_1, \quad (3.1.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{AB}^H(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t)}{\partial t} &= \mathcal{D}_{\Delta r_1} \rho_{AB}^H(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t) - \sigma(\vec{R}_1, \vec{r}_1) \rho_{AB}^H(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t) - \\ &- \int_V \sigma(\vec{R}_1, \vec{r}_1) \rho_{AAB}^H(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, t) d\vec{R}_2, \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{AB}^K(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t)}{\partial t} &= \mathcal{D}_{\Delta r_1} \rho_{AB}^K(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t) - \sigma(\vec{R}_1, \vec{r}_1) \rho_{AB}^K(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t) - \\ &- \int_V \sigma(\vec{R}_2, \vec{r}_1) \rho_{AAB}^K(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, t) d\vec{R}_2, \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

где $\rho_{AB}^K(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t)$ и $\rho_{AB}^H(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t)$ - концентрация КП и НП, соответственно. Знак $\overleftarrow{\rho}$ в трехчастичной плотности указывает, какие пары мы делим на КП и НП.

Используем отдельно (3.1.3) для $\rho_{AAB}^H(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, t)$ и $\rho_{AAB}^K(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, t)$:

$$\rho_{AAB}^H(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, t) = \frac{\rho_{AA}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \rho_{AB}^H(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t) [\rho_{AB}^H(\vec{R}_2, \vec{r}_1, t) + \rho_{AB}^K(\vec{R}_2, \vec{r}_1, t)]}{\rho_A(\vec{R}_1) \rho_A(\vec{R}_2) \rho_B(\vec{r}_1, t)}, \quad (3.1.7)$$

$$\rho_{AAB}^K(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, t) = \frac{\rho_{AA}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \rho_{AB}^K(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t) \rho_{AB}^H(\vec{R}_2, \vec{r}_1, t)}{\rho_A(\vec{R}_1) \rho_A(\vec{R}_2) \rho_B(\vec{r}_1, t)}. \quad (3.1.8)$$

В (3.1.7) мы учли, что $\rho_{AB}^H(\vec{R}_2, \vec{r}_1, t)$ содержит как вклад от КП, так и от НП, а в (3.1.8) $\rho_{AB}^K(\vec{R}_2, \vec{r}_1, t)$ не содержит некоррелированной части, поскольку частица В в \vec{r}_1 уже коррелирована со стоком, находящимся в \vec{R}_1 (каждая частица В коррелирована лишь с одним стоком А).

Основным приближением несимметричного подхода, в отличие от симметричного, является использование суперпозиционного приближения (3.1.3) отдельно для КП и НП, само же разбиение на КП и НП в (3.1.4)–(3.1.6), вопреки утверждению в [22], не приводит к некорректностям.

Предполагая систему, в которой происходит реакция, однородной и изотропной, принимая $\sigma(\vec{R}_1, \vec{r}_1) = \sigma(|\vec{R}_1 - \vec{r}_1|) = \sigma(r)$, получаем

$$\rho_A(\vec{R}_1) = n_A, \quad \rho_B(\vec{r}, t) = n_B(t), \quad (3.1.9)$$

$$\rho_{AB}^H(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t) = n_A n_B(t) \eta_{AB}^H(r, t), \quad \rho_{AA}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = n_A^2 \eta_{AA}(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|), \quad (3.1.10)$$

$$\rho_{AB}^K(\vec{R}_1, \vec{r}_1, t) = n_A \eta_{AB}^K(r, t), \quad (3.1.11)$$

где $\eta_{AB}^H(r, t)$, $\eta_{AB}^K(r, t)$ и $\eta_{AA}(r)$ – парные функции распределения НП, КП и стоков, соответственно. Для введенных парных функций распределений из (3.1.4)–(3.1.8) и (3.1.9)–(3.1.11) получаем основные уравнения кинетики для реакций $A + B \rightarrow A$

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = -n_B^0 \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \eta_{AB}^K(r,t) 4\pi r^2 dr - \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \eta_{AB}^H(r,t) 4\pi r^2 dr n_A n_B(t). \quad (3.1.12)$$

$$\frac{\partial \eta_{AB}^H(r,t)}{\partial t} = \mathcal{D} \Delta_r \eta_{AB}^H(r,t) - \sigma(r) \eta_{AB}^H(r,t) + \left\{ n_A \int_V \sigma(\vec{r}') [1 - \eta_{AA}(|\vec{r} - \vec{r}'|)] \times \right. \\ \left. \times \eta_{AB}^H(\vec{r}',t) d\vec{r}' + \frac{n_A}{n_B(t)} \int_V \sigma(\vec{r}') [1 - \eta_{AA}(|\vec{r} - \vec{r}'|)] \eta_{AB}^K(\vec{r}',t) d\vec{r}' \right\} \eta_{AB}^H(r,t) \quad (3.1.13)$$

$$\frac{\partial \eta_{AB}^K(r,t)}{\partial t} = \mathcal{D} \Delta_r \eta_{AB}^K(r,t) - \sigma(r) \eta_{AB}^K(r,t) - \\ - n_A \int_V \sigma(\vec{r}') \eta_{AA}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \eta_{AB}^H(\vec{r}',t) d\vec{r}' \eta_{AB}^K(r,t), \quad (3.1.14)$$

здесь r_0 - минимальное расстояние, с которого возможна рекомбинация.

Начальные условия для уравнений (3.1.12)-(3.1.14) зададим в виде

$$n_B(t=0) = n_B^0, \quad (3.1.15)$$

$$\eta_{AB}^H(r,t=0) = \varphi(r), \quad (3.1.16)$$

$$\eta_{AB}^K(r,t=0) = f(r), \quad (3.1.17)$$

$$\eta_{AA}(r) = g(r), \quad (3.1.18)$$

где $\varphi(r) \leq 1$. Введение отдельно расщепления (3.1.7) и (3.1.8) приводит к тому, что для реальной картины распределения стоков и частиц В мы не можем в общем случае однозначно задать

$\varphi(r)$ и $f(r)$. Однако необходимо отметить, что если определенная для данной картины $\rho_{AB}(r,t)$ в симметричном приближении такова, что $\rho_{AB}(r,t=0) / n_A n_B^0 \sim 1$, то вообще разделение на КИ и НИ нет необходимости проводить, так как в этом случае симметричный и несимметричный подходы дадут прак-

тически совпадающие результаты. Если же для каких-то значений r имеет место $\rho_{AB}(r, t=0)/n_A n_B^0 \gg 1$, то мы можем определить $f(r)$ в виде $f(r) = \rho_{AB}(r, t=0)/n_B^0 n_A - 1$. При значительных корреляциях вид $\varphi(r)$ мало влияет на кинетику рекомбинации в коррелированной стадии, а при приближении к некоррелированной стадии, как выше отмечалось, разделение на КП и НП дает те же результаты, что и симметричный подход.

Отметим также, что в общем случае $\varphi(r)$, $f(r)$ и $g(r)$ не являются независимыми. Так, например, если стоки образуют регулярную решетку с постоянной решетки a , то

$$g(r) = \frac{1}{n_A} \sum_k \frac{z_k}{4\pi r^2} \delta(r - R_k), \quad (R_k = a), \quad (3.1.19)$$

где R_k - радиус k -ой координационной сферы, z_k - число стоков в ней. Пусть с каждым стоком скоррелирована одна частица B , находящаяся на расстоянии r_1 от стока, тогда

$$f(r) \equiv \eta_{AB}^k(r, t=0) = \frac{\delta(r - r_1)}{4\pi r^2}. \quad (3.1.20)$$

Из (3.1.19) и (3.1.20) следует, что $\eta_{AB}^k(r, t=0)$ повторяет вид $\eta_{AA}(r)$ с размытыми в пределах $2r_1$ пиками и, в частности, $\varphi(r) = 0$ для $r_0 < r < a - r_1$.

Запишем уравнения (3.1.12)-(3.1.14) отдельно для контролируемого диффузией и дистанционным переносом процесса рекомбинации. В первом случае, вводя явный радиус рекомбинации r_0 , аналогично [139], имеем

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = -k^k(t)n_A - k^h(t)n_A n_B(t) \quad (3.1.21)$$

$$\frac{\partial \eta_{AB}^H(r,t)}{\partial t} = \mathcal{D} \Delta_r \eta_{AB}^H(r,t) + n_A k^H(t) [1 - I(r, r_0)] \eta_{AB}^H(r,t) + \frac{n_A}{n_B(t)} k^K(t) [1 - I(r, r_0)] \eta_{AB}^H(r,t), \quad (3.1.22)$$

$$\frac{\partial \eta_{AB}^K(r,t)}{\partial t} = \mathcal{D} \Delta_r \eta_{AB}^K(r,t) - n_A k^H(t) I(r, r_0) \eta_{AB}^K(r,t), \quad (3.1.23)$$

где

$$I(r, r_0) = \frac{1}{2rr_0} \int_{r-r_0}^{r+r_0} \eta_{AA}(r') r' dr' \quad (3.1.24)$$

и $k^K(t)$ и $k^H(t)$ - скорости рекомбинации КП и НП, определяемые согласно

$$k^i(t) = 4\pi \mathcal{D} r_0^2 \left. \frac{\partial \eta_{AB}^i(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} \quad (3.1.25)$$

($i = H$ или K).

Для $\eta_{AB}^H(r,t)$ и $\eta_{AB}^K(r,t)$ задаем радиационное граничное условие

$$\gamma \eta_{AB}^i(r=r_0, t) = \left. \frac{\partial \eta_{AB}^i(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} \quad (3.1.26)$$

(при $\gamma \rightarrow \infty$ получаем условие Смолуховского $\eta_{AB}^i(r=r_0, t) = 0$).

При $r \rightarrow \infty$ можем задать

$$\eta_{AB}^H(r \rightarrow \infty, t) = 1, \quad (3.1.27)$$

$$\eta_{AB}^K(r \rightarrow \infty, t) = 0. \quad (3.1.28)$$

Для реакции, контролируемой дистанционным переносом, из (3.1.13) и (3.1.14) имеем

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_{AB}^H(r,t)}{dt} = & -\sigma(r)\eta_{AB}^H(r,t) + \left\{ n_A \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r') [1 - L(r,r')] \times \right. \\ & \times \eta_{AB}^H(r',t) 4\pi r'^2 dr' + \frac{n_A}{n_B(t)} \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r') [1 - L(r,r')] \times \\ & \left. \times \eta_{AB}^K(r',t) 4\pi r'^2 dr' \right\} \eta_{AB}^H(r,t), \end{aligned} \quad (3.1.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_{AB}^K(r,t)}{dt} = & -\sigma(r)\eta_{AB}^K(r,t) - n_A \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r') L(r,r') \eta_{AB}^H(r',t) \times \\ & \times 4\pi r'^2 dr' \eta_{AB}^K(r,t), \end{aligned} \quad (3.1.30)$$

где

$$L(r,r') = \frac{1}{2rr'} \int_{|r-r'|}^{r+r'} \eta_{AA}(r'') r'' dr'' \quad (3.1.31)$$

При $\eta_{AB}^K(r,t) \equiv 0$ из (3.1.12) и (3.1.29) следует результат работы [145] (см. там уравнение (10)).

3.2. Уравнения кинетики рекомбинации $A + B \rightarrow A$ при статистически однородном распределении стоков.

Сравнение с симметричным подходом

Рассмотрим важный частный случай диффузионно-контролируемой реакции $A + B \rightarrow A$, когда распределение стоков является статистически однородным и пренебрежем эффектом "исключенного" объема [139], т.е. полагаем

$$\eta_{AA}(r) = 1. \quad (3.2.1)$$

При условии (3.2.1) задача решается аналитически и возможно сравнение симметричного и несимметричного подходов в теории

реакций $A + B \rightarrow A$ [84] .

Из (3.1.21)–(3.1.24) при граничных условиях Смолуховского и (3.1.27), (3.1.28) получаем

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = -n_B^0 \frac{d\Phi(t)}{dt} \exp\left[-n_A \int_0^t k^H(\tau) d\tau\right] - k^H(t) n_A n_B(t), \quad (3.2.2)$$

где $\Phi(t)$ – доля прорекомбинировавших частиц В в КШ к моменту t ,

$$\Phi(t) = \int_{r_0}^{\infty} f(r) \operatorname{erfc}\left(\frac{r-r_0}{\sqrt{4Dt}}\right) dr \quad (3.2.3)$$

и

$$k^H(t) = 4\pi D r_0 \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D t}}\right) \quad (3.2.4)$$

Решение уравнения (3.2.2) при (3.1.15) имеет вид

$$n_B(t) = n_B^0 \exp\left(-4\pi D r_0 n_A t - 8r_0^2 n_A \sqrt{\pi D t}\right) [1 - \Phi(t)] \quad (3.2.5)$$

Этот результат имеет простую интерпретацию: вероятность выживания частицы В к моменту времени t , т.е. величина $n_B(t)/n_B^0$, равна произведению вероятностей выживания в коррелированной и некоррелированной рекомбинации.

В симметричной формулировке вместо (3.1.21) и (3.1.22) имеем

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = -4\pi D r_0^2 \left. \frac{\partial \eta_{AB}(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} n_A n_B(t) \quad (3.2.6)$$

и

$$\frac{\partial \eta_{AB}(r,t)}{\partial t} = D \Delta_r \eta_{AB}(r,t) \quad (3.2.7)$$

с начальным условием

$$\eta_{AB}(r, t=0) = \frac{f(r)}{n_B^0} + 1 \quad (3.2.8)$$

Из (3.2.6) и (3.2.7) с условием (3.1.27) для получаем

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = - \left[\frac{1}{n_B^0} \frac{d\Phi(t)}{dt} + \kappa^H(t) \right] n_A n_B(t), \quad (3.2.9)$$

решение которого имеет вид

$$n_B(t) = n_B^0 \exp \left[-4\pi D r_0 n_A t - 8r_0^2 n_A \sqrt{\pi D t} - \Phi(t) \right], \quad (3.2.10)$$

где

$$\Phi(t) = \frac{r_0}{r_1} \operatorname{erfc} \left(\frac{r_1 - r_0}{\sqrt{4Dt}} \right) \quad (3.2.11)$$

(при $f(r)$ в виде (3.1.20)).

Сравним результаты (3.2.5) и (3.2.10). Симметричный подход (3.2.10) при $r_1 \rightarrow r_0$ и $t \geq \frac{(r_1 - r_0)^2}{D}$ показывает, что коррелировано прорекомбинировала лишь часть $1 - e^{-t}$ от всех частиц В, что является физически неверным результатом. При $r_1 \rightarrow r_0$ должно быть $n_B(t) \rightarrow 0$, такой результат следует из (3.2.5).

Нетрудно показать, что в симметричном подходе чисто коррелированная рекомбинация возможна лишь при $\eta_{AA}(r) = 0$. Действительно, в этом случае (3.1.22) принимает вид ($\eta_{AB}^k(r, t) \equiv 0$).

$$\frac{\partial \eta_{AB}(r, t)}{\partial t} = D \Delta_r \eta_{AB}(r, t) + n_A \left[\frac{1}{n_B^0} \frac{d\Phi(t)}{dt} + \kappa^H(t) \right] \eta_{AB}(r, t) \quad (3.2.12)$$

Из (3.2.6) и (3.2.12) имеем

$$n_B(t) = n_B^0 [1 - \Phi(t)] - n_B^0 \left[4\pi D r_0 n_A t + 8\sqrt{\pi D t} r_0^2 n_A \right] \quad (3.2.13)$$

Пренебрегая членом, зависящим от n_A в (3.2.5) и (3.2.13) (предполагаем $n_A r_0^3 \ll 1$, а $t \sim \frac{(r_1 - r_0)^2}{D}$), видим, что (3.2.5) и (3.2.13) совпадают. Строго говоря, $\eta_{AA}(r) = 0$ означает отсутствие вообще других стоков кроме одного выделенного, а вместе с этим и отсутствие других частиц В, т.е. необходимо было положить $\eta_{AB}(r, t=0) = \frac{f(r)}{n_B^0}$. В таком случае мы получили бы рекомбинацию изолированных КП. Этот пример еще раз подчеркивает отмечавшуюся ранее зависимость в общем случае вида $\eta_{AB}(r, t=0)$ от $\eta_{AA}(r)$.

Для получения коррелированной рекомбинации в симметричном подходе для времен $t \sim \frac{(r_1 - r_0)^2}{D}$ достаточно положить $\eta_{AA}(r) = 0$ для $r \geq r_1$. Но такое распределение стоков означало бы, что по какой-то причине в область от r_0 до r_1 около одного стока не может попасть другой сток, что противоречит предположению о статистически однородном распределении стоков. (При более подробном рассмотрении необходимо учитывать, что распределение стоков является строго статистически однородным лишь при $r_0 \rightarrow 0$, если стоки не могут перекрываться, в противном случае необходимо учитывать эффект "исключенного" объема. Эффект "исключенного" объема проявляется в области $r < 3r_0$ [145].) Отметим, что даже при $r_1 \sim 2r_0$ получаем из (3.2.11), что в коррелированной рекомбинации исчезает лишь 0,39 от всех частиц, а по (3.2.5) получаем 0,5).

Покажем теперь, что симметричный подход приводит к нарушению принципа независимости рекомбинации частиц В на стоках для

реакций $A+B \rightarrow A$. Рассмотрим кристалл со статически однородным распределением стоков A . Пусть каждому стоку принадлежит "своя" частица B с функцией корреляции $f_1(r)$ и пусть каждому стоку принадлежит еще одна частица с функцией корреляции $f_2(r)$. Независимость рекомбинации B частиц следует из отсутствия прямого и косвенного (через A) взаимодействия B частиц при рекомбинации и приводит к тому, что решение задачи с функцией корреляции $f(r) = \frac{1}{2} [f_1(r) + f_2(r)]$ может быть представлено в виде суммы решений двух отдельных задач, в первой из которых на стоках A рекомбинируют лишь частицы B с $f_1(r)$, во второй - с $f_2(r)$. Т.е. $n_B(t) = n_{B1}(t) + n_{B2}(t)$, где $n_{B1}(t)$ и $n_{B2}(t)$ - концентрации частиц B в момент времени t для задач с $f_1(r)$ и $f_2(r)$, соответственно ($n_{B1}(t=0) = n_{B2}(t=0) = n_B^0 / 2$).

Действительно, из (3.2.3) и (3.2.9) в симметричной формулировке имеем

$$n_{B1}(t) + n_{B2}(t) = \frac{n_B^0}{2} \exp \left[-n_A \int_0^t K^H(\tau) d\tau \right] \left\{ \exp \left[-\Phi(f_1, t) \right] + \exp \left[-\Phi(f_2, t) \right] \right\} \neq n_B^0 \exp \left[-n_A \int_0^t K^H(\tau) d\tau \right] \exp \left[-\Phi\left(\frac{f_1 + f_2}{2}, t\right) \right] = n_B(t), \quad (3.2.14)$$

где $\Phi(y, t)$ означает (3.2.3) с y вместо $f(r)$. Лишь при $\Phi(f_1, t), \Phi(f_2, t) \ll 1$ получаем $n_B(t) = n_{B1}(t) + n_{B2}(t)$.

Несимметричное приближение (3.2.2) дает

$$n_{B1}(t) + n_{B2}(t) = \frac{n_B^0}{2} \exp \left[-n_A \int_0^t K^H(\tau) d\tau \right] \left[2 - \Phi(f_1, t) - \Phi(f_2, t) \right] = n_B^0 \exp \left[-n_A \int_0^t K^H(\tau) d\tau \right] \left[1 - \Phi\left(\frac{f_1 + f_2}{2}, t\right) \right]. \quad (3.2.15)$$

Нарушение принципа независимости рекомбинаций при использовании симметричного приближения показывает, что оно принципиально не-

верно при наличии корреляции А-В .

Для статического распада частиц В на стоках из (3.1.2), (3.1.29) и (3.1.30) при $\eta_{AA}(r) \equiv 1$ получаем

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = -n_B^0 \int_{r_0}^{\infty} f(r) \sigma(r) \exp[-\sigma(r)t] 4\pi r^2 dr \times \\ \times \exp\left(-n_A \int_0^t p(\tau) d\tau\right) - p(t) n_A n_B(t), \quad (3.2.16)$$

где

$$p(t) = \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \exp[-\sigma(r)t] 4\pi r^2 dr \quad (3.2.17)$$

В симметричном подходе вместо (3.2.16) имеем

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = - \int_{r_0}^{\infty} \left[\frac{f(r)}{n_B^0} + 1 \right] \sigma(r) \exp[-\sigma(r)t] 4\pi r^2 dr n_A n_B(t) \quad (3.2.18)$$

В конкретном случае $\sigma(r) = \sigma_0 \theta(a-r)$ и (3.1.20) при $r_1 < a$ из (3.2.16) и (3.2.18) получаем, соответственно,

$$n_B(t) = n_B^0 \exp\left\{-n_A v_a [1 - \exp(-\sigma_0 t)]\right\} \exp(-\sigma_0 t), \quad (3.2.19)$$

$$n_B(t) = n_B^0 \exp\left\{-(n_A v_a + 1) [1 - \exp(-\sigma_0 t)]\right\}, \quad (3.2.20)$$

где $v_a = \frac{4}{3} \pi a^3$. Из (3.2.19) при $t \rightarrow \infty$ имеем $n_B(t) \rightarrow 0$, (3.2.20) же при $n_A v_a \ll 1$ дает $n_B(t \rightarrow \infty) = e^{-1}$, что физически неверно (в каждой сфере радиуса a находится "своя" частица В и при $t \rightarrow \infty$ все В прорекомбинируют).

3.3. Изменение коэффициента скорости рекомбинации при переходе от статистически однородного распределения к регулярному. Скопления стоков

Определению КСР $k(\infty)$ посвящено значительное число работ (см. обширный список в [6]). Основной задачей при этом являлось определение концентрационной зависимости КСР, возникающей из-за эффектов конкуренции различных стоков при рекомбинации на них частиц В. Этот вопрос представляет как теоретический интерес, ибо как мы отметили ранее, решение его предполагает решение многочастичной задачи, так и практический – при исследовании процессов рекомбинации при больших концентрациях стоков (для больших значений доли объема, занимаемой стоками).

В основном в литературе рассматривались два случая: 1) стоки распределены статистически однородно (СОР); 2) стоки образуют регулярную решетку. Для этих случаев (мы ограничимся рассмотрением лишь трехмерной картины с граничными условиями Смолуховского (ГУС) на сфере рекомбинации стока) несмотря на значительные усилия в решении проблемы имеются лишь следующие отдельные результаты.

Для изолированного стока, помещенного в среду с диффундирующими В частицами КСР, k_0 имеет вид

$$k_0 = 4\pi D r_0, \quad (3.3.1)$$

где D – коэффициент диффузии частиц В, r_0 – радиус сферы рекомбинации стока. В приближении эффективного поля при СОР стоков также получается КСР, равное k_0 .

В работах [135, 136] для СОР стоков было получено КСР

$$K(\infty) = K_0 \left[1 + (3S)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (3.3.2)$$

где S - доля объема, занимаемого стоками, $S = \frac{4}{3} \pi r_0^3 n_A$,

n_A - концентрация стоков. В модели ячеек, для регулярного распределения (PP) стоков в [164, 4] получено

$$K(\infty) = K_0 \left(1 + \alpha S^{\frac{1}{3}} \right), \quad (3.3.3)$$

где α - константа порядка 1,8. Предпринимались неоднократные попытки использовать модель ячеек для определения КСР для СОР стоков, например, путем усреднения результата (3.3.3) по распределению Пуассона для размеров ячеек [6]. Это приводило к зависимости типа (3.3.3) с $\alpha < 1,8$. Определенная ясность относительно результата (3.3.2) была получена в [6], где было показано, что (3.3.3) - это КСР для задачи с созданием частиц В.

В [144] было показано, что КСР для двух стоков, разделенных расстоянием l , меньше K_0 и стремится к нему при $l \rightarrow \infty$. В [144] также было показано, что КСР для группы близких стоков меньше K_0 .

Из отмеченного видим, что отсутствие общего подхода к решению задачи определения КСР помимо имеющихся неясностей не давало возможность подступиться к определению КСР для практически важного случая, когда стоки имеют распределение отличное от СОР и РР (регулярное распределение).

Здесь для определения КСР [84, 139] мы используем общие уравнения п.3.1. Рассмотрим (3.1.21)-(3.1.24) при $\eta_{AB}^k(r,t) = 0$; имеем

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = -\kappa(t) n_A n_B(t), \quad (3.3.4)$$

$$\frac{\partial \eta(r,t)}{\partial t} = \mathcal{D} \Delta_r \eta(r,t) + \kappa(t) n_A [1 - I(r, r_0)] \eta(r,t), \quad (3.3.5)$$

$$I(r, r_0) = \frac{1}{2rr_0} \int_{r-r_0}^{r+r_0} \eta_{AA}(r') r' dr', \quad (3.3.6)$$

$$\kappa(t) = 4\pi \mathcal{D} r_0^2 \left. \frac{\partial \eta(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0}. \quad (3.3.7)$$

Парная функция распределения стоков определяет вероятность найти некоторый сток на расстоянии от r до $r+dr$ от другого фиксированного стока, согласно соотношению

$$dW(r) = \eta_{AA}(r) \frac{4\pi r^2 dr}{V}. \quad (3.3.8)$$

Отсюда следует нормировка $\eta_{AA}(r)$: $\int \eta_{AA}(r) 4\pi r^2 dr = V$.

Именно через $\eta_{AA}(r)$ мы учтем конкретное пространственное распределение стоков.

Рассмотрим случай квазистационара, кинетика рекомбинации определяется в этом случае уравнением (3.3.4) с КСР из (3.3.5) при $t \rightarrow \infty$. Выберем $\eta_{AA}(r)$ в виде

$$\eta_{AA}(r \leq a) = 0, \quad \eta_{AA}(r > a) = 1 \quad (3.3.9)$$

При $a = 0$ имеем СОР стоков (здесь мы пренебрегаем эффектом "исключенного объема", см. далее). При $a = R = n_A^{-\frac{1}{3}}$

(3.3.9) в первом приближении моделирует регулярное распределение стоков - в сфере радиуса R около каждого стока нет других стоков.

Для (3.3.9) из (3.3.5) имеем

$$\mathcal{D} \Delta_r \eta_1(r) + \kappa(\infty) n_A \eta_1(r) = 0 \quad (r_0 < r \leq a), \quad (3.3.10)$$

$$\mathcal{D} \Delta_r \eta_2(r) = 0 \quad (r > a) \quad (3.3.11)$$

с граничными условиями

$$\eta_1(r_0) = 0, \quad \left. \frac{d\eta_1(r)}{dr} \right|_{r=a} = \left. \frac{d\eta_2(r)}{dr} \right|_{r=a}, \quad \eta_1(a) = \eta_2(a), \quad \eta_2(r \rightarrow \infty) = 1, \quad (3.3.12)$$

КСР для ГУС определяется согласно

$$\kappa(\infty) = 4\pi r_0^2 \mathcal{D} \left. \frac{d\eta_1(r)}{dr} \right|_{r=r_0} \quad (3.3.13)$$

При получении (3.3.10) и (3.3.11) мы пренебрегли в $[r, r_0]$ зависимостью от r около точки a , можно показать, что это дает погрешность более высокого порядка малости чем $\frac{4}{3}\pi r_0^3 n_A \kappa_0$.

Решая (3.3.10) и (3.3.11) при (3.3.12), получаем из (3.3.13)

$$\kappa(\infty) = \frac{\kappa_0}{\cos \left\{ \left[\frac{\kappa(\infty) n_A}{\mathcal{D}} \right]^{\frac{1}{2}} (a - r_0) \right\}}, \quad (3.3.14)$$

и при $S = \frac{4}{3}\pi r_0^3 n_A \ll 1$

$$\kappa(\infty) = \kappa_0 \left[1 + 3,9 S^{\frac{1}{3}} (a - r_0)^2 / R^2 \right] \quad (3.3.15)$$

Из (3.3.15) следует важный вывод: при РР стоков концентрационная поправка в $\kappa(\infty)$ имеет вид $\propto S^{\frac{1}{3}}$, а при СОР стоков поправка отсутствует в суперпозиционном приближении. Отличие константы α в (3.3.15) от 1,8 - результат выбора $\eta_{AA}(r)$

в виде (3.3.9). Можно задать $\eta_{AA}(r)$, явно выделяя первую координационную сферу,

$$\eta_{AA}(r) = \frac{\delta(r-R)}{4\pi r^2} + \theta(r-bR), \quad (b > 1) \quad (3.3.16)$$

и расстояние до второй координационной сферы bR (θ - единичная функция). В этом случае необходимо формулировать (3.3.5) для соответствующих областей r .

В работе [I44] было показано, что эффективный КСР для системы, состоящей из двух стоков, зависит от расстояния между ними и уменьшается по мере сближения стоков от K_0 до $0,69 K_0$ (интересно отметить, что приближенное значение КСР может быть получено заменой двух стоков на один с увеличенным объемом с радиусом $R_1 = \sqrt[3]{2} r_0$, КСР при этом равно $0,63 K_0$).

Определим коэффициент скорости рекомбинации в квази-стационаре для пары акцепторов, разделенных расстоянием l . В работе [I44] было показано, что $K(\infty)$ для пары стоков имеет зависимость от l следующего вида:

$$K(\infty) = 4\pi D r_0 \left(1 + r_0/l\right)^{-1} \quad (3.3.17)$$

В [I44] решалось стационарное уравнение для стоков в бисферических координатах и затем проводилось усреднение результата по углам.

Определим $K(\infty)$ из уравнений (3.3.4)-(3.3.6). Для этого выберем $\eta_{AA}(r)$ в виде

$$\eta_{AA}(r) = \frac{\delta(r-l)}{4\pi r^2} \psi, \quad (3.3.18)$$

где $\nu = n_A^{-1}$ и $R = (n_A)^{-\frac{1}{3}} \gg l$. При $t \rightarrow \infty$ задача сводится к решению системы уравнений

$$\frac{d^2 w_1}{dx^2} = 0 \quad (1 < x \leq x_L - 1), \quad (3.3.19)$$

$$\frac{d^2 w_2}{dx^2} - \frac{1}{2xl} w = 0 \quad (x_L - 1 < x \leq x_L + 1), \quad (3.3.20)$$

$$\frac{d^2 w_3}{dx^2} = 0 \quad (x_L + 1 < x), \quad (3.3.21)$$

где мы произвели замену переменных в стационарном уравнении

$$x = \frac{r}{r_0}, \quad x_L = \frac{l}{r_0} \quad \text{и ввели } w = \eta(r) x. \quad \text{Учитывая, что}$$

$$K(\infty) = 4\pi D r_0^2 \left. \frac{dw_1}{dx} \right|_{x=1} \quad \text{и ограничиваясь первым приближением для}$$

w , выбрав за нулевое $w^0 = x - 1$ в (3.3.20), имеем

$$K(\infty) = 4\pi D r_0 \left[1 - \frac{r_0}{l} + \left(\frac{r_0}{l} \right)^2 \right] \quad (3.3.22)$$

Как видно из сравнения (3.3.22) и (3.3.17), при $l \gg r_0$ они

приводят к одинаковому результату. Наибольшее различие имеет

место при соприкосновении сфер рекомбинации, т.е. при $l = 2r_0$

Из (3.3.4)-(3.3.6) и (3.3.18) при $l = 2r_0$ можно получить

$$K(\infty) = 4\pi D r_0 \cdot 0,816 \quad \text{. Отличие этого значения от точного}$$

$$K(\infty) = 4\pi D r_0 \ln 2 \quad \text{объясняется тем, что в методе эффектив-$$

ного поля при задании сферически симметричной парной функции рас-

пределения $\eta_{AA}(r)$ фактически произведено усреднение по углам

до решения задачи.

Отметим, что выбрав функцию распределения акцепторов в виде

(3.3.18), мы фактически при получении (3.3.22) ограничились

временами, когда эффектом конкуренции различных пар можно пренебречь.

Для скопления, состоящего из 3-х и 4-х стоков, отстоящих на расстоянии l друг от друга в (3.3.18) необходимо сделать замену $v \rightarrow v z$, где $z=2$ или $z=3$, соответственно. Тогда для КСР нетрудно получить

$$K_z = K_0 \left[1 - \frac{z r_0}{l} \left(1 - \frac{r_0}{l} \right) \right] \quad (3.3.23)$$

Для скопления стоков с концентрацией их ρ в кластере радиуса R , заменяя $\eta_{AA}(r < R) n_A \rightarrow \rho$, получаем результат (2.2.20) как частный случай.

3.4. Влияние эффекта "исключенного" объема на КСР и кинетику рекомбинации

Для оценки эффекта "исключенного" объема выберем

$$\eta_{AA}(r) = \theta(r - 2r_0), \quad (3.4.1)$$

где $\theta(x)$ - единичная функция: $\theta(x) = 1$ при $x > 0$ и $\theta(x) = 0$ для остальных значений x .

В стационарном состоянии, вычисляя $\Gamma(r, r_0)$ по (3.3.6), из (3.3.5) получаем для w уравнения

$$\frac{d^2 w_1}{dx^2} + \frac{4\pi r_0^3}{R^3} \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{4} + \frac{3}{4x} \right) w_1 = 0 \quad (1 < x \leq 3), \quad (3.4.2)$$

$$\frac{d^2 w_2}{dx^2} = 0, \quad (w_2 = x + c), \quad (3 < x) \quad (3.4.3)$$

При $S = \frac{4}{3} \pi r_0^3 n_A \ll 1$ (3.4.2) решаем методом последова-

тельных приближений. Первое приближение для w дает

$$\kappa(\infty) = 4\pi D r_0 (1 + 1,53 S') \quad (3.4.4)$$

Здесь мы пренебрегали членами более высокого порядка по S' .

Итак, эффект "исключенного" объема дает к $\kappa(\infty)$ поправку более высокого порядка малости, чем члены из-за корреляции стоков при их регулярном распределении (в [141] $\sim S'^{\frac{1}{3}}$).

Теперь определим влияние эффекта "исключенного" объема на кинетику затухания. Для определения коэффициента скорости рекомбинации мы упростим (3.3.6) при (3.4.1), что означает пренебрежение несущественной для нашей задачи зависимостью результата от более высоких порядков S' . Характер этих приближений виден из соответствующих уравнений, которые мы используем вместо (3.3.5):

$$\frac{\partial \eta_1(r,t)}{\partial t} = D \Delta_r \eta_1(r,t) + \kappa(\infty) n_A \eta_1(r,t) \quad (r_0 < r \leq 2r_0), \quad (3.4.5)$$

$$\frac{\partial \eta_2(r,t)}{\partial t} = D \Delta_r \eta_2(r,t) \quad (2r_0 < r < \infty). \quad (3.4.6)$$

Поскольку здесь рассматривается лишь качественно кинетика затухания, мы заменили $\kappa(t)$ в (3.4.5) на стационарное значение $\kappa(\infty)$.

Произведя преобразование Лапласа

$$\bar{\eta}(r) = \int_0^{\infty} e^{-pt} \eta(r,t) dt \quad (3.4.7)$$

и принимая

$$\eta(r, t=0) = 1, \quad (3.4.8)$$

вместо (3.4.5) и (3.4.6) получаем

$$\frac{d^2 \bar{\rho}_1}{dx^2} + [\kappa(\infty) n_A - p] \frac{r_0^2}{\mathcal{D}} \bar{\rho}_1 = - \frac{r_0^2}{\mathcal{D}} x \quad (1 < x \leq 2), \quad (3.4.9)$$

$$\frac{d^2 \bar{\rho}_2}{dx^2} - p \frac{r_0^2}{\mathcal{D}} \bar{\rho}_2 = - \frac{r_0^2}{\mathcal{D}} x \quad (2 < x < \infty), \quad (3.4.10)$$

где $\bar{\rho} = \bar{\eta}(x) x$.

В (3.4.9) и (3.4.10) можно выделить три характерные стадии изменения $\eta(r, t)$, а значит, и $\kappa(t)$. Для больших p (малые времена) оба уравнения (3.4.9) и (3.4.10) совпадают и дают

$$\frac{d^2 \bar{\rho}}{dx^2} - p \frac{r_0^2}{\mathcal{D}} \bar{\rho} = - \frac{r_0^2}{\mathcal{D}} x, \quad (1 < x < \infty) \quad (3.4.11)$$

откуда, используя обратное преобразование Лапласа и (3.3.7), имеем

$$\kappa(t) = 4\pi \mathcal{D} r_0 \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi \mathcal{D} t}} \right) \quad (3.4.12)$$

Таким образом, при малых t рекомбинация происходит как бы на изолированных стоках, рекомбинирующий партнер В "чувствует" лишь ближайший сток. Спустя характерное время $\tau_1 \sim \frac{r_0^2}{\mathcal{D}}$, имеем $\kappa_1 = 4\pi \mathcal{D} r_0$ - скорость рекомбинации изолированной пары. Следующее характерное время определяется из условия $\kappa(\infty) n_A = p$. Имеем $\tau_2 = (4\pi \mathcal{D} r_0 n_A)^{-1}$. За это время частица В, перемещаясь диффузионно, проходит расстояние порядка среднего

расстояния между стоками.

Далее для малых p имеем вместо (3.4.9) и (3.4.10)

$$\frac{d^2 \bar{p}_1}{dx^2} + \kappa(\infty) n_A \frac{r_0^2}{D} \bar{p}_1 = -\frac{r_0^2}{D} x, \quad (1 < x \leq 2) \quad (3.4.13)$$

$$\frac{d^2 \bar{p}_2}{dx^2} - p \frac{r_0^2}{D} \bar{p}_2 = -\frac{r_0^2}{D} x \quad (2 < x < \infty) \quad (3.4.14)$$

Решения (3.4.13) и (3.4.14) имеют вид

$$\bar{p}_1 = C_1 \sin \left[\frac{\kappa(\infty) n_A r_0^2}{D} x \right]^{\frac{1}{2}} + C_2 \cos \left[\frac{\kappa(\infty) n_A r_0^2}{D} x \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{x r_0^2}{D \kappa(\infty) n_A}, \quad (3.4.15)$$

$$\bar{p}_2 = C_3 \exp \left[-\left(p \frac{r_0^2}{D} \right)^{\frac{1}{2}} x \right] + C_4 \exp \left[\left(p \frac{r_0^2}{D} \right)^{\frac{1}{2}} x \right] + \frac{x r_0^2}{D p} \quad (3.4.16)$$

Константы C_1 , C_2 , C_3 и C_4 определяем из условия сшивания функций \bar{p}_1 и \bar{p}_2 и их производных в точке $x = 2$, а также из граничных условий $\bar{p}_1|_{x=1} = 0$ и $\bar{p}_2|_{x \rightarrow \infty} \rightarrow x$. В пределе $p \rightarrow 0$ получаем $\kappa(\infty) = 4\pi D r_0 (1 + 1,5S)$. Незначительное отличие этого результата от (3.4.4) объясняется применением вместо (3.3.6) приближения $I(r, r_0) = \theta(r - 2r_0)$. Итак, видим, что эффект "исключенного" объема оказывает влияние на кинетику затухания с момента времени τ_2 . В [138] была получена другая зависимость $\kappa(\infty)$ от S . По этому поводу см. [6].

Заметим, что при описании реальных ситуаций кинетика рекомбинации в действительности может быть значительно сложнее вследствие того, что условие $\eta(r, t = 0) = 1$ приближенно. Для определения вида $\eta(r, t = 0)$ необходимо в точности знать,

как создавались частицы В, т.е. важна корреляция между А и В, возникающая в процессе создания. Приведем здесь один пример. Пусть частицы В генерируются с постоянной скоростью λ . Тогда в стационарном состоянии (длительное возбуждение) из уравнения (18) работы [139], пренебрегая членами более высокого порядка малости по S , можно получить для $\eta(r, t=0)$ при $\eta_{AA}(r) = \theta(r-2r_0)$

$$\eta(r, t=0) = \frac{1+2a}{1+a} \left(1 - \frac{r_0}{r}\right), \quad (r_0 < r \leq 2r_0)$$

$$\eta(r, t=0) = 1 - \frac{r_0}{r(1+a)} \exp\left[a\left(2 - \frac{r}{r_0}\right)\right] \quad (2r_0 < r), \quad a = (3S)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4.17)$$

Использование (3.4.17) в качестве начального условия при расчетах усложняет кинетику затухания, однако легко видеть, что время τ_2 и в этом случае является характерным.

3.5. Кинетика рекомбинации $A + B \rightarrow A$ при наличии корреляции А-В и регулярном распределении стоков

Известно, что при изменении распределения стоков от статистически однородного до регулярного в квазистационарном коэффициенте рекомбинации для реакции $A + B \rightarrow A$ появляется добавочный член $\sim S^{\frac{1}{2}}$ [6], где $S = \frac{4}{3}\pi r_0^3 n_A$, и в такой же мере меняется кинетика рекомбинации. Изменение же функции распределения $\eta_{AB}(r, t)$ влияет на кинетику рекомбинации более существенным образом, см., например, [92]. Исходя из такого характера зависимости кинетики рекомбинации от $\eta_{AB}(r, t)$ и $\eta_{AA}(r)$, можно ожидать, что с точностью до членов порядка $S^{\frac{1}{2}}$ задача рекомбинации коррелированных В частиц на сто-

как со статистически однородным распределением эквивалентна задаче рекомбинации коррелированных частиц В на стоках с регулярным распределением при соответствующем этому распределению выборе $\eta_{AB}(r, t=0)$. Задача рекомбинации коррелированных частиц на стоках с регулярным распределением, имеющая и самостоятельное значение, может быть решена точно, если пренебречь эффектом замены кубической ячейки на эквивалентную сферу. Точное решение, как будет показано далее, позволяет проследить переход от стадии коррелированной рекомбинации к некоррелированной стадии и выяснить существенные моменты, учет которых необходим при формулировке задачи рекомбинации $A + B \rightarrow A$ в общем случае. Анализ точной задачи однозначно решает вопрос о пригодности симметричного и несимметричного приближения в пользу последнего.

Сформулируем точно решаемую задачу. Предположим, что стоки А образуют регулярную кубическую решетку с постоянной решетки равной L , и пусть с каждым стоком коррелированы N^0 частиц В с функцией корреляции $f(r)$, см. рис. 3.1. Заменяем кубическую ячейку объема L^3 со стоком в ее центре на сферу эквивалентного объема, т.е. на сферу радиуса $R = L \left(\frac{4}{3}\pi\right)^{-\frac{1}{3}}$. Из симметрии задачи следует, что средняя по макроскопическому объему образца концентрация частиц В как функция времени определяется выражением

$$n_B(t) = \frac{1}{V} \int_{r_0}^R f(r, t) 4\pi r^2 dr, \quad (3.5.1)$$

где $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ - объем эквивалентной сферы, $f(r, t)$ - плотность частиц в эквивалентной сфере как функция расстояния r от центра стока и времени t .

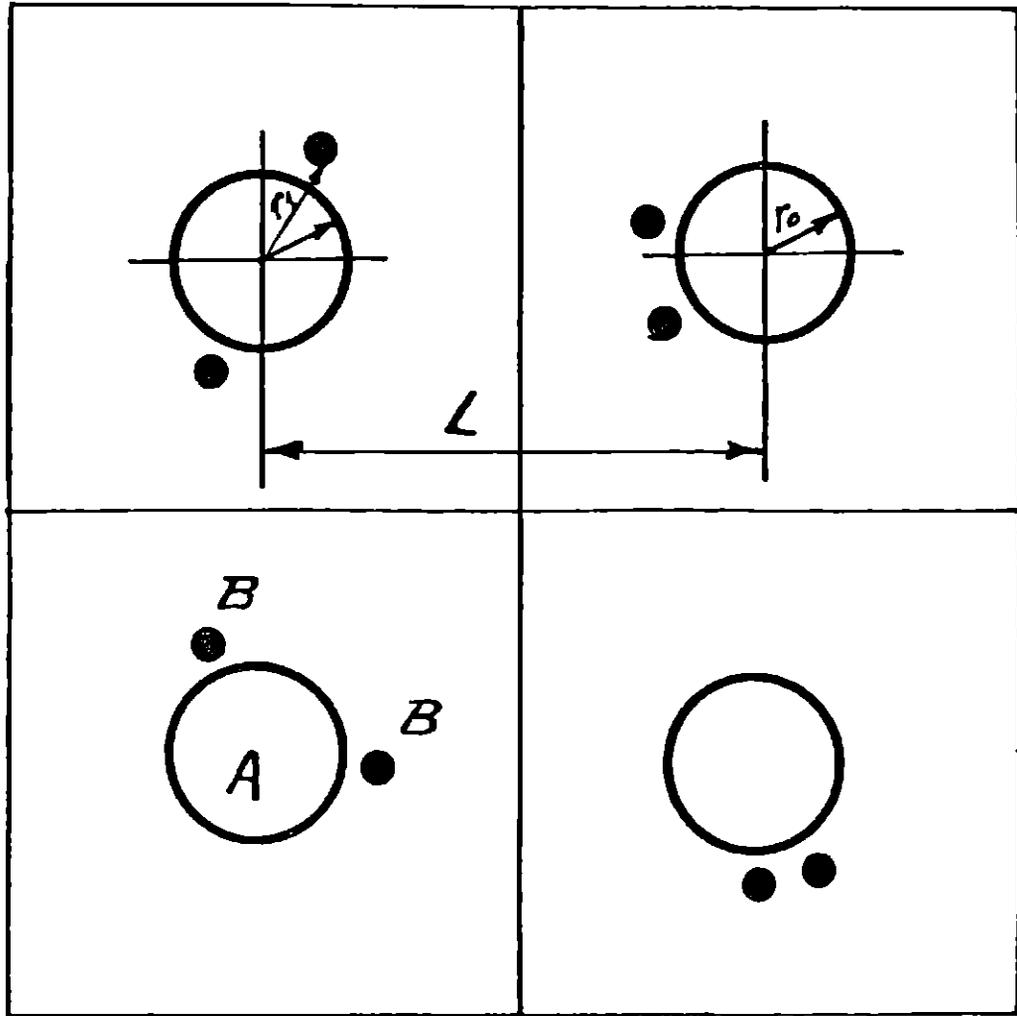


Рис. 3.1. Регулярное распределение стоков A и коррелированных частиц B , $f(r) = \frac{2 \delta(r-r_0)}{4\pi r^2}$

Функция $f(r, t)$ определяется из уравнения

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} = D \Delta_r f(r, t) \quad (3.5.2)$$

с начальными и граничными условиями

$$f(r, t=0) = f(r), \quad (3.5.3)$$

$$f(r=r_0, t) = 0, \quad (3.5.4)$$

$$\left. \frac{\partial f(r, t)}{\partial r} \right|_{r=R} = 0 \quad (3.5.5)$$

Граничное условие (3.5.4) позволяет учесть конкуренцию различных стоков при рекомбинации на них В частиц и полностью описать процесс рекомбинации $A + B \rightarrow A$, Отметим, что в работе рассматривались уравнения аналогичные (3.5.2)-(3.5.4) и использовалось граничное условие ([57])

$$f(r=R, t) = 0 \quad (3.5.6)$$

для определения коррелированного отжига дефектов. Однако это условие не позволяет получить стадию некоррелированного отжига. Определение коррелированной рекомбинации условием (3.5.6), основанное на интуитивных соображениях, также требует обоснования. Мы рассмотрим эти вопросы подробнее в п.3.6.

Из (3.5.2)-(3.5.5), применяя к (3.5.2) теорему Гаусса, получаем для $n_B(t)$ уравнение

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = - \frac{4\pi\mathcal{D}r_0^2}{v} \left. \frac{\partial g(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0}. \quad (3.5.7)$$

Для решения (3.5.2) перейдем к новой функции $w(r,t) = rg(r,t)$ и используем преобразование Лапласа

$$\bar{w}(r,p) = \int_0^{\infty} \exp(-pt) w(r,t) dt, \quad (3.5.8)$$

где p - комплексная переменная. Тогда вместо (3.5.2)-(3.5.5) и (3.5.7) получаем

$$\frac{d^2 \bar{w}(r,p)}{dr^2} = \frac{p}{\mathcal{D}} \bar{w}(r,p) - \frac{rf(r)}{\mathcal{D}}, \quad (3.5.9)$$

$$\bar{w}(r=r_0, p) = 0, \quad (3.5.10)$$

$$\left. \frac{d\bar{w}(r,p)}{dr} \right|_{r=R} = \frac{\bar{w}(r,p)}{R}, \quad (3.5.11)$$

$$\bar{n}_B(p) = \frac{n_B^0}{p} - \frac{4\pi\mathcal{D}r_0}{v} \left. \frac{d\bar{w}(r,p)}{dr} \right|_{r=r_0}, \quad (3.5.12)$$

где $\bar{n}_B(p)$ - лаплас-образ $n_B(t)$.

Решение (3.5.9) имеет вид

$$\begin{aligned} \bar{w}(r,p) = & \exp(-\mu r) \left[\int_{r_0}^r \frac{rf(r)\exp(\mu r)}{2\mu\mathcal{D}} + C_1 \right] - \\ & - \exp(\mu r) \left[\int_{r_0}^r \frac{rf(r)\exp(-\mu r)}{2\mu\mathcal{D}} + C_2 \right], \end{aligned} \quad (3.5.13)$$

где мы обозначили $\mu = \sqrt{\frac{p}{D}}$, C_1 и C_2 - константы, определяемые из (3.5.I0) и (3.5.II).

В дальнейшем для простоты рассмотрим корреляцию A-B в виде $f(r) = \frac{N^0 \delta(r-r_1)}{4\pi r^2}$ с $N^0 = 1$, тогда $n_B^0 = \nu^{-1}$. Из (3.5.I3) и (3.5.I0)-(3.5.I2) следует

$$\bar{n}_B(p) = \frac{n_B^0}{p} - \frac{n_B^0}{p} \frac{r_0}{r_1} \frac{\mu R \operatorname{ch}[\mu(R-r_1)] - \operatorname{sh}[\mu(R-r_1)]}{\mu R \operatorname{ch}[\mu(R-r_0)] - \operatorname{sh}[\mu(R-r_0)]}. \quad (3.5.I4)$$

Рассмотрим (3.5.I4) в предельных случаях малых и больших времен. При $t \ll \frac{(R-r_1)^2}{D}$ из (3.5.I4) имеем

$$n_B(t) = n_B^0 \left[1 - \frac{r_0}{r_1} \operatorname{erfc} \left(\frac{r_1 - r_0}{\sqrt{4Dt}} \right) \right], \quad (3.5.I5)$$

что совпадает с результатом (3.5.2) при (3.I.20) и $t \ll \frac{(R-r_1)^2}{D}$. Из последнего неравенства следует, что (3.5.I5) имеет место не только при $t \rightarrow 0$, но и при больших t при условии $n_A \rightarrow 0$ ($R \rightarrow \infty$). Для симметричного же подхода из (3.2.I0) при этом же условии имеем $n_B(t) = n_B^0 \exp \left[-\frac{r_0}{r_1} \operatorname{erfc} \left(\frac{r_1 - r_0}{\sqrt{4Dt}} \right) \right]$, что, в частности, при $r_1 \rightarrow r_0$ приводит к физически неверному результату $n_B \rightarrow e^{-1}$, как отмечалось ранее.

В другом предельном случае $t \gg \frac{(R-r_1)^2}{D}$, т.е., когда частица B "забывает" корреляцию со "своим" стоком и "чувствует" конкуренцию других стоков, из (3.5.I4) нетрудно получить

$$n_B(t) \sim \exp \left[-4\pi D r_0 n_A \left(1 + 1,8 S^{\frac{1}{3}} \right) t \right]. \quad (3.5.I6)$$

Итак, при больших временах $n_B(t)$ меняется по экспоненциальному закону.

Точный вид $n_B(t)$ получаем, применяя обратное преобразование Лапласа к (3.5.14). Имеем

$$n_B(t) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} n_B^0 \frac{r_0}{r_1} \frac{\mu R \operatorname{ch}[\mu(R-r_2)] - \operatorname{sh}[\mu(R-r_2)]}{\mu R \operatorname{ch}[\mu(R-r_0)] - \operatorname{sh}[\mu(R-r_0)]} \exp(i\mu r) \frac{d\mu}{\mu}, \quad (3.5.17)$$

где необходимо учесть все полюса подынтегральной функции, кроме $\mu = 0$. Из (3.5.17) получаем

$$\frac{n_B(t)}{n_B^0} = 2 \frac{r_0 \alpha}{r_1} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z_n \cos(\beta z_n) - \sin(\beta z_n)}{z_n(z_n^2 + 1 - \alpha)} \exp\left(-\frac{z_n^2 \mathcal{D} t}{R^2}\right), \quad (3.5.18)$$

где мы ввели обозначения $\alpha = R/(R-r_0)$, $\beta = (R-r_2)/R$; z_n - корни трансцендентного уравнения

$$\operatorname{tg} z_n \left(1 - \frac{r_0}{R}\right) = z_n \quad (3.5.19)$$

Суммирование в (3.5.18) проводится по всем значениям n , соответствующим отличным от нуля корням уравнения (3.5.19).

При $t \rightarrow \infty$ зависимость $n_B(t)$ определяется наименьшим, отличным от нуля, корнем z_0 уравнения (3.5.19). С точностью до членов более высокого порядка малости по r_0/R из (3.5.19) получаем

$$z_0^2 = \frac{3r_0}{R} \left(1 + 1,8 \frac{r_0}{R}\right) \quad (3.5.20)$$

Из (3.5.18) с учетом (3.5.20) при $\mathcal{D}t > (R/4,5)^2$ [164] имеем

$$n_B(t) = n_B^0 \left(1 - \frac{r_0}{r_1}\right) \left(1 + 1,8 S^{\frac{1}{3}}\right) \exp\left[-4\pi \mathcal{D} r_0 n_A \left(1 + 1,8 S^{\frac{1}{3}}\right) t\right]. \quad (3.5.21)$$

Сравнение (3.5.18) с результатами, получаемыми в несимметричном приближении, рассмотрим в следующем пункте.

3.6. Сравнение решения точной задачи с результатами несимметричного приближения. Определение коррелированной рекомбинации

Для оценки применимости несимметричного подхода для описания процессов рекомбинации $A + B \rightarrow A$ при наличии корреляции $A-B$ необходимо сравнить результат (3.5.18) с результатами, получаемыми при формулировке точной задачи с помощью общих уравнений (3.1.21)–(3.1.23). Поскольку непосредственное решение уравнений (3.1.21) – (3.1.23) не представляется возможным, мы упростим задачу для регулярного распределения стоков, опустив эффекты порядка $\zeta^{\frac{1}{3}}$ из-за регулярного распределения стоков в $\eta_{AA}(r)$, и оставим лишь эффекты, вносимые регулярным распределением в $\eta_{AB}(r, t = 0)$. (Сравни (3.5.21) с (3.2.4) при $\zeta \rightarrow 0$). При малых временах скорость рекомбинации (3.2.4) больше, чем в (3.5.15). Отсутствие в (3.5.15) экспоненциального множителя, содержащего n_A , объясняется тем, что при регулярном распределении стоков ближайшая "чужая" частица B находится на расстоянии $r \gtrsim R$ от стока и вклад рекомбинации некоррелированных пар AB будет значительным лишь после времени $t \gtrsim R^2/D$.

Учитывая вышесказанное, мы вместо (3.1.22) и (3.1.23) для задачи с регулярным распределением стоков используем уравнения

$$\frac{\partial \eta_{AB}^n(r, t)}{\partial t} = D \Delta_r \eta_{AB}(r, t), \quad (3.6.1)$$

$$\frac{\partial \eta_{AB}^K(r, t)}{\partial t} = \mathcal{D} \Delta_r \eta_{AB}^K(r, t) \quad (3.6.2)$$

с начальными условиями

$$\eta_{AB}^H(r, t=0) = \begin{cases} 0, & r_0 < r \leq 1,61R - r_1 \equiv R_1, \\ 1, & R_1 < r \end{cases} \quad (3.6.3)$$

и (3.1.20) и с граничными условиями (3.1.27) и

$$\eta_{AB}^{H,K}(r=r_0, t) = 0 \quad (3.6.4)$$

Для задания второго граничного условия для $\eta_{AB}^K(r, t)$ необходимо точно определить, что мы понимаем под коррелированной рекомбинацией. Такой вопрос в точной задаче не возникает, ибо для произвольной функции $f(r)$ мы получаем полное решение без деления на коррелированную и некоррелированную стадии рекомбинации. В п.3.1 было показано, что при формулировке задачи в общем случае для получения физически разумных результатов, справедливых в случаях сильных и слабых корреляций, необходимо задать отдельно начальные условия для КП и НП. Известны два способа определения коррелированной рекомбинации [57-59]

$$\eta_{AB}^K(r \rightarrow \infty, t) = 0, \quad (3.6.5)$$

$$\eta_{AB}^K(r=R, t) = 0 \quad (3.6.6)$$

При $n_A \rightarrow 0$ (3.6.5) и (3.6.6) совпадают. Для значений $n_A \neq 0$ условие (3.6.5) некорректно, так как оно предполагает запоминание частицами В корреляций со "своими" стоками на бесконечном

удалении от них, что противоречит неразличимости частиц В.

Условие (3.6.6) означает, что корреляция частиц В со "своими" стоками забывается, как только частицы В пересекли границу эквивалентной сферы.

Сначала определим $\kappa^H(t)$ по (3.1.25) из (3.6.1), (3.6.3), (3.6.4) и (3.1.27). Из этих уравнений для лаплас-образа $\bar{w}(r, p)$ функции $w(r, t) = r \eta_{AB}^H(r, t)$ получаем

$$\frac{d^2 \bar{w}(r, p)}{dr^2} - \mu^2 \bar{w}(r, p) = - \frac{\eta_{AB}^H(r, t=0)}{\mathcal{D}} r, \quad (3.6.7)$$

$$\bar{w}(r=r_0, p) = 0, \quad (3.6.8)$$

$$\bar{w}(r \rightarrow \infty, p) \rightarrow \frac{r}{p} \quad (3.6.9)$$

Решение (3.6.7) имеет вид (3.5.13), где $f(r)$ заменено на $\eta_{AB}^H(r, t=0)$. Определяя C_1 и C_2 из (3.6.8) и (3.6.9), получаем:

$$\bar{\kappa}^H(p) = 4\pi \mathcal{D} r_0 \left\{ \frac{R_1 \exp[-\mu(R_1 - r_0)]}{\mathcal{D}\mu} + \frac{\exp[-\mu(R_1 - r_0)]}{\mathcal{D}\mu^2} \right\}, \quad (3.6.10)$$

откуда для коэффициента скорости некоррелированной рекомбинации имеем

$$\kappa^H(t) = 4\pi \mathcal{D} r_0 \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{R_1 - r_0}{\sqrt{4\mathcal{D}t}} \right) + \frac{R_1}{\sqrt{\pi \mathcal{D}t}} \exp \left[-\frac{(R_1 - r_0)^2}{4\mathcal{D}t} \right] \right\}. \quad (3.6.11)$$

При малых временах $t \ll R_1^2 / \mathcal{D}$ из (3.6.11) следует

$\kappa^H(t) = 0$, т.е. рекомбинации практически не происходит, ибо

ближайшие к стоку частицы отстоят от него на расстоянии $1,6R - r_1$. При $t \gg R_1^2/D$ имеем $\kappa^H(t) = 4\pi D r_0$. Коэффициент скорости рекомбинации коррелированных частиц при (3.6.5) получим из (3.2.II): $\kappa^K(t) = \frac{d\Phi(t)}{dt}$.

Для условия (3.6.6) из (3.6.2)-(3.6.4) получаем

$$\bar{\kappa}_1^K(p) = 4\pi D r_0^2 \left. \frac{d\bar{\eta}^K(r,p)}{dr} \right|_{r=r_0} = \frac{r_0}{r_1} \frac{\text{sh}\left[\sqrt{\frac{p}{D}}(R-r_1)\right]}{\text{sh}\left[\sqrt{\frac{p}{D}}(R-r_0)\right]}, \quad (3.6.I2)$$

где $\bar{\eta}^K(r,p)$ - образ Лапласа функции $\eta_{AB}^K(r,t)$

Из (3.6.I2) имеем

$$\kappa_1^K(t) = \frac{2\pi D r_0}{(R-r_0)^2 r_1} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \sin\left(n\pi \frac{R-r_1}{R-r_0}\right) \exp\left[-\frac{\pi n^2 D}{(R-r_0)^2} t\right], \quad (3.6.I3)$$

$$\Phi_1(t) = \frac{r_0(R-r_1)}{r_1(R-r_0)} - \frac{2r_0}{\pi r_1} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1}{n} \sin\left(n\pi \frac{R-r_1}{R-r_0}\right) \exp\left[-\frac{\pi n^2 D}{(R-r_0)^2} t\right], \quad (3.6.I4)$$

$$\ln \frac{n_B(t)}{n_B^0} = -F(t) + \ln \left\{ 1 - \int_0^t \frac{d\Phi_1(\tau)}{d\tau} \exp[-F(\tau)] d\tau \right\}, \quad (3.6.I5)$$

где

$$F(t) = -\frac{3r_0}{R} \left\{ \tau + \frac{R_1+r_0}{R} \left[\sqrt{\frac{\tau}{D}} \exp\left(-\frac{a^2}{\tau}\right) - a \right] + \left[\frac{a(R_1+r_0)}{R} - \tau \right] \text{erf}\left(\frac{a}{\sqrt{\tau}}\right) \right\} \quad (3.6.I6)$$

и $\tau = Dt/R^2$, $a = (R_1 - r_0)/2R$

Из (3.6.I4) при $t \rightarrow \infty$ получаем

$$\Phi_1(t \rightarrow \infty) = \frac{r_0}{r_1} \frac{R - r_1}{R - r_0}, \quad (3.6.17)$$

что существенно отличается от $\Phi(t \rightarrow \infty) = \frac{r_0}{r_1}$, см. (3.2.II) и лишь при $r_1 \rightarrow r_0$ и $R \rightarrow \infty$ (3.6.17) и (3.2.II) совпадают. По аналогии с (3.6.17) можно было бы предположить, что в (3.5.2I) величина $(1 - \frac{r_0}{r_1}) (1 + 1,8 \zeta^{\frac{1}{3}})$ представляет долю частиц В, прорекомбинировавших в коррелированной стадии, но это означало бы, что в условии (3.6.6) необходимо положить $r = 0,56 R$. Окончательный вывод о применимости какого-либо из рассмотренных условий, определяющих коррелированную рекомбинацию сделаем из сравнения зависимости $\ln \frac{n_B(t)}{n_B^0}$, вычисленной по (3.5.18) и (3.6.15) с $\Phi_1(t)$ при $R_1 \gg R$ (и $\Phi(t)$). Результаты расчета для значений $r_1 = 30 r_0$ и $R = 100 r_0$ (рис. 3.2) показывают, что условие (3.6.14) хорошо описывает коррелированную рекомбинацию (в линейной стадии (3.5.18) $\Phi_1(t)$ в отличие от $\Phi(t)$ практически постоянно).

Итак, при временах $t \lesssim R^2/D$ (3.6.15) описывает коррелированную рекомбинацию, а при $t \rightarrow \infty$ с точностью до величин $\sim \zeta^{\frac{1}{3}}$ дает (3.5.2I).

Отметим, что рассматриваемая в п.3.5 задача может быть решена и в симметричном приближении при учете корреляций А-А, поскольку в данном случае $\eta_{AA}(r) = 0$ при $r < (r_0, R_1)$ и окрестность КП "не замазывается" фоном от НП. Уравнения кинетики можем записать в виде (заменяем (3.1.24) средним значением и полагаем $\eta_{AA}(r > 1,6 R - r_0) = 1$)

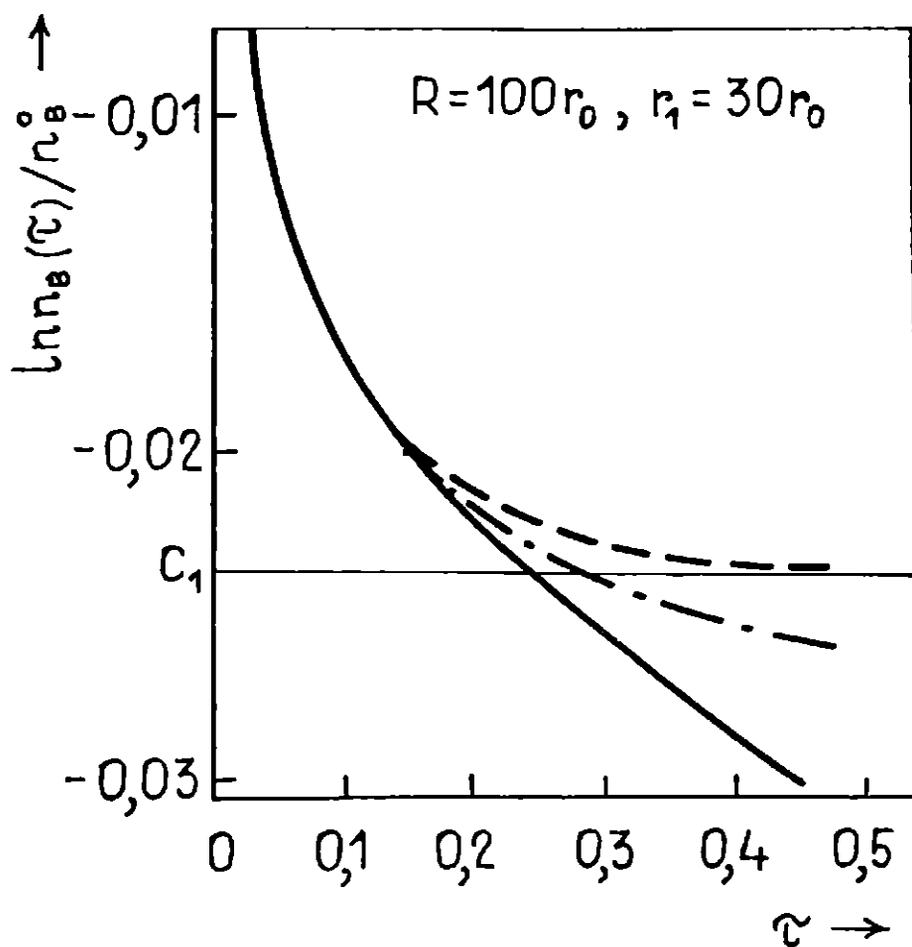


Рис. 3.2. Зависимости $\ln \frac{n_B(\tau)}{n_B^0}$, вычисленные по (3.5.18) (—); по (3.6.15) с $\Phi_1(t)$ (- - -) и с $\Phi(t)$ при $R_1 \rightarrow \infty$ (- · - · -), $c_2 = \ln \left[1 - \frac{r_0 \cdot R - r_1}{r_1 R - r_0} \right]$.

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = -4\pi\omega D r_0 \left. \frac{\partial \eta_1}{\partial r} \right|_{r=r_0} n_A n_B(t), \quad (3.6.18)$$

$$\frac{\partial \eta_1(r,t)}{\partial t} = D \Delta_r \eta_1(r,t) + \kappa(t) n_A \eta_1(r,t), \quad (r_0 < r \leq R_1) \quad (3.6.19)$$

$$\frac{\partial \eta_2(r,t)}{\partial t} = D \Delta_r \eta_2(r,t), \quad (R_1 < r) \quad (3.6.20)$$

где начальные условия имеют вид $\eta_1(r, t=0) = \frac{\delta(r-r_1)}{4\pi r^2}$, $\eta_2(r, t=0) = 1$ и граничные условия $\eta_1(r=r_0, t) = 0$, $\eta_2(r \rightarrow \infty, t) = 1$. При $t \leq R^2/D$ из (3.6.20) получаем чисто коррелированную рекомбинацию, а при $t \gg R^2/D$ некоррелированную рекомбинацию с $\kappa(\infty) = 4\pi\omega D r_0 [1 + O(\xi)]$

Необходимо подчеркнуть, что лишь в единственном случае, когда $\eta_{AA}(r) = 0$ в области начальной корреляции КП, симметричный подход дает корректное описание кинетики рекомбинации КП. В работах же [21, 22, 44, 80-84] отмеченный случай был использован как тестовый для проверки правильности симметричной теории реакций $A + B \rightarrow C$. Этот вопрос мы рассмотрим подробнее в п.4. Здесь только отметим, что при реакции $A + B \rightarrow A$ $\eta_{AA}(r)$ со временем не меняется и заданное $\eta_{AA}(r) \neq 0$ не может стать $\eta_{AA}(r) = 0$, как это необходимо для применимости симметричного подхода при рекомбинации КП.

Полученный в п.3 результат имеет самостоятельное значение. По экспериментальной зависимости $\ln \frac{n_B(t)}{n_B^0}$ можно установить наличие корреляции и приблизительно оценить ее величину, измеряя отрезок, отсекаемый от оси ординат прямой $\ln \frac{n_B(t)}{n_B^0}$, ($t \rightarrow \infty$), см. рис.3.3.

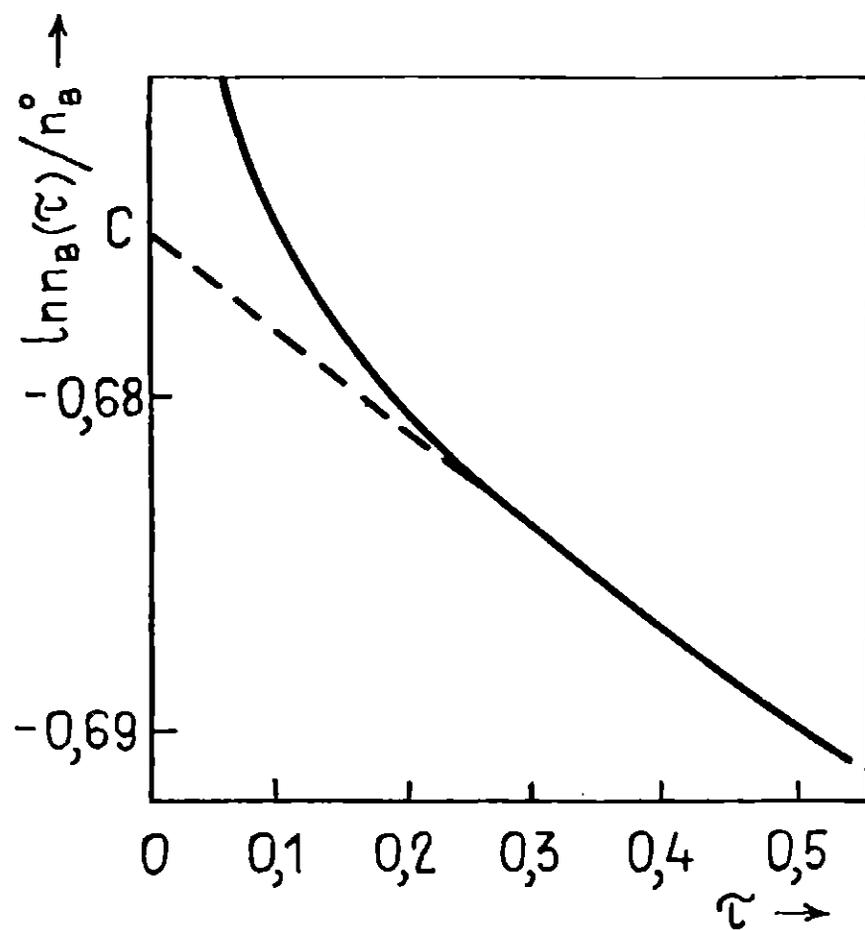


Рис. 3.3. Зависимость $\ln [n_B(\tau)/n_B^0]$ по (3.5.18) при $R = 100 r_0$, $r_2 = 2 r_0$, $c = \ln \left[\left(1 - \frac{r_0}{r_2} \right) \left(1 + 1,8 \frac{r_0}{R} \right) \right]$.

4. ТЕОРИЯ ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ

$A+B \rightarrow C$ ПРИ УЧЕТЕ КОРРЕЛЯЦИИ $A-A$ И $A-B$

4.1. Упрощенный вывод уравнений кинетики рекомбинации

$A+B \rightarrow C$ при наличии корреляции

Впервые уравнение диффузионно-контролируемой реакции $A+B \rightarrow C$ рассматривалось Смолуховским при изучении процессов коллоидообразования [232]. Для биомолекулярных реакций в кристаллофосфорах уравнение для описания процессов рекомбинации носителей заряда с ионизованными центрами было предложено Антоновым-Романовским в [235]. Это уравнение широко использовалось в дальнейшем, см., например, [1,64,68,63], однако вывод его был дан лишь в работе [70]. Уравнение рекомбинации $A+B \rightarrow C$ рассматривалось и в ряде других работ [119,49]. Отличный от известных методов вывода - метод интервалов - был дан в работе [45]. Метод вывода уравнения рекомбинации $A+B \rightarrow C$, данный Вейтом [53], впервые рассмотревшим пространственные корреляции в парах частиц, рожденных в одном акте создания - генетические пары, не позволял произвести простое сравнение полученного уравнения с уравнением типа Антонова-Романовского (такая задача рассматривалась в работе [63]). При описании эксперимента использовалось то уравнение Вейта, то уравнение Антонова-Романовского без должного анализа условий применимости их. Нами в работе [66] были упрощенным способом получены уравнения Вейта, этот подход дал возможность в [66] установить связь между уравнениями Вейта и Антонова-Романовского, а также рассмотреть и более сложные задачи [71-79].

Сначала здесь рассмотрим упрощенный вывод уравнения Вейта

[53] . Пусть в момент времени $t = 0$ концентрация частиц A и B соответственно равна n_A^0 и n_B^0 . При диффузионном перемещении с относительным коэффициентом диффузии D частицы разного типа рекомбинируют друг с другом, если расстояние r между ними становится меньше радиуса сферы рекомбинации r_0 . Выведем уравнение для концентрации частиц A и B , т.е. величин $n_A(t)$ и $n_B(t)$. Рассмотрим случай, когда частицы были созданы в парах, т.е. $n_A^0 = n_B^0 = n^0$, тогда $n_A(t) = n_B(t) = n(t)$. Индексы A и B оставим, чтобы подчеркнуть тип рассматриваемых частиц. Корреляцию внутри пар частиц A и B , созданных в одном акте рождения, будем характеризовать плотностью вероятности $f(r)$ нахождения компонент пары на расстоянии r друг от друга, при этом $\int_{r_0}^{\infty} f(r) 4\pi r^2 dr = 1$, где мы ограничились лишь случаем сферической симметрии. Скорость изменения $n_A(t)$ и $n_B(t)$ запишем в виде

$$\frac{dn_A(t)}{dt} = \frac{dn_B(t)}{dt} = \left[\frac{dn(t)}{dt} \right]_H + \left[\frac{dn(t)}{dt} \right]_K, \quad (4.1.1)$$

где $\left[\frac{dn(t)}{dt} \right]_H$ и $\left[\frac{dn(t)}{dt} \right]_K$ - скорость изменения $n(t)$ из-за некоррелированного и коррелированного отжига соответственно.

Выражение $\left[\frac{dn(t)}{dt} \right]_H$ получим, рассмотрев средний поток вероятности одной B частицы на A частицу, умножив это значение на $n^2(t)$, так как всего возможно $n_A(t) \left[n_B(t) - \frac{1}{V} \right] \approx n^2(t)$

пар некоррелированных частиц. Уравнение для вероятности $\eta_1(r, t)$ нахождения в момент времени t на расстоянии r друг от друга некоррелированных A и B частиц может быть записано в виде

$$\frac{\partial \eta_1(r, t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial \eta_1(r, t)}{\partial r} \right] \quad (4.1.2)$$

Начальные и граничные условия для $\eta_1(r, t)$ представим в виде

$$\eta_1(r, t=0) = 1, \quad \eta_1(r=r_0, t) = 0, \quad (4.1.3)$$

первое из них указывает, что некоррелированные частицы распределены по объему образца V статистически, второе — условие Смолуховского (при $r=r_0$ частицы рекомбинируют).

Определив $\eta_1(r, t)$ из (4.1.2), можем вычислить $\left[\frac{dn(t)}{dt} \right]_n$:

$$\left[\frac{dn(t)}{dt} \right]_n = -4\pi r_0^2 D \left. \frac{\partial \eta_1(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} \cdot n^2(t) = -p_1(t) n^2(t). \quad (4.1.4)$$

Для коррелированных частиц уравнение для плотности вероятности $\eta_2(r, t)$ существования пары в момент времени t с расстоянием r между A и B получим, учитывая возможность уничтожения такой пары из-за рекомбинации на A частице пары B частиц, не принадлежащих данной паре, и из-за рекомбинации на B частице пары A частиц, не принадлежащих рассматриваемой паре. Имеем

$$\frac{\partial \eta_2(r, t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial \eta_2(r, t)}{\partial r} \right] - [n_A(t) + n_B(t)] p_1(t) \eta_2(r, t) \quad (4.1.5)$$

с начальными и граничными условиями

$$\eta_2(r, t=0) = f(r), \quad \eta_2(r=r_0, t) = 0 \quad (4.1.6)$$

Для $\left[\frac{dn(t)}{dt} \right]_k$, очевидно, имеем

$$\left[\frac{dn(t)}{dt} \right]_k = -4\pi r_0^2 \mathcal{D} \left. \frac{\partial n_2(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} n^0. \quad (4.1.7)$$

Решая (4.1.2) и (4.1.5) с условиями (4.1.3) и (4.1.6) для (4.1.1) с учетом (4.1.4) и (4.1.7), получаем

$$\frac{dn(t)}{dt} = -p_1(t)n^2(t) - n^0 \left[\exp \left[-2 \int_0^t p_1(t)n(t) dt \right] \right], \quad (4.1.8)$$

где

$$p_1(t) = 4\pi r_0 \mathcal{D} \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi \mathcal{D} t}} \right), \quad (4.1.9)$$

$$I = 4\pi r_0^2 \mathcal{D} \int_{r_0}^{\infty} f(r_1) \left[\frac{\partial}{\partial r} G(r,t|r_1,0) \right]_{r=r_0} 4\pi r_1^2 dr_1 \quad (4.1.10)$$

и $G(r,t|r_1,0)$ - функция Грина уравнения диффузии,

$$G(r,t|r_1,0) = \frac{1}{4\pi r r_1 \sqrt{\pi \mathcal{D} t}} \left\{ \exp \left[-\frac{(r-r_1)^2}{4\mathcal{D}t} \right] - \exp \left[-\frac{(r-r_1-2r_0)^2}{4\mathcal{D}t} \right] \right\}. \quad (4.1.11)$$

Полученное уравнение (4.1.8) совпадает с уравнением Вейта [43] и справедливо для небольших концентраций частиц, что является следствием использования уравнений лишь для одно- и двухчастичных плотностей.

При получении (4.1.8) Вейт рассматривал все возможные пары частиц АВ, определяя пары $A_i B_j$ с $i=j$ как генетические, распределение же пар $A_i B_j$ с $i \neq j$ - статистически однородное. Начальное распределение для плотностей вероятности

$W_{A_i B_j}(r,t)$, где $W_{A_i B_j}(r,t) dV_1 dV_2$ - вероятность найти A_i частицу в момент времени t в объеме dV_1 и B_j в объеме dV_2 , разделенных расстоянием r , определяется

$$W_{A_i B_j}(r, t=0) = \frac{1}{V^2} (1 - \delta_{ij}) + \frac{1}{V} f(r) \delta_{ij} \quad (4.1.12)$$

Величина $p_1(t)$ в (4.1.9) определяет поток "чужих" В частиц в отдельную А частицу. Первый член в правой части (4.1.8) определяет коррелированную рекомбинацию, экспоненциальный множитель в этом члене определяет вероятность для отдельной пары $A_i B_i$ не исчезнуть ко времени t из-за рекомбинации A_i с B_k с $k=i$ и B_i с A_l с $l \neq i$, т.е. с "чужими" частицами.

Далее рассмотрим уравнение Антонова-Романовского, которое может быть получено простым образом [67]. Рассмотрим на расстоянии r от выделенной А частицы объем dV . Число В частиц в этом объеме изменяется за время dt на величину $\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} dt dV$, где $n(r,t)$ - концентрация В частиц на расстоянии r от А частицы. Это изменение происходит из-за диффузии В частиц из объема dV в количестве $D \Delta n(r,t) dt dV$ и из-за рекомбинации В частиц с другими А частицами. Число исчезающих частиц равно $\frac{1}{n(t)} \frac{dn(t)}{dt} dt$, где $\frac{1}{n(t)} \frac{dn(t)}{dt}$ - средняя вероятность рекомбинации одной частицы. Для $n(r,t)$ получаем из уравнения баланса частиц уравнение

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = D \Delta n(r,t) + \frac{1}{n(t)} \frac{dn(t)}{dt} n(r,t). \quad (4.1.13)$$

Учитывая, что скорость изменения В частиц определяется вероятностным потоком В частиц на все А частицы, имеем

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = D \Delta n(r,t) - 4\pi r_0^2 D \left. \frac{\partial n(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} n(r,t). \quad (4.1.14)$$

Уже из такого простого вывода уравнения Антонова-Романовского видно, что оно предполагает некоторое усреднение по всем частицам, так, например, проведенная процедура одинакова для произвольно выбранной А частицы.

Начальные условия для (4.1.14) могут быть записаны в виде

$$n(r, t=0) = n^{\circ} + f(r) \quad (4.1.15)$$

Функция $f(r)$ определяется следующим образом. В реальной картине расположения частиц А и В выберем отдельную А частицу, поместим ее в начало координат, и относительно его отметим местоположение всех В частиц, то же самое сделаем и с другими А частицами. Из полученной суммарной картины при нормировке на число частиц А и объем можно определить относительную концентрацию В частиц $n(r, t=0)$. Вычитая из полученной зависимости "фон" n° получаем $f(r)$.

Функция $n(r, t)$ может быть связана со средней концентрацией частиц $n(t)$ зависимостью $n(r, t) = \eta(r, t) n(t)$, где функция распределения $\eta(r, t)$ определяется уравнением (4.1.2) с начальным условием (4.1.15). Из (4.1.14) получаем при $r \rightarrow \infty$

$$\frac{dn(t)}{dt} = -4\pi D r_0^2 \left. \frac{\partial \eta(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} n^2(t) \quad (4.1.16)$$

Итак, учет корреляций А-В здесь происходит таким образом, что вместо $\eta_1(r, t)$ и $\eta_2(r, t)$ используется лишь одна функция $\eta(r, t)$. Уравнение (4.1.16) принимает вид

$$\frac{dn(t)}{dt} = -n^{\circ} \frac{d\Phi}{dt} \exp \left[- \int_0^t 2n(t) p(t) dt \right] - p_1(t) n^2(t), \quad (4.1.17)$$

$$\frac{d\Phi}{dt} = 4\pi r_0^2 D \int_{r_0}^{\infty} \frac{f(r_1)}{n^0} \left[\frac{\partial}{\partial r} G(r, t | r, 0) \right]_{r=r_0} 4\pi r_1^2 dr_1,$$

где

$$p(t) = 4\pi r_0^2 D \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \int_{r_0}^{\infty} dr' 4\pi r'^2 G(r, t | r', 0) \left[1 + \frac{f(r')}{n^0} \right] \right\} \Big|_{r=r_0} \quad (4.1.18)$$

в отличие от $p_1(t)$ уже учитывает коррелированную рекомбинацию. Именно этим и отличаются уравнения (4.1.8) и (4.1.17), т.е. в последнем коррелированная рекомбинация учтена дважды в первом члене правой части, соответствующий экспоненциальный множитель уже не имеет разумной интерпретации - вероятность выжить КП умножается на вероятность ее избежать собственной рекомбинации.

Из (4.1.17) нетрудно получить для $n(t)$

$$n(t) = n^0 \left[1 + \Phi(t) + n^0 \int_0^t p_1(t) dt \right]^{-1}, \quad (4.1.19)$$

что при $f(r)$ в виде (3.1.20) и при $r_1 \rightarrow r_0$ приводит к физически неравномерному результату: при $t \rightarrow \infty$ отжигается лишь половина всех частиц (для реакции $A + B \rightarrow A$ мы имели $1 - e^{-1}$, см. п.3). Физическую причину такого результата мы рассмотрим в п.4.3.

4.2. Уравнение кинетики с учетом корреляций $A - A$ и $A - B$ и роль корреляций в процессах $A + B \rightarrow C$

Уравнение для процесса рекомбинации $A + B \rightarrow C$ при наличии корреляций $A - A$ и $A - B$ могут быть легко получены аналогично уравнениям (3.1.12)-(3.1.14). Здесь мы рассмотрим случай, когда концентрации частиц типа A и B равны, т.е. $n_A(t) = n_B(t) = n(t)$. Следуя п.3.1, получаем

$$\frac{dn(t)}{dt} = - \int_V \sigma(\vec{r}) \chi_{AB}(\vec{r}, t) d\vec{r}, \quad (4.2.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_{AB}^H(r, t)}{\partial t} = \hat{D} \eta_{AB}^H(r, t) + \frac{2}{n(t)} \int_V [1 - \\ - \eta_{AA}(|\vec{r} - \vec{r}'|, t)] \sigma(\vec{r}') \chi_{AB}(\vec{r}', t) d\vec{r}' \eta_{AB}^H(r, t), \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_{AB}^K(r, t)}{\partial t} = D \eta_{AB}^K(r, t) - \\ - 2n(t) \int_V \eta_{AA}(|\vec{r} - \vec{r}'|, t) \eta_{AB}^H(\vec{r}', t) \sigma(\vec{r}') d\vec{r}' \eta_{AB}^K(r, t), \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_{AA}(r, t)}{\partial t} = D_{AA} \Delta \eta_{AA}(r, t) - \frac{2}{n(t)} \int_V \{ \eta_{AB}^H(\vec{r}', t) \chi_{AB}(|\vec{r} - \vec{r}'|, t) + \\ + n^0 \eta_{AB}^K(\vec{r}', t) \eta_{AB}^H(|\vec{r} - \vec{r}'|, t) - \chi_{AB}(\vec{r}', t) \} \sigma(\vec{r}') d\vec{r}' \eta_{AA}(r, t), \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

где

$$\hat{D} = D \Delta_r - \sigma(r), \quad (4.2.5)$$

$$\chi_{AB}(r, t) = \eta_{AB}^H(r, t) n^2(t) + n^0 \eta_{AB}^K(r, t), \quad (4.2.6)$$

D_{AA} и D - относительные коэффициенты диффузии однотипных и разнотипных частиц, $\eta_{AA}(r, t)$ - парная функция распределения однотипных частиц, связанная с концентрацией пар $n_{AA}(r, t)$ однотипных частиц, разделенных расстоянием r согласно соотношению $n_{AA}(r, t) = n^2(t) \eta_{AA}(r, t)$; $\eta_{AB}^K(r, t)$ и $\eta_{AB}^H(r, t)$ - парные функции распределения КП и НП, соответственно, n^0 - начальная концентрация частиц одного типа.

Рассмотрим диффузионно-контролируемую реакцию $A + B \rightarrow C$ при неподвижных частицах A и учтем корреляции однотипных частиц.

Здесь мы покажем, что введение корреляций однотипных

частиц $A-\bar{A}$ и $B-B$ не может избавить симметричную теорию [21] от присущих ей физически неверных результатов, вопреки утверждениям работ [21,22], при описании процессов с начальными корреляциями в парах AB . Мы также покажем, как уравнения с учетом корреляции однотипных частиц при больших временах в стадии затухания рекомбинации приводят к образованию кластеров и поясним физическую картину в этом случае, см. также [223].

Из уравнений (4.2.1)-(4.2.6) для контролируемой диффузией реакции при условии мгновенной рекомбинации частиц A и B при попадании B в сферу рекомбинации A частицы получаем при $\eta_{AB}^k(r,t) \equiv 0$ и неподвижных A частицах:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -k(t)n^2(t), \quad (4.2.7)$$

$$\frac{\partial \eta_{AB}(r,t)}{\partial t} = D \Delta \eta_{AB}(r,t) + 2k(t)n(t) \left[1 - \frac{1}{2rr_0} \int_{r-r_0}^{r+r_0} \eta_{AA}(r',t) r' dr' \right] \eta_{AB}(r,t), \quad (4.2.8)$$

$$\frac{\partial \eta_{AA}(r,t)}{\partial t} = 2n(t)k(t) \left[1 - \frac{1}{2rr_0} \int_{r-r_0}^{r+r_0} \eta_{AB}(r',t) r' dr' \right] \eta_{AA}(r,t). \quad (4.2.9)$$

В последних двух уравнениях мы можем с хорошим приближением (см. [139,145]) заменить интегралы их средними значениями. Тогда вместо (4.2.8) и (4.2.9) имеем

$$\frac{\partial \eta_{AB}(r,t)}{\partial t} = D \Delta \eta_{AB}(r,t) + 2k(t)n(t) [1 - \eta_{AA}(r,t)] \eta_{AB}(r,t), \quad (4.2.10)$$

$$\frac{\partial \eta_{AA}(r,t)}{\partial t} = 2n(t)k(t) [1 - \eta_{AB}(r,t)] \eta_{AA}(r,t). \quad (4.2.11)$$

Скорость рекомбинации в (4.2.I0) и (4.2.II) определяется обычным образом:

$$k(t) = 4\pi D r_0^2 \left. \frac{\partial \eta_{AB}(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} \quad (4.2.I2)$$

Уравнения (4.2.7), (4.2.I0)-(4.2.I2) могут составлять основу для качественного анализа кинетики рекомбинации $A+B \rightarrow C$ при отсутствии начальных корреляций в $A-B$.

Прежде всего рассмотрим несколько выводов, следующих из (4.2.7), (4.2.I0)-(4.2.I2). Решение (4.2.II) при начальном условии $\eta_{AA}(r, t=0) = \eta_{AA}(r)$ и $n(t=0) = n^0$ в (4.2.7) дает

$$\eta_{AA}(r, t) = \eta_{AA}(r) \frac{(n^0)^2}{n^2(t)} \exp \left\{ -2 \int_0^t \eta_{AB}(r, \tau) n(\tau) k(\tau) d\tau \right\} \quad (4.2.I3)$$

Из самого характера процесса рекомбинации $A+B \rightarrow C$ следует, что $n(t)$ убывающая функция времени, $k(t) \geq 0$, т.е.

$\eta_{AB}(r, t)$ имеет положительную производную по r и $\eta_{AB}(r \rightarrow \infty, t) = 1$. Из этого, предполагая $\eta_{AB}(r, t=0) = 1$, имеем $\eta_{AB}(r, t) \leq 1$ для всех r и t . В этом случае экспоненциальный член в (4.2.I3) не может скомпенсировать

$(n^0)^2 / n^2(t)$ и $\eta_{AA}(r, t)$ возрастает. Из (4.2.7) и (4.2.I0) нетрудно видеть, что $k(t)$ уменьшается, а вместе с

тем и кинетика рекомбинации замедляется. С аналогичной ситуацией мы имели дело в [139] для реакции $A+B \rightarrow A$ (см.п.4).

Основываясь на простых физических соображениях, оценим время, когда эффект кластеризации ощутимо влияет на кинетику

рекомбинации. Из определения $\eta_{AA}(r, t) = n_{AA}(r, t) / n^2(t)$, где $n_{AA}(r, t)$ - концентрация пар частиц A с расстоянием внутри пары r . Пусть при $t=0$ распределение A статистически однородное, тогда $n_{AA}(r, t=0) = (n^0)^2$. Увеличение $\eta_{AA}(r, t)$ для малых значений r (при $r \rightarrow \infty$ имеем $\eta_{AA}(r) \rightarrow 1$ по определению), как мы отмечали ранее, означает, что по мере того как происходит реакция эффективно сначала исчезают изолированные частицы. Доля пар частиц A с малым расстоянием внутри пары в общем числе пар увеличивается. Для того, чтобы такие пары значительно влияли бы на кинетику рекомбинации, число их должно быть сравнимо с числом изолированных частиц A . Поскольку A частицы неподвижны, то число пар с расстоянием $r \leq r'$ внутри пар не может увеличиваться со временем и максимальное число их будет при $t=0$. Величину r' мы выберем так, чтобы эффект экранировки частицы A другой частицей A был бы еще заметен. Так, если $r' = 4r_0$, то эффективный коэффициент скорости рекомбинации (см. п.3) равен $4\pi D r_0 \cdot 0,816$. Среднюю концентрацию пар с $r \leq r'$ при $r_0^3 n^0 \ll 1$ можно оценить как $n^0 \left(\frac{r'}{R}\right)^3$ ($r' \ll R$). Значительный вклад в кинетику рекомбинации выделенные пары дадут лишь когда $n(t) \sim n^0 \left(\frac{r'}{R}\right)^3$ (в действительности к моменту времени t число r' - пар значительно сократится из-за рекомбинации в них B частиц). Так как кластеризация замедляет скорость реакции из-за эффекта экранировки, то оценкой $n(t)$ сверху может служить зависимость $n(t) = n^0 / \left(1 + 4\pi D r_0 n^0 t\right)$. В таком случае получаем, что кластеризация играет существенную роль времени $t \sim \left(\frac{R}{r'}\right)^3 \frac{1}{4\pi D r_0 n^0}$. Так, например, при $R/r' = 25$ получаем $1 - n(t)/n^0 \sim 10^{-4}$, т.е. эффект кластеризации при ре-

реакции $A + B \rightarrow C$ при $r_0^3 n_A \ll 1$ практически не влияет на кинетику рекомбинации. Аналогичную ситуацию можно ожидать и в случае подвижных A частиц. В этом случае кластеры частиц

A распадаются не только вследствие реакции на них частиц B , но и из-за диффузии A . С другой стороны, возможно образование новых кластеров. В работе [228] моделировался процесс рекомбинации $A + B \rightarrow C$ при подвижных A и B частицах в кубе с ребром $L = 50$ (в относительных единицах) при начальном числе частиц в кубе $N_A^0 = N_B^0 = 100$. В процессе рекомбинации отмечалось изменение формы распределения частиц со временем, однако для изменения среднего числа частиц не было найдено какого-либо отклонения от обычного бимолекулярного закона до момента времени, когда $N_A(t)/N_A^0 \sim 0,3$.

Рассмотрим теперь симметричную формулировку задачи. Для этого необходимо положить в (4.2.8) $\eta_{AB}(r, t=0) = 1 + \frac{f(r)}{n^0}$. Нетрудно показать, что чисто коррелированный отжиг из (4.2.8) следует лишь при $\eta_{AA}(r, t) \equiv 0$. Действительно, из (4.2.8) и (4.2.12) имеем

$$k(t) = 4\pi D r_0^2 \left. \frac{\partial \varphi^k(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} \exp \left[2 \int_0^t n(\tau) k(\tau) d\tau \right], \quad (4.2.14)$$

где $\varphi^k(r, t)$ - решение уравнения (3.6.2) с условиями (3.1.20) и (3.6.4). Из (4.2.14) получаем

$$\frac{dn(t)}{dt} = -n^0 \frac{d\phi(t)}{dt} \quad (4.2.15)$$

(см. замечание в гл.3 после формулы (3.2.13)).

При $\eta_{AA}(r, t=0) \neq 0$ окрестность частиц А "замазывается" фоном от I в распределении $\eta_{AB}(r, t=0) = 1 + f(r)/n^0$ и чисто коррелированная рекомбинация невозможна.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Пренебрежем эффектом "исключенного" объема и примем $\frac{4}{3} \pi r_0^3 n_A \ll 1$ (рассматриваем начальную стадию накопления, длительное накопление может значительно изменить картину, см. следующий пункт настоящей работы). При создании КП корреляции между однотипными частицами возникают вследствие рекомбинации компонент вновь образованной пары, обозначим ее $A_i B_i$, на компонентах ранее созданных пар $A_k B_k$ (мы здесь пренебрегаем эффектом более высокого порядка малости из-за пар $A_k B_l$ с $k \neq l$). Для того, чтобы такая рекомбинация имела место, необходимо создать $A_i B_i$ в непосредственной близости от какой-либо из пар (вероятность этого $\sim r_i^3 n'$, где n' - концентрация частиц одного типа к моменту создания пары $A_i B_i$, $f(r)$ мы выбрали в виде (3.2.20) и должно попасть B_i в сферу рекомбинации A_k или B_k в сферу рекомбинации A_i (вероятность этого при $r_1 \rightarrow r_0$ в двумерном и трехмерном случаях стремится к нулю, считаем здесь сферы непроницаемыми). Из сказанного следует, что при создании в начальных стадиях в общем случае не возникает сильных отрицательных корреляций (и нарушение условий $n_{AA}(r, t=0) = n_A^2$ из-за сильной корреляции в создаваемых парах АВ. Таким образом, из-за процесса создания в области малых r $\eta_{AA}(r, t=0) \neq 0$ и получить чисто коррелированную рекомбинацию невозможно.

На рис.4.1 мы привели результаты моделирования накопления КП в двухмерной картине. В квадрате со стороной $L = 100 r_0$ слу-

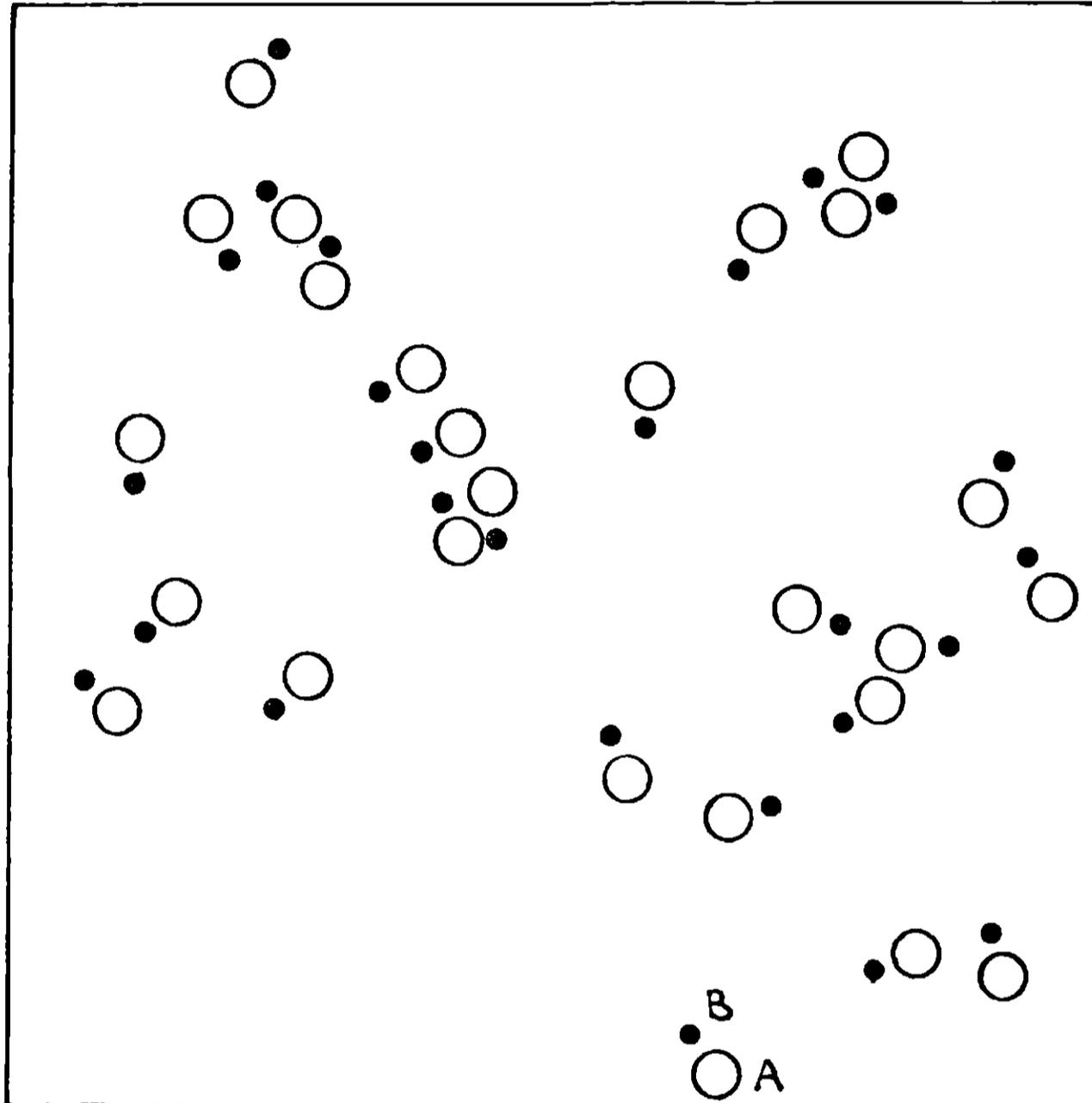


Рис. 4.1. Моделирование накопления коррелированных пар частиц A и B в двумерной картине, $\pi r_0^2 n_A = 0,0314$.

чайным образом определяется центр частицы A с радиусом рекомбинации r_0 , затем на расстоянии $r_1 = 1,4 r_0$ от центра частицы A в случайно выбранном направлении помещается точка-частица B . Такой процесс создания пар с учетом рекомбинаций повторяется до создания 100 частиц одного типа в квадрате. На сторонах квадрата задаются циклические граничные условия. На рис. 4.1 показана четвертая часть квадрата. Из 102 создаваемых пар в среднем две попадали своими компонентами на компоненты ранее созданных пар. Если теперь разрешить B частицам диффузионно перемещаться, то за время $t \sim \frac{r_1^2}{D}$ основная часть пар AB претерпит коррелированную рекомбинацию, а незначительная часть пар с близко находящимися A частицами не дадут практически существенного вклада в общее число рекомбинаций.

В [22] для $\eta_{AA}(r, t=0) = 1$ утверждалось, что в процессе рекомбинации за малый промежуток времени $t \sim \frac{r_0^2}{D} \frac{4\pi r_0^3 n_A}{3}$ распределение однотипных частиц спадает так сильно, что далее происходит чисто коррелированный отжиг пар (для этого необходимо $\eta_{AA}(r, t) = 0$, см. (4.2.15)). Покажем, что необходимое в [80, 82] для получения коррелированного отжига появление "сильной отрицательной" корреляции однотипных частиц противоречит физической картине рекомбинации КП. Пусть концентрация созданных КП равна n^0 , поскольку $\eta_{AA}(r, t=0) = 1$, мы "неблагоприятные" пары не рассматриваем. Проведем мысленно около каждой A частицы сферу радиуса r_1 . При малых значениях $S' = \frac{4}{3}\pi r_1^3 n^0$ лишь доля S' от всех A частиц будет иметь пересекающиеся сферы радиуса r_1 . Из таких пар лишь небольшая часть пар $A_i B_i$ и $A_l B_l$, где $|\vec{r}_{B_i} - \vec{r}_{A_l}| < r_1$ и $|\vec{r}_{B_l} - \vec{r}_{A_i}| < r_1$ могут внести

изменения в $\eta_{AA}(r, t=0)$ за время $t \leq r_0^2/D$. Поскольку таких пар мало, в такой же мере изменится и $\eta_{AA}(r, t)$ и $\eta_{AA}(r, t) \neq 0$ при малых r , чтобы обеспечить коррелированный отжиг.

Из рассмотренного выше однозначно следует, что в реальной физической картине рекомбинации корреляция разнотипных частиц не приводит к таким корреляциям однотипных частиц, чтобы был пригоден симметричный подход для описания реакций $A+B \rightarrow C$ при наличии начальных корреляций в парах AB , а также не существует характерного времени $t \sim \frac{r_0^2}{D} \frac{4}{3} \pi r_0^3 n_A$ для образования отрицательной корреляции в распределении однотипных частиц. Симметричный подход, как требующий выполнения противоречащих реальной физической картине условий, непригоден для описания реакций $A+B \rightarrow C$ при наличии начальных корреляций AB .

Уравнения (4.2.1)-(4.2.6) для диффузионно-контролируемой реакции при условии мгновенной рекомбинации частиц B на сфере рекомбинации A частиц являются обобщением уравнений Вейта [53] на случай учета корреляций между однотипными частицами. При

$\eta_{AA}(r, t) \equiv 1$ уравнения для диффузионно-контролируемой реакции $A+B \rightarrow C$

$$\frac{dn(t)}{dt} = -n^0 4\pi D r_0^2 \left. \frac{\partial \eta_{AB}^K(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} - 4\pi D r_0^2 \left. \frac{\partial \eta_{AB}^H(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} n^2(t), \quad (4.2.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_{AB}^H(r, t)}{\partial t} = & D \Delta_r \eta_{AB}^H(r, t) + \frac{2}{n(t)} [n^0 k^K(t) + n^2(t) k^H(t)] \times \\ & [1 - I(r, r_0; \eta_{AA})] \eta_{AB}^H(r, t), \end{aligned} \quad (4.2.17)$$

$$(I(r, r_0, f)) = \frac{1}{2\pi r r_0} \int_{r-r_0}^{r+r_0} f(r') r' dr'$$

$$\frac{\partial \eta_{AB}^k(r,t)}{\partial t} = \mathcal{D} \Delta \eta_{AB}^k(r,t) - 2n(t) k^H(t) I(r, r_0; \eta_{AA}) \eta_{AB}^k(r,t), \quad (4.2.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_{AA}(r,t)}{\partial t} = & \mathcal{D}_{AA} \Delta \eta_{AA}(r,t) - \frac{2}{n(t)} [k^H(t) I(r, r_0; \chi_{AB}) + \\ & + n^0 k^k(t) I(r, r_0; \eta_{AB}) - n^0 k^k(t) - n^2(t) k^H(t)] \eta_{AA}(r,t) \end{aligned} \quad (4.2.19)$$

переходят в уравнения Вейта (величины $k^k(t)$ и $k^H(t)$ определены в (3.1.25), $\chi_{AB}(r,t)$ - в (4.2.6)).

4.3. Симметричный и несимметричный подходы в теории процессов рекомбинации

Задачи рекомбинации частиц A и B по реакции $A+B \rightarrow A$ и $A+B \rightarrow C$ при наличии начальных пространственных корреляций типа $A-B$ существенно отличаются от большинства задач статистической физики тем, что фактически полностью в начальные моменты времени для описания системы необходимо задать N -частичную функцию распределения. Так как частицы, имевшие ближе партнеров рекомбинации, чем другие частицы, выбывают из дальнейшего процесса вследствие рекомбинации быстрее (КП) и уносят вместе с тем информацию об их "избранном" состоянии, здесь невозможно приписать элемент сходства всем частицам с начала реакции. Ситуация здесь сходна с таковой в кинетической теории газов, - до того как частицы не испытали ни одного столкновения, система фа-

ктически должна описываться N -частичной функцией распределения и лишь после нескольких столкновений, когда частицы приобретают элемент сходства, возможно сокращенное описание системы. Казалось бы, из этого следует, что построение теории реакций при наличии начальной пространственной корреляции - безнадёжная затея, но выход здесь в том, что можно выделить и описать при малых концентрациях частиц отдельно стадии коррелированной рекомбинации и некоррелированной. В коррелированной стадии в этом случае рекомбинируют лишь изолированные пары частиц, но все эти пары имеют элемент сходства, в некоррелированной стадии же элемент сходства имеют все частицы - все они продифундировали на расстоянии больше среднего между парами AB , такие только физически и остаются в этой стадии. Из этих соображений следует, что можно попытаться разделить с самого начала по элементу сходства все пары AB на КП и НП. Именно так были получены уравнения Вейта и уравнения для реакций $A + B \rightarrow A$. Использование двух функций распределения отдельно для КП и НП вовсе не означает какой-либо парадокс избытка информации, просто вместо решения N -частичной задачи мы решаем двухчастичную для КП и НП. Но при разбиении всех пар на КП и НП возникает принципиальная трудность. Отдельные уравнения для КП и НП означают, что в любой момент времени мы можем сказать какова функция распределения КП и НП, т.е. как будто можем различить КП и НП даже тогда, когда каждая частица прошла расстояние более среднего между КП в начальный момент времени, хотя пары при этом отличить невозможно. Это, конечно, является ценой, которую мы платим за приближенное решение столь сложной N -частичной задачи. Однако эту трудность фак-

тически можно в известной мере преодолеть, если задавать $f(r)$ для КП, как имеющую смысл лишь до расстояний порядка между КП (см. п.3).

Тут же возникает и другой вопрос – вопрос разделения реальной функции распределения, полученной способом, описанным в предыдущем пункте, на части КП и НП. Такое разделение является неоднозначным, это отмечалось в работе [80]. Если бы мы знали, что в начальный момент времени корреляции между однотипными частицами отсутствовали, то в принципе по нескольким различным по временам картинам суммарного распределения мы могли бы определить распределение для КП, если же неизвестно, что $\eta_{AA}(r, t=0) = 1$, то такая процедура некорректна. Невозможность точного разделения функции распределения в последнем случае, однако, не имеет особого значения при описании кинетики процесса рекомбинации:

при значительных начальных корреляциях внутри КП неважно, какой является функция распределения НП (кроме, конечно, случая, когда однотипные частицы образуют явно выраженные кластеры).

При $\eta_{AA}(r, t=0) = 1$ задание функции распределения НП, например, в виде I или $1 - \frac{r_0}{r}$ незначительно меняет кинетику рекомбинации.

В случае же, если значения функции распределения КП в области $r \sim r_0$ сравнимы с таковыми для НП, оба подхода дают практически одинаковые результаты, как это видно из анализа в п.3. Полученные там результаты показывают, что несимметричный подход корректно определяет основные стадии в процессе рекомбинации. Дело в конечном счете не в том, какое приближение лучше или хуже. Несимметричный подход универсален в том смысле, что дает возможность описать одним уравнением весь процесс отжига – как

коррелированную, так и некоррелированную стадии, приводя к разумным результатам в предельных случаях сильной и слабой корреляции, а в промежуточных случаях дает результаты, совпадающие с точностью, достаточной для описания эксперимента, с результатами симметричного подхода. Уравнения кинетики в несимметричном приближении для реакций $A+B \rightarrow C$ в отсутствие корреляции между однотипными частицами использовались неоднократно при описании эксперимента и выделении коррелированной и некоррелированной стадии [II] (в экспериментальных кривых затухания или отжига наблюдаются два пика, в симметричной теории же кривые отжига не дают двух пиков [254]). Это показывает плодотворность несимметричного подхода при описании кинетики рекомбинации.

4.4. Влияние начального распределения частиц на кинетику рекомбинации при наличии кулоновского притяжения

При определении кинетики рекомбинации при наличии кулоновского притяжения между частицами A и B также в общем случае необходимо формулировать задачу в несимметричном приближении. При интерпретации эксперимента часто используется для коэффициента скорости рекомбинации выражение (2.1.17), полученное простой заменой радиуса сферы рекомбинации Γ_0 в известной формуле диффузионной теории (3.2.4) радиусом Онсагера R' . Далее так полученное $\kappa(t)$ подставляется в уравнении кинетики типа (3.2.2). Однако, как показано в [86], выражение (2.1.17) получается из уравнения Смолуховского лишь при начальном условии в виде больцмановского распределения (2.1.15). Больцмановское распределение в случае кулоновского притяжения дает

$\eta(r, t=0) \gg 1$ в области малых r , что указывает на необходи-

мость использования несимметричного подхода. (Близко расположенные пары АВ имеют повышенную вероятность рекомбинации как из-за их пространственного распределения, так и из-за притяжения). Из сказанного следует, что выражение (2.1.17) может быть использовано лишь при описании кинетики рекомбинации изолированных пар с начальным больцмановским распределением, эффекты же конкуренции разных пар в симметричном приближении в этом случае не могут быть описаны корректно. Для описания кинетики рекомбинации $A+B \rightarrow C$ необходимо использовать уравнения (2.1.8)-(2.1.10), где уравнения для $\eta^K(r,t)$ и $\eta^H(r,t)$ имеют вид

$$\frac{\partial \eta^K(r,t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial \eta^K(r,t)}{\partial r} + R' \eta^K(r,t) \right] - 2 \kappa^H(t) n(t) \eta^K(r,t), \quad (4.4.1)$$

$$\frac{\partial \eta^H(r,t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial \eta^H(r,t)}{\partial r} + R' \eta^H(r,t) \right] \quad (4.4.2)$$

и начальные условия

$$\eta^K(r,t=0) = f(r), \quad \eta^H(r,t=0) = 1 \quad (4.4.3)$$

Симметричная формулировка задачи может быть использована, если $\eta^K(r,t) = 1$. Далее мы определим $\kappa(t)$ в симметричном приближении при $\eta(r,t=0) = 1$, такой случай имеет практический интерес [93,94,100].

Решение (4.4.2) мы будем искать, аналогично [86], в виде

$$\eta(r,t) = 1 + \frac{S'(r)}{S'(r_0)} [f(r,t) - 1], \quad (4.4.4)$$

где $f(r,t)$ - искомая функция, а

$$S'(r) = \int_r^{\infty} \frac{1}{r^2} \exp\left(\frac{R'}{r}\right) dr \quad (4.4.5)$$

Уравнение для $f(r, t)$ имеет вид

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 f(r, t)}{\partial r^2} + \mathcal{D} \frac{\partial f(r, t)}{\partial r} \left[\frac{2S'(r)}{S(r)} + \frac{2}{r} + \frac{R'}{r^2} \right] \quad (4.4.6)$$

и начальные условия и граничные условия

$$f(r, t=0) = 1, f(r, t) < \infty, f(r=r_0, t) = 0 \quad (4.4.7)$$

Уравнение (4.4.6) полезно тем, что в нем коэффициент при $\partial f(r, t) / \partial r$ в области больших r и в области $r_0 \sim 2R'$ незначителен, более высокого порядка малости, чем коэффициент при $\partial \eta(r, t) / \partial r$ в уравнении (4.4.2). Пренебрегая членом с $\frac{\partial f(r, t)}{\partial r}$ в (4.4.6), имеем

$$f(r, t) = e^{-z} f \left\{ (r-r_0) / 2\sqrt{\mathcal{D}t} \right\} \quad (4.4.8)$$

Из (4.4.4.) и (3.3.7) получаем

$$K(t) = 4\pi \mathcal{D} R' \left[\frac{\exp\left(\frac{R'}{r_0}\right)}{\exp\left(\frac{R'}{r_0}\right) - 1} + \left(\frac{r_0}{R'}\right)^2 \frac{R'}{\sqrt{\pi \mathcal{D} t}} \right]. \quad (4.4.9)$$

В отличие от (2.1.17) в (4.4.9) нестационарная часть не имеет существенного значения при $t > \frac{r_0^2}{R'^2} \frac{r_0^2}{\mathcal{D}}$. Полученные в более поздних работах [94, 100] результаты подтверждают этот вывод.

В заключение отметим, что, хотя нестационарный член в КСР в 3-х мерной задаче в отсутствие кулоновского притяжения между частицами A и B играет менее важное значение, чем при наличии притяжения (при равновероятном начальном пространственном распределении частиц A и B , $\eta(r, t=0) = 1$, нестационарный член существенен лишь до времен $t \sim \frac{r_0^2}{\mathcal{D}}$), нестационарная часть КСР может значительно измениться при отличном от $\eta(r, t=0) = 1$ распределении. Так, нами в [91] было определено КСР при решении уравнения (4.12) с начальным условием

$$\eta(r, t=0) = 1 - \exp\left(-\frac{r-r_0}{a}\right), \quad (4.4.10)$$

где a - характерное расстояние (сходная экспоненциальная зависимость может получиться в результате накопления частиц, см. (6.4.8)).

Решая (4.1.2) методом преобразования Лапласа, с учетом (4.4.10), для КСР можно получить

$$\kappa(t) = 4\pi D r_0 \left\{ 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{Dt}}{a} + \exp\left(\frac{D}{a^2} t\right) \left[\Phi\left(\frac{\sqrt{Dt}}{a}\right) - 1 \right] \left(2 \frac{D}{a^2} t + 1 - \frac{r_0}{a} \right) \right\}, \quad \Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-z^2) dz, \quad (4.4.11)$$

При малых t (4.4.11) дает $\kappa(t \leq \frac{r_0^2}{D}) = \frac{4\pi D r_0^2}{a}$, в отличие от случая $\eta(r, t=0) = 1$, где $\kappa \rightarrow \infty$.

При больших t имеем

$$\kappa(t) = 4\pi D r_0 \left[1 + \frac{r_0^2}{\sqrt{\pi D t}} + \frac{a^3 - r_0 a^2}{2 D t \sqrt{\pi D t}} \right]. \quad (4.4.12)$$

5. СТАТИЧЕСКИЙ РАСПАД $A + B \rightarrow A$ и $A + B \rightarrow C$

5.1. Перенос энергии в отсутствие миграции возбуждения по донорам

Основной характеристикой процесса переноса энергии от возбужденного донора к акцептору является усредненная по распределению доноров и акцепторов вероятность выживания возбужденного донора (ВВД) к моменту времени t . В работах [156, 157] при отсутствии переноса энергии по донорам и обратного переноса от акцепторов к донорам, используя диаграммную технику (в [156] аналогичную развитой в теории электронных состояний разупорядоченной решетки [169]), для ВВД было получено общее выражение

$$w(t) = \exp \sum_{\vec{m}} \ln \left\{ 1 - c_A + c_A \exp \left[-t \sigma(\vec{m}|1) \right] \right\}, \quad (5.1.1)$$

где c_A — доля узлов решетки, занимаемая акцепторами A ; $\sigma(\vec{m}|1)$ — скорость переноса энергии от донора в узле 0 к акцептору в узле \vec{m} .

В (5.1.1) суммирование проводится по всем узлам решетки, кроме 0 . В работах [170] и [172] (5.1.1) было получено усреднением $\exp \left[- \sum_{\vec{m}} \sigma(\vec{m}|1) \right]$ с функцией распределения вероятностей, не допускающей одновременного нахождения в одном узле решетки более одного акцептора. Пренебрежением этим эффектом приводит к результату Ферстера [171]

$$w(t) = \exp \left\{ -c_A \sum_{\vec{m}} \left[1 - \exp \left[-t \sigma(\vec{m}|1) \right] \right] \right\}, \quad (5.1.2)$$

справедливому для малых значений c_A .

Далее с помощью способа, отличного от известных в литературе и допускающего обобщение на случай произвольных пространственных распределений и больших концентраций акцепторов с учетом миграции возбуждения по донорам, получим выражение (5.1.1) [145].

Рассмотрим ансамбль макроскопически идентичных систем объемом V , содержащий N узлов решетки, из которых N_A заняты акцепторами и N_D возбужденными донорами в момент времени t , $N_A + N_D \leq N$. Теперь проблема может быть легко сформулирована в терминах многочастичных вероятностей. Определим $\rho(\vec{n}_1, \dots, \vec{n}_r, \vec{m}_1, \dots, \vec{m}_s, t)$ как вероятность найти конфигурацию с $\vec{n}_1, \dots, \vec{n}_r$ узлами, занятыми акцепторами, и $\vec{m}_1, \dots, \vec{m}_s$ - возбужденными донорами в момент времени t . Изменение введенных вероятностей со временем описывается цепочкой уравнений

$$\frac{d\rho(\vec{m}_1, t)}{dt} = - \sum_{\vec{n}_1 \neq \vec{m}_1} \sigma(|\vec{n}_1 - \vec{m}_1|) \rho(\vec{n}_1, \vec{m}_1, t), \quad (5.1.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho(\vec{n}_1, \vec{m}_1, t)}{dt} = & - \sigma(|\vec{n}_1 - \vec{m}_1|) \rho(\vec{n}_1, \vec{m}_1, t) - \\ & - \sum_{\vec{n}_2 (\neq \vec{n}_1, \vec{m}_1)} \sigma(|\vec{n}_2 - \vec{m}_1|) \rho(\vec{n}_1, \vec{n}_2, \vec{m}_1, t), \end{aligned} \quad (5.1.4)$$

.....

Расцепим (5.1.3), (5.1.4), используя суперпозиционное приближение

$$\rho(\vec{n}_1, \vec{n}_2, \vec{m}_1, t) = \frac{\rho(\vec{n}_1, \vec{m}_1, t) \rho(\vec{n}_2, \vec{m}_1, t) \rho(\vec{n}_1, \vec{n}_2)}{\rho(\vec{m}_1, t) \rho(\vec{n}_1) \rho(\vec{n}_2)}. \quad (5.1.5)$$

Пренебрежем корреляцией в распределении акцепторов, находящихся

в разных узлах

$$\rho(\vec{n}_1, \vec{n}_2) = \rho(\vec{n}_1) \rho(\vec{n}_2), \quad \vec{n}_1 \neq \vec{n}_2 \quad [\rho(\vec{n}_1, \vec{n}_1) \neq 0] \quad (5.1.6)$$

(для произвольного распределения акцепторов мы будем иметь

$$\rho(\vec{n}_1, \vec{n}_2) = \rho(\vec{n}_1) \rho(\vec{n}_2) f(\vec{n}_1, \vec{n}_2); \quad f(\vec{n}_1, \vec{n}_2) \text{ - произвольная функция})$$

Введем парные вероятности $\eta(|\vec{m}|, t) = \eta(|\vec{n}_1 - \vec{m}_1|, t) = \rho(\vec{n}_1, \vec{m}_1, t) / \rho(\vec{n}_1) \rho(\vec{m}_1, t)$ и используем макроскопическую однородность рассматриваемой системы, тогда $\rho(\vec{m}_1, t) =$

$$\rho(\vec{m}_2, t) = \rho(\vec{m}_1, t) = N_B(t)/N = c_B(t), \quad \rho(\vec{n}_1) = \rho(\vec{n}_2) = \dots = N_A/N = c_A.$$

Подстановка (5.1.5) и (5.1.6) в (5.1.4) и использование (5.1.3) приводит к системе уравнений

$$\frac{dc_B(t)}{dt} = -c_A c_B(t) \sum_{\vec{m}} \sigma(|\vec{m}|) \eta(|\vec{m}|, t), \quad (5.1.7)$$

$$\frac{d\eta(|\vec{m}|, t)}{dt} = -\sigma(|\vec{m}|) \eta(|\vec{m}|, t) + c_A \sigma(|\vec{m}|) \eta^2(|\vec{m}|, t). \quad (5.1.8)$$

Решение (5.1.8) с начальным условием $\eta(|\vec{m}|, t=0) = 1$ дает

$$\eta(|\vec{m}|, t) = \exp[-t\sigma(|\vec{m}|)] \{1 - c_A + c_A \exp[-t\sigma(|\vec{m}|)]\}^{-1} \quad (5.1.9)$$

Из (5.1.7) и (5.1.9) с $c_B(t=0) = c_B$ определяя ВВД

$$\omega(t) = c_B(t)/c_B, \quad \text{мы получаем выражение (5.1.1). Подчер-$$

кнем, что именно учет при суммировании в (4) ограничения

$\vec{n}_1 \neq \vec{n}_2$ приводит к результату (I), без этого ограничения получаем (5.1.2).

Основное приближение в [145] заключается в замене суммы по узлам решетки, занятыми акцепторами, суммой по всем узлам ре-

сетки, умноженной на долю узлов, занятых акцепторами:

$\sum_n^{N_A} \rightarrow c_A \sum_n^N$. Уравнения (5.1.7) и (5.1.8) получены в действительности в том же приближении.

Определение ВВД для произвольного распределения акцепторов рассмотрим на примере непрерывной модели. Тогда вместо (5.1.7) и (5.1.8) мы имеем

$$\frac{dc_B(t)}{dt} = -n_A \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \eta(r,t) 4\pi r^2 dr c_B(t), \quad (5.1.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\eta(r,t)}{dt} = & -\sigma(r) \eta(r,t) - n_A \int \eta(\vec{r}',t) \sigma(\vec{r}') \eta_{AA}(|\vec{r}-\vec{r}'|) \times \\ & \times d\vec{r}' \eta(r,t) + \frac{1}{c_B(t)} \frac{dc_B(t)}{dt} \eta(r,t), \end{aligned} \quad (5.1.11)$$

где r_0 - минимальное расстояние, с которого возможен перенос возбуждения, $n_A = N_A/V$ - концентрация акцептора, $\eta_{AA}(r)$ - парная функция распределения акцептора.

В частности из (5.1.10) и (5.1.11) при

$$\eta_{AA}(\vec{r}-\vec{r}') = 1 - v_A \delta(\vec{r}-\vec{r}'), \quad (5.1.12)$$

где v_A - объем, занимаемый одним акцептором, получаем

$$w(t) = \exp \left\{ \frac{1}{v_A} \int_{r_0}^{\infty} \ln [1 - n_A v_A + n_A v_A \exp[-t\sigma(r)]] 4\pi r^2 dr \right\} \quad (5.1.13)$$

Выражение (5.1.13) получается и непосредственно из (5.1.1) заменой $\sum_n \rightarrow \frac{1}{v_A} \int dV$, где v_A - объем одной ячейки решетки.

При $\eta_{AA}(r) = 1$ мы имеем из (5.1.10) и (5.1.11) контину-

альный аналог (5.1.2) $w(t) = \exp\left\{-n_A \int_{r_0}^{\infty} [1 - \exp[-t\sigma(r)]] 4\pi r^2 dr\right\}$.
 Отметим еще раз, что уравнение (5.1.11) отличается от используемых обычно в теории реакций $A+B \rightarrow A$ именно учетом корреляций $A-A$. В [171] фактически принималось $\eta_{AA}(r) \equiv 1$.
 Уравнения (5.1.10) и (5.1.11) дают возможность определить ВВД для произвольного пространственного распределения акцепторов, задаваемого парной функцией распределения.

5.2. Перенос энергии при наличии миграции возбуждения по донорам

Сформулируем задачу в более общем виде [145, 188], чем в п.5.1. Пусть в макроскопической системе объемом V в начальный момент времени $t=0$ имеется N_A акцепторов и N_D возбужденных доноров и $N_{\bar{D}}$ невозбужденных доноров, $N_D + N_{\bar{D}} = N_{D^0}$, где N_{D^0} — общее число доноров. Для ансамбля макроскопически однородных тождественных систем определим $\int_{A...A} \mathcal{D}\bar{\mathcal{D}}$
 $\dots \bar{\mathcal{D}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_k, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_L, \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_n, t) d\vec{R}_1 \dots d\vec{r}'_n$ как вероятное число конфигураций, где k акцепторов находятся в элементах объема $d\vec{R}_1, \dots, d\vec{R}_k$ около точек $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_k$, соответственно; L возбужденных доноров в объемах $d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_L$ около точек $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_L$ и n невозбужденных доноров в $d\vec{r}'_1, \dots, d\vec{r}'_n$ около точек $\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_n$ в момент времени t .

Для введенных плотностей вероятности можем написать систему зацепляющихся уравнений аналогично (5.1.3) и (5.1.4)

$$\frac{d\rho_D(\vec{r}, t)}{dt} = - \int \sigma(\vec{r}, \vec{R}) \rho_{A\mathcal{D}}(\vec{r}, \vec{R}, t) d\vec{R}, \quad (5.2.1)$$

$$\frac{d\rho_{A\mathcal{D}}(\vec{R}, \vec{r}, t)}{dt} = -\sigma(\vec{r}, \vec{R}) \rho_{A\mathcal{D}}(\vec{R}, \vec{r}, t) - \int \sigma(\vec{r}, \vec{R}_1) \rho_{AA\mathcal{D}}(\vec{R}, \vec{R}_1, \vec{r}, t) d\vec{R}_1 -$$

$$- \int \sigma_1(\vec{r}, \vec{r}') \rho_{A\mathcal{D}\bar{\mathcal{D}}}(\vec{R}, \vec{r}, \vec{r}', t) d\vec{r}' + \int \sigma_1(\vec{r}, \vec{r}') \rho_{A\bar{\mathcal{D}}\mathcal{D}}(\vec{R}, \vec{r}, \vec{r}', t) d\vec{r}', \quad (5.2.2)$$

где $\sigma_1(\vec{r}, \vec{r}')$ - скорость передачи энергии возбуждения с донора на невозбужденный донор, где первый находится в точке \vec{r} , а второй в \vec{r}' . Области интегрирования в (5.2.1) и (5.2.2) определим позднее.

Цепочку уравнений замыкаем в суперпозиционном приближении:

$$\rho_{A\mathcal{D}\bar{\mathcal{D}}}(\vec{R}, \vec{r}, \vec{r}', t) = \frac{\rho_{A\mathcal{D}}(\vec{R}, \vec{r}, t) \rho_{A\bar{\mathcal{D}}}(\vec{R}, \vec{r}', t) \rho_{\mathcal{D}\bar{\mathcal{D}}}(\vec{r}, \vec{r}', t)}{\rho_A(\vec{R}) \rho_{\mathcal{D}}(\vec{r}, t) \rho_{\bar{\mathcal{D}}}(\vec{r}', t)}, \quad (5.2.3)$$

аналогичным образом заменяем и $\rho_{AA\mathcal{D}}(\vec{R}, \vec{R}_1, \vec{r}, t)$.

Предполагая рассматриваемую систему однородной с $\sigma_1(\vec{r}, \vec{r}') = \sigma_1(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ и вводя парные функции распределения акцептор-возбужденный донор $\eta_{A\mathcal{D}}(r, t)$, акцептор - невозбужденный донор $\eta_{A\bar{\mathcal{D}}}(r, t)$, донор - невозбужденный донор $\eta_{\mathcal{D}\bar{\mathcal{D}}}(r, t)$ согласно соотношениям

$$\rho_{A\mathcal{D}}(r, t) = n_A n_{\mathcal{D}}(t) \eta_{A\mathcal{D}}(r, t), \quad \rho_{A\bar{\mathcal{D}}}(r, t) = n_A n_{\bar{\mathcal{D}}}(t) \eta_{A\bar{\mathcal{D}}}(r, t),$$

$$\rho_{AA}(r) = n_A^2 \eta_{AA}(r), \quad \rho_{\mathcal{D}\bar{\mathcal{D}}}(r, t) = n_{\mathcal{D}}(t) n_{\bar{\mathcal{D}}}(t) \eta_{\mathcal{D}\bar{\mathcal{D}}}(r, t) \quad (5.2.4)$$

где $n_{\mathcal{D}}(t)$ и $n_{\bar{\mathcal{D}}}(t)$ - концентрации соответственно доноров и невозбужденных доноров в момент t . В дальнейшем полагаем $\eta_{\mathcal{D}\bar{\mathcal{D}}}(r, t) = 1$.

Используя очевидное условие

$$\rho_{A\mathcal{D}}(r, t) + \rho_{A\bar{\mathcal{D}}}(r, t) = n_A n_{\mathcal{D}}^0, \quad (5.2.5)$$

где n_D^0 - полная концентрация доноров, получаем

$$\frac{dn_D(t)}{dt} = - \int_{r_0}^{\infty} \eta_{AD}(r,t) 4\pi r^2 dr n_A n_D(t), \quad (5.2.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_{AD}(r,t)}{dt} = & - \sigma(r) \eta_{AD}(r,t) + n_A \int \eta_{AA}(|\vec{r}-\vec{r}'|) \sigma(\vec{r}') \eta_{AD}(\vec{r}',t) \times \\ & \times d\vec{r}' \eta_{AD}(r,t) + n_D^0 \int \eta_{AD}(|\vec{r}-\vec{r}'|,t) \sigma_L(\vec{r}') d\vec{r}' - \\ & - n_D^0 \int \sigma_L(\vec{r}') d\vec{r}' \eta_{AD}(r,t) + \frac{1}{n_D(t)} \frac{dn_D(t)}{dt} \eta_{AD}(r,t). \end{aligned} \quad (5.2.7)$$

Используя условие (5.1.12), а также принимая $\eta_{AD}(|\vec{r}-\vec{r}'|,t) = 1$ в (5.2.7), что справедливо, если происходят прыжки по сферам сильного взаимодействия различных акцепторов, мы получаем обобщение уравнения переноса работы [161] для больших концентраций акцептора. Вместо (5.2.7) получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_{AD}(r,t)}{dt} = & - \sigma(r) \eta_{AD}(r,t) + n_A v_A \sigma(r) \eta_{AD}^2(r,t) + \\ & + n_D^0 \int_{r_d}^{\infty} \sigma_L(r) 4\pi r^2 dr - n_D^0 \int_{r_d}^{\infty} \sigma_L(r) 4\pi r^2 dr \eta_{AD}(r,t), \end{aligned} \quad (5.2.8)$$

где r_d может быть выбрано так, чтобы получить правильное значение для коэффициента диффузии возбуждения в отсутствие акцепторов. Часто принимается $r_d = \left(\frac{4}{3}\pi n_D^0\right)^{-\frac{1}{3}}$.

При $\eta_{AD}(r,t=0) = 1$ из (5.2.6) и (5.2.7) получаем

$$\eta_{AD}(r,t) = \frac{1}{2a} \frac{-(b+\Delta)(2a+b-\Delta) + (2a+b+\Delta)(b-\Delta)\exp(-\Delta \cdot t)}{2a+b-\Delta - (2a+b+\Delta)\exp(-\Delta \cdot t)} \quad (5.2.9)$$

где

$$a = n_A v_A \sigma(r), \quad b = -[\sigma(r) + \alpha],$$

$$\Delta^2 = [\sigma(r) + \alpha]^2 - 4n_A v_A \sigma(r) \alpha, \quad (5.2.10)$$

$$\alpha = n_D^0 \int_{r_d}^{\infty} \sigma_1(r) 4\pi r^2 dr,$$

в пределе $n_A v_A \rightarrow 1$ из (5.2.9) получим $\eta_{A\infty}(r, t) = 1$ для всех t . Это соответствует случаю непрерывной поглощающей среды. При $\alpha \rightarrow \infty$ также имеем $\eta_{A\infty}(r, t) \rightarrow 1$. Из-за быстрого переноса возбуждения от донора к донору области "обеднения" возбужденными донорами окружения акцепторов исчезают, чем и объясняется результат $\eta_{A\infty}(r, t) \rightarrow 1$.

Отметим, что в отличие от работы [180], где рассматривается случай больших концентраций акцепторов, мы при формулировке основных уравнений (5.2.6) и (5.2.7) не использовали результат (I) для статического распада. Выражение (5.1.1) само получается из (5.2.6) и (5.2.7) как частный случай.

В предположении, что $\sigma_1(r)$ является быстро меняющейся функцией r , последние два члена уравнения (5.2.7) при разложении в ряд Тейлора по r' приводят к диффузионному уравнению с коэффициентом диффузии

$$D = n_D^0 \frac{1}{6} \int_{r_d}^{\infty} \sigma_1(r) r^2 4\pi r^2 dr \quad (5.2.11)$$

Из (5.2.6) и (5.2.9) для $w(t)$ после ряда преобразований получаем

$$w(t) = \exp \left\{ -n_A t \int_{r_0}^{\infty} \frac{b+\Delta}{2a} 4\pi r^2 dr - \right. \\ \left. - n_A \int_{r_0}^{\infty} \ln \left[1 - \frac{\frac{b+\Delta+2a}{b-\Delta+2a} \exp(-\Delta \cdot t)}{\frac{b+\Delta+2a}{b-\Delta+2a}} \right] 4\pi r^2 dr \right\} \quad (5.2.12)$$

Расчет показывает, что кривая зависимости $\ln w(t)/t \Delta_{DD}^2$ от Δ_{DA}/Δ_{DD} (см. обозначения (I.II) и (3.2) в [180] при $t \cdot \Delta_{DD}^2 = 10$ и $n_A v_A = 0,4$ совпадает с кривой фиг. I работы [180] для Δ_{DA}/Δ_{DD} в пределах $0 \div 2,5$.

Учет спонтанного распада возбуждения не представляет труда. В этом случае уравнения (5.2.6) и (5.2.8) принимают вид:

$$\frac{dn_D(t)}{dt} = - \int_{r_0}^{\infty} \eta_{AD}(r,t) 4\pi r^2 dr n_A n_D - \frac{n_D(t)}{\tau}, \\ \frac{d\eta_{AD}(r,t)}{dt} = -\sigma(r)\eta_{AD}(r,t) + n_A \int \eta_{AA}(|\vec{r}-\vec{r}'|) \eta_{AD}(\vec{r}',t) \sigma(\vec{r}') d\vec{r}' \eta_{AD}(r,t) + \\ + n_D^0 \int \eta_{AD}(|\vec{r}-\vec{r}'|,t) \sigma_1(\vec{r}') d\vec{r}' - n_D^0 \int \sigma(\vec{r}') d\vec{r}' \eta_{AD}(r,t) - \\ - \frac{1}{n_D(t)} \frac{dn_D(t)}{dt} \eta_{AD}(r,t) - \frac{\eta_{AD}(r,t)}{\tau}, \quad (5.2.13)$$

где τ - время жизни возбужденного состояния.

5.3. Статический распад $A+B \rightarrow C$ при наличии корреляции A-B

Задачу статического распада $A+B \rightarrow C$ сформулируем в несколько ином виде, чем в гл.5 [84,201].

Пусть в начальный момент времени $t=0$ в образце объема

находятся N частиц A в точках $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ и N' частиц B в точках $\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_{N'}$. Определим скорость рекомбинации для произвольной пары частиц $A_i B_j$, где A_i находится в \vec{r}_i , а B_j в \vec{r}'_j через $\sigma(\vec{r}_i, \vec{r}'_j)$.

При рекомбинации A с B исчезают обе частицы. Нашей задачей является определение концентрации частиц A и B , т.е. величин $n_A(t)$ и $n_B(t)$, соответственно, как функций времени.

Введем многочастичную плотность вероятности

$$W_{A_1, \dots, A_n, B_1, \dots, B_{n'}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_{n'}, t) \quad (5.3.1)$$

найти в момент времени t в системе частицы A_1, \dots, A_n и $B_1, \dots, B_{n'}$ соответственно в точках $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n$ и $\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_{n'}$ независимо от остальных $N-n$ частиц A и $N'-n'$ частиц B . Для полной плотности вероятности системы из N частиц A и N' частиц B имеет место

$$\int W_{A_1, \dots, A_N, B_1, \dots, B_{N'}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_{N'}, t=0) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{r}'_1 \dots d\vec{r}'_{N'} = 1 \quad (5.3.2)$$

Уравнение для плотности вероятности (5.3.1) имеет вид

$$\frac{dW_{A_1, \dots, A_n, B_1, \dots, B_{n'}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_{n'}, t)}{dt} = - \sum_{i,j}^{n, n'} \sigma(\vec{r}_i, \vec{r}'_j) \times$$

$$\times W_{A_1, \dots, A_n, B_1, \dots, B_{n'}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}'_{n'}, t) - \sum_{\substack{k=n+1 \\ j=1}}^{N, n'} \int \sigma(\vec{r}_k, \vec{r}'_j) \times$$

$$\times W_{A_1, \dots, A_n, A_k, B_1, \dots, B_{n'}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}_k, \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_{n'}, t) d\vec{r}_k -$$

$$\begin{aligned}
 & - \sum_{i=1}^{N, N'} \int_{k=n'+1} \delta(\vec{r}_i, \vec{r}'_k) W_{A_1, \dots, A_n, B_1, \dots, B_{n'}, B_k}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}'_1, \dots, \\
 & \dots, \vec{r}'_{n'}, \vec{r}'_k, t) d\vec{r}'_k. \quad (5.3.3)
 \end{aligned}$$

Уравнения (5.3.3) получаются из простых соображений: плотность вероятности найти комплекс частиц $A_1, \dots, A_n, B_1, \dots, B_{n'}$ изменяется со временем из-за возможного разрушения его при рекомбинациях между частицами внутри его - первый член в правой части (5.3.3), так и из-за рекомбинации частиц комплекса с частицами вне его - второй и третий члены в правой части (5.3.3) - именно поэтому уравнения (5.3.3) представляют цепочку зацепляющихся уравнений. Уравнения аналогичные (5.3.3) использовались в теории диффузионно-контролируемых реакций, при рекомбинации одинаковых частиц в работе [54] и при реакции типа $A + B \rightarrow C$ в работах [54, 59].

Основные, интересующие нас величины, выражаются через плотности вероятностей низших порядков по числу частиц. Так, локальные концентрации частиц A и B в точке \vec{r} в момент времени t определяются согласно

$$n_A(\vec{r}, t) = \sum_i W_{A_i}(\vec{r}, t), \quad (5.3.4)$$

$$n_B(\vec{r}, t) = \sum_j W_{B_j}(\vec{r}, t), \quad (5.3.5)$$

где $W_{A_i}(\vec{r}, t)$ ($W_{B_j}(\vec{r}, t)$) - плотность вероятности найти в точке \vec{r} момент времени t частицу A_i (B_j). Уравнения для одночастичных плотностей вероятности имеют вид (получаем из (5.3.3)):

$$\frac{dW_{A_i}(\vec{r}, t)}{dt} = - \sum_j \int_{r_0}^{\infty} \sigma(\vec{r}, \vec{r}') W_{A_i B_j}(\vec{r}, \vec{r}', t) d\vec{r}', \quad (5.3.6)$$

$$\frac{dW_{B_j}(\vec{r}, t)}{dt} = - \sum_k \int_{r_0}^{\infty} \sigma(\vec{r}', \vec{r}) W_{A_k B_j}(\vec{r}', \vec{r}, t) d\vec{r}', \quad (5.3.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dW_{A_i B_j}(\vec{r}, \vec{r}', t)}{dt} = & - \sigma(\vec{r}, \vec{r}') W_{A_i B_j}(\vec{r}, \vec{r}', t) - \\ & - \sum_{k \neq j} \int_{r_0}^{\infty} \sigma(\vec{r}, \vec{r}'') W_{A_i B_j B_k}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'', t) d\vec{r}'' - \\ & - \sum_{l \neq i} \int_{r_0}^{\infty} \sigma(\vec{r}'', \vec{r}') W_{A_i A_l B_j}(\vec{r}, \vec{r}'', \vec{r}', t) d\vec{r}'', \end{aligned} \quad (5.3.8)$$

где величина r_0 - минимальное расстояние, с которого происходит рекомбинация; суммирование в (5.3.4)-(5.3.8) происходит по всем значениям индексов i, l и j, k от 1 до N и N' . Уравнения для плотностей вероятностей более высокого порядка по числу частиц использовать не будем.

Для расцепления цепочки уравнений в (5.3.8) для трехчастичной плотности вероятности используем суперпозиционное приближение

$$W_{A_i B_j B_k}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'', t) = \frac{W_{A_i B_j}(\vec{r}, \vec{r}', t) W_{A_i B_k}(\vec{r}, \vec{r}'', t) W_{B_j B_k}(\vec{r}', \vec{r}'', t)}{W_{A_i}(\vec{r}, t) W_{B_j}(\vec{r}', t) W_{B_k}(\vec{r}'', t)} \quad (5.3.9)$$

(аналогичное имеет место и для $W_{A_i A_l B_j}(\vec{r}, \vec{r}'', \vec{r}', t)$). Пренебрегая корреляциями между частицами одного типа, получаем

$$W_{A_i B_j B_k}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'', t) = \frac{W_{A_i B_j}(\vec{r}, \vec{r}', t) W_{A_i B_k}(\vec{r}, \vec{r}'', t)}{W_{A_i}(\vec{r}, t)}. \quad (5.3.10)$$

Подставляя (5.3.10) в (5.3.8) и принимая, что частицы А и В по объему V распределены однородно и двухчастичные функции не зависят от ориентации А относительно В, вместо (5.3.4)-(5.3.8) имеем

$$n_A(t) = \sum_i W_{A_i}(t), \quad (5.3.11)$$

$$n_B(t) = \sum_j W_{B_j}(t), \quad (5.3.12)$$

$$\frac{dW_{A_i}(t)}{dt} = - \sum_j \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) W_{A_i B_j}(r, t) 4\pi r^2 dr, \quad (5.3.13)$$

$$\frac{dW_{B_j}(t)}{dt} = - \sum_k \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) W_{A_k B_j}(r, t) 4\pi r^2 dr, \quad (5.3.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dW_{A_i B_j}(r, t)}{dt} = & - \sigma(r) W_{A_i B_j}(r, t) - \\ & - \left[\frac{1}{W_{A_i}(t)} \sum_{k \neq j} \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r') W_{A_i B_k}(r', t) 4\pi r'^2 dr' + \right. \\ & \left. + \frac{1}{W_{B_j}(t)} \sum_{l \neq i} \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r') W_{A_l B_j}(r', t) 4\pi r'^2 dr' \right] W_{A_i B_j}(r, t). \quad (5.3.15) \end{aligned}$$

Начальные условия для (5.3.11)-(5.3.15), соответствующие

нашей задаче, имеют вид

$$\overline{W}_{A_i}(t=0) = \overline{W}_{B_j}(t=0) = \frac{1}{V}, \quad (5.3.16)$$

$$\overline{W}_{A_i B_j}(r, t=0) = \frac{1}{V^2} \quad (i \neq j) \quad (5.3.17)$$

$$\overline{W}_{A_i B_i}(r, t=0) = f(r)/V \quad (5.3.18)$$

Здесь $f(r)$ определяет начальную корреляцию внутри пар частиц AB , созданных в одном акте возбуждения (коррелированные пары). Наличие корреляции приводит к необходимости отдельного рассмотрения уравнений для $\overline{W}_{A_i B_j}(r, t)$ с $i \neq j$ (некоррелированные пары) и с $i = j$ (коррелированные пары). Для случая $i \neq j$ получаем из (5.3.15), пренебрегая там ограничением в суммировании

$$\frac{d\overline{W}_{A_i B_j}(r, t)}{dt} = -\sigma(r)\overline{W}_{A_i B_j}(r, t) + \left[\frac{d\ln \overline{W}_{A_i}(t)}{dt} + \frac{d\ln \overline{W}_{B_j}(t)}{dt} \right] \overline{W}_{A_i B_j}(t) \quad (5.3.19)$$

Введем функцию $\varphi(r, t)$ такую, что

$$\overline{W}_{A_i B_j}(r, t) = \overline{W}_{A_i}(t)\overline{W}_{B_j}(t)\varphi(r, t) \quad (5.3.20)$$

Из (5.3.19) с учетом $\varphi(r, t=0) = 1$ получаем

$$\varphi(r, t) = \exp[-\sigma(r)t] \quad (5.3.21)$$

Уравнение для $\overline{W}_{A_i B_i}(r, t)$ принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{d\overline{W}_{A_i B_i}(r, t)}{dt} = & -\sigma(r)\overline{W}_{A_i B_i}(r, t) - \left\{ [n_A(t) + \right. \\ & \left. + n_B(t)] \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r)\varphi(r, t) 4\pi r^2 dr \right\} \overline{W}_{A_i B_i}(r, t). \end{aligned} \quad (5.3.22)$$

Решая (5.3.22) при условиях (5.3.18 и вводя обозначение

$$g(t) = [n_A(t) + n_B(t)] \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \varphi(r,t) 4\pi r^2 dr, \quad (5.3.23)$$

получаем

$$\bar{W}_{A:V_i} = \frac{1}{V} \exp \left[- \int_0^t g(t') dt' \right] f(r) \exp [-\sigma(r)t] \quad (5.3.24)$$

Окончательно, из (5.3.11)-(5.3.14) получаем уравнение для средней концентрации

$$\begin{aligned} \frac{dn_A(t)}{dt} = & -n^{\circ} \exp \left[- \int_0^t g(t') dt' \right] \int_{r_0}^{\infty} f(r) \sigma(r) \exp [-\sigma(r)t] 4\pi r^2 dr - \\ & - \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \exp [-\sigma(r)t] 4\pi r^2 dr n_A(t) n_B(t), \end{aligned} \quad (5.3.25)$$

где n° - наименьшая из n_A° и n_B° - средних концентраций частиц А и В в момент $t=0$. Для $n_B(t)$ имеем

$$n_B(t) = n_B^{\circ} - n_A^{\circ} + n_A(t) \quad (5.3.26)$$

Уравнение (5.3.25) можно обобщить для случая, когда частицы А и В характеризуются некоторыми временами жизни относительно их захвата центрами другой природы τ_A и τ_B . Тогда для $n_A(t)$ имеем уравнение

$$\begin{aligned} \frac{dn_A(t)}{dt} = & -n^{\circ} \exp \left\{ - \int_0^t \int_{r_0}^{\infty} [n_A(t') + n_B(t')] \sigma(r) \exp [-\sigma(r)t'] \times \right. \\ & \left. \times 4\pi r^2 dr dt' \right\} \int_{r_0}^{\infty} \exp \left[- \left(\sigma(r) + \frac{1}{\tau} \right) t \right] f(r) \sigma(r) 4\pi r^2 dr - \end{aligned}$$

$$- \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \exp[-\sigma(r)t] 4\pi r^2 dr n_A(t) n_B(t) - \frac{n_A(t)}{\tau_A} \quad (5.3.27)$$

$$(\tau^{-1} = \tau_A^{-1} + \tau_B^{-1}).$$

Рассмотрим случай $n_A(t) = n_B(t) = n(t)$ и проанализируем некоторые предельные случаи. Из (5.3.25) имеем

$$\frac{dn(t)}{dt} = -n^0 \exp \left\{ -2 \int_0^t n(t') \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \exp[-\sigma(r)t'] 4\pi r^2 dr dt' \right\} \times$$

$$\times \int_{r_0}^{\infty} \exp[-\sigma(r)t] f(r) \sigma(r) 4\pi r^2 dr - \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \exp[-\sigma(r)t] 4\pi r^2 dr n^2(t). \quad (5.3.28)$$

Первый член в правой части (5.3.28) учитывает уменьшение начально коррелированных пар из-за рекомбинации. Экспонента от двойного интеграла в первом члене правой части (5.3.28) – это вероятность начально коррелированной паре исчезнуть из-за рекомбинации ее компонент с компонентами некоррелированных пар. Второй член правой части (5.3.28) описывает рекомбинацию некоррелированных пар. В уравнения (5.3.25) и (5.3.28) не входит функция распределения однотипных частиц и поэтому они не могут описывать ситуации, где имеются кластеры частиц. Соответствующие уравнения могут быть получены из (4.2.1) – (4.2.6).

При малых n^0 и сильных корреляциях можно пренебречь вторым членом в правой части (5.3.28), а также опустить показатель в экспоненте при n^0 . В таком случае мы приходим к приближению изолированных пар

$$\frac{dn(t)}{dt} = -n^0 \int_{r_0}^{\infty} f(r) \sigma(r) \exp[-\sigma(r)t] 4\pi r^2 dr \quad (5.3.29)$$

с решением (для плавной функции $\sigma(r)$)

$$n(t) = n^0 \int_{r_0}^{\infty} f(r) \exp[-\sigma(r)t] 4\pi r^2 dr \quad (5.3.30)$$

При разделении внутри пар, равном r_1 , т.е. при $f(r) = \frac{\delta(r-r_1)}{4\pi r^2}$, имеем $n(t) = n^0 \exp[-\sigma(r_1)t]$

В отличие от случая диффузионно-контролируемых реакций при $t \rightarrow \infty$ практически рекомбинируют все пары.

В другом предельном случае отсутствия корреляции в парах при $f(r) \rightarrow 0(\frac{1}{V})$ из (5.3.28) получаем

$$\frac{dn(t)}{dt} = - \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \exp[-\sigma(r)t] 4\pi r^2 dr n^2(t) \quad (5.3.31)$$

с решением

$$n(t) = n^0 \left\{ 1 + n^0 \int_{r_0}^{\infty} [1 - \exp[-\sigma(r)t]] 4\pi r^2 dr \right\}^{-1} \quad (5.3.32)$$

В симметричном подходе, см., например, [200], вместо (5.3.28) получается уравнение

$$\frac{dn(t)}{dt} = - \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \eta(r, t=0) \exp[-\sigma(r)t] 4\pi r^2 dr n^2(t), \quad (5.3.33)$$

(аналог уравнения (3.2.9) в случае диффузионно-контролируемой реакции $A+B \rightarrow A$), где в общем случае задается $\eta(r, t=0) = 1 + \frac{f(r)}{n^0}$

(в работе [199] $\eta(r,t) = n(t)n_B(t)$). Покажем, что симметричный подход, т.е. уравнение (5.3.33) приводит к физически неверному результату.

Выберем $f(r) = \frac{\delta(r-r_1)}{4\pi r^2}$ и $b(r) = b_0 \theta(r-r_a)$ при $r_a > r_1$. Тогда из (104) следует

$$\frac{n(t)}{n^0} = \left\{ 2 + \frac{4}{3} \pi (r_a^3 - r_0^3) n^0 [1 - \exp(-b_0 t)] - \exp(-b_0 t) \right\}^{-1} \quad (5.3.34)$$

При $\frac{4}{3} \pi (r_a^3 - r_0^3) n^0 \ll 1$ получаем, что при $t \rightarrow \infty$ распадается лишь половина всех пар, что физически неверно, так как противоречит очевидному факту: при определенных выше условиях $r_a > r_1$ при $t \rightarrow \infty$ распадаются все пары с точностью до малых величин $n^0 r_a^3$ (остается часть из пар $A_i B_i$ и $A_k B_k$, где $|\vec{r}_{A_i} - \vec{r}_{A_k}| < |r_a - r_1|$).

Отметим, что частный случай уравнения (5.3.27), равные концентрации частиц A и B и бесконечные собственные времена жизни τ_A и τ_B , рассматривался в работе [202] способом, не допускающим обобщение. Конечное уравнение (23) в [202] содержит ошибки (это относится и к более поздней работе [203]).

6. КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ НАКОПЛЕНИЯ $A+B \rightarrow A$ И $A+B \rightarrow C$

6.1. Упрощенный вывод уравнений накопления диффузионно-контролируемого процесса $A+B \rightarrow C$ при наличии корреляций $A-B$

Рассмотрим упрощенный вывод уравнений накопления при реакции $A+B \rightarrow C$ при наличии корреляций $A-B$; для задачи затухания такой вывод был дан в [66]. Преимущество такого вывода в том, что при этом легко прослеживается различие в рекомбинации коррелированных и некоррелированных пар, именно на основании такого подхода было установлено различие в симметричной и несимметричной формулировке основных уравнений для диффузионно-контролируемых реакций [66]. Упрощенный вывод уравнений кинетики дает также возможность простым способом получить уравнения в более сложных случаях. Строгий вывод уравнений кинетики в случае накопления основывается на рассмотрении цепочки зацепляющихся уравнений для многочастичных плотностей вероятности и будет рассмотрен в п.6.2.

Предположим, что в объеме образца V до момента времени $t=0$ частиц A и B не было, и они начинают создаваться со скоростью λ пар AB в единицу времени в единице объема. Созданные частицы, диффузионно перемещаясь с относительным коэффициентом диффузии \mathcal{D} , рекомбинируют с некоторой вероятностью, если расстояние r между A и B удовлетворяет условию $r \leq r_0$, где r_0 - радиус сферы рекомбинации. Мы ограничимся рассмотрением задачи сферической симметрии. Начальную корреляцию внутри пары AB , созданной в одном акте возбуждения, будем характеризовать функцией распределения $f(r)$, зависящей

только от расстояния между компонентами A и B , причем $\int_0^{\infty} f(r) 4\pi r^2 dr = 1$. Компоненты такой коррелированной пары (КП) образуют некоррелированные пары (НП) со всеми другими частицами — A со всеми некоррелированными B и B со всеми некоррелированными A .

Введем концентрации пар частиц $n^H(r, t)$ и $n^K(r, t)$, соответственно для НП и КП. Смысл $n^H(r, t)$ таков, что $n^H(r, t) dV_1 dV_2$ — число НП частиц, где A и B находятся в элементах объема dV_1 и dV_2 , разделенных расстоянием r в момент времени t ; аналогичный смысл для КП имеет $n^K(r, t)$.

Нашей задачей является нахождение средних концентраций частиц A и B как функций времени, т.е. величин $n_A(t)$ и $n_B(t)$. Так как частицы создаются по парам AB и до $t = 0$ их не существовало, то $n_A(t) = n_B(t) = n(t)$. Индексы A и B при средних концентрациях сохраним для большей ясности при выводе основных уравнений. Аналогично работе [66] мы можем ожидать, что уравнение для $n(t)$ имеет вид

$$\frac{dn(t)}{dt} = \lambda + \left[\frac{dn(t)}{dt} \right]_H + \left[\frac{dn(t)}{dt} \right]_K, \quad (6.1.1)$$

где второй и третий члены в правой части (6.1.1) определяют скорости изменения $n(t)$ из-за рекомбинации НП и КП. Для получения (6.1.1) в явном виде выведем отдельно уравнения для $n^H(r, t)$ и $n^K(r, t)$. Следует отметить, что стационарные уравнения для задач с рождением частиц рассматривались в [1, 63] с использованием симметричной формулировки (см. и [216]) уравнений относительно НП и КП. Однако поскольку, такая формулировка задачи в случае затухания (отжига дефектов) приводит при

значительной корреляции $f(r)$ внутри пар к некорректным результатам, мы используем несимметричную формулировку, т.е. рассмотрим отдельно уравнения для $n^H(r,t)$ и $n^K(r,t)$.

Уравнения для $n^H(r,t)$ и $n^K(r,t)$ могут быть получены из рассмотрения баланса числа НП и КП в гиперобъеме $dV_1 dV_2$. Выведем сначала уравнение для $n^H(r,t)$. Величина $n^H(r,t)$ изменяется по следующим причинам:

1. Создаются новые НП из-за генерации КП. Обозначим отдельную КП через $A'B'$. Компонента A' образует новые НП со всеми имеющимися в момент t частицами B кроме B' , аналогично B' образует НП со всеми A кроме A' .

Поэтому соответствующий вклад в изменение $n^H(r,t)$ из-за создания частиц: $\lambda [n_A(t) - \frac{1}{V} + n_B(t) - \frac{1}{V}] = \lambda [n_A(t) + n_B(t)]$

2. Число НП в $dV_1 dV_2$ меняется из-за диффузии частиц. Это изменение определяется членом $\mathcal{D} \Delta_r n^H(r,t)$, где $\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}$.

3. Происходит рекомбинация компонентов НП с другими частицами.

Рассмотрим отдельную НП, например, $A''B''$. Вероятность уничтожения такой пары можно представить в виде суммы вероятностей уничтожения из-за рекомбинации на A'' всех B'' кроме B'' , рекомбинации на B'' всех A'' кроме A'' и непосредственной рекомбинации A'' с B'' (непосредственно рекомбинацию A'' с B'' мы учтем, введя соответствующее граничное условие для $n^H(r,t)$). Вероятность исчезновения A'' пропорциональна потоку на A'' всех B'' частиц, включая и коррелированную с A'' частицу B'' . Аналогичное происходит и для частицы B'' . Определяя поток частиц по

закону Фика, мы обнаруживаем, что изменение $n^H(r,t)$ из-за рекомбинации обуславливается выражением $4\pi r_0^2 \mathcal{D} \left. \frac{\partial [n^H(r,t) + n^K(r,t)]}{\partial r} \right|_{r=r_0} \left[\frac{1}{n_A(t)} + \frac{1}{n_B(t)} \right] n^H(r,t)$. Множитель $\frac{1}{n_A(t)} + \frac{1}{n_B(t)}$ появляется пото-

му, что вероятность рекомбинации определяется потоком частиц, а не потоком пар частиц. Окончательно для $n^H(r, t)$, опуская индексы А и В, получаем уравнение

$$\frac{\partial n^H(r, t)}{\partial t} = 2\lambda n(t) + \mathcal{D}_{\Delta_r} n^H(r, t) - 8\pi r_0^2 \mathcal{D} \left. \frac{\partial [n^H(r, t) + n^K(r, t)]}{\partial r} \right|_{r=r_0} \cdot \frac{n^H(r, t)}{n(t)}. \quad (6.1.2)$$

Уравнение для $n^K(r, t)$ получается подобным образом, с тем отличием, что вероятность уничтожения отдельной КП определяется потоком на ее компоненты некоррелированных с ними А и В частиц; и созданные КП характеризуются функцией распределения $f(r)$. Итак, имеем

$$\frac{\partial n^K(r, t)}{\partial t} = \lambda f(r) + \mathcal{D}_{\Delta_r} n^K(r, t) - 8\pi r_0^2 \mathcal{D} \left. \frac{\partial n^K(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} \cdot \frac{n^K(r, t)}{n(t)} \quad (6.1.3)$$

Начальные условия для (6.1.2) и (6.1.3), соответствующие рассматриваемой задаче, имеют вид

$$n^H(r, t=0) = n^K(r, t=0) = 0 \quad (6.1.4)$$

Граничные условия мы выберем в виде условий Смолуховского на сфере рекомбинации

$$n^H(r=r_0, t) = n^K(r=r_0, t) = 0 \quad (6.1.5)$$

или в виде радиационных условий

$$\left. \frac{\partial n^H(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \gamma n^H(r=r_0, t), \quad \left. \frac{\partial n^K(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \gamma n^K(r=r_0, t), \quad (6.1.6)$$

где γ характеризует эффективность реакции; при $\gamma \rightarrow \infty$ "серая" сфера рекомбинации превращается в абсолютно поглощающую, т.е. мы приходим к условиям Смолуховского.

Из (6.1.2) при $r \rightarrow \infty$ с точностью до $\frac{1}{V}$ имеем $n^H(r, t) \rightarrow n^2(t)$. С учетом этого из (6.1.2) получаем

$$\frac{dn(t)}{dt} = \lambda - 4\pi r_0^2 D \left. \frac{\partial n^H(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} - 4\pi r_0^2 D \left. \frac{\partial n^K(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0}, \quad (6.1.7)$$

т.е. уравнение (6.1.7) принимает вид (6.1.1). Если (6.1.2) и (6.1.3) допускают аналитическое решение, уравнение (6.1.7) можно получить в замкнутой форме.

Рассмотрим уравнение (6.1.7) для граничного условия Смолуховского.

Удобно ввести следующие обозначения: $\eta_1(r, t) = \frac{n^H(r, t)}{n^2(t)}$ и $\eta_2(r, t) \equiv n^K(r, t)$. Для (6.1.7), (6.1.2) и (6.1.3) получаем

$$\frac{dn(t)}{dt} = \lambda - 4\pi r_0^2 D \left. \frac{\partial \eta_1(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} n^2(t) - 4\pi r_0^2 D \left. \frac{\partial \eta_2(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0}, \quad (6.1.8)$$

$$\frac{\partial \eta_1(r, t)}{\partial t} = \frac{2\lambda}{n(t)} [1 - \eta_1(r, t)] + D \Delta_r \eta_1(r, t), \quad (6.1.9)$$

$$\frac{\partial \eta_2(r, t)}{\partial t} = \lambda f(r) + D \Delta_r \eta_2(r, t) - 8\pi r_0^2 D \left. \frac{\partial \eta_2(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} n(t) \eta_2(r, t). \quad (6.1.10)$$

Начальные условия для (6.1.8)–(6.1.10) и граничные условия Смолуховского для (6.1.9) и (6.1.10) принимают вид

$$n(t=0) = 0, \quad \eta_1(r, t=0) = \eta_2(r, t=0) = 0, \quad (6.1.11)$$

$$\eta_1(r=r_0, t) = \eta_2(r=r_0, t) = 0 \quad (6.1.12)$$

Решения уравнений (6.1.9) и (6.1.10) с условиями (6.1.11) и (6.1.12) имеют вид

$$\eta_1(r, t) = \int_0^t \frac{2\lambda}{n(\tau)} \exp\left[-\int_{\tau}^t \frac{2\lambda}{n(t')} dt'\right] \int_{r_0}^{\infty} G(r, t | r', \tau) 4\pi r'^2 dr' d\tau \quad (6.1.13)$$

$$\eta_2(r, t) = \lambda \int_0^t \exp\left[-2 \int_{\tau}^t p(t') n(t') dt'\right] \int_{r_0}^{\infty} G(r, t | r', \tau) f(r') 4\pi r'^2 dr' d\tau, \quad (6.1.14)$$

где

$$G(r, t | r', \tau) = \frac{1}{4\pi r r' \sqrt{\pi D(t-\tau)}} \left\{ \exp\left[-\frac{(r'-r)^2}{4D(t-\tau)}\right] - \exp\left[-\frac{(r'+r-2r_0)^2}{4D(t-\tau)}\right] \right\},$$

$$p(t) = 4\pi r_0^2 D \left. \frac{\partial \eta_1(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 4\pi D r_0 \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D t}}\right). \quad (6.1.15)$$

Подставив (6.1.13) и (6.1.14) в (6.1.8), получаем

$$\frac{dn(t)}{dt} = \lambda \left\{ 1 - \int_0^t \frac{d\Phi(t-\tau)}{d\tau} \exp\left[-2 \int_{\tau}^t p(t') n(t') dt'\right] d\tau \right\} -$$

$$- \left\{ \int_0^t \frac{2\lambda}{n(\tau)} p(t-\tau) \exp \left[- \int_{\tau}^t \frac{2\lambda}{n(t')} dt' \right] d\tau \right\} n^2(t), \quad (6.1.16)$$

где $\frac{d\Phi(t)}{dt}$ определяет скорость "чисто" коррелированной рекомбинации

$$\frac{d\Phi(t-\tau)}{dt} = 4\pi r_0^2 \mathcal{D} \int_{r_0}^{\infty} f(r') \left[\frac{\partial}{\partial r} G(r, t | r', \tau) \right]_{r=r_0} 4\pi r'^2 dr' \quad (6.1.17)$$

Уравнение (6.1.16) имеет простую интерпретацию. Рассмотрим первый член правой части (6.1.16). Множитель при λ - это вероятность созданной паре избежать коррелированной рекомбинации. Интеграл в этом члене определяет вероятность рекомбинации КП. Представим этот интеграл в виде интегральной суммы. Вклад порции частиц $\lambda \Delta\tau$, созданной в момент τ_1 к моменту t в сумму равен

$$\frac{d\Phi(t-\tau_1)}{dt} \exp \left[-2 \int_{\tau_1}^t p(t') n(t') dt' \right] \lambda \Delta\tau \quad (6.1.18)$$

Экспонента в (6.1.18) определяет вероятность для КП, созданной в момент τ_1 , исчезнуть из-за рекомбинации частиц другой пары на ней, эти другие частицы влияют на рассматриваемую КП в течение времени $t - \tau_1$. Смысл экспоненты следует из разложения

$$\begin{aligned} \exp \left[-2 \int_{\tau_1}^t p(t') n(t') dt' \right] &\approx [1 - 2p(\tau_1) n(\tau_1) \Delta t'] [1 - 2p(\tau_1 + \Delta t') \times \\ &\times n(\tau_1 + \Delta t') \Delta t'] \dots [1 - 2p(t - \Delta t') n(t - \Delta t') \Delta t'] = \\ &= [1 - \Delta t' / \tau(\tau_1)] [1 - \Delta t' / \tau(\tau_1 + \Delta t')] \dots [1 - \Delta t' / \tau(t - \Delta t')], \end{aligned}$$

где $T(t)$ - время жизни КП по отношению к ее разрушению другими частицами. Величина $d\Phi(t - \tau_1) dt$ характеризует скорость чисто коррелированной рекомбинации в момент времени $t - \tau_1$

Второй член правой части (6.1.16) определяет некоррелированную рекомбинацию и может быть рассмотрен аналогично.

Представляет интерес рассмотреть случай малых значений λt . Тогда мы можем предположить, что компоненты различных КП не взаимодействуют, при этом уравнение для $n(t)$ может быть получено, рассматривая лишь рекомбинацию внутри КП создаваемых последовательно во времени. Для коррелированной рекомбинации частиц в случае затухания (отжига) с начальной концентрацией КП мы имеем

$$n_o(t) = n_o [1 - \Phi(t)]. \quad (6.1.19)$$

Вклад порции $\lambda \Delta \tau$ пар, созданных в момент τ_1 к моменту t в концентрацию имеющихся к моменту t частиц равен

$$n_{\tau_1}(t - \tau_1) = \lambda \Delta \tau [1 - \Phi(t - \tau_1)] \quad (6.1.20)$$

Суммируя (6.1.20) по τ_1 от $\tau_1 = 0$ до t , получаем

$$n(t) = \lambda t - \int_0^t \Phi(\tau) d\tau, \quad (6.1.21)$$

откуда имеем

$$\frac{dn(t)}{dt} = \lambda [1 - \Phi(t)]. \quad (6.1.22)$$

Уравнение (6.1.16) при малых λt имеет вид (6.1.22).

В симметричной формулировке, как нетрудно показать, (6.1.16)

имеет вид

$$\frac{dn(t)}{dt} = \lambda - \lambda \left\{ \int_0^t \frac{1}{n^2(\tau)} \frac{d\phi(t-\tau)}{d\tau} \exp \left[- \int_{\tau}^t \frac{2\lambda}{n(t')} dt' \right] d\tau \right\} n^2(t) - \left\{ \int_0^t \frac{2\lambda}{n(\tau)} p(t-\tau) \exp \left[- \int_{\tau}^t \frac{2\lambda}{n(t')} dt' \right] d\tau \right\} n^2(t). \quad (6.1.23)$$

Это уравнение не имеет разумной интерпретации при наличии корреляции в создаваемых парах в нем, как и в случае отжига КП в симметричной формулировке [67] учет КП происходит дважды (см. и далее п.6.2).

6.2. Суперпозиционное приближение в задаче накопления

$A+B \rightarrow C$ и стационарные уравнения

Определим $W_{A_i}(\vec{r}, t) d\vec{r}$ ($W_{B_j}(\vec{r}, t) d\vec{r}$) как вероятность найти частицу A_i , созданную в момент времени $i\tau$ в элементе объема $d\vec{r}$ около \vec{r} в момент t (B_j , созданную в $j\tau$); $W_{A_i B_j}(\vec{r}, \vec{r}', t) d\vec{r} d\vec{r}'$ - вероятность найти частицу A_i , созданную в $i\tau$ в $d\vec{r}$ около \vec{r} в момент t и частицу B_j , созданную в $j\tau$ в $d\vec{r}'$ около \vec{r}' . Аналогичным образом определяем и плотности вероятности более высокого порядка. Для определения локальной плотности частиц

$$n_A(\vec{r}, t) = \sum_i W_{A_i}(\vec{r}, t), \quad (6.2.1)$$

где суммирование происходит по всем значениям $i < \frac{t}{\tau}$, можем написать цепочку зацепляющихся уравнений

$$\frac{\partial W_{A_i}(\vec{r}, t)}{\partial t} = \lambda_{A_i} - \sum_j \int \sigma(\vec{r}, \vec{r}') W_{A_i B_j}(\vec{r}, \vec{r}', t) d\vec{r}', \quad (6.2.2)$$

$$\frac{\partial W_{A_i B_j}(\vec{r}, \vec{r}', t)}{\partial t} = \lambda_{A_i B_j} + \mathcal{D} \Delta W_{A_i B_j}(\vec{r}, \vec{r}', t) - \sigma(\vec{r}, \vec{r}') W_{A_i B_j}(\vec{r}, \vec{r}', t) - \sum_{k \neq j} \int \sigma(\vec{r}, \vec{r}'') W_{A_i B_j B_k}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'', t) d\vec{r}'' - \sum_{l \neq i} \int \sigma(\vec{r}'', \vec{r}') W_{A_i B_j A_l}(\vec{r}'', \vec{r}', \vec{r}, t) d\vec{r}'' \quad (6.2.3)$$

Здесь $W_{A_i B_j B_k}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'', t)$ - трехчастичная плотность вероятности, уравнения для плотностей более высоких порядков мы не будем использовать.

Скорость создания частиц определяется величинами λ_{A_i} и $\lambda_{A_i B_j}$ согласно

$$\lambda_{A_i} = \frac{1}{V} \delta(t - i\tau), \quad (6.2.4)$$

$$\lambda_{A_i B_j} = \delta_{ij} f(\vec{r}, \vec{r}') \frac{1}{V} \delta(t - i\tau) + (1 - \delta_{ij}) \left[W_{B_j}(\vec{r}', t) \frac{1}{V} \delta(t - i\tau) + W_{A_i}(\vec{r}, t) \frac{1}{V} \delta(t - j\tau) \right], \quad (6.2.5)$$

где $f(\vec{r}, \vec{r}')$ определяет корреляцию частиц А и В в КП. Попробуем использовать суперпозиционное приближение (5.39) и (5.3.10) из (6.2.5) мы получаем тогда

$$\frac{\partial W_{A_i B_j}(\vec{r}, \vec{r}', t)}{\partial t} = \lambda_{A_i B_j} + \mathcal{D} \Delta W_{A_i B_j}(\vec{r}, \vec{r}', t) - \sigma(\vec{r}, \vec{r}') W_{A_i B_j}(\vec{r}, \vec{r}', t) -$$

$$- \left[W_{A_i}(r, t)^{-1} \sum_{k \neq j} \int \sigma(\vec{r}, \vec{r}'') W_{A_i B_k}(\vec{r}, \vec{r}'', t) d\vec{r}'' + W_{B_j}(r, t)^{-1} \times \right. \\ \left. \times \sum_{L \neq i} \int \sigma(\vec{r}'', \vec{r}') W_{A_L B_j}(\vec{r}'', \vec{r}', t) d\vec{r}'' \right] W_{A_i B_j}(\vec{r}, \vec{r}', t). \quad (6.2.6)$$

Предполагаем, что создание частиц однородно и ограничимся лишь сферически симметричным случаем, тогда все двухчастичные плотности вероятности являются функциями относительных координат (см. аналогичное в п.3) и используя условие мгновенной рекомбинации при $r=r_0$ имеем

$$\frac{dW_{A_i}(t)}{dt} = \lambda_{A_i} - \sum_j 4\pi r_0^2 D \left. \frac{\partial W_{A_i B_j}(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0}, \quad (6.2.7)$$

$$\frac{\partial W_{A_i B_j}(r, t)}{\partial t} = \lambda_{A_i B_j} + D \Delta W_{A_i B_j}(r, t) - \left[W_{A_i}(t)^{-1} \sum_{k \neq j} 4\pi r_0^2 D \times \right. \\ \left. \times \frac{\partial W_{A_i B_k}(r', t)}{\partial r'} \right|_{r'=r_0} + W_{B_j}(t)^{-1} \sum_{L \neq i} 4\pi r_0^2 D \left. \frac{\partial W_{A_L B_j}(r', t)}{\partial r'} \right|_{r'=r_0} \right] W_{A_i B_j}(r, t) \quad (6.2.8)$$

(аналогичные уравнения имеем и для $W_{B_j}(t)$). Начальные и граничные условия выбираем в виде

$$W_{A_i}(t=0) = 0, \quad (W_{B_j}(t=0) = 0), \quad (6.2.9)$$

$$W_{A_i B_j}(r, t=0) = 0, \quad W_{A_i B_j}(r=r_0, t) = 0 \quad (6.2.10)$$

Вследствие корреляции в парах $A_i B_i$ мы должны рассмотреть (6.2.8) отдельно для КП $A_i B_i$ и НП $A_i B_j$. Как будет видно из (6.2.7) и (6.2.8) мы получаем, в отличие от случая от-

жига [66], замкнутых уравнений относительно $n_A(t)$ (мы можем получить лишь систему уравнений для $\bar{W}_{A_i}(t)$), Это является следствием того, что частицы создаются в разные моменты времени, и плотности вероятности зависят от момента создания частиц. Для получения уравнений в замкнутом виде мы определим функции распределения $\varphi(r, t)$ и $\eta_2(r, t)$, которые включают вклады от плотностей вероятностей для частиц, созданных в разные моменты времени. Для III и KII определим, соответственно

$$\varphi(r, t) = \sum_{i, j (i \neq j)} \bar{W}_{A_i B_j}(r, t), \quad (6.2.II)$$

$$\eta_2(r, t) = \sum_i \bar{W}_{A_i B_i}(r, t) \quad (i, j < \frac{t}{\tau}). \quad (6.2.I2)$$

Уравнения для $n(t)$ и $\varphi(r, t)$ и $\eta_2(r, t)$ мы получаем суммируя, соответственно (6.2.7) по i , первое уравнение, получаемое из (6.2.8) без ограничения в суммировании для $\bar{W}_{A_i B_j}(r, t)$ по i и j с $i \neq j$; второе уравнение, получаемое из (6.2.8) для $\bar{W}_{A_i B_i}(r, t)$, суммируем по i . Тогда учитывая (6.2.II), (6.2.I2), получаем

$$\frac{dn_A(t)}{dt} = \frac{dn_B(t)}{dt} = \sum_i \lambda_{A_i} - 4\pi r_0^2 D \left. \frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} - 4\pi r_0^2 D \left. \frac{\partial \eta_2(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} \quad (6.2.I3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial t} = & n_A(t) \sum_j \lambda_{B_j} + n_B(t) \sum_i \lambda_{A_i} + D \Delta \varphi(r, t) - \\ & - \sum_{i, j (i \neq j)} \left[\bar{W}_{A_i B_j}(r, t) / \bar{W}_{A_i}(t) \right] \sum_k 4\pi r_0^2 D \left. \frac{\partial \bar{W}_{A_i B_k}(r', t)}{\partial r'} \right|_{r'=r_0} - \\ & - \sum_{i, j (i \neq j)} \left[\bar{W}_{A_i B_j}(r, t) / \bar{W}_{B_j}(t) \right] \sum_l 4\pi r_0^2 D \left. \frac{\partial \bar{W}_{A_l B_j}(r', t)}{\partial r'} \right|_{r'=r_0}, \end{aligned} \quad (6.2.I4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_2(r, t)}{\partial t} &= f(r) \sum \lambda_{A_i} + \mathcal{D} \Delta \eta_2(r, t) - \\ &- \sum_i \left[W_{A_i B_i}(r, t) / W_{A_i}(t) \right] \sum_{k \neq i} 4\pi r_0^2 \mathcal{D} \left. \frac{\partial W_{A_i B_k}(r', t)}{\partial r'} \right|_{r'=r_0} - \\ &- \sum_i \left[W_{A_i B_i}(r, t) / W_{B_i}(t) \right] \sum_{l \neq i} 4\pi r_0^2 \mathcal{D} \left. \frac{\partial W_{A_l B_i}(r', t)}{\partial r'} \right|_{r'=r_0}. \quad (6.2.15) \end{aligned}$$

Получить замкнутые уравнения для $n_A(t)$ можно введя суперпозиционное приближение в виде

$$\sum_{i,j,k} W_{A_i B_j B_k}(\vec{r}', \vec{r}', \vec{r}'', t) = \frac{\sum_i W_{A_i B_j}(\vec{r}', t) \sum_{i,k} W_{A_i B_k}(\vec{r}', \vec{r}'', t) \sum_{j,k} W_{B_j B_k}(\vec{r}', \vec{r}'', t)}{\sum_i W_{A_i}(\vec{r}', t) \sum_j W_{B_j}(\vec{r}', t) \sum_k W_{B_k}(\vec{r}'', t)}, \quad (6.2.16)$$

$$\sum_{j,k} W_{B_j B_k}(\vec{r}', \vec{r}'', t) = \sum_j W_{B_j}(\vec{r}', t) \cdot \sum_k W_{B_k}(\vec{r}'', t). \quad (6.2.17)$$

Учитывая, что $\sum_i \lambda_{A_i} \rightarrow \frac{1}{V\tau} = \lambda$, принимая $n_A(t) = n_B(t) = n(t)$ и вводя $\eta_2(r, t) = \varphi(r, t) / n^2(t)$ из (6.2.13)–(6.2.15) получаем уравнения (6.1.8)–(6.1.10). Фактически приближение (6.2.16) и (6.2.17) означает усреднение по временам создания частиц. Так, например, функцию распределения $\eta_2(r, t)$ можно представить в виде $\eta_2(r, t) = \frac{t}{\tau} \bar{W}(r, t)$, где $\bar{W}(r, t)$ – средняя плотность вероятности найти КП имеющую расстояние между А и В в момент времени t . Этот вопрос мы рассмотрим подробнее в п.6.3.

Далее рассмотрим стационарные уравнения накопления. Введем обозначения $n(t \rightarrow \infty) = n(\infty)$, $\eta_2(r, t \rightarrow \infty) = \eta_2(r)$, $\eta_2(r, t \rightarrow \infty) = \eta_2(r)$, $p(t \rightarrow \infty) = p(\infty)$. Тогда из (6.1.8)–(6.1.10) имеем при

$$\lambda - 4\pi r_0^2 \mathcal{D} \left. \frac{d\eta_1(r)}{dr} \right|_{r=r_0} - 4\pi r_0^2 \mathcal{D} \left. \frac{d\eta_2(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = 0, \quad (6.2.18)$$

$$\frac{\mathcal{D}}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\eta_1(r)}{dr} \right] + \frac{2\lambda}{n(\infty)} [1 - \eta_1(r)] = 0, \quad (6.2.19)$$

$$\frac{\mathcal{D}}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\eta_2(r)}{dr} \right] - 2\rho(\infty)n(\infty)\eta_2(r) + \lambda f(r) = 0. \quad (6.2.20)$$

Решение уравнений (6.2.19) и (6.2.20) имеют вид

$$\eta_i(r) = \frac{1}{2a_i r} \left\{ \exp(-a_i r) \left[\int_{r_0}^r \beta_i(r) \exp(a_i r) dr + C_i \right] - \exp(a_i r) \left[\int_{r_0}^r \beta_i(r) \exp(-a_i r) dr + C_i' \right] \right\}, \quad (6.2.21)$$

где $i = 1$ для $\eta_1(r)$ и $i = 2$ для $\eta_2(r)$,

$$a_1^2 = \frac{2\lambda}{\mathcal{D}n(\infty)}, \quad a_2^2 = \frac{2\rho(\infty)n(\infty)}{\mathcal{D}}, \quad (6.2.22)$$

$$\beta_1(r) = \frac{2\lambda r}{\mathcal{D}n(\infty)}, \quad \beta_2(r) = \frac{\lambda f(r)r}{\mathcal{D}} \quad (6.2.23)$$

и константы C_i и C_i' определяются из граничных условий

$$\left. \frac{d\eta_1(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = \gamma \eta_1(r=r_0), \quad \eta_1(r \rightarrow \infty) = 1, \quad (6.2.24)$$

$$\left. \frac{d\eta_2(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = \gamma \eta_2(r=r_0), \quad \eta_2(r \rightarrow \infty) = 0. \quad (6.2.25)$$

Из (6.2.18) тогда имеем

Из (6.2.18) тогда имеем

$$\lambda - 4\pi r_0^2 \mathcal{D} \gamma \left[\frac{(a_1 r_0 + 1)n(\infty)}{(a_1 + \gamma)r_0 + 1} + \frac{1}{(a_2 + \gamma)r_0 + 1} \int_{r_0}^{\infty} \beta_2(r) \exp[-a_2(r-r_0)] dr \right] = 0 \quad (6.2.26)$$

и в случае граничного условия Смолуховского ($\gamma \rightarrow \infty$)

$$\lambda - 4\pi r_0 \lambda \int_{r_0}^{\infty} f(r) r \exp \left[-\sqrt{\frac{2\rho(\infty)n(\infty)}{\mathcal{D}}} (r-r_0) \right] dr - \rho(\infty)n^2(\infty) = 0, \quad (6.2.27)$$

где

$$\rho(\infty) = 4\pi \mathcal{D} r_0 \left[1 + \sqrt{\frac{2\lambda}{\mathcal{D}n(\infty)}} r_0 \right]. \quad (6.2.28)$$

Рассмотрим (6.2.27) для случая, когда частица рождается по парам с разделением внутри пар равным r_1 , т.е. при $f(r) = \frac{\delta(r-r_1)}{4\pi r^2}$. Тогда получаем

$$\lambda \left\{ 1 - \frac{r_0}{r_1} \exp \left[-\sqrt{\frac{2\rho(\infty)n(\infty)}{\mathcal{D}}} (r_1-r_0) \right] \right\} - \rho(\infty)n^2(\infty) = 0 \quad (6.2.29)$$

Уравнение (6.2.29) показывает, что некоррелированную рекомбинацию, определяемую $\rho(\infty)n^2(\infty)$ из λ , созданных в единице объема и в единице времени пар, претерпевают пары, оставшиеся после коррелированной рекомбинации. Выражение в фигурных скобках в (6.2.29) определяет вероятность КП не разрушиться из-за собственной рекомбинации; $\frac{r_0}{r_1}$ - вероятность компоненты КП, находящейся на расстоянии r_1 от другой ее компоненты, прорекомбинировать при $t \rightarrow \infty$; экспонента учитывает возможность компонентов такой КП разрушаться некоррелированными частицами, что

что можно охарактеризовать некоторой длиной "захвата"

$L_1 = \sqrt{\frac{D}{2\rho(\infty)n(\infty)}}$. Из (6.2.29) также видно, что при увеличении r_1 , т.е. $r_1 \gg r_0$, мы переходим к случаю отсутствия корреляции в парах создаваемых частиц. В этом случае

$$\lambda = \rho(\infty)n^2(\infty), \quad (6.2.30)$$

При $r_1 = r_0$ получаем очевидный результат, т.е. частицы не накапливаются и $n(\infty) = 0$.

Нетрудно убедиться, что в случае симметричной формулировки задачи относительно НП и КП (см., например, [I] в (6.2.29) в показателе экспоненты вместо a_2 стоит a_1 , т.е. уничтожение частиц характеризуется длиной "захвата" $L_1' = \frac{1}{a_1}$, которая в отличие от $L_1 = \frac{1}{a_2}$ учитывает в среднем "захват" частиц как из-за коррелированной, так и некоррелированной рекомбинации. Качественное отличие L_1 от L_1' можно проследить на примере с $L_1 \gg r_0, r_1 - r_0$. Тогда из (6.2.29) следует $L_1'^2 = L_1^2 \left(1 - \frac{r_0}{r_1}\right)$, т.е. L_1' уменьшено ("захват" более эффективен) по сравнению с L_1 из-за добавочного учета коррелированной рекомбинации, характеризуемой величиной $\frac{r_0}{r_1}$. Симметричная формулировка приводит к некорректности из-за двойного учета коррелированной рекомбинации в множителе при λ в (6.2.29). При малых a_1 и a_2 в стационаре симметричный и несимметричный подходы дают близкие результаты; в общем случае, конечно, $L_1 = \frac{1}{a_2}$ и $L_1' = \frac{1}{a_1}$ должны быть определены из уравнений типа (6.2.29).

Необходимо отметить, что полученные уравнения (6.1.8)-(6.1.10) неприменимы для произвольно больших концентраций частиц из-за приближений, сделанных при их выводе. Так, при выводе (6.1.8),

(6.1.9) и (6.1.30) использованы лишь двухчастичные функции $n^H(r, t)$ и $n^K(r, t)$, уравнения получены фактически в суперпозиционном приближении по концентрациям частиц. С другой стороны, при больших концентрациях частиц в системе необходимо учитывать возможность создаваемым частицам сразу попадать внутрь сферы рекомбинации, приблизительно это, например, в случае стационара, можно учесть, введя в уравнение (6.2.27) вместо λ величину $\lambda \exp\left[-\frac{4}{3}\pi r_0^3 n(\infty)\right]$. При выводе основных уравнений мы также не учитывали другие возможные каналы использования частиц, как, например, "захват" А и В частиц центрами других типов, образование кластеров из А или В частиц. Некоторые из этих вопросов мы рассмотрим в дальнейшем.

6.3. Уравнения накопления, ограниченного

статическим распадом $A+B \rightarrow C$ и $A+B \rightarrow A$

Уравнения для процесса $A+B \rightarrow C$ при накоплении частиц, ограниченном распадом пар АВ с вероятностью в единицу времени $\sigma(\vec{r}, \vec{r}')$ в отсутствие диффузии частиц А и В может быть получено из уравнений (6.2.2)–(6.2.3), полагая $\mathcal{D} \equiv 0$ и используя процедуру п.6.2 (может быть использован также упрощенный вывод п.6.1). Уравнения накопления с учетом корреляции А-В имеют вид $(n_A(t) = n_B(t) = n(t))$

$$\frac{dn(t)}{dt} = \lambda - \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \eta^*(r, t) 4\pi r^2 dr - \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \eta^H(r, t) 4\pi r^2 dr n^2(t), \quad (6.3.1)$$

$$\frac{\partial \eta^H(r, t)}{\partial t} = \frac{2\lambda}{n(t)} [1 - \eta^H(r, t)] - \sigma(r) \eta^H(r, t), \quad (6.3.2)$$

$$\frac{\partial \eta^K(r, t)}{\partial t} = \lambda f(r) - \sigma(r) \eta^K(r, t) - 2 \left[\int_{r_0}^{\infty} \sigma(r') \eta^H(r', t) 4\pi r'^2 dr' \right] n(t) \eta^K(r, t), \quad (6.3.3)$$

где λ - скорость создания коррелированных пар АВ в единице объема. Решения (6.3.1) и (6.3.2) при $n_{AB}^{H,K}(r, t=0) = 0$ имеют вид

$$\eta^H(r, t) = \int_0^t \frac{2\lambda}{n(\tau)} \exp \left\{ - \int_{\tau}^t \left[\sigma(r) + \frac{2\lambda}{n(t')} \right] dt' \right\} d\tau, \quad (6.3.4)$$

$$\eta^K(r, t) = \lambda \int_0^t f(r) \exp \left\{ - \int_{\tau}^t \left[2 \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r'^2 \sigma(r') \eta^H(r', t) dr' n(t') + \sigma(r) \right] dt' \right\} d\tau. \quad (6.3.5)$$

Рассмотрим стационарное состояние при $t \rightarrow \infty$. Введем обозначения $n(t \rightarrow \infty) = n(\infty)$, $\eta^{H,K}(r, t \rightarrow \infty) = \eta^{H,K}(r)$ и $p(t \rightarrow \infty) = p(\infty)$ где

$$p(t) = \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \eta^H(r, t) 4\pi r^2 dr \quad (6.3.6)$$

из (6.3.1)-(6.3.3) тогда имеем

$$\lambda - p(\infty) n^2(\infty) - \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \eta^K(r) 4\pi r^2 dr = 0, \quad (6.3.7)$$

$$\gamma^H(r) = \frac{2\lambda}{\sigma(r)n(\infty) + 2\lambda}, \quad (6.3.8)$$

$$\gamma^K(r) = \frac{\lambda f(r)}{2\rho(\infty)n(\infty) + \sigma(r)}, \quad (6.3.9)$$

$$\rho(\infty) = \int_{r_0}^{\infty} \frac{2\lambda\sigma(r)4\pi r^2}{\sigma(r)n(\infty) + 2\lambda} dr \quad (6.3.10)$$

Для анализа стационарных уравнений рассмотрим корреляцию в создаваемых парах в виде $f(r) = \frac{\delta(r-r_1)}{4\pi r^2}$ и примем $\sigma(r) = \sigma_0 \theta(r_a - r)$. При этих условиях из (6.3.7)–(6.3.9) получаем

$$1 - \frac{2\nu_a \sigma_0 n^2(\infty)}{\sigma_0 n(\infty) + 2\lambda} - \frac{\sigma_0 n(\infty) + 2\lambda}{\sigma_0 n(\infty) + 2\lambda + 4\lambda n(\infty)} = 0, \quad (6.3.11)$$

из которого при $r_1 < r_a$ и $\sigma_0 \rightarrow \infty$ имеем $n(\infty) = 0$, а при $r_a < r_1$ получаем

$$\frac{2\nu_a \sigma_0 n^2(\infty)}{\sigma_0 n(\infty) + 2\lambda} = 1, \quad (\nu_a = \frac{4}{3}\pi(r_a^3 - r_0^3)). \quad (6.3.12)$$

Из (6.3.12) имеем

$$n(\infty) = \left(1 + \sqrt{1 + \frac{16\lambda\nu_a}{\sigma_0}}\right) / 4\nu_a, \quad (6.3.13)$$

что при $\sigma_0 \ll \lambda\nu_a$ дает

$$\lambda - \sigma_0 \nu_a n^2(\infty) = 0. \quad (6.3.14)$$

Последнее уравнение имеет простую интерпретацию: число создаваемых в единицу времени в единице объема пар равно числу рекомбинирующих со скоростью σ_0 пар; поскольку $n(\infty)\nu_a \gg 1$, то каждая частица одного типа может образовать рекомбинирующую пару с $n(\infty)\nu_a$ частицами противоположного типа и число рекомбинирующих в единицу времени и в единице объема пар равно $n(\infty)\nu_a \times \sigma_0 n(\infty)$

В другом предельном случае $\sigma_0 \rightarrow \infty$ из (6.3.7) имеем $n(\infty)\nu_a = \frac{1}{2}$. Покажем, что этот результат соответствует полному пренебрежению трехчастичными корреляциями в уравнениях кинетики. Действительно, при отсутствии корреляций в создаваемых парах из (6.3.1) и (6.3.2) получаем

$$\frac{dn(t)}{dt} = \lambda - \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \varphi(r, t) 4\pi r^2 dr, \quad (6.3.15)$$

$$\frac{d\varphi(r, t)}{dt} = 2\lambda n(t) - \sigma(r) \varphi(r, t) - 2 \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r') \varphi(r', t) 4\pi r'^2 dr' \varphi(r, t), \quad (6.3.16)$$

где $\varphi(r, t) = n^2(t) \eta(r, t)$. При $t \rightarrow \infty$ и $\sigma_0 \rightarrow \infty$, пренебрегая в (6.3.16) трехчастичным членом, получаем из (6.3.15) $n(\infty)\nu_a = \frac{1}{2}$. Этот результат следует из приближений сделанных при выводе уравнений (6.3.1) и (6.3.2), в частности, из усреднения по моментам создания при использовании суперпозиционного условия (6.2.16). Физически ясно, что усреднение по моментам создания частиц и введение некоторой функции $\bar{W}(r, t)$, связанной с $\eta(r, t)$ соотношением $\eta(r, t) = \frac{t}{\tau} \bar{W}(r, t)$ работает тем хуже, чем меньше время жизни частицы А в сфере рекомбинации В

частицы. В предельном случае $b_0 \rightarrow \infty$ результат $n(\infty) v_a = \frac{1}{2}$ указывает, что накопленных частиц так мало, что они могут располагаться в кристалле и без перекрытия сфер рекомбинации, более подробно см. п. 8.1. Но даже в этом предельном случае уравнения (6.3.1)–(6.3.3) пригодны для описания начальной стадии накопления.

Более подробно приближения, использованные при выводе уравнений в п. 6.2 и в данном пункте можно проследить на примере рекомбинации $A + B \rightarrow A$. Поскольку каждая порция созданных частиц при этой реакции рекомбинирует на стоках A независимо, здесь возможно точное решение задачи, которую можно сравнить с результатом, получаемым согласно п. 6.2.

Уравнение для концентрации частиц B при накоплении может быть написано в виде

$$n_B(t) = \lambda \int_0^t w(t-\tau) d\tau, \quad (6.3.17)$$

где $w(t)$ – вероятность найти в момент времени t частицу B , созданную в момент $t=0$. Изменение $w(t)$ происходит вследствие возможного захвата частицы B на каком-либо из стоков A . Вероятность $w(t)$ выражается через решение задачи распада:

$w(t) = n_B^p(t) / n_B^o$, где мы имеем для $n_B^p(t)$ уравнение

$$\frac{dn_B^p(t)}{dt} = - \int_{r_0}^{\infty} \exp[-\sigma(r)t] 4\pi r^2 dr n_A n_B^p(t) \quad (6.3.18)$$

с $n_B^p(t=0) = n_B^o$ (см. п. 3.1).

Для $\sigma(r) = b_0 \theta(r_a - r)$ из (6.3.18) получаем

получаем

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = \lambda \exp \left\{ -n_A v_a [1 - \exp(-\sigma_0 t)] \right\},$$

что при $\sigma_0 \rightarrow \infty$ дает

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = \lambda \exp(-n_A v_a) \quad (6.3.19)$$

Далее определим уравнение для $n_B(t)$, используя приближения п. 6.2. Вместо (6.2.2) и (6.2.3) имеем

$$\frac{dW_{B_j}(t)}{dt} = \frac{1}{V} \delta(t - j\tau) - \sum_i \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r^2 \sigma(r) W_{A_i B_j}(r, t) dr, \quad (6.3.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{dW_{A_i B_j}(r, t)}{dt} = & \frac{1}{V} W_{A_i} \delta(t - j\tau) - \sigma(r) W_{A_i B_j}(r, t) - \\ & - \sum_k \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r'^2 \sigma(r') W_{A_i A_k B_j}(r, r', t) dr' \end{aligned} \quad (6.3.21)$$

Концентрация частиц B как функция времени определяется аналогично (6.2.1). Так как частицы B , создаваемые в разные моменты времени, рекомбинируют независимо, вместо (6.2.16) получаем

$$W_{A_i A_k B_j}(r, r', t) = \frac{W_{A_i B_j}(r, t - j\tau) \cdot W_{A_k B_j}(r', t - j\tau) W_{A_i A_k}}{W_{B_j}(t - j\tau) W_{A_i} W_{A_k}} \quad (6.3.22)$$

(корреляцией $A-A$ мы здесь пренебрегаем). Для получения замкнутых уравнений для $n_B(t)$ мы фактически определяем $\eta(r, t)$ согласно

$$W_{A_i B_j}(r, t - j\tau) = W_{A_i} W_{B_j}(t - j\tau) \eta(r, t). \quad (6.3.23)$$

Из (6.3.23) видно, что $\eta(r, t)$ представляет собой некоторую усредненную по моментам времен создания частиц В функцию. Из (6.3.20) и (6.3.21) и определения $n_B(t)$ аналогично (6.2.1) получаем

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = \lambda - \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r^2 \sigma(r) \eta(r, t) dr n_A n_B(t), \quad (6.3.24)$$

$$\frac{d\eta(r, t)}{dt} = \frac{\lambda}{n_B(t)} [1 - \eta(r, t)] - \sigma(r) \eta(r, t) \quad (6.3.25)$$

Из (6.3.24) и (6.3.25) при $t \rightarrow \infty$ и $\sigma(r) = \sigma_0 \theta(r_a - r)$ получаем

$$n_B(t \rightarrow \infty) = \frac{\lambda}{(n_A \nu_A - 1) \sigma_0} \quad (6.3.26)$$

При $n_A \nu_A < 1$ концентрация $n_B(t \rightarrow \infty)$ становится отрицательной. Это указывает, что при этих условиях стационарного состояния не существует и метод п.6.2 дает разумные результаты [230].

При $n_A \nu_A > 1$ из (6.3.26) следовало бы, что имеется стационар при $\sigma_0 \neq \infty$ и $n(t \rightarrow \infty) = 0$ при $\sigma_0 \rightarrow \infty$. Оба эти результата физически неверны, что указывает на неприменимость приближений п.6.2 при $n_A \nu_A > 1$. Правильным результатом при $n_A \nu_A > 1$ является (6.3.19), показывающий, что возрастание $n_B(t)$ происходит вследствие накопления частиц В в области, неперекрытой сфе-

рами рекомбинации.

Появление нефизического решения (6.3.26) при $n_A v_a > 1$ является результатом усреднения по моментам создания частиц В, проведенного при получении (6.3.24) и (6.3.25). Определим $b(r) = b_0 \theta(r_a - r)$ и просуммируем (6.3.20) по j и (6.3.21) по i с использованным в нем суперпозиционным приближением (6.3.22). Тогда имеем

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = \lambda - C(t), \quad (6.3.27)$$

$$\frac{dC(t)}{dt} = \lambda v_a n_A b_0 - b_0 C(t) - S, \quad (6.3.28)$$

где

$$C(t) = \sum_{i; j\tau < t} C_{A_i B_j}(t, j\tau), \quad (6.3.29)$$

$$C_{A_i B_j}(t, j\tau) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 b(r) W_{A_i B_j}(r, t) dr = b_0 v_a W_{A_i B_j}(t, r_a), \quad (6.3.30)$$

$$S = \sum_{\substack{i, k \\ j\tau < t}} \frac{C_{A_i B_j}(t, j\tau) C_{A_k B_j}(t, j\tau)}{W_{B_j}(t)}. \quad (6.3.31)$$

Далее мы воспользуемся методом последовательных приближений, предложенным в [20]. Для определения S можно использовать уравнения изменения со временем $C_{A_i B_j}(t, j\tau)$ и S . Каждое из этих уравнений содержит все более высокие степени величин

$C_{A_i B_j}(t, \tau)$ и их производных. Производные в каждом последующем уравнении заменяются значениями правых частей квазистационарных уравнений более низкого порядка. Суммируя в S вклады от каждого последующего приближения, можно получить

$$S = \lambda B_0 [\exp(-n_A v_a) + n_A v_a - 1]. \quad (6.3.32)$$

Подставляя (6.3.32) в (6.3.28) и квазистационарное решение последнего в (6.3.27), получаем уравнение (6.3.19). Последний результат показывает необходимую процедуру для получения уравнений накопления, свободных от приближений, связанных с усреднением по моментам создаваемых частиц. К сожалению, такую процедуру можно провести лишь в самых простых случаях. Поэтому в задачах с зависящим от r $\sigma(r)$ и в задачах создания с диффузией приходится использовать подход п.6.2 для реакций $A + B \rightarrow C$. Для реакций $A + B \rightarrow A$, контролируемых диффузией и статическим распадом, уравнения накопления могут быть получены из решения задачи затухания; для практических целей часто достаточно приближения, основанного на усреднении по моментам создания. Эти вопросы для задач накопления с диффузией рассмотрим в п.6.4.

6.4. Коэффициент скорости рекомбинации в задачах $A + B \rightarrow A$

Рассмотрим накопление частиц при диффузионно-контролируемой реакции $A + B \rightarrow A$. При статистически однородном распределении диффундирующих частиц относительно стоков уравнение рекомбинации в стадии затухания имеет вид

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = -4\pi D r_0 \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D t}}\right) n_A n_B(t). \quad (6.4.1)$$

Поскольку создаваемые частицы рекомбинируют независимо, задача создания может быть точно решена, и уравнение накопления имеет в этом случае вид

$$n_B(t) = \lambda \int_0^t \exp \left[-4\pi D r_0 n_A t - 8 r_0^2 n_A \sqrt{\pi D t} \right] dt. \quad (6.4.2)$$

Из (6.4.2) легко получить стационарное уравнение при $t \rightarrow \infty$

$$4\pi D r_0 n_A n_B(\infty) = \lambda \left[1 - \sqrt{3\zeta} \exp\left(\frac{3\zeta}{\pi}\right) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{3\zeta}{\pi}}\right) \right], \quad (6.4.3)$$

$(\zeta = \frac{4}{3} \pi r_0^3 n_A).$

В подходе, основанном на усреднении по моментам создаваемых частиц, уравнения накопления имеют вид

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = \lambda - k(t) n_A n_B(t), \quad (6.4.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_{AB}(r, t)}{\partial t} = & D \Delta_r \eta_{AB}(r, t) + \frac{\lambda}{n_B(t)} [1 - \eta_{AB}(r, t)] + \\ & + k(t) n_A \eta_{AB}(r, t) \left[1 - \frac{1}{2 r r_0} \int_{r-r_0}^{r+r_0} \eta_{AA}(r') r' dr' \right] \end{aligned} \quad (6.4.5)$$

В отсутствие корреляции в распределении стоков из (6.4.4) и (6.4.5) в стационаре получаем уравнения

$$\lambda = \kappa(\infty) n_A n_B(\infty), \quad (6.4.6)$$

$$\frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\eta_{AB}(r)}{dr} \right] + \kappa(\infty) n_A (1 - \eta_{AB}(r)) = 0 \quad (6.4.7)$$

Решая последнее уравнение при условиях $\eta_{AB}(r \rightarrow \infty) = 1$ и $\eta_{AB}(r=r_0) = 0$, получаем

$$\eta_{AB}(r) = 1 - \frac{r_0}{r} \exp \left[-\sqrt{\frac{\kappa(\infty) n_A}{D}} (r - r_0) \right]. \quad (6.4.8)$$

Из (6.4.7), (3.1.25) и (6.4.6) получаем стационарное уравнение

$$\frac{\kappa(\infty)}{4\pi D r_0} = 1 + \sqrt{\frac{\kappa(\infty) n_A}{D}} r_0, \quad (6.4.9)$$

откуда получаем

$$\kappa(\infty) = 4\pi D r_0 (1 + \sqrt{3S} + 1.5S) \quad (S \ll 1) \quad (6.4.10)$$

Сравнение (6.4.10) и (6.4.3) показывает, что точный подход и основанный на усреднении по моментам создания дают одинаковый результат при $S \ll 1$. При больших значениях S необходимо использовать (6.4.3), однако в этом случае необходимо учитывать и собственный объем стоков, а в рамках подхода (6.4.1) и (6.4.2) это сделать затруднительно, ибо необходимо иметь нестационарное решение задачи затухания с учетом конкуренции между стоками. А это связано с целым рядом трудностей, как отмечалось в гл.2 п.2.

Отметим, что для радиационных граничных условий (6.2.24) ста-

ационарное уравнение накопления имеет вид

$$\gamma = \frac{4\pi r_0 n_A \gamma (1 + \sqrt{\gamma r_0^2})}{1 + \sqrt{\gamma r_0^2} + \gamma}, \quad (6.4.II)$$

где $\gamma = \lambda / \mathcal{D} n_B(\infty)$.

Рассмотрим теперь некоторые конкретные случаи корреляции стоков.

А. Выберем $\eta_{AA}(r) = \Theta(r-a)$, тогда из (6.4.5) в стационаре имеем

$$\frac{\lambda}{n_B(\infty)} [1 - \eta_{AB}(r)] + \mathcal{D} \Delta_r \eta_{AB}(r) + \kappa(\infty) n_A \eta_{AB}(r) = 0, \quad (r_0 < r \leq a), \quad (6.4.I2)$$

$$\mathcal{D} \Delta_r \eta_{AB}(r) + \frac{\lambda}{n_B(\infty)} [1 - \eta_{AB}(r)] = 0 \quad (a < r) \quad (6.4.I3)$$

Для граничных условий Смолуховского и $\eta_{AB}(r \rightarrow \infty) = 1$ из (6.4.I2), (6.4.I3) и (6.4.6) получаем

$$\kappa(\infty) = \kappa_0 \left\{ 1 - \frac{3S}{2} + \frac{\sqrt{3S + 1,5 \left(\frac{a}{r_0}\right)^2 S} + 0,5 \sqrt{3S} \left[\left(\frac{a}{r_0}\right)^3 - 1\right] S}{1 + \sqrt{3S} \left(\frac{a}{r_0} - 1\right)} \right\}, \quad (6.4.I4)$$

что при $a = 0$ приводит к (6.4.I0), а при $a = n_A^{-\frac{1}{3}}$ получаем результат для регулярного распределения стоков (3.3.I5).

В. Пусть стоки образуют кластеры и зададим

$$\eta_{AA}(r) = b \quad (0 < r < r_1), \quad \eta_{AA}(r) = 1 \quad (r_1 < r), \quad (6.4.I5)$$

где $b > 1$.

Вместо (6.4.12) и (6.4.13) имеем

$$\mathcal{D} \Delta r \eta_{AB}(r) + \frac{\lambda}{n_B(\infty)} [1 - \eta_{AB}(r)] + k(\infty) n_A [1 - b] \eta_{AB}(r) = 0, \quad (6.4.16)$$

($r_0 < r \leq r_1$)

$$\mathcal{D} \Delta r \eta_{AB}(r) + \frac{\lambda}{n_B(\infty)} [1 - \eta_{AB}(r)] = 0, \quad (r_1 < r), \quad (6.4.17)$$

из которых и из (3.1.25) получаем ($b r_1^2 r_0 n_A \ll 1$)

$$k(\infty) = 4\pi \mathcal{D} r_0 \left[1 - 2\pi r_0 n_A b (r_1 - r_0)^2 \right]. \quad (6.4.18)$$

Выражение (6.4.18) показывает, что при кластеризации стоков коэффициент скорости рекомбинации уменьшается.

Предложенным нами методом могут быть решены и задачи накопления при других функциях распределения стоков. Еще раз отметим, что в настоящее время не существует других методов решения задач накопления при произвольных пространственных распределениях стоков.

6.5. Кинетика накопления в двумерном случае

Уравнения накопления для реакции $A+B \rightarrow C$ при радиационных граничных условиях были получены нами в работе [75]. Основные уравнения имеют вид

$$\frac{dn(t)}{dt} = \lambda - 2\pi r_0 \mathcal{D} \left. \frac{\partial \eta_1(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} - 2\pi r_0 \mathcal{D} \left. \frac{\partial \eta_2(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} \quad (6.5.1)$$

$$\frac{\partial \eta_{\pm}(r,t)}{\partial t} = \frac{2\lambda}{n(t)} [1 - \eta_{\pm}(r,t)] + \mathcal{D} \left[\frac{\partial^2 \eta_{\pm}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \eta_{\pm}(r,t)}{\partial r} \right], \quad (6.5.2)$$

$$\frac{\partial \eta_2(r,t)}{\partial t} = \lambda f(r) + \mathcal{D} \left[\frac{\partial^2 \eta_2(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \eta_2(r,t)}{\partial r} \right] - 4\pi r_0^2 \mathcal{D} \left. \frac{\partial \eta_2(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} n(t) \eta_2(r,t) \quad (6.5.3)$$

с начальными и граничными условиями

$$n(t=0) = 0; \eta_1(r,t=0) = \eta_2(r,t=0) = 0, \quad 2\pi r_0 \mathcal{D} \left. \frac{\partial \eta_{1,2}(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \gamma \eta_{1,2}(r,t). \quad (6.5.4)$$

В стационаре из (6.5.1)-(6.5.4) нетрудно получить

$$\lambda \left[\frac{2\pi \int_{r_0}^{\infty} K_0(s_2 r) r f(r) dr}{K_0(s_2 r_0) - \frac{2\pi r_0 \mathcal{D}}{\gamma} s_2 K_1(s_2 r_0)} \right] = 2\pi \mathcal{D} r_0 s_1 \frac{K_1(s_1 r_0) n^2(\infty)}{K_0(s_1 r_0) - \frac{2\pi r_0 \mathcal{D}}{\gamma} s_1 K_1(s_1 r_0)}, \quad (6.5.5)$$

где $s_1^2 = 2\lambda / \mathcal{D} n(\infty)$, $s_2^2 = 2\kappa(\infty) n(\infty) / \mathcal{D}$, $\kappa(\infty) = 2\pi r_0 \mathcal{D} \left. \frac{d\eta_1(r)}{dr} \right|_{r=r_0}$ и $\eta_1(r)$ - решение стационарного уравнения (6.5.2), K_0 и K_1 - функции Макдональда.

При граничном условии Солуховского ($\gamma \rightarrow \infty$) и отсутствии корреляций в создаваемых парах АВ получаем

$$4\pi r_0^2 K_1(x) = x K_0(x) / n(\infty), \quad (6.5.6)$$

где $x^2 = 2\lambda r_0^2 / \mathcal{D} n(\infty)$

При реакции $A+B \rightarrow A$ вместо (6.5.6) имеем

$$2 S K_1(y) = y K_0(y), \quad (6.5.7)$$

где $y^2 = \lambda r_0^2 / \mathcal{D} n(\infty)$ и $S = \pi r_0^2 n_A$.

Из (6.5.7) и стационарного уравнения типа (6.5.1) для реакции $A+B \rightarrow A$ получаем для определения КСР уравнение

$$\kappa(\infty) = 2\pi \mathcal{D} \sqrt{\frac{\kappa(\infty) S}{\pi \mathcal{D}}} \frac{K_1\left(\sqrt{\frac{\kappa(\infty) S}{\pi \mathcal{D}}}\right)}{K_0\left(\sqrt{\frac{\kappa(\infty) S}{\pi \mathcal{D}}}\right)}. \quad (6.5.8)$$

При $\frac{\kappa(\infty)S}{\pi D} \ll 1$ из (6.5.8) следует

$$\kappa(\infty) = 2\pi D \left[-\frac{1}{2} \ln \frac{\kappa(\infty)}{\pi D} - \frac{1}{2} \ln S - \ln C \right]^{-1}, \quad (6.5.9)$$

где C - постоянная Эйлера ($C = 0,577$), что при $S \ll 1$ дает

$$\kappa(\infty) = 2\pi D / \ln \frac{r_s}{r_0} \quad (6.5.10)$$

($r_s = r_0 / \sqrt{S}$); такой же результат получается и из (2.2.27) при $r_0 / r_s \ll 1$, т.е. в пределе малых концентраций стоков, аналогично трехмерному случаю, стационарные КСР совпадают для регулярного и статистически однородного распределения стоков.

В случае реакции $A+B \rightarrow C$ из (6.5.6) при $S_1 r_0 \ll 1$ получается

$$\kappa(\infty) = 2\pi D / \ln \frac{r_{s1}}{r_0}, \quad (6.5.11)$$

где $r_{s1} = r_0 / \sqrt{\pi r_0^2 n(\infty)}$, в отличие от (6.5.10) величина r_{s1} не задается произвольно, а определяется самим процессом накопления. В работе [227] реализация случая $S_1 r_0 \ll 1$ была получена при моделировании накопления в двухмерной картине. В общем случае для реакции $A+B \rightarrow C$ при накоплении существенную роль играют корреляции, возникающие в процессе создания (см. гл.8). В этих случаях необходимо в уравнениях учитывать образование кластеров одноименных частиц.

В двухмерном случае, аналогично трехмерному, можно написать основные уравнения накопления при реакции $A+B \rightarrow A$ при произвольном пространственном распределении стоков, задаваемом двухчастичной функцией распределения. Ограничимся здесь рассмотрением лишь стационарного случая. В двухмерном случае из

уравнений, аналогичных (6.4.4) и (6.4.5), в стационаре можно получить

$$\lambda = \kappa(\infty) n_A n(\infty), \quad (6.5.12)$$

$$\mathcal{D} \left[\frac{d^2 \eta(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\eta(r)}{dr} \right] + \kappa(\infty) n_A \left[1 - \frac{I(r, r_0)}{2} \right] \eta(r) + \frac{\lambda}{n(\infty)} [1 - \eta(r)] = 0, \quad (6.5.13)$$

где

$$I_2(r, r_0) = \frac{2}{\pi} \int_{r-r_0}^{r+r_0} \frac{\eta_{AA}(z) z dz}{\sqrt{4r_0^2 r^2 - (z^2 - r^2 - r_0^2)^2}} \quad (6.5.14)$$

6.6. Другие задачи накопления

Более сложные задачи возникают при одновременном учете и контактной рекомбинации и дистанционного переноса, а также при наличии дальнедействующих сил между частицами. В частности, при кулоновском взаимодействии рекомбинирующих частиц.

Уравнения накопления, контролируемого как диффузией, так и туннельной рекомбинацией для реакции $A + B \rightarrow A$, имеют вид (см. (6.4.4), (6.4.5), (3.1.29) и (3.1.31))

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = \lambda - [k_D(t) + k_T(t)] n_A n_B(t), \quad (6.6.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_{AB}(r, t)}{\partial t} = & \frac{\lambda}{n_B(t)} [1 - \eta_{AB}(r, t)] + \mathcal{D} \Delta_r \eta_{AB}(r, t) - \\ & - \sigma(r) \eta_{AB}(r, t) + n_A k_D(t) [1 - I(r, r_0)] \eta_{AB}(r, t) + \\ & + n_A \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r') [1 - I(r', r_0)] 4\pi r'^2 dr' \eta_{AB}(r, t), \end{aligned} \quad (6.6.2)$$

где $k_T(t)$ и $k_D(t)$ - коэффициенты скорости туннельной и контролируемой диффузией рекомбинации,

$$k_T(t) = \int_{r_0}^{\infty} \sigma(r) \eta_{AB}(r, t) 4\pi r^2 dr, \quad (6.6.3)$$

$$k_D(t) = 4\pi D r_0^2 \left. \frac{\partial \eta_{AB}(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} \quad (6.6.4)$$

В (6.6.1) и (6.6.2) принято, что корреляции между стоками и создаваемыми частицами при рождении отсутствуют.

В [76,78] нами были получены стационарные уравнения накопления при реакции $A + B \rightarrow C$, контролируемой диффузией и туннельной рекомбинацией, в симметричном и несимметричном приближениях.

Исходные уравнения в симметричном приближении имеют вид

$$\lambda - k_D(\infty) n^2(\infty) - k_T(\infty) n^2(\infty) = 0, \quad (6.6.5)$$

$$\frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\eta(r)}{dr} \right] + \frac{2\lambda}{n(\infty)} [1 - \eta(r)] - \sigma(r) \eta(r) = 0. \quad (6.6.6)$$

Используем граничные условия

$$\eta(r=r_0) = 0, \quad \eta(r \rightarrow \infty) = 1, \quad (6.6.7)$$

тогда после довольно громоздких преобразований решений (6.6.5) и (6.6.6) можно получить стационарное уравнение для $n(\infty)$:

$$1 - 32\pi r_0^2 \left\{ \frac{r_0}{I_\nu(\alpha)} \int_0^\alpha \frac{I_\nu(\xi)}{\xi} \ln\left(\frac{\xi}{\alpha}\right) d\xi + \frac{2r_0}{\Gamma(\nu+1)} \left(\frac{\alpha}{2}\right)^\nu \left[F(\alpha) + \frac{K_\nu(\alpha)}{I_\nu(\alpha)} \int_0^\alpha \frac{I_\nu(\xi)}{\xi} \ln\left(\frac{\xi}{\alpha}\right) d\xi \right] \right\} n^2(\infty) = 0, \quad (6.6.8)$$

где $I_\nu(x)$ и $K_\nu(x)$ - функции Бесселя мнимого аргумента, $\nu = 2r_B \times \sqrt{\frac{2\lambda}{Dn(\infty)}}$ и $F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{dw'}{w'} \left\{ \frac{K_\nu(w)}{w} dw \right\}$ ($\alpha = 2r_B \sqrt{\frac{w_0}{D}} \exp(-\frac{r_0}{2r_B})$, r_B - радиус Бора диффундирующей частицы), $\Gamma(x)$ - гамма-функция; для туннельной рекомбинации мы выбрали $\psi(r) = w_0 \exp(-r/r_B)$. Из (6.6.8) при малых значениях ν получаем

$$\lambda - \left(\frac{\alpha}{2}\right)^\nu \left\{ \frac{4\pi D r_0}{I_\nu(\alpha)} + 8\pi D r_B \left[\frac{K_0(\alpha)}{I_0(\alpha)} + \ln\left(\frac{\alpha}{2}\right) + \gamma \right] \right\} n^2(\infty) = 0 \quad (6.6.9)$$

Выражение для $K_D(\infty) + K_T(\infty)$ из (6.6.9) при $\lambda \rightarrow 0$ совпадает с выражением, полученным в работе [195]. Уравнение (6.6.9) позволяет определить кинетические параметры r_0 , D и w_0 при сравнении экспериментальных зависимостей $n(\infty)$ от λ с теоретическими.

При наличии дальнего действия между частицами, описываемого потенциалом взаимодействия $\varphi(r)$, основные уравнения накопления в несимметричном приближении имеют вид [77]

$$\frac{dn(t)}{dt} = \lambda - 4\pi D r_0^2 \frac{\partial \eta_2(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} - 4\pi D r_0^2 \frac{\partial \eta_1(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} n^2(t), \quad (6.6.I0)$$

$$\frac{\partial \eta_1(r,t)}{\partial t} = \frac{2\lambda}{n(t)} [1 - \eta_1(r,t)] + \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \eta_1(r,t)}{\partial r} \right) + \hat{L} \eta_1(r,t), \quad (6.6.II)$$

$$\hat{L} = \frac{1}{\kappa T} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) + \frac{d\varphi}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \right],$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_2(r,t)}{\partial t} = & \lambda f(r) + \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \eta_2(r,t)}{\partial r} \right) + \hat{L} \eta_2(r,t) - \\ & - 8\pi D r_0^2 \frac{\partial \eta_2(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} n(t) \eta_2(r,t), \end{aligned} \quad (6.6.I2)$$

начальные и граничные условия в виде

$$n(t=0) = 0, \eta_1(r, t=0) = \eta_2(r, t=0) = 0;$$

$$\eta_1(r=r_0, t) = \eta_2(r=r_0, t) = 0, \eta_1(r \rightarrow \infty, t) = 1, \eta_2(r \rightarrow \infty, t) = 0 \quad (6.6.13)$$

В случае кулоновского потенциала $\varphi(r)$ замкнутое уравнение для стационарной концентрации дефектов имеет вид

$$1 - 4\pi \exp\left(\frac{q}{2r_0}\right) \left[1 + 4\kappa_2^2(n) \left(\frac{r_0}{g}\right)^4\right]^{\frac{1}{4}} \times$$

$$\times \int_{r_0}^{\infty} \frac{\exp\left\{-\frac{1}{2} \int_{r_0}^r \left[1 + 4\kappa_2^2(n) \left(\frac{r}{g}\right)^4\right]^{\frac{1}{4}} \frac{g}{r^2} dr\right\}}{\left[1 + 4\kappa_2^2(n) \left(\frac{r}{g}\right)^4\right]^{\frac{1}{4}}} r^2 \exp\left(-\frac{q}{2r}\right) f(r) dr = \left[\frac{\kappa_1(n)}{\kappa_2(n)}\right]^2 \quad (6.6.14)$$

где $\kappa_1(n) = \left(\frac{2s}{Dn}\right)^{\frac{1}{2}} g$, $g = -\frac{e^2}{\epsilon kT}$ - радиус сферы захвата кулоновского центра,

$$\kappa_2^2(n) = 8\pi \exp\left(\frac{q}{2r_0}\right) \frac{\Delta}{Dg} \left[1 + 4\kappa_2^2(n) \left(\frac{r_0}{g}\right)^4\right]^{\frac{1}{4}} \times$$

$$\times \int_{r_0}^{\infty} \frac{\exp\left\{-\frac{1}{2} \int_{r_0}^r \left[1 + 4\kappa_2^2(n) \left(\frac{r}{g}\right)^4\right]^{\frac{1}{4}} \frac{g}{r^2} dr\right\}}{\left[1 + 4\kappa_2^2(n) \left(\frac{r}{g}\right)^4\right]^{\frac{1}{4}}}, \quad (6.6.15)$$

При $g \rightarrow 0$ из (6.6.14) следует (6.2.27).

7. КОЭФФИЦИЕНТЫ СКОРОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНЫХ ДЛИНАХ СВОБОДНОГО ПРОБЕГА НОСИТЕЛЕЙ

7.1. Эффективные сечения рекомбинации носителей при затухании

Теория рекомбинационных процессов в ионных кристаллах разработана Антоновым-Романовским на основе анализа процессов рекомбинационной люминесценции [1, 235-239]. В основе этой теории лежит представление о малой длине свободного пробега носителей, что позволяет описывать рекомбинационные процессы диффузионным уравнением. Однако в реальных кристаллах величина свободного пробега может изменяться в широких пределах: от одной до нескольких тысяч постоянных решетки. Величина пробега зависит от природы и концентрации дефектов и температуры. Эти зависимости различаются для электронов и дырок.

В настоящей работе рассматривается более общий случай теории рекомбинационных процессов для промежуточных длин свободного пробега [121]. Полученные результаты могут быть применены как к диэлектрикам, так и к полупроводникам.

Для описания процесса рекомбинации вводятся кинетические параметры. Основными параметрами являются: длина свободного пробега носителей заряда l , радиус сферы рекомбинации центра r_0 , эффективное сечение рекомбинации (или захвата) $\sigma_{эфф}$ и радиус сферы захвата R' (рис. 7.1).

Эти параметры будут применены для описания рекомбинационных процессов трех типов центров: 1) нейтрального (по отношению к решетке) - НП; 2) заряженного (притягивающего носителя) - ЗП; 3) дипольного - ДП.

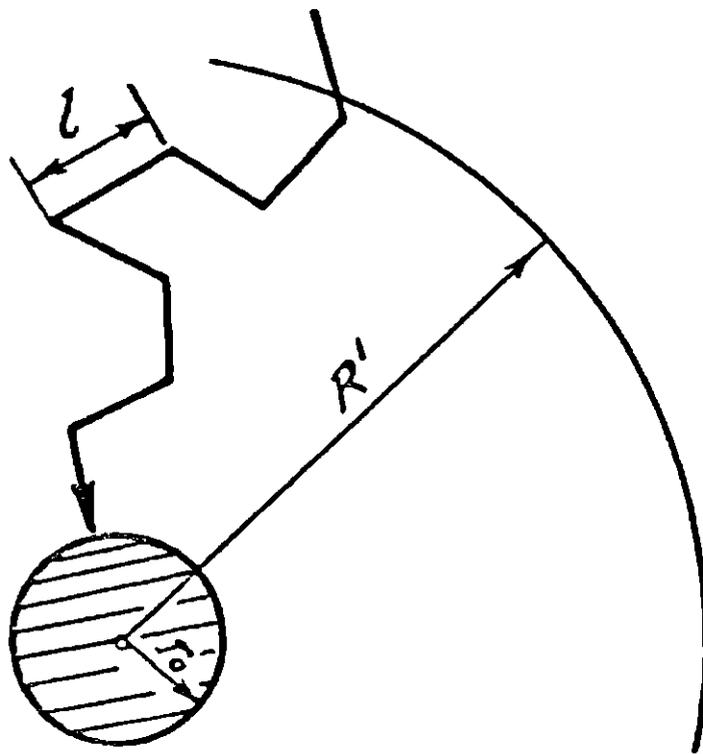


Рис. 7.1. Схематическое изображение заряженного центра, $R' = \frac{e^2}{\epsilon_0 k T}$ - радиус сферы захвата, l - длина свободного пробега носителя, r_0 - радиус сферы рекомбинации центра.

Центры рекомбинации можно представить в виде сферы радиусом r_0 . Носитель, рассеиваясь (диффундируя) в кристалле, рекомбинирует с вероятностью, равной единице, при попадании в область $r \leq r_0$ (r - расстояние носителя от центра). Различные центры обладают различными потенциалами $V(r)$ (рассматриваются лишь потенциалы со сферической симметрией). Для нейтрального центра потенциал

$$V(r) = 0 \quad (7.1.1)$$

Для заряженного центра (кулоновского) потенциал

$$V(r) = -\frac{e}{\epsilon_0 r} \quad (7.1.2)$$

Для заряженного центра радиус сферы захвата вводится из условия равенства потенциальной энергии носителя в поле центра с энергией kT :

$$R' = \frac{e^2}{\epsilon_0 kT}, \quad (7.1.3)$$

где e - заряд носителя, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, ϵ_0 - диэлектрическая постоянная.

Дипольный центр можно представить как составную систему - пару противоположно заряженных центров, находящихся на близком расстоянии d друг от друга (рис.7.2). Носители, имеющие отрицательный заряд, могут, очевидно, рекомбинировать лишь на положительной составляющей такого центра, для которой мы можем, как и раньше, ввести радиус сферы рекомбинации r_0 . Рекомбинация в принципе возможна и на отрицательной составляющей, но вероятность этого процесса будет в $\exp \frac{E}{kT}$ раз меньше реком-

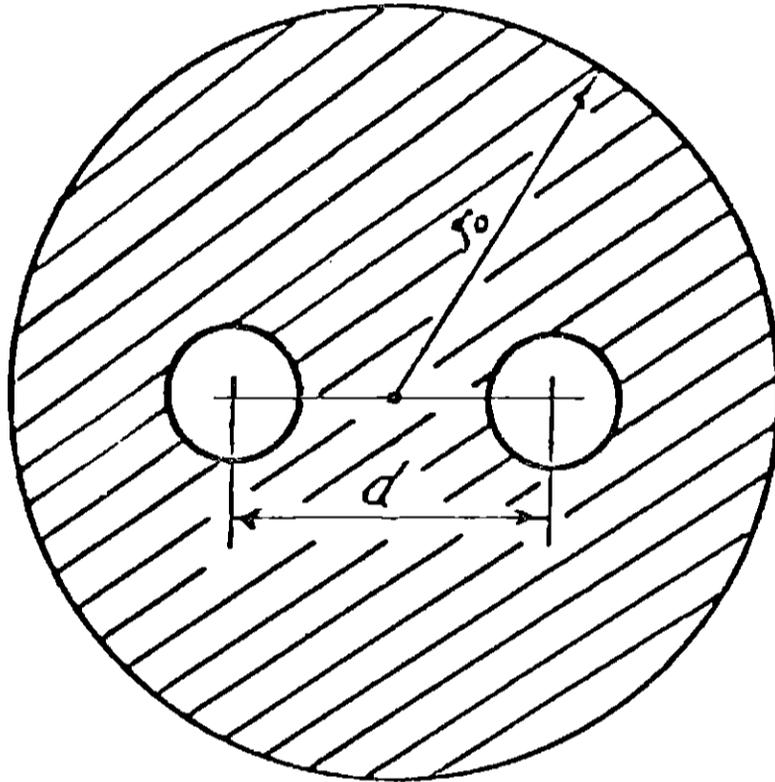


Рис.7.2. Схематическое изображение дипольного центра.

бинации на нейтральном образовании, где E - энергия барьера, который необходимо преодолеть носителю, чтобы прорекомбинировать. Возможны два случая: $d > r_0$ и $d < r_0$. Случай $d > r_0$ вследствие отсутствия сферической симметрии потенциала нами рассматриваться не будет. Во втором случае задачу можно упростить и свести к сферической симметричной [1]. Тогда для потенциала имеем

$$V(r) = - \frac{R'_d d k T}{2 r^2}, \quad (7.1.4)$$

где R'_d вычисляется по (7.1.3) для составляющей дипольного центра, притягивающей носитель.

Одним из основных вопросов диффузионной теории является определение эффективных сечений рекомбинации носителей на центрах. Сечение рекомбинации и захвата в диффузионной теории находится из потока рекомбинирующих или захватывающих на центре носителей. На опыте обычно измеряется не $\sigma_k = \pi r_0^2$, называемое газокинетическим сечением, а некоторый эффективный поток рекомбинации $P_{эфф}$. Если концентрация центров рекомбинации (или захвата) n , а концентрация свободных носителей N , то можно определить удельный поток рекомбинирующих частиц

$$p = \frac{P_{эфф}}{n N}, \quad (7.1.5)$$

который связан с эффективным сечением рекомбинации

$$p = \sigma_{эфф} \langle v \rangle \quad (7.1.6)$$

где $\langle v \rangle$ - средняя тепловая скорость носителя.

В зонной модели эффективные сечения рекомбинации вводятся как феноменологические постоянные. В кинетические уравнения входят члены вида $\rho n N$, а величина ρ определяется путем сравнения теоретических данных с экспериментальными.

Простейшим из кинетических уравнений, описывающих уменьшение концентрации центров рекомбинации со временем при затухании, является

$$\frac{dn}{dt} = -\rho n N, \quad (7.1.7)$$

которое характеризует биомолекулярную реакцию между центрами n и носителями N . Если после возбуждения образовалось только n центров и $N=n$ носителей, то вместо (7.1.7) имеем

$$\frac{dn}{dt} = -\rho n^2 \quad (7.1.8)$$

В диффузионной теории нельзя определять сечения, исходя из (7.1.8), поскольку ρ в этом случае зависит от t . Зависимость ρ от t определяется тем, что при диффузионном перемещении носителей вероятность их встречи с центром зависит не только от концентрации носителей и центров, но и от их взаимного расположения.

Однако, согласно (7.1.6), можно ввести $\sigma_{\text{эфф}}$ для случая $\rho = \sigma_{\text{эфф}} t$ (на далеких стадиях затухания или при стационарном возбуждении [1]).

По диффузионной теории можно получить выражение, связывающее ρ с потенциалом $V(r)$:

$$p = \frac{4\pi D}{\int_{r_0}^{\infty} \exp\left[\frac{eV(r)}{kT}\right] \frac{dr}{r^2}} \quad (7.1.9)$$

Аналогичное выражение для скорости рекомбинации независимо было получено Фуксом в теории аэрозолей [240] и Пекаром - для рекомбинационных процессов в полупроводниках [87].

Для нейтрального, заряженного (притягивающего) и дипольного центров были получены следующие выражения [1] :

$$\sigma_{\text{эфф}} = \frac{4}{3} \pi r_0 L, \quad (7.1.10)$$

$$\sigma_{\text{эфф}} = \frac{4}{3} \pi R' L, \quad (7.1.11)$$

$$\sigma_{\text{эфф}} = 1,9\pi (R'd)^{\frac{1}{2}} L, \quad (7.1.12)$$

где R' в (7.1.12) вычислено по (7.1.2).

7.2. Формулировка задачи для произвольных длин свободного пробега

Одним из условий применимости диффузионного уравнения для рассмотрения рекомбинационных процессов является условие $L \ll r_0$, т.е. длина свободного пробега носителей должна быть меньше размеров центра рекомбинации. Для более общего случая, когда L сравнимо и больше r_0 , мы вместо уравнения диффузии используем уравнение Больцмана сферической симметрии для функции распределения носителей f' по их скоростям и расстоянию от центра рекомбинации [241-244].

$$\frac{\partial f'}{\partial t} + v_r \frac{\partial f'}{\partial r} + \frac{v_p^2}{r} \frac{\partial f'}{\partial v_r} - \frac{v_r v_p}{r} \frac{\partial f'}{\partial v_p} + \frac{F_r}{m} \frac{\partial f'}{\partial v_r} = \left(\frac{\partial f'}{\partial t} \right)_{ст} - P_t f', \quad (7.2.1)$$

где функция распределения f' зависит от расстояния r носителей от центра рекомбинации, скорости носителя $\vec{v}(v_r, v_\theta, v_\psi)$ и времени t , $f'(t) = f'(v_r, v_p, t)$, $v_p = (v_\psi^2 + v_\theta^2)^{\frac{1}{2}}$ - тангенциальная составляющая скорости, r , θ , ψ - сферические координаты, $\left(\frac{\partial f'}{\partial t} \right)_{ст}$ - член столкновения, учитывающий изменение функции распределения из-за рассеяния носителей, F_r - электростатическая сила, действующая на носитель со стороны центра рекомбинации; m - эффективная масса носителя. Член $P_t f'$ учитывает убыль носителя из-за рекомбинации. Поток носителей через сферу рекомбинации определяется следующим уравнением:

$$P_t = 4\pi r^2 \left. \int f' \vec{v} d\vec{v} \right|_{r=r_0} \quad (7.2.2)$$

Введем такую функцию f , при которой

$$f' = n(t) f, \quad (7.2.3)$$

где $n(t)$ - средняя концентрация носителей в фосфоре в момент времени t . Изменение $n(t)$ со временем подчиняется уравнению

$$\frac{dn(t)}{dt} = -P_t n(t) \quad (7.2.4)$$

При f величина $\int f d\vec{v}$ дает относительную концентрацию носителей на расстоянии r от центра в момент времени t . Функция распределения носителей определяется следующим образом:

$$\eta(r, t) = \int f d\vec{v} = \frac{\int f' d\vec{v}}{n(t)} \quad (7.2.5)$$

Предположим, что $F_r \sim \frac{1}{r^\alpha}$, где $\alpha \geq 2$. Используя уравнение (7.2.4), в стационарном случае вместо уравнения (7.2.1) при $r \rightarrow \infty$ получаем

$$v_r \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{v_p^2}{r} \frac{\partial f}{\partial v_r} - \frac{v_r v_p}{r} \frac{\partial f}{\partial v_p} + \frac{F_r}{m} \frac{\partial f}{\partial v_r} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{ст}. \quad (7.2.6)$$

Зная f , можно определить эффективный поток рекомбинации $P_{эфф}$, связанный с $\sigma_{эфф}$ соотношением

$$P_{эфф} = \sigma_{эфф} \langle v \rangle = 4\pi r^2 \left\{ f \vec{v}^2 d\vec{v} \right\}_{r=r_0} \quad (7.2.7)$$

Член столкновения $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{ст}$ в (7.2.6) выбран в виде

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{ст} = \frac{3}{L} \left(\frac{\pi k T}{2m} \right)^{\frac{1}{2}} (\bar{f} - f). \quad (7.2.8)$$

где \bar{f} - равновесная функция. Член столкновения будет иметь вид (7.2.8), если принять, что потенциал взаимодействия между носителем и частицами, на которых он рассеивается, максвелловский $\left(\sim \frac{1}{r^4} \right)$, и использовать для коэффициента диффузии носителей выражение

$$D = \frac{L \langle v \rangle}{3} \quad (7.2.9)$$

Нагревание носителей полем не рассматривается.

Уравнение, аналогичное (7.2.6), в работе [241] было применено для описания процессов в плазме.

Для определения функции распределения носителей $\eta(r)$ и эффективного потока \bar{v} нет необходимости знать точно функцию f . Достаточно знать лишь ее первые два момента (см. (7.2.5) и (7.2.7)), для которых можно получить отдельные уравнения. С этой целью каждый член уравнения Больцмана умножается на произвольную функцию скорости $Q(\vec{v})$ и интегрируется по \vec{v} . В результате получаются уравнения переноса Максвелла.

В случае сферической симметрии уравнение переноса можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \int f Q v_r d\vec{v} \right) - \int f \left(\frac{F_r}{m} + \frac{v_p^2}{r} \right) \frac{\partial Q}{\partial r} d\vec{v} = \\ = \int \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{ст} Q d\vec{v}, \end{aligned} \quad (7.2.10)$$

где $Q = Q(\vec{v})$.

7.3. Определение эффективного сечения рекомбинации для заряженного центра

Расчеты эффективного сечения рекомбинации для заряженного центра рассмотрены в работах [242-244]. Если длины свободного пробега носителей l сравнимы с величиной r_0 или больше ее, необходимо учитывать эффект искривления траектории носителя под действием поля центра. На рис. 7.3 показан вид некоторых из возможных орбит носителя, испытавшего последнее рассеяние в точке А в поле заряженного центра. Метод решения уравнения Больцмана для такого случая был предложен в работе [245]. Для нахождения \bar{v} мы, согласно работе [246], перейдем к новым переменным - энергии носителя E и моменту количества движения J .

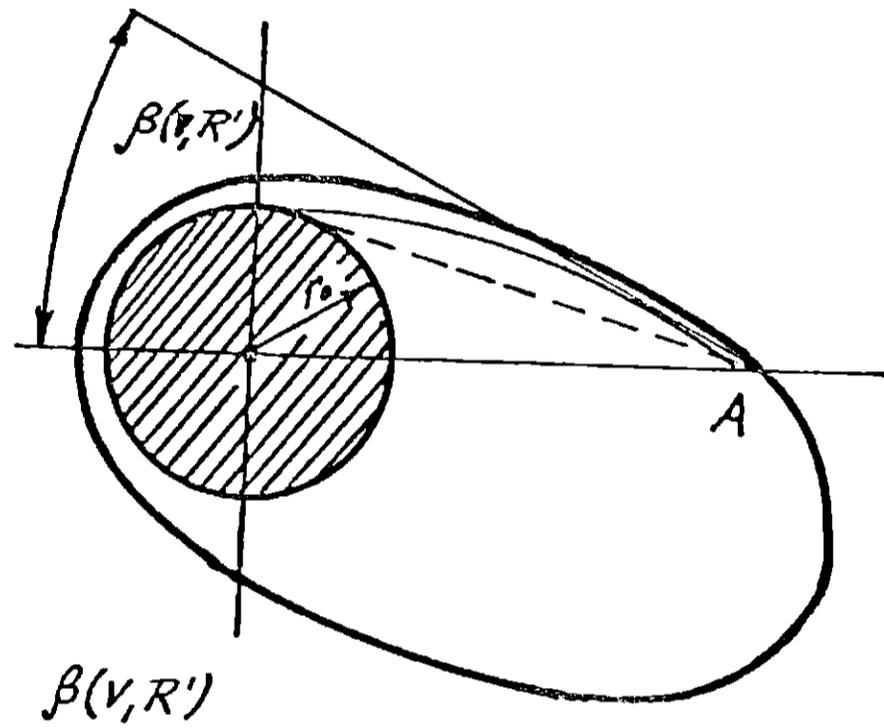


Рис.7.3. Некоторые из возможных орбит носителя в поле заряженного центра.

Энергия носителя в поле центра с потенциалом $V(r)$ определяется следующим образом:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + e V(r), \quad (7.3.1)$$

где $v = (v_p^2 + v_r^2)^{\frac{1}{2}}$. Момент количества движения определяется соотношением

$$J = m r v_p \quad (7.3.2)$$

где v_r и v_p - радиальная и тангенциальная составляющие скорости носителя. С учетом (7.3.1) и (7.3.2) уравнение (7.3.6) принимает вид

$$v_r \frac{\partial f}{\partial r} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{ст}, \quad (7.3.3)$$

где

$$v_r = \pm \left\{ \frac{2}{m} [E - eV(r)] - \frac{J^2}{m^2 r^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (7.3.4)$$

Функция распределения носителей и $\sigma_{эфф}$ определяются из соотношений

$$n(r) = \int f d\vec{v}, \quad (7.3.5)$$

$$\rho_{эфф} = \sigma_{эфф} \langle v \rangle \int f \vec{v} d\vec{v} \Big|_{r=r_0} \quad (7.3.6)$$

Радиальная скорость v_r (7.3.4) может принимать положительные или отрицательные значения, поэтому функцию распределения

f можно разделить на f^+ для $v_r > 0$ и f^- для $v_r < 0$.

Для упрощения введем безразмерные величины

$$x = \frac{r_0}{r}, \quad y = -\frac{R'}{r_0} x, \quad \beta = \frac{E}{kT}, \quad \chi = \frac{J^2}{m r_0^2 kT}, \quad (7.3.7)$$

$$I = \frac{P_{эфф}}{4\pi r_0^2 \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

С учетом (7.3.7) можно получить следующие выражения:

$$\eta = \eta(r) = n^+ + n^-, \quad (7.3.8)$$

$$n^\pm = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{2\pi}} \int_y^\infty d\beta \int_0^{2(\beta+y)/x^2} \frac{f^\pm x^2 d\chi}{[2(\beta-y) - x^2\chi]^{\frac{1}{2}}}; \quad (7.3.9)$$

$$I = I^- - I^+, \quad (7.3.10)$$

$$I^\pm = \frac{1}{2} \int_y^\infty d\beta \int_0^{2(\beta-y)/x^2} f^\pm d\chi \quad (7.3.11)$$

Верхний предел интегрирования во внутреннем интеграле выражений (7.3.9) и (7.3.11) определяется из условия неотрицательности кинетической энергии носителя. В выражении (7.3.10) полный поток носителей на центр определяется как разность потоков к центру и от него.

Функцию распределения будем задавать в зависимости от характера движения носителей в пространстве E, J^2 .

Рассмотрим возможные орбиты носителя в зависимости от E и J^2 . При $V(r) = -e/\epsilon_0 r$ из (7.3.1) получаем

$$\frac{1}{2} m v_r^2 = E - \frac{J}{2m r^2} + \frac{e^2}{\epsilon_0 r}. \quad (7.3.12)$$

Из условия неотрицательности кинетической энергии из (7.3.12) имеем $E \geq \frac{J^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{\epsilon_0 r}$, т.е. носитель со значениями E и J^2 в области F находиться не может (см.рис.7.4).

Область допустимых значений E и J^2 по характеру орбит без учета рассеяния можно разделить на области A , B , C и D . В областях A и B носители движутся по гиперболам, причем в случае A они пересекают центр. В областях C и D носители движутся по эллипсам, которые в области C пересекают центр.

Характер функции распределения f в различных областях можно установить, рассмотрев предельный случай, когда носители не испытывают рассеяний. Выделим область $r < r_{ст}$, в которой носители не рассеиваются.

В область B носители приходят из области $r > r_{ст}$ и снова уходят. Поэтому $f^+ = f^- = \frac{1}{2} f_1$, где f_1 - функция распределения вдали от центра. В области A $f^- = f_1$ и $f^+ = 0$, ибо все носители, идущие от $r_{ст}$ попадают в центр. В отсутствие рассеяний в областях C и D $f^\pm = 0$ (этим областям соответствуют связанные состояния - эллиптические орбиты, которые могут быть населены лишь при рассеянии носителей).

Если учесть, что носители могут рассеиваться и в пределах $r_0 \div r_{ст}$, то, например, f^+ в области A уже не будет равно 0 (в результате рассеяний при любом r возможны носители, идущие от центра с E и J^2 в области A); области C и D будут населены носителями.

Исходя из вышесказанного, выбираем функцию распределения f для идущих к центру и от центра носителей в виде

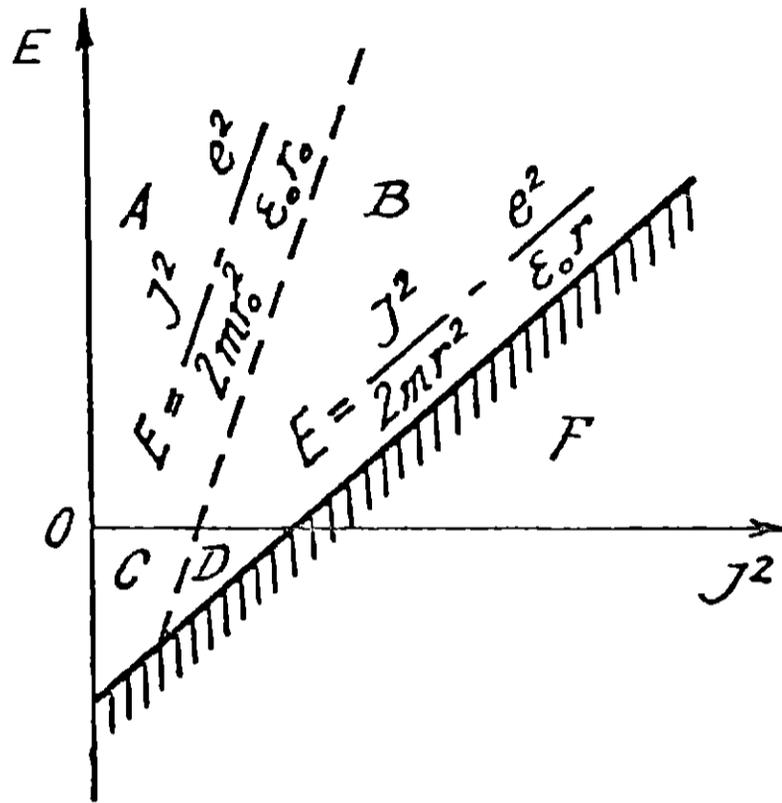


Рис.7.4. Фазовое пространство $E-J^2$ для заряженного центра.

$$\begin{aligned}
 f^- &= n_1(x) \exp(-\beta + y), & f^+ &= n_2(x) \exp(-\beta + y) && \text{в области } A \\
 f^- &= f^+ = n_2(x) \exp(-\beta + y) &&&& \text{в областях } C, D \\
 f^- &= f^+ = n_1(x) \exp(-\beta + y) &&&& \text{в области } B \quad (7.3.13) \\
 f^- &= f^+ = 0 &&&& \text{в области } F
 \end{aligned}$$

где $n_1(x)$ и $n_2(x)$ зависят только от x . Подставляя выражения (7.3.5) для f^+ и f^- в выражения (7.3.9)-(7.3.11) получаем

$$\begin{aligned}
 \eta &= \frac{1}{2} [n_1(x) + n_2(x)] - \frac{I}{\sqrt{2\pi} A} \int_y^0 \exp(-\beta) [2(\beta - y)]^{\frac{1}{2}} d\beta + \\
 &+ \frac{I}{\sqrt{2\pi} A} \int_0^\infty \exp(-\beta) [2(\beta - y) - x^2 2(\beta - y_p)] d\beta, \quad (7.3.14)
 \end{aligned}$$

$$I = A [n_1(x) - n_2(x)] \exp y, \quad (7.3.15)$$

где

$$\begin{aligned}
 A &= \int_0^\infty \exp(-\beta) (\beta - y_p) d\beta, \\
 y_p &= -\frac{R'}{r_0}. \quad (7.3.16)
 \end{aligned}$$

Для определения η и I , применяя уравнение (7.3.3) и учитывая (7.3.7) и (7.3.8), получаем:

$$\mp [2(\beta - y) - x^2 \chi]^{\frac{1}{2}} \frac{\partial f^\pm}{\partial x} = \frac{3}{4} \frac{r_0}{L} \cdot \frac{1}{x^2} (\bar{f}^\pm - f^\pm), \quad (7.3.17)$$

где

$$\bar{f}^\pm = \eta_\tau \exp(-\beta - y) \quad (\eta_\tau = \exp \frac{R'}{r}). \quad (7.3.18)$$

Использование (7.3.18) предполагает, что после рассеяния движение носителя становится совершенно случайным и "накопление" его направленной скорости равно нулю. Это означает, что приближаясь к центру, носители не нагреваются, и обмен энергией между носителем и решеткой при рассеянии незначителен.

Умножая (7.3.17) на $\frac{Q}{[2(\beta-y) - x^2\chi]^{\frac{1}{2}}}$ и полагая $Q = 1$ и $Q = [2(\beta-y) - x^2\chi]^{\frac{1}{2}}$, получаем два уравнения для f^- и f^+ . Из первого уравнения следует, что $I = \text{const}$, а из второго

$$\frac{dn_i}{dx} + n_i \frac{dy}{dx} = - \frac{3}{2} \frac{r_0}{l} I, \quad (7.3.19)$$

где $n_i = \frac{1}{2} [n_1(x) + n_2(x)]$.

Из (7.3.14) и (7.3.19) получаем уравнение для η

$$\frac{d\eta}{dx} - \frac{R'}{r_0} = - \left[\frac{3}{4} \frac{r_0}{l} + F(x) \right], \quad (7.3.20)$$

где

$$F(x) = \frac{r_0}{\sqrt{\pi} (R' + r_0)} \left\{ \left[\frac{x}{\sqrt{1-x^2}} + \frac{R'x(2+x)\sqrt{1-x^2}}{r_0(1+x)^2} \right] x \right. \\ \left. + \int_0^{\infty} \sqrt{t + \frac{R'x}{r_0(1+x)}} \exp(-t) dt + \right. \\ \left. + \frac{R'}{r_0} \left[1 + \frac{\sqrt{1-x}}{(1+x)^2} \right] \sqrt{\frac{R'x}{r_0}} \right\}, \quad (7.3.21)$$

Граничные условия для уравнения (7.3.20) можно получить из условия полного поглощения носителя центром. Поскольку $n_2(x)$ было множителем при функции f^+ , описывающей носители, идущие от центра, то условие абсолютного поглощения при $x = 1$ означает, что

$$n_2(1) = 0. \quad (7.3.22)$$

Из (7.3.15) с учетом (7.3.22)

$$n_1(1) = \frac{I}{A} \exp(-y) \quad (7.3.23)$$

Заменяя (7.3.14) $n_1(1)$ (1) согласно (7.3.23), получаем

$$\eta|_{x=1} = \frac{I}{2(1+R'/r)} \left[\exp \frac{R'}{r_0} \operatorname{erfc} \left(\frac{R'}{r_0} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{R'}{r_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (7.3.24)$$

где

$$\operatorname{erfc} \left(\frac{R'}{r_0} \right)^{\frac{1}{2}} = 1 - \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} \int_0^{\left(\frac{R'}{r_0} \right)^{\frac{1}{2}}} \exp(-t^2) dt. \quad (7.3.25)$$

Второе граничное условие для η имеет вид

$$\eta|_{x=0} = 1 \quad (7.3.26)$$

Это означает, что на бесконечном расстоянии от центра относительная концентрация носителей равна единице.

Решая (7.3.20) с учетом (7.3.24) и (7.3.26), получаем:

$$\eta = \left\{ 1 - \left\{ \left[1 - \exp \left(-\frac{R'}{r_0} x \right) \right] \frac{3r_0^2}{4R'L} + \int_0^x F(x') \exp(- \right.$$

$$-\frac{R'}{r_0} x') dx' \} \left\{ C \exp\left(-\frac{R'}{r_0}\right) + \left[1 - \exp\left(-\frac{R'}{r_0}\right)\right] \frac{3r_0^2}{4R'l} + \int_0^1 F(x') \exp\left(-\frac{R'}{r_0} x'\right) dx' \right\}^{-1} \exp\left(\frac{R'}{r_0} x\right), \quad (7.3.27)$$

$$I = \left\{ C \exp\left(-\frac{R'}{r_0}\right) + \left[1 - \exp\left(-\frac{R'}{r_0}\right)\right] \frac{3}{4} \frac{r_0^2}{R'l} + \int_0^1 F(x') \exp\left(-\frac{R'}{r_0} x'\right) dx' \right\}^{-1}, \quad (7.3.28)$$

где для краткости множитель при I в (7.3.24) мы обозначили через C .

Полученное выражение для потока I справедливо для произвольных значений длин свободного пробега. Для случая нейтрального центра $\beta_{эфр}$ для длин пробега сравнимых с размерами центра может быть получено из диффузионного уравнения вводя длину экстраполяции [233,4], для заряженного центра такая процедура невозможна.

Для эффективного сечения рекомбинации $\beta_{эфр}$ имеем

$$\beta_{эфр} = \frac{\pi r_0^2}{C \exp\left(-\frac{R'}{r_0}\right) + \left[1 - \exp\left(-\frac{R'}{r_0}\right)\right] \frac{3r_0^2}{4R'l} + \int_0^1 F(x') \exp\left(-\frac{R'}{r_0} x'\right) dx'}. \quad (7.3.29)$$

В общем случае исследовать зависимость $\eta(r)$ и $\beta_{эфр}$ от кинетических параметров сложно из-за наличия интегралов типа

$$B\left(\frac{R'}{r_0} x\right) = \int_0^x F(x') \exp\left(-\frac{R'}{r_0} x'\right) dx'. \quad (7.3.30)$$

Оценим интеграл

$$B\left(\frac{R'}{r_0}\right) = \int_0^1 F(x) \exp\left(-\frac{R'}{r_0} x\right) dx \quad (7.3.31)$$

Если величина $\frac{R'}{r_0}$ велика, то интегрирование по x в (7.3.31) можно ограничить малыми значениями x в случае конечного $\frac{R'}{r_0}$ из-за быстрого убывания подынтегральной функции. Обозначим через $c = \frac{R'}{r_0} x$ значение аргумента, при котором подынтегральная функция становится такой малой, что по мере увеличения x она будет изменяться незначительно. Тогда, интегрируя (7.3.31) по x в пределах от 0 до $\frac{c r_0}{R'}$, получаем:

$$\int_0^1 F(x) \exp\left(-\frac{R'}{r_0} x\right) dx = 1 / \left(1 + \frac{R'}{r_0}\right). \quad (7.3.32)$$

В таблице 7.1. даны $B\left(\frac{R'}{r_0}\right)\left(1 + \frac{R'}{r_0}\right)$ для ряда значений $\frac{R'}{r_0}$

Таблица 7.1

Значения $B\left(\frac{R'}{r_0}\right)\left(1 + \frac{R'}{r_0}\right)$

$\frac{R'}{r_0}$	по (7.3.31)	по (7.3.32)
1	0,51	1
2	0,71	"
3	0,82	"
4	0,88	"
5	0,91	"

Пренебрегая в знаменателе выражения (7.3.29) первым

членом и $\exp\left(-\frac{R'}{r_0}\right)$, получаем более простое выражение для $\sigma_{эфф}$, справедливое при любых значениях l :

$$\sigma_{эфф} = \pi l r_0^2 \left(\frac{3 r_0^2}{4 R' l} + \frac{r_0}{R' + r_0} \right)^{-1} \quad (R'/r_0 > 4). \quad (7.3.33)$$

При условии $R'/r_0 \gg 1$

$$\sigma_{эфф} = \frac{\pi R' r_0}{1 + \frac{3}{4} \frac{r_0}{l}}. \quad (7.3.34)$$

Для малых l , $l \ll r_0$ из (7.3.34)

$$\sigma_{эфф} = \frac{4}{3} \pi R' l. \quad (7.3.35)$$

Это выражение было получено ранее по диффузионной теории I. Условие применимости (7.3.35), как видно из (7.3.34), является условием $1 < \frac{3}{4} \frac{r_0}{l}$.

Можно показать, что величина $\sigma_{эфф}$ совпадает с $\sigma_{\mu} = \frac{4}{3} \pi R' l$ в случае малых l независимо от того, будет ли близко к центру расположена область обогащения или обеднения (т.е. независимо от неравенств $\eta(r_0) > 1$ или $\eta(r_0) < 1$).

Выражение (7.3.35) было получено Антоновым-Романовским при помощи диффузионно-дрейфового уравнения [I]. Это выражение интересно тем, что в него не входит радиус сферы рекомбинации r_0 , т.е. эффективное сечение рекомбинации не зависит в случае малых длин свободного пробега l от геометрии центра. Определяющим является то, что центр заряжен и притягивает носители. Поэтому

$\sigma_{\mu} = \frac{4}{3} \pi R' l$ может быть названо дрейфовым сечением.

Проанализируем зависимость $\eta(r)$. Температурно-равновес-

ную функцию можно представить в виде $\eta_T(r) = \exp(R'/r)$. Она соответствует случаю, когда нет потока носителей через сферу рекомбинации r_0 . Если же сфера поглощает носители, $\eta(r)$ значительно отличается от $\eta_T(r)$. При этом в зависимости от r_0 , L и $R'\eta(r)$ может иметь как область обогащения, так и обеднения (рис.7.5).

При малых L $\eta(r_0) \rightarrow 0$; физический смысл этого заключается в том, что вблизи центра рекомбинации все носители попали в центр, и поле из-за малости L неспособно "подтянуть" новые носители. Поэтому вблизи центра образуется область обеднения. При этом устанавливается поток $\frac{4}{3}\pi R'L\langle v \rangle$ через сферу радиуса r_0 . Если несколько увеличить L , то носители станут более "подвижными", и вблизи центра произойдет увеличение $\eta(r)$ - область обогащения, однако значение $\eta(r_0)$ будет значительно меньше $\eta_T(r_0)$. Обогащение носителями области вблизи центра происходит по той причине, что при больших L центр не успевает поглотить носители, подающиеся к нему из-за дрейфа. Эффективное сечение рекомбинации в данном случае $\sigma_{эфф} = \frac{4}{3}\pi R'L$, также определяется потоком носителей, идущих к центру через сферу r_0 . Этот поток состоит из двух частей: 1) дрейфового потока p_d ; 2) диффузионного потока p_D с противоположным направлением, появляющегося ввиду того, что центр неспособен поглотить все дрейфующие носители. Результирующий поток $p_{эфф}$ равен разности обоих потоков и определяет $\sigma_{эфф}$. В температурноравновесном случае оба потока p_d и p_D равны, вследствие чего поток через центр отсутствует.

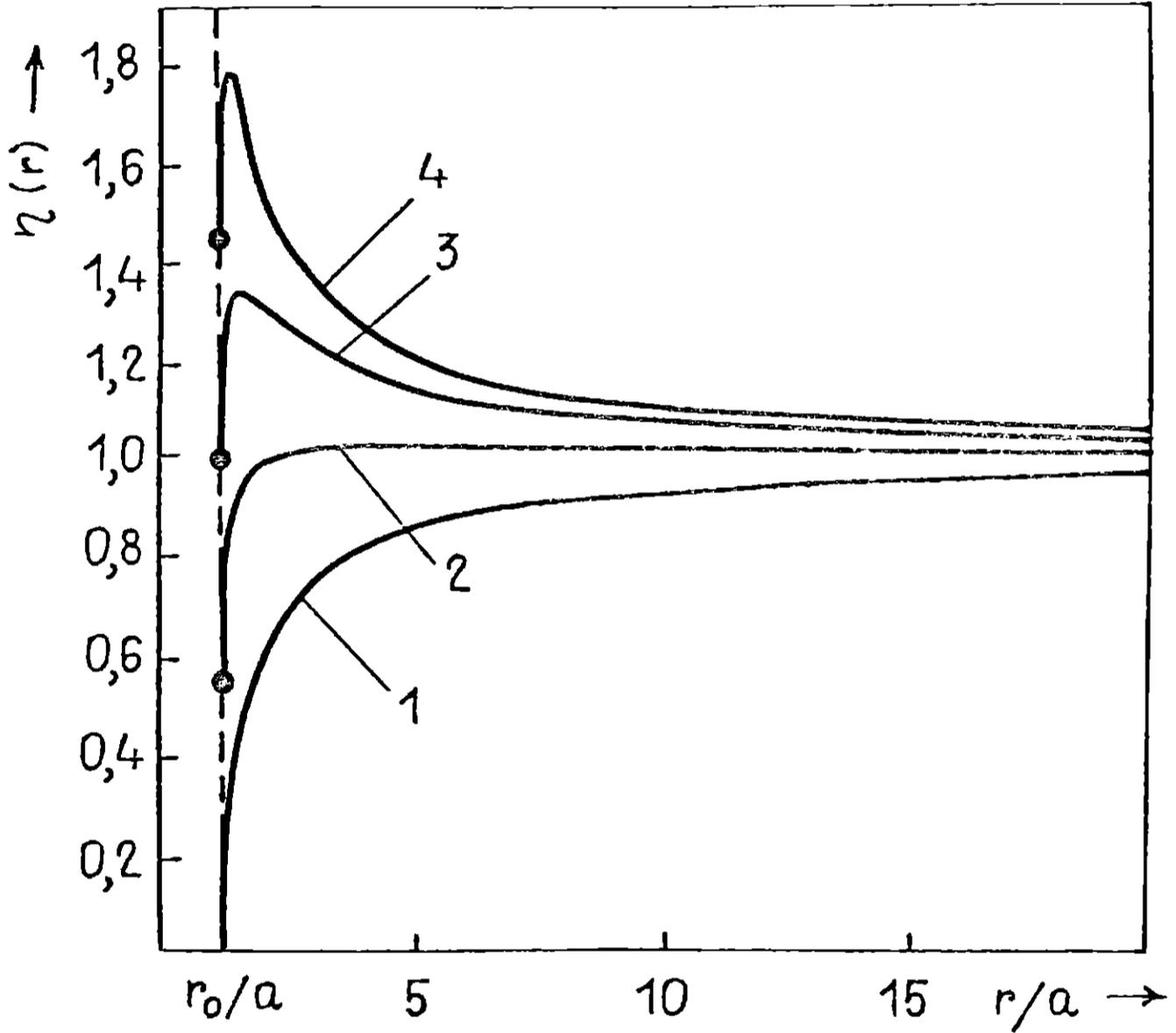


Рис.7.5. Функция распределения $\eta(r)$, вычисленная для значений: 1 - $R' = 0$, $l = 5a$; 2 - $R' = a$, $l = a$; 3 - $R' = a$, $l = 5a$; 4 - $R' = 2a$, $l = 2a$ [243].

7.4. Определение $\eta(r)$ моделированием процесса рекомбинации на ЭВМ

Выводы, полученные в п.7.3, можно сравнить с результатами машинного эксперимента, проведенного для заряженного центра [243].

Была выбрана следующая модель. Центр рекомбинации радиуса r_0 помещался в начало координат. Вокруг него в начальный момент времени равномерно на плоскости рассматривалась плоская задача распределялись рекомбинирующие частицы - носители - в кольцах радиусов $r_0 \div r_0 + a$ до $r_0 + (n-1)a \div r_k$. Величина r_k выбиралась достаточно большой, чтобы концентрация носителей при r_k менялась незначительно вследствие рекомбинации. После того, как было разыграно блуждание всех носителей (число блужданий ограничивается временем T , а не одинаковым максимальным числом пробегов, ибо под действием сил центра носители меняют свою скорость; и длину пробега, выбираемую постоянной, проходят за разное время) функция распределения в установившейся картине $\eta(r)$ определяется как $\frac{n_r}{\bar{n}}$, где $n_r S_r$ - число имеющихся в кольце S_r шириной a и радиуса r носителей, \bar{n} - средняя концентрация носителей в установившейся картине (это определяется по независимости $\eta(r)$ от увеличения T). При $r=r_k$ ставилось условие отражения.

Положение носителя после i -го пробега определялось по приближенным выражениям:

$$x_i = x_{i-1} + \dot{x} \Big|_{r=r_{i-1}} t + \frac{\ddot{x}}{2} \Big|_{r=r_{i-1}} t^2$$

$$y_i = y_{i-1} + \dot{y} \Big|_{r=r_{i-1}} t + \frac{\ddot{y}}{2} \Big|_{r=r_{i-1}} t^2 \quad (7.4.1)$$

где t - время движения носителя между рассеянием. Принимая,

что на носители действует сила $\vec{F} = -\frac{b}{r^3} \vec{r}$, где b - некоторая постоянная, и что носитель непосредственно после рассеяния принимает скорость $v_0 = \langle v \rangle$, имеем:

$$\dot{x}|_{r=r_{i-1}} = v_0 \cos \alpha_{i-1}, \quad \dot{y}|_{r=r_{i-1}} = v_0 \sin \alpha_{i-1},$$

$$\ddot{x}|_{r=r_{i-1}} = -\frac{b}{m r_{i-1}^2} \cos \beta_{i-1}, \quad \ddot{y}|_{r=r_{i-1}} = -\frac{b}{m r_{i-1}^2} \sin \beta_{i-1}, \quad (7.4.2)$$

где α_{i-1} - угол, составляемый вектором скорости и x осью β_{i-1} - угол между направлением действия силы на носитель в точке (x_{i-1}, y_{i-1}) и осью x .

Время t в (7.4.2) определялось из условия, чтобы носитель проходил расстояние, равное длине свободного пробега L .

"Нагревание" носителей не допускалось (после каждого пробега в момент рассеяния носитель приобретает скорость $\langle v \rangle$).

На рис. 7.6 показаны две кривые, полученные в машинном эксперименте для значений $R' = 5a$, $L = 5a$ и значений $R' = 3a$, $L = 5a$.

Вид $\eta(r)$, рис. 7.6 качественно совпадает с полученным из уравнения (7.3.20).

7.5. Расчет эффективного сечения рекомбинации дипольного центра

Определим эффективное сечение рекомбинации для дипольного центра [247]. Дипольный центр можно представить как составную систему - пара противоположно заряженных центров, находящихся на близком расстоянии d друг от друга. Носители, имеющие от-

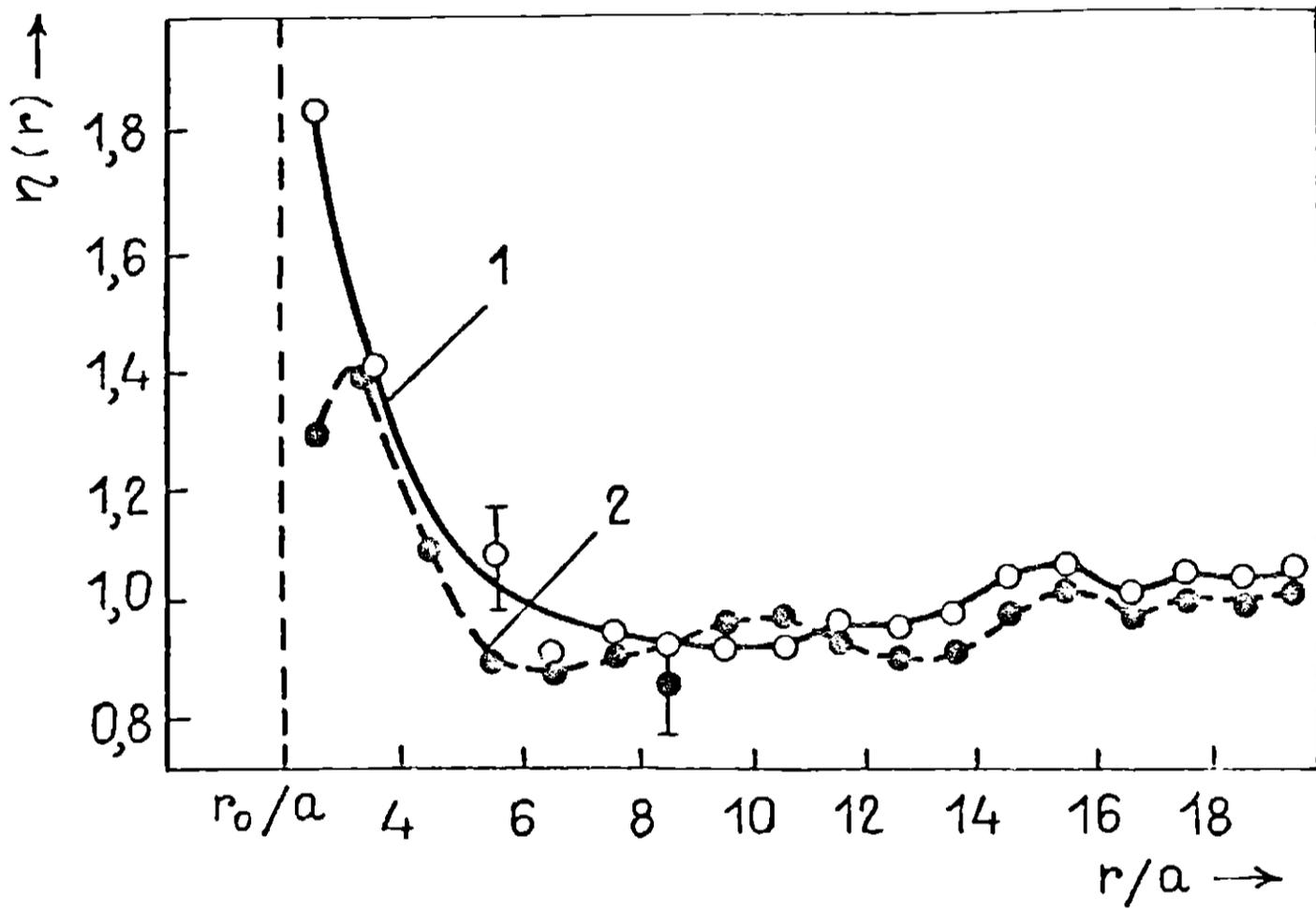


Рис.7.6. Функция распределения $\eta(r)$, полученная в машинном моделировании для заряженного центра: 1 - $R' = 5a$; 2 - $R' = 3a$, $L = 5a$.

рицательный заряд, могут, очевидно, рекомбинировать на положительной составляющей такого центра, для которой мы можем, как и раньше, ввести радиус сферы рекомбинации r_0 . Рекомбинация в принципе возможна и на отрицательной составляющей, но вероятность этого процесса будет в $\exp \frac{\varepsilon}{kT}$ раз меньше рекомбинации на нейтральном образовании, где ε - энергия барьера, который необходимо преодолеть носителю, чтобы прорекомбинировать. Присутствие отталкивающего центра вблизи притягивающего, как показано в [239], может сильно изменить рекомбинирующий поток носителей через сферу r_0 .

Возможны два случая: $d > r_0$ и $d < r_0$. Во втором случае можно задачу упростить и свести к сферически симметричной, находя $\psi(r)$ и $\chi(r)$ из решения уравнения (7.2.8). Мы рассмотрим лишь последний случай [247].

Потенциальная энергия носителя в поле дипольного центра на расстоянии $r > d$ определяется согласно выражению

$$eV(r, \varphi) = - \frac{e^2 d \cos \varphi}{\varepsilon_0 r^2}, \quad (7.5.1)$$

где φ - угол между направлением действия силы на носитель и осью диполя с моментом ed .

Сделаем еще одно приближение (см. [1]). Усредним (7.5.1) по углу φ , в результате чего получим

$$eV(r) = - \frac{e^2 d}{2\varepsilon_0 r^2}. \quad (7.5.2)$$

Используя выражение для радиуса захвата R' для притягивающего центра согласно (7.1.3), имеем

$$e\bar{V}(r) = -\frac{R'dkT}{2r^2} \quad (7.5.3)$$

Определяя $\eta(r)$ и $\beta_{эф}$, как и в п.7.3, используем выражение (7.3.5), (7.3.6), (7.3.8)-(7.3.II), где

$$y = -qx^2, \quad (7.3.4)$$

$$q = \frac{R'd}{2r_0^2} \quad (7.5.5)$$

Область допустимых значений E и J^2 в случае диполя показана на рис.7.7. Носители в области A и C имеют траектории, пересекающие центр, в области B они в центр не попадают. Области C соответствуют связанные состояния, нахождение носителей в D невозможно.

Функцию распределения определим согласно

$$\begin{aligned} f^- &= n_1(x) \exp(-\beta+y), \quad f^+ = n_2(x) \exp(-\beta+y) && \text{в } A, \\ f^- &= f^+ = n_1(x) \exp(-\beta+y) && \text{в } B, \quad (7.5.6) \\ f^- &= f^+ = n_2(x) \exp(-\beta+y) && \text{в } C, \\ f^+ &= f^- = 0 && \text{в } D. \end{aligned}$$

Проведя интегрирование в выражениях (7.3.9), (7.3.II), получаем:

$$\begin{aligned} \eta = \frac{1}{2} [n_1(x) + n_2(x)] - \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}} A} &\left[\int_y^0 \exp(-\beta) (\beta + qx^2)^{\frac{1}{2}} d\beta - \right. \\ &\left. - \int_0^{\infty} \exp(-\beta) \beta^{\frac{1}{2}} (1-x^2)^{\frac{1}{2}} d\beta \right], \quad (7.5.7) \end{aligned}$$

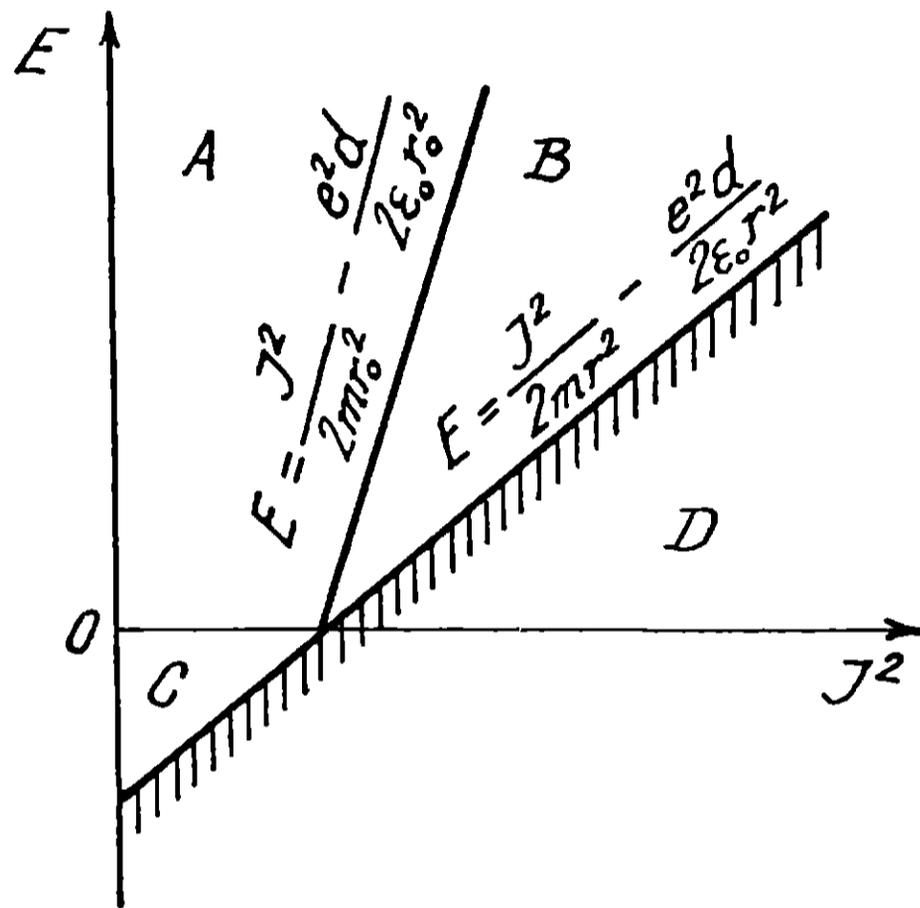


Рис. 7.7. Фазовое пространство $E - J^2$ для дипольного центра.

$$\bar{I} = A [n_1(x) - n_2(x)] \exp y, \quad (7.5.8)$$

где

$$A = \int_0^{\infty} \exp(-\beta) (\beta + q) d\beta = 1 + q \quad (7.5.9)$$

После ряда преобразований, аналогично п. 7.4 получаем уравнение для функции распределения носителей

$$\frac{d\eta}{dx} - 2qx\eta = -I \left(\frac{3}{4} \frac{r_0}{L} + F_1(x) \right), \quad (7.5.10)$$

где функция $F_1(x)$ имеет вид

$$F_1(x) = \frac{x}{2(1+q)(1-x^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{qx(1-x^2)^{\frac{1}{2}}}{1+q} + \frac{2q^{\frac{3}{2}}x^2}{\pi^{\frac{1}{2}}(1+q)} \quad (7.5.11)$$

Решая (7.5.10) с учетом граничных условий

$$\eta|_{x=1} = \frac{I}{2(1+q)} \left[\exp q \operatorname{erfc} q^{\frac{1}{2}} + 2 \left(\frac{q}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \right],$$

$$\eta|_{x=0} = 1, \quad (7.5.12)$$

получаем

$$\eta = \left\{ 1 - \frac{\int_0^x \left[\frac{3r_0}{4L} + F_1(x_1) \right] \exp(-qx_1^2) dx_1}{C_1 \exp(-q) + \int_0^1 \left[\frac{3r_0}{4L} + F_1(x_1) \right] \exp(-qx_1^2) dx_1} \right\} \exp(qx^2), \quad (7.5.13)$$

$$I = \frac{2}{C_1} \Big|_{x=1} = \frac{1}{C_1 \exp(-q) + \int_0^1 \left[\frac{3r_0}{4L} + F_2(x') \right] \exp(-qx'^2) dx'}, \quad (7.5.14)$$

где C_1 означает множитель при I в (7.5.12).

Из $\sigma_{эфф} = \pi r_0^2 I$ для $\sigma_{эфф}$ получаем

$$\sigma_{эфф} = \pi r_0^2 \left\{ C_1 \exp(-q) + \int_0^1 \left[\frac{3r_0}{4L} + F_2(x') \right] \exp(-qx'^2) dx' \right\}^{-1}. \quad (7.5.15)$$

Для больших значений q получаем более простое выражение для $\sigma_{эфф}$, оставляя в (7.5.11) лишь последний член

$$\sigma_{эфф} = \frac{\pi R'd}{1 + \frac{3\left(\frac{1}{2}\pi R'd\right)^{\frac{1}{2}}}{4L}}. \quad (7.5.16)$$

7.6. Уточнение некоторых параметров диффузионной теории

Рассмотрим более подробно способ определения радиуса сферы рекомбинации r_0 и газокинетического сечения $\sigma_k = \pi r_0^2$ [248].

В диффузионной теории одной из основных задач является определение взаимосвязи длины свободного пробега носителя с изменяемым на опыте эффективным сечением рекомбинации $\sigma_{эфф}$. Отличие $\sigma_{эфф}$ от истинного газокинетического сечения σ_k объясняется малой длиной свободного пробега l .

До сих пор при решении уравнения Больцмана учитывалось ус-

ловие полного поглощения носителей при $r = r_0$. Исследование зависимости $\eta(r)$ и $\sigma_{эфф}$ проводилось при условии, что r_0 не зависит от R' и L .

В случае нейтрального центра было установлено, что при $L \rightarrow \infty$ $\sigma_{эфф} = \pi r_0^2$, а при $L \ll r_0$, $\sigma_{эфф} = \frac{4}{3} \pi r_0 L$. Если центр заряжен, то сфера r_0 притягивает носители, поэтому $\sigma_{эфф}$ для заряженного центра отличается от $\sigma_{эфф}$ для нейтрального. При $L \gg r_0$ из-за изгиба полей центра траектории носителей $\sigma_{эфф} = \sigma_k^3 = \pi R' r_0$, а для $L \ll r_0$ $\sigma_{эфф} = \frac{4}{3} \pi R' L$. Для заряженного центра можно (по аналогии с нейтральным центром) определить газокинетическое сечение $\sigma_k^3 = \pi R' r_0$ (из $\sigma_{эфф}$ при $L \rightarrow \infty$).

В общем случае каждый центр обладает некоторым сечением рекомбинации, которое в принципе может быть вычислено квантово-механически, если известны структура центра и механизм рекомбинации. В диффузионной теории именно это сечение принималось за σ_k , но без учета зависимостей r_0 от R' и L . В общем случае r_0 зависит от структуры центра и механизма рекомбинации. Так, например, если под r_0 понимать геометрический размер центра, то должен существовать такой механизм рекомбинации, при котором носители захватываются непосредственно, как бы столкнувшись с центром. Реально это значит, что только вблизи центра носитель может отдать достаточно энергии, чтобы попасть на связанную орбиту, радиус которой равен r_0 . Носитель, попадая в связанное состояние, отдает свою энергию, излучая несколько фононов. Однако вероятность многофононного перехода очень мала и соответственно очень мало эффективное сечение рекомбинации. В случаях нейтральных и отталкивающих центров это является

одним из возможных механизмов захвата, а в случае притягивающего центра дает слишком малые сечения.

Расчет $\sigma_{эфф}$ в общем случае, как и для σ_0 , представляет собой квантово-механическую задачу. В работах [249-251] такие расчеты для $\sigma_{эфф}$ были приведены для захвата носителей с большой длиной свободного пробега в полупроводниках.

Лэкс [249] предложил модель каскадного захвата носителей, согласно которой кулоновский притягивающий центр обладает рядом орбит возрастающих радиусов. Носитель переходит с одной орбиты на другую, поглощая или испуская при этом фонов. Это продолжается до тех пор, пока носитель не попадает в основное состояние с наименьшим возможным радиусом. Позднее каскадная модель рассматривалась также в работах [250, 251].

Однако практически в полупроводниках эффективное сечение рекомбинации или захвата обычно вычисляется по формуле $\sigma_{эфф} = \pi R_T^2$, где R_T находится из равенства кинетической и потенциальной энергии носителя в поле притягивающего центра. Это выражение совпадает с выражением, полученным Томсоном [252] при рассмотрении рекомбинации ионов в газах. Томсон предположил, что если один из двух близко расположенных ионов противоположного знака испытывает эффективное столкновение с третьей частицей (например, нейтральным атомом) с доведением своей энергии до $3/2 kT$ в пределах $r_0 = R_T$, то ион начинает двигаться по замкнутой орбите. В результате такого движения происходит рекомбинация. Величина R_T определяется из соотношений

$$R_T = \frac{2}{3} \frac{e^2}{\epsilon_0 kT}, \quad (7.6.1)$$

$$R_T = \frac{2}{3} R' \quad (7.6.2)$$

Эффективное сечение рекомбинации, согласно [252], следующее:

$$\sigma_{\text{эфф}} = \pi R_T^2 w, \quad (7.6.3)$$

где w - вероятность столкновения для иона в пределах сферы R_T . Для $l \ll R_T$ $w = 1$, а для $l \gg R_T$ $w = \frac{4}{3} \frac{R_T}{l}$

Мы будем использовать некоторые предположения Томсона применительно к носителям, рассеивающимся в кристалле, для определения величины радиуса сферы рекомбинации r_0 . В случае малых длин свободного пробега l радиус сферы рекомбинации r_0 не входит в выражение для эффективного сечения

$$\sigma_{\text{эфф}} = \frac{4}{3} \pi R' l \quad (7.6.4)$$

Однако неясны пределы применимости выражения (7.6.4). Именно случай малых l наиболее интересен в ШК, где l по порядку составляет величину нескольких постоянных решетки.

Для более общего случая - промежуточных значений l - определим r_0 из условия, предложенного Натансоном при рассмотрении рекомбинации ионов в газах [253]. Предположим, что кинетическая энергия носителей после рассеяния не меньше энергии удаления носителя на бесконечность, как это обычно принимается, но меньше энергии, необходимой для удаления носителя с расстояния r_0 на расстояние $r_0 + l$. На расстоянии $r_0 + l$ носители испытывают новое рассеяние, в результате которого они получают дополнительную энергию для преодоления сил притяжения центром. Тогда

$$\frac{3}{2} \kappa T \leq \int_{r_0}^{r_0+L} F_r dr, \quad (7.6.5)$$

где $F_r = \frac{e^2}{\epsilon_0 r}$ - сила притяжения носителя центром.

Из (7.6.5) получаем выражение

$$r_0 = \frac{L}{2} \left[\left(1 + \frac{8R'}{3L} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]. \quad (7.6.6)$$

Приняв описанную модель потери энергии за носителем, рассмотрим случай $L \ll R'$ и определим предел применимости выражения (7.6.4). При $\frac{R'}{r_0} \geq 4$ и $L \leq 0,1R'$ (7.6.6) с точностью до нескольких процентов

$$\sigma_{эфф} = \frac{\pi r_0^2}{\frac{3}{4} \frac{r_0}{R'L} + \frac{1}{r_0 + R'}} \quad (7.6.7)$$

Из (7.6.6) и (7.6.7) следует, что замена (7.6.7) выражением $\frac{4}{3} \pi R' L$ вносит ошибку α , которая определяется величинами R' , L и r_0 :

$$\alpha = \frac{4}{3} \frac{R'L}{r_0(R'+r_0)} \quad (7.6.8)$$

Например, при $R' \sim 60a$ и $L \sim 6a$ (a - постоянная решетки) ошибка для $\sigma_{эфф} = \frac{4}{3} \pi R' L$ равна примерно 50%. Таким образом, применимость диффузионного сечения в рассматриваемой модели не ограничивается предельно малым L . Если под r_0 понимать геометрический размер центра ($r_0 = a$), то для выполнения (7.6.4) L должно быть меньше постоянной решетки ($L < a$).

В работе [2] из экспериментальных данных определено отношение сечений рекомбинации σ_p электрона на Tl^{++} центре к сечению захвата σ_3 электрона на Tl^+ центре в кристалле KCl-Tl; $\frac{\sigma_p}{\sigma_3} = 600$. Анализ этих данных в [2] показал, что реализуется случай "смешанной" кинетики: взаимодействие с заряженным центром носит диффузионный характер, а с нейтральным — газокинетический. Этот результат подтверждает приведенные нами выше выводы о применимости формулы $\sigma_{app} = \frac{4}{3}\pi R'l$ и для значений $l > r_0$.

Представляет интерес рассмотреть случай, когда частица при попадании в сферу рекомбинации рекомбинирует с вероятностью отличной от 1. Рассмотрим заряженный притягивающий центр и предположим, что коэффициент отражения частицы от сферы рекомбинации равен γ ($0 \leq \gamma \leq 1$). В (7.6.6) мы уже учли конкретный механизм потери энергии частицей при рекомбинации, что привело к зависимости r_0 от l . Посредством же γ мы можем учесть, например, отдачу энергии носителем непосредственно при $r = r_0$, необходимую для попадания носителя в связанное состояние.

Теперь вместо условия (7.3.22) имеем

$$n_2(l) = \gamma n_1(l) \quad (7.6.9)$$

Из (7.6.9), (7.3.14) и (7.3.15) вместо (7.3.24) получаем

$$\begin{aligned} \eta|_{x=1} = & \frac{I}{2(1+R'/r_0)} \left[\frac{1+\gamma}{1-\gamma} \exp \frac{R'}{r_0} - \right. \\ & \left. - \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} \int_0^{R'/r_0} \exp(-t^2) dt e^{\frac{R'}{r_0}} + \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{R'}{r_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \end{aligned} \quad (7.6.10)$$

Выражения для $\eta(r)$ и σ_{app} сохраняет свой прежний вид

(7.3.27)-(7.3.29), где C заменяется на C' , которое при больших R'/r_0 можно записать в виде

$$C' = \frac{1}{2\left(1 + \frac{R'}{r_0}\right)} \left[\frac{2\gamma}{1-\gamma} \exp \frac{R'}{r_0} + \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{R'}{r_0}\right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (7.6.II)$$

Можно отметить, что при $\gamma \rightarrow 1$, как это следует из (7.6.II) и (7.3.27), $\eta(r) \rightarrow \eta_{\tau}(r) = \exp \frac{R'}{r}$. Физически это понятно, ибо при $\gamma = 1$ все носители отражаются от сферы рекомбинации.

При $\frac{R'}{r_0} > 4$ для $\overset{3\Omega}{b_{эфф}}$ заряженного центра из (7.3.28), (7.3.29) и (7.6.I0) получаем

$$\overset{3\Omega}{b_{эфф}} = \pi R' r_0 \left(\frac{1}{1-\gamma} + \frac{3}{4} \frac{r_0}{L} \right)^{-1} \quad (7.6.I2)$$

Из (7.6.I2) при $L \gg r_0$

$$\overset{3\Omega}{b_{эфф}} = \pi R' r_0 (1-\gamma). \quad (7.6.I3)$$

При $\eta(r) \rightarrow \eta_{\tau}(r)$ $\overset{3\Omega}{b_{эфф}} \rightarrow 0$.

В случае малых L диффузионная формула $\overset{3\Omega}{b_{эфф}} = \frac{4}{3} \pi R' L$ применима при более жестких условиях $L < \frac{3}{4} r_0 (1-\gamma)$.

В общем случае для определения $\overset{3\Omega}{b_{эфф}}$ необходимо использовать (7.3.28) и (7.3.29), где вместо C' стоит множитель при I из уравнения (7.6.I0).

В случае нейтрального центра вместо (для $\overset{H\Omega}{b_{эфф}}$ и КСР) (7.6.I2) имеем

$$\overset{H\Omega}{b_{эфф}} = \frac{K(\infty)}{\langle v \rangle} \pi r_0^2 \left(\frac{1}{1-\gamma} + \frac{3}{4} \frac{r_0}{L} \right). \quad (7.6.I4)$$

Используя выражения (7.6.I2) и (7.6.I4) можно определить смысл константы химической реакции K_0 в выражении для КСР:

$$K^{нч}(\infty) = \frac{4\pi D r_0 K_0^{нч}}{K_0^{нч} + 4\pi D r_0} \quad (7.6.15)$$

Учитывая, что $D = \ell \langle v \rangle / 3$ из (7.6.14) получаем

$$K^{нч}(\infty) = \frac{4\pi D r_0 (1-\gamma) \pi r_0^2 \langle v \rangle}{(1-\gamma) \pi r_0^2 \langle v \rangle + 4\pi D r_0}, \quad (7.6.16)$$

откуда имеем

$$K_0^{нч} = (1-\gamma) \pi r_0^2 \langle v \rangle \quad (7.6.17)$$

для нейтрального центра. Аналогично для заряженного центра имеем

$$K_0^{зч} = (1-\gamma) \pi R' r_0 \langle v \rangle \quad (7.6.18)$$

Мы выше уже отметили, что в случае притягивающего кулоновского центра, непосредственно введя длину экстраполяции, получить выражение для КСР, справедливое при $l > r_0$, невозможно. Вместе с этим таким образом невозможно получить и зависящий от времени КСР для задач с кулоновским взаимодействием при произвольных значениях отношения r_0/l . Причиной этому является невозможность простым способом учесть искривление траектории носителя под действием сил притяжения центра. Далее мы покажем, что имеется, однако, возможность приближенного решения нестационарной задачи и получения зависящего от времени КСР, если известен стационарный КСР для произвольных значений l и r_0 .

Заметим, что задача определения КСР для нейтрального центра при произвольных значениях r_0/l сводится к решению уравнения диффузии с радиационным граничным условием

$$\left. \frac{\partial \eta(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \frac{K_0^{нч}}{4\pi D r_0^2} \eta(r=r_0, t), \quad (7.6.19)$$

где вместо $K_0^{нч}$ необходимо поставить значение (7.6.17) и учесть соотношение $D = \ell \langle v \rangle / 3$. Вместо (7.6.19) имеем

$$\left. \frac{\partial \eta(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \frac{3}{4l} \eta(r=r_0, t), \quad (7.6.20)$$

см. [4] (случай $l \gg r_0$). Далее заметим, что для заряженного центра имеет место для КСР выражение (7.6.15), где вместо $4\pi D r_0$ стоит

$$K_D^{3\zeta} = 4\pi D R' \left[1 - \exp\left(-\frac{R'}{r_0}\right) \right]^{-1} \quad (7.6.21)$$

Аналогично (7.6.17) для заряженного центра имеем

$$\left. \frac{\partial \eta(r, t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} + \frac{R'}{r_0^2} \eta(r=r_0, t) = \frac{K_D^{3\zeta}}{4\pi D r_0^2} \eta(r=r_0, t) \quad (7.6.22)$$

Радиационное граничное условие (7.6.22), в частности, при $l \ll r_0$ приводит к

$$\sigma_{эфф}^{3\zeta} = \frac{4}{3} \pi R' l, \quad (7.6.23)$$

а при $l > r_0$ имеем $\sigma_{эфф}^{3\zeta} = \pi R' r_0$. Условие (7.6.22) позволяет рассматривать, аналогично [4] для нейтрального центра, нестационарные задачи рекомбинации при наличии кулоновского притяжения в случае $l > r_0$.

Для дипольного центра, учитывая отражение носителей, получаем вместо (7.5.16)

$$\sigma_{эфф}^{дц} = \pi R' d \left[\frac{1}{1-\gamma} + \frac{3\left(\frac{1}{2}\pi R' d\right)^{\frac{1}{2}}}{4l} \right]^{-1} \quad (7.6.24)$$

В выражение (7.6.24) не входит радиус сферы рекомбинации r_0 . Однако это справедливо лишь при $q \gg 1$. В выражении для q необходимо дополнительно учитывать условие $d < r_0$, которое появилось благодаря выбору потенциала в виде (7.1.4), что справедливо лишь при $r > d$. В случае малых длин свободного пробега l из выражения (7.6.24) получаем

$$\sigma_{\text{эфф}}^{\text{дц}} = 1,9\pi(R'd)^{\frac{1}{2}}l(1-\gamma) \quad (7.6.25)$$

Формула (7.6.25) в несколько ином виде была получена Антоновым-Романовским в работе [I]. В работе [254] им же было показано, что (7.6.25) можно получить, рассматривая диффузионно-дрейфовое движение носителей к дипольному центру без использования уравнения диффузии.

В случае $l \gg (R'd)^{\frac{1}{2}}$ из (7.6.24) следует

$$\sigma_{\text{эфф}}^{\text{дц}} = \pi R'd(1-\gamma) \quad (7.6.26)$$

Сравнивая выражение (7.6.24) с (7.6.25) и выражение (7.3.34) с (7.3.35), видим, что $\sigma_{\text{эфф}}^{\text{дц}}$, полученное в диффузионном приближении (7.6.25), может применяться и для больших длин свободного пробега l , так как в (7.6.24) l сравнивается не с r_0 , а с $(R'd)^{\frac{1}{2}}$. Если принять $R' \sim 100 r_0$, $d \sim r_0$, то можно применять (7.6.25) до значений $l \sim 10 r_0$. С другой стороны, условие $d < r_0$ может привести к требованию по отношению к d , чтобы $(R'd)^{\frac{1}{2}} \sim r_0^{3/4}$, где $r_0^{3/4}$ - радиус рекомбинации заряженного центра.

Другие ограничения на использование полученных выражений для эффективных сечений рекомбинации и скорости реакции возникают в задачах, где необходимо учитывать конкуренцию центров рекомбинации. В этом случае, в частности, должно быть $l < n^{-\frac{1}{3}}$, где n - концентрация центров рекомбинации.

8. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОГРАНИЧЕННОГО СПОНТАННОЙ РЕКОМБИНАЦИЕЙ НАКОПЛЕНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ОДНОМЕРНОЙ КАРТИНЕ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

8.1. Моделирование накопления в квазинепрерывной модели

При изучении процессов накопления точечных дефектов необходимо различать непрерывную и дискретную модель. В первой модели собственный объем дефекта не учитывается и число дефектов одного типа в точке пространства не ограничивается. В дискретной модели в одной ячейке может находиться не более одного дефекта (вакансии или междоузлия). Результаты моделирования с использованием одной или другой модели приводят к существенно различным результатам, как это будет видно из дальнейшего. Теоретические результаты для двух моделей отличаются в такой же мере.

Одним из основных параметров в процессе накопления является величина $n(\infty)\nu_a$, где $n(\infty)$ - стационарная концентрация накопленных дефектов одного вида, ν_a - объем сферы спонтанной рекомбинации (вероятность рекомбинации междоузлия в сфере спонтанной рекомбинации вакансии мы в дальнейшем примем одинаковой в пределах сферы и равной нулю вне ее). Для непрерывной модели из размерных соображений ясно, что величина $n(\infty)\nu_a$, если она существует, является универсальной постоянной задачи, т.е. не зависящей от величины ν_a .

Действительно, в непрерывной модели увеличение объема рекомбинации в K - означает уменьшение единицы длины в $K^{\frac{1}{3}}$ раз. К нахождению $n(\infty)\nu_a$ и сводились все теоретические построения, см., например, [211, 212].

Задача накопления является сложной вследствие ее многочастичного характера - возникновения многочастичных корреляций в процессе накопления. Кластеры одноподобных дефектов, возникающие вначале из-за статистических флуктуаций, ведут себя по отношению к рекомбинации отличным образом, чем отдельные дефекты. Так, например, если рекомбинация изолированной вакансии с отдельным междоузлем приводит к уменьшению эффективного объема рекомбинации на величину объема спонтанной рекомбинации вакансии, то рекомбинация междоузлия на кластере, состоящем из вакансий с перекрывающимися объемами рекомбинации (в накоплении основную роль играют именно такие кластеры, а не просто скопления вакансий с неперекрывающимися сферами рекомбинации) может приводить и к совсем незначительному изменению эффективного объема рекомбинации.

Имеется два эквивалентных способа учета многочастичных корреляций в уравнениях кинетики. В первом случае процесс накопления описывается в терминах плотностей вероятности $W_{A_i B_j}(i\tau, j\tau, r, t)$ найти в момент времени t пару частиц A_i и B_j , разделенных расстоянием r , где A_i создана в момент времени $i\tau$, B_j - в момент времени $j\tau$ (см. реакции $A+B \rightarrow C$ в суперпозиционном приближении в [211] и реакции $A+B \rightarrow A$ в [230]). Во втором случае задача формулируется в терминах макроскопических плотностей $f_{n,n'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_{n'}, t)$, где $f_{n,n'} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}'_{n'}$ - среднее число групп частиц, состоящих из n A -частиц в $\vec{r}_i \div \vec{r}_i + d\vec{r}$ и n' частиц B в $\vec{r}'_k \div \vec{r}'_k + d\vec{r}'_k$. Во втором случае уравнение выводится для $f_{i,n}$ и затем производится соответствующее расщепление. Так в [20] было получено уравнение накопления

$$\frac{dn(t)}{dt} = \lambda \left\{ 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int \theta(\vec{r}_1) \theta(\vec{r}_2) \dots \theta(\vec{r}_n) \rho_{n,0}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, t) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n - 1 \right\}, \quad (8.1.1)$$

где мы переобозначили $P(t) \equiv \lambda$ и $\rho(t) \equiv n(t)$ в (3.7) в [20].

Для дальнейшего (8.1.1) удобно переписать в виде

$$\frac{dn(t)}{dt} = \lambda(1 - 2\beta'), \quad (8.1.2)$$

где

$$\beta' = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n!} \int \theta(\vec{r}_1) \dots \theta(\vec{r}_n) \rho_{n,0}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, t) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n. \quad (8.1.3)$$

Величина β' - это доля кристалла, , перекрытая сферами рекомбинации, т.е. отношение эффективного объема рекомбинации ко всему объему кристалла. Задача построения кинетического уравнения накопления для $n(t)$ была бы решена, если бы удалось получить в явном виде β' , включающую в себе фактически всю информацию о кластеризации. Это означало бы решение многочастичной проблемы при накоплении. Практически же приходится ограничиваться тем или иным приближением для β' . В [20], пренебрегая корреляциями между однотипными частицами, т.е. при $\rho_{1,n} = \rho_{1,0}^n$, было получено

$$\beta' = 1 - \exp[-n(\infty)v_a]. \quad (8.1.4)$$

Это доля объема, перекрытая сферами рекомбинации при статистически однородном распределении частиц. Стационарное значение концентрации, получаемое из (8.1.2) и (8.1.4), равно $n(\infty) =$

$= \ln 2 / \nu_a$. При $n(\infty) \nu_a \ll 1$ из (8.1.4) следует $\beta' = n(\infty) \nu_a$. При таком β' , (8.1.2) дает $n(\infty) \nu_a = 1/2$. При этом сфeры рекомбинации в стадии насыщения не перекрываются.

Уравнения (6.3.1) - (6.3.3) при $\sigma_0 \rightarrow \infty$ и $\sigma = \sigma_0 \theta (r_a - r)$ хорошо описывают процесс накопления частиц только в начальной стадии и не дают возможность установить значение стационарной концентрации, соответствующее действительности.

Для установления основных закономерностей процесса накопления нами сначала была рассмотрена квазинепрерывная модель кристалла [222] .

Одномерный "кристалл" представлялся в виде отрезка длиной L ячеек, на концах отрезка задаются периодические граничные условия (концы отрезка замыкаются).

Создание пары дефектов междоузлие-вакансия представляется появлением в "кристалле" точки (I-в ячейке), представляющей междоузлие, и отрезка прямой длиной L ячеек, представляющего прямоугольную яму искажения решетки около вакансии (сфeра спонтанной рекомбинации). Положение точки и отрезка прямой определяется парой случайных чисел из таковых с равномерным распределением в интервале $(0, L)$; целая часть случайного числа определяет номер ячейки, где находится междоузлие или начало ямы искажения. Число дефектов в одной ячейке не ограничивалось - непрерывная модель. При попадании междоузлия в яму искажения около вакансии происходит мгновенная рекомбинация данной пары дефектов. При попадании междоузлия в область, перекрытую несколькими ямами, вместе с ним удаляется случайно выбранная вакансия, создающая одну из этих ям, аналогичное имеет место и

при образовании ямы на месте скопления междоузлий.

Моделирование проводилось для различных длин $L = 40 \div 2000$ и величин области рекомбинации $l = 5 \div 100$. Основные результаты моделирования приведены в табл.8.1.

Моделирование показывает, что 1) кривая зависимости числа накопленных дефектов от общего числа генерированных дефектов выходит на насыщение; 2) при $L = 100 \div 400$, $l = 5 \div 20$ было достигнуто полное разделение "кристалла" на область междоузлий

Таблица 8.1

L	l	$n(\infty)l$
40	20	1,16
200	100	1,16
100	20	1,32
200	20	2,5
400	20	3,5
2000	5	5
2000	10	5

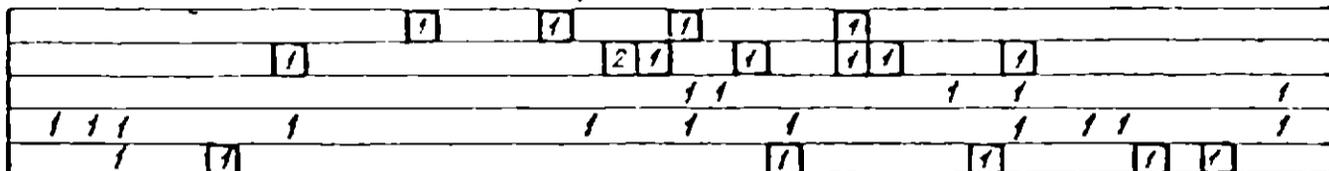
и область скопления вакансий, местоположение областей при дальнейшей генерации дефектов изменяется; 3) сумма длин ям, накопленных вакансий при $L/l > 2$ значительно превышает длину L (при $L = 2000$, $l = 5$, $n(\infty)l \sim 5$, где $n(\infty)$ - концентрация накопленных дефектов, всего генерировалось около 10^6 пар дефектов).

Рассмотрим пп.1-3 более подробно.

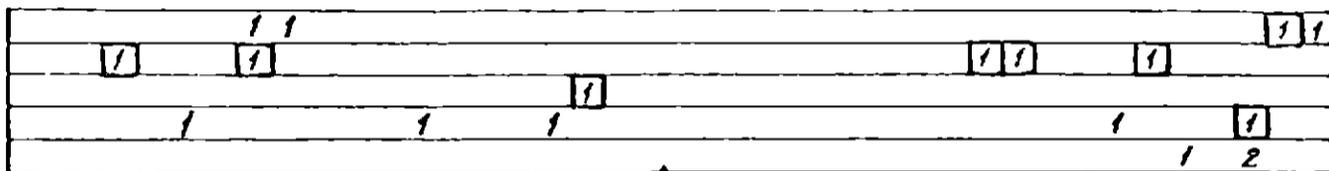
Для малых значений L/l результаты моделирования для $n(\infty)/l$ зависят от отношения L/l , однако во всех случаях наблюдается установление стационарного состояния. Отметим, что наличие стационарного значения в ряде работ подвергалось сомнению, (см. [19,208,209]), одной из целей моделирования в квазинепрерывной картине была проверка этого результата.

На рис. 8.1 приведены ряд последовательных картин для $L = 200$ и $l = 20$. "Кристалл" на рис. 8.1 представлен в виде 5-ти отдельных отрезков, которые необходимо соединить последовательно друг с другом. Квадрат с цифрой обозначает ячейку с вакансиями, цифра указывает соответствующее число вакансий в одной ячейке; отдельные цифры обозначают число междоузлий в отдельной ячейке квазинепрерывной модели. На трех из приведенных картин зафиксировано полное разделение "кристалла" на области, содержащие лишь вакансии и лишь междоузлия. Со временем эти области однотипных дефектов перемещаются по "кристаллу" и разрушаются, образуя более мелкие. При малых значениях L/l , как правило, области однотипных дефектов целиком "ползут" по "кристаллу" - из-за достраивания на концах областей одноименных дефектов. При больших значениях L/l также имеются области одноименных дефектов - кластеры, однако в этом случае разделение на две области не наблюдалось, очевидно, пока L/l мало, недостаточно места для расположения накопленных дефектов в "кристалле" и поэтому они собираются так, чтобы наибольшее число их разместилось. Это будет именно при разделении всего "кристалла" лишь на две области, занятые одноименными дефектами. Следует отметить, что в работе [224] на основе простой модели было оценено среднее число дефектов в отдельной группе

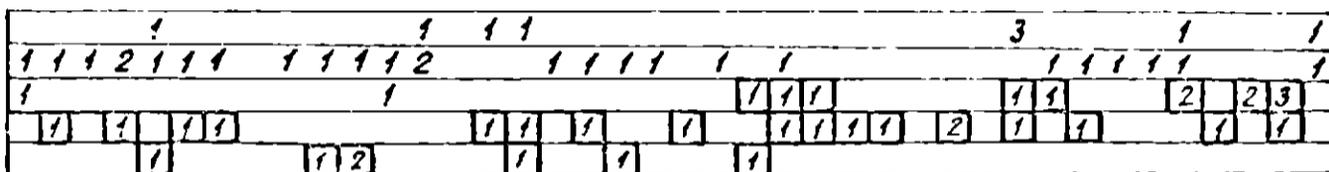
$\pi(\infty) = 17, N = 10000$



$\pi(\infty) = 9, N = 20000$



$\pi(\infty) = 37, N = 40000$



$\pi(\infty) = 27, N = 80000$

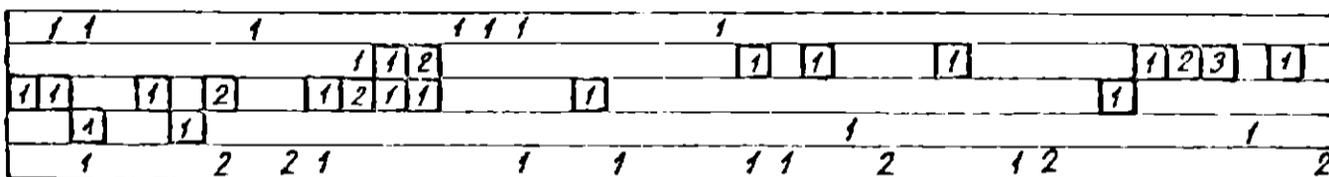


Рис.8.1. Последовательные картины накопления точечных дефектов в одномерной квазинепрерывной модели.

и величины $\frac{r_0}{\bar{r}}$, где r_0 - радиус рекомбинации, \bar{r} - среднее расстояние между дефектами в группе. В [224] получено $\frac{r_0}{\bar{r}} = 3,43$. для среднего числа частиц в группе κ получено $\kappa = 123$. Эти значения коррелируют с полученными нами в эксперименте по моделированию накопления: $\frac{r_0}{\bar{r}} \sim 5$, $\kappa \sim 100$. Эти данные взяты из картины накопления для $L = 2000$ и $\mathcal{L} = 5$ при общем числе актов создания пар $5 \cdot 10^5$.

8.2. Моделирование накопления в одномерном кристалле

Для получения результатов, которые можно сравнить с реальным экспериментом, мы рассмотрим моделирование накопления точечных дефектов в одномерной дискретной картине, т.е. мы рассмотрим одномерный кристалл [223].

Получению уравнений накопления, ограниченного спонтанной рекомбинацией в приближении мгновенной рекомбинации, посвящено значительное число работ, см., например [19,20,80,81]. Основанные на различных приближениях уравнения приводили к различным значениям величины $n(\infty) \nu_a$, см. табл. 8.2.

Таблица 8.2

$n(\infty) \nu_a$	в работах
0,5	[21]
∞	[19]
0,59	[212]
1	[20]
0,5-5	[222]

Результаты моделирования процесса накопления из-за недостаточной набранной статистики не давали даже ответа на вопрос, существует ли конечная концентрация насыщения $n(\infty)$. Рассматриваемая нами одномерная модель дает возможность набрать достаточную статистику для решения окончательно вопроса о процессе накопления, ограниченного спонтанной рекомбинацией.

Кристалл представляется отрезком длиной $2N$ ячеек. В ячейках с нечетными номерами в начальный момент времени $t = 0$ находятся атомы, остальные ячейки пусты. Концы отрезка замыкаются. Создание пары межузельный атом-вакансия происходит следующим образом: случайно выбивается один атом, на его месте появляется вакансия. Область спонтанной рекомбинации вакансии моделируется отрезком длиной U ячеек (прямоугольная яма с вакансией в центре отрезка) (рис.8.2). Выбитый атом попадает в междоузлие, местоположение которого также определяется случайным образом (ячейки с четными номерами). Если соответствующая ячейка уже занята, заново разыгрывается создание пары вакансия-межузельный атом. Если ячейка, в которую попадает выбитый атом, принадлежит одновременно нескольким пересекающимся областям спонтанной рекомбинации, то из них выбирается случайным образом одна. Атом "скатывается" в вакансию, которой соответствует данная область спонтанной рекомбинации, и решетка в этом месте восстанавливается. Рассматривается случай мгновенной рекомбинации.

В машинном эксперименте выбиралась длина кристалла $2N = 2000$ ячеек и определялась зависимость от времени концентрации накопленных дефектов $n(t) = N(t)/N$, где $N(t)$ - число накопленных дефектов одного типа к моменту времени t . Эксперимент показывает, что при больших t (более $5 \cdot 10^4$ актов



Рис. 8.2. Образование пар вакансия-междоузельный атом в одномерном кристалле. Показан случай $U = 9$;  - атом,  - вакансия,  - междоузельный атом,  - активные к рекомбинации на них междоузлий места кристалла.

создания пар) $n(t)$ достигает стационарного значения $n(\infty)$. Для различных величин U результаты моделирования для среднего числа накопленных дефектов одного сорта $N(\infty)$, характерной величины $n(\infty)\nu$ ($\nu = \frac{U-1}{2}$ - число активных к рекомбинации мест в отдельной области спонтанной рекомбинации), отношения активных междоузлий к общему числу их в кристалле β , минимального m и максимального M значения $N(\infty)$, отмеченные в стационарной стадии, приведены в табл. 8.3. $N(\infty)$ представляют собой средние значения по последним 10^5 актам создания при их общем числе 10^6 . Величина дисперсии для $N(\infty)$ не превышает 2,4. Контрольные расчеты показали, что результаты моделирования не зависят от N при $N/U > 10$.

Результаты расчета $n(\infty)\nu$ приведены в табл. 8.3

Таблица 8.3

U	$N(\infty)$	$n(\infty)\nu$	β	m	M
5	232,2	0,464	$0,388 \pm 0,02$	206	255
9	158,9	0,636	$0,422 \pm 0,02$	132	187
21	92,2	0,922	$0,447 \pm 0,025$	60	124
49	52,4	1,248	$0,470 - 0,025$	20	84

Используя данные таблицы, можно убедиться в справедливости уравнения

$$n(\infty) = 1 - 2\beta \quad (8.2.1)$$

Здесь существенна зависимость β от ν (в работе [212] принималось, что доля активных междоузлий не зависит от ν). С

увеличением ν растет $n(\infty)\nu^{-1}$; и картина становится сходной с таковой для непрерывной модели, где число активных мест в области спонтанной рекомбинации неограничено [222]. Для построения теории накопления необходимо определить явно зависимость β от ν .

Заметим, что в рассматриваемой модели мы считаем саму ячейку, в которой находится вакансия, неактивной по отношению к рекомбинации на ней междоузлия.

Для качественного изучения эффекта кластеризации при накоплении мы определяли также и парные функции распределения для одноименных и разноименных дефектов. Парные функции распределения строятся следующим образом. Выбираем произвольную вакансию и помещаем ее в начало координат. От нее на оси r отмечаем положения всех остальных вакансий, затем в начало координат помещаем следующую вакансию и отмечаем относительно нее все остальные. Повторяем эту процедуру для всех вакансий. Суммируя все таким образом полученные графики и нормируя значения числа дефектов при каждом значении координаты r на общее число пар дефектов вакансия-вакансия, получаем функцию распределения для пар вакансия-вакансия. Аналогичным образом строим и парные функции распределения для разнотипных дефектов.

На рис. 8.3 типичная картина распределения дефектов в одномерном кристалле. На рис. 8.4-8.6 представлены парные функции распределения дефектов для $U = 9, 21$ и 99 . Из рис. 8.4-8.6 видим, что вблизи малых значений r функция распределения однотипных дефектов имеет область "обогащения", что указывает на кластеризацию дефектов (значения $\eta(r) > 1$ для $r = 0 \div U$). Функция распределения разнотипных дефектов в этой же области имеет значения меньше единицы. Из сравнения рис. 8.5 и рис. 8.6

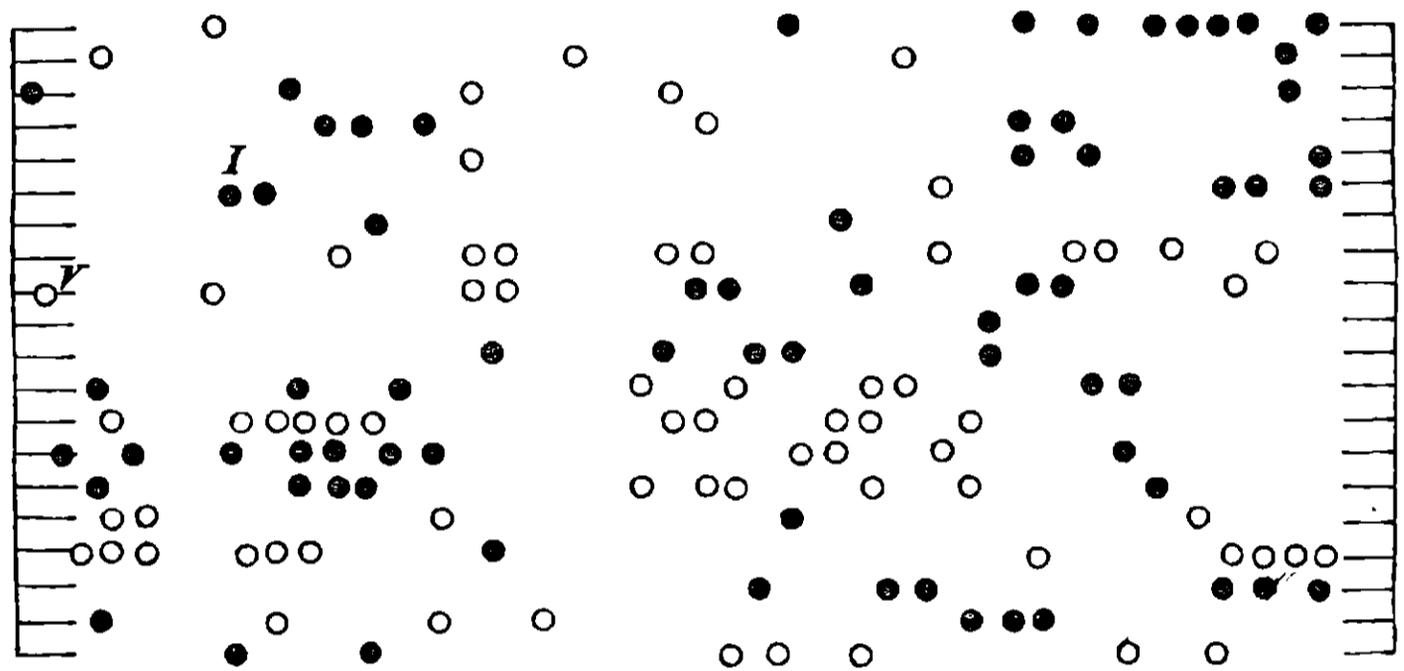


Рис. 6.3. Распределение точечных дефектов в одномерном кристалле после 500 000 актов создания пар, $U = 2I$, $N(\infty) = 70$; V - вакансия, I - междоузельный атом.

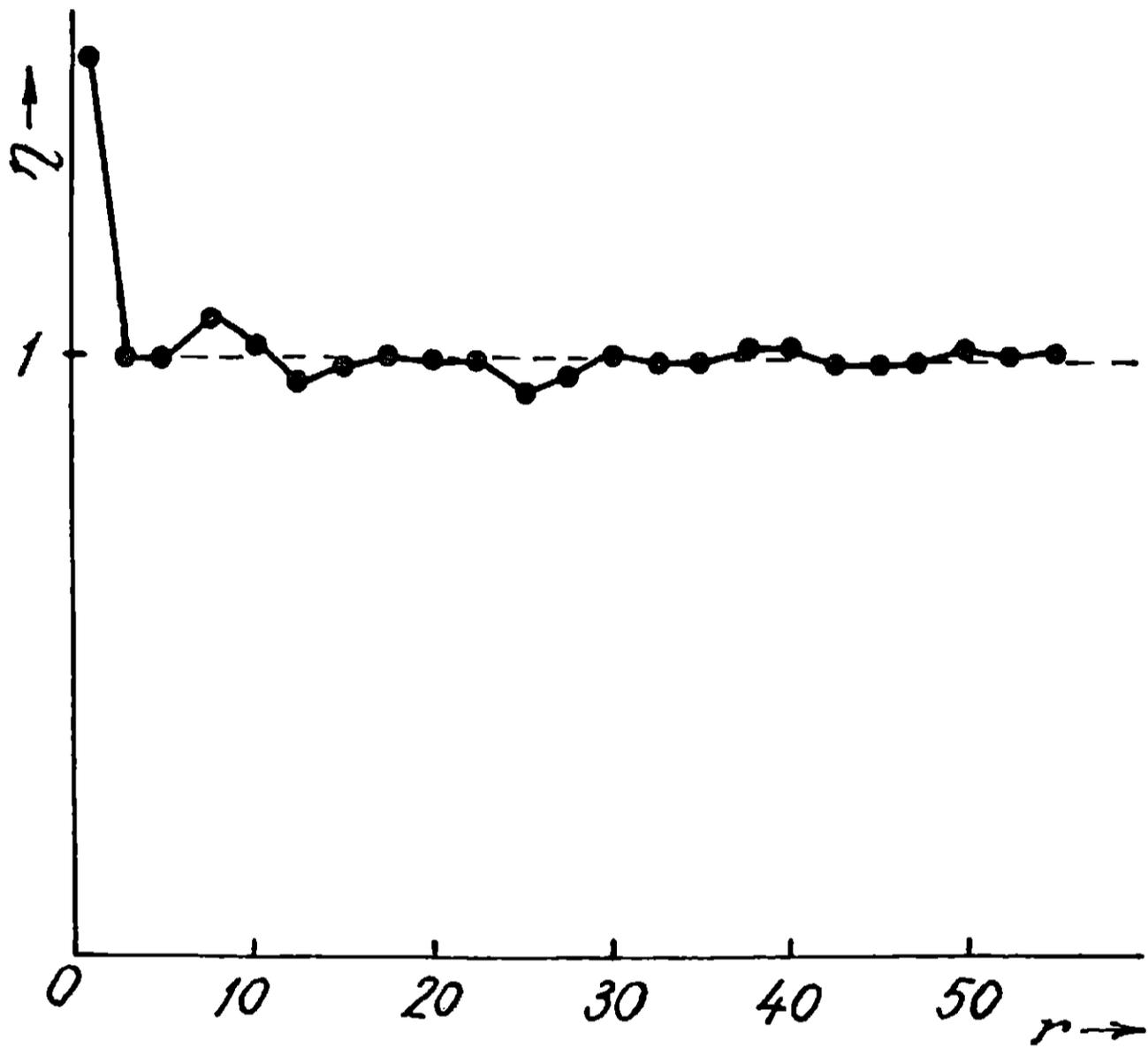


Рис.8.4. Функция распределения однотипных дефектов при $U = 9$.

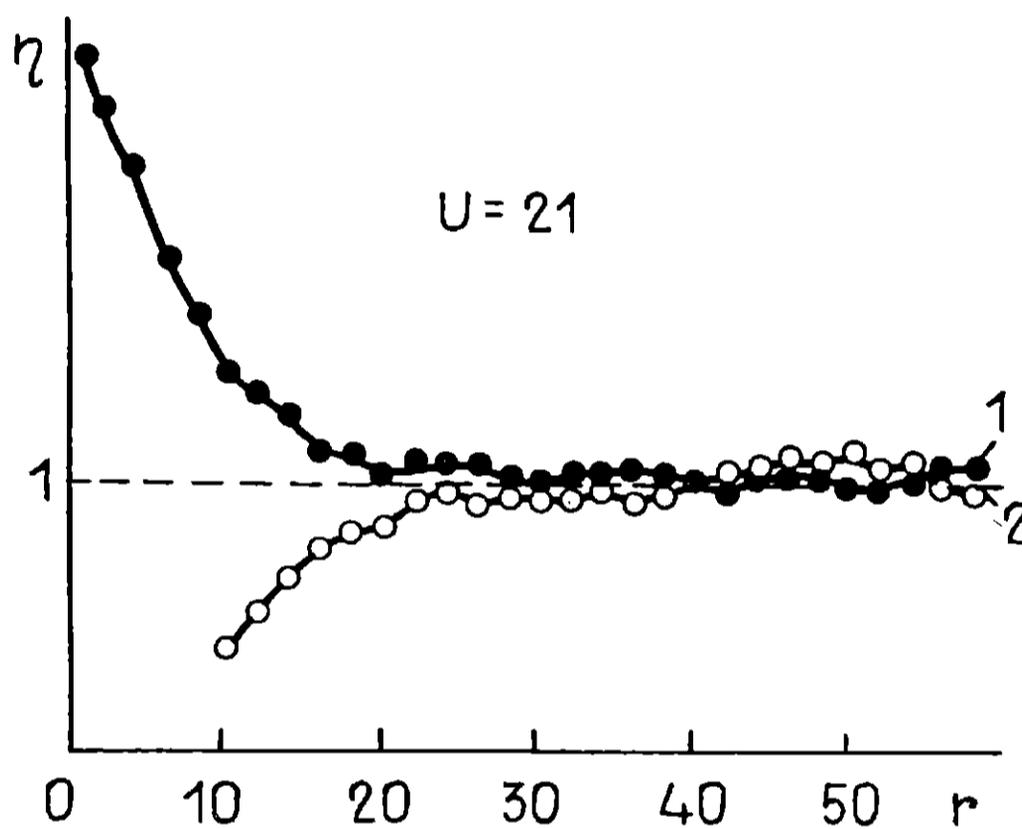


Рис.8.5. Парные функции распределения дефектов в случае $U = 21$: 1 - для пар вакансия-вакансия, 2 - для пар вакансия-междоузельный атом. Значения даны в постоянных решетки одномерного кристалла.

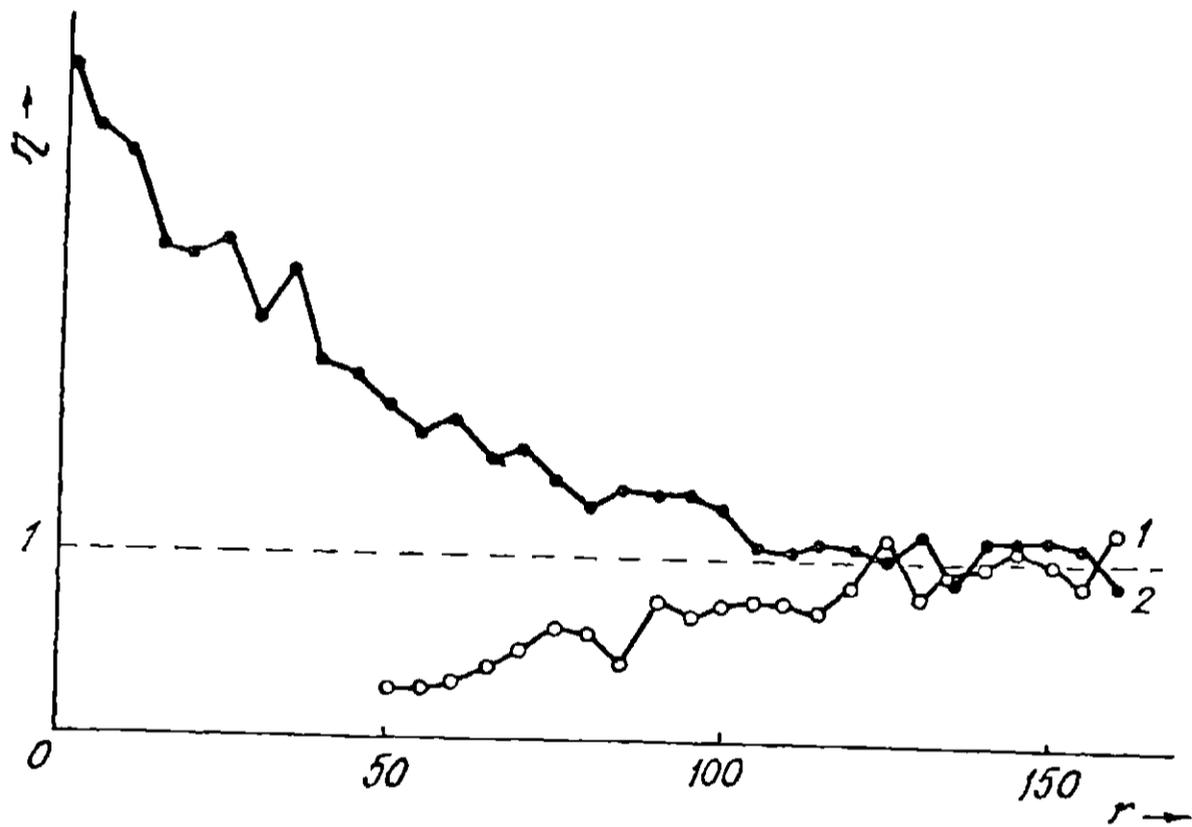


Рис. 8.6. Функции распределения η : 1 - разнотипных дефектов, 2 - однотипных дефектов в стационарном состоянии, $U = 99$.

видим, что роль эффекта кластеризации увеличивается с увеличением числа состояний в сфере рекомбинации. Так, для $U = 9$ эффект кластеризации практически отсутствует, $\eta(r) \approx 1$ для всех r . Отсутствие эффекта кластеризации при малых U указывает на возможность применения к таким случаям обычного суперпозиционного приближения, см. уравнение (8.1.2) и (8.1.4). Значение $n(\infty)\nu = 0,464$ подтверждает это.

Результаты табл. 8.4 сравним с полученными по формулам, выведенным Винецким В.Л. в работе [226]. В стационарном состоянии в [226] получено

$$N_v = \frac{N}{1 + 2Q_M}, \quad (8.2.2)$$

$$Q_M = \sum_{k=1}^M \prod_{s=1}^k \frac{M!}{M^k (M-s)!}, \quad (8.2.3)$$

где N_v - число накопленных дефектов одного типа, N - число атомов в ненарушенной решетке, M - число мест в сфере спонтанной рекомбинации. В обозначениях, принятых нами, имеем

$$n(\infty)\nu = \frac{M}{1 + 2Q_M} \quad (8.2.4)$$

В табл. 8.4 даны для сравнения результаты моделирования и результаты расчета $n(\infty)\nu$ по (8.2.4), см. и [226]. Величина $n(\infty)\nu$ в зависимости от числа мест в сфере рекомбинации растет более медленно в первом случае, насыщения по ν не достигнуто. Из рис. 2. а, б в [226] и из (8.2.4) следует неограниченное возрастание $n(\infty)\nu$ от M (при $M = 10^4$ $n(\infty)\nu \sim 50$) в отличие от [224], где для непрерывной модели $n(\infty)\nu = 3.43$.

Для определения $n(\infty)\nu$ в непрерывном случае необходимо провести моделирование при $\nu > 100$.

Таблица 8.4

ν	$n(\infty)\nu$ (эксперимент)	$n(\infty)\nu$ (теория)
2	0,464	0,333
4	0,636	0,5
10	0,922	0,830
24	1,248	1,323
50	1,625	1,937
100	2,25	1,937

Установление зависимости $n(\infty)$ от ν на основе результатов моделирования дает возможность получить уравнение накопления, что мы рассмотрим в следующем пункте.

8.3. Основное уравнение накопления. Сравнение теории с результатами по кинетике накопления

Для одномерного кристалла в предыдущем пункте нами в результате моделирования процесса накопления была установлена связь между $n(\infty)$ и отношением числа активных междоузлий к общему числу их в кристалле β (8.2.1), где β является функцией ν числа активных к рекомбинации мест в сфере рекомбинации. (В работе [222] концентрация и объем рекомбинации выражены в единицах объема ν_0 элементарной ячейки, тогда $n(\infty)$ совпадает с долей узлов или междоузельных мест, занятых вакансиями или междоузельными атомами, соответственно. Для того, чтобы сохранить далее обозначения п.8.1 мы ввели множитель $\nu_0/2$ в (8.2.1)

отмечает тот факт, что оба компонента вновь созданной пары вакансия-междоузлие могут рекомбинировать). Рассмотрим небольшой участок одномерного кристалла, когда уже накоплено некоторое число дефектов (рис.8.3), и определим вероятность рекомбинации одного партнера создаваемой пары, например, междоузлия. Рекомбинация произойдет, если междоузельный атом попадет в область кристалла, перекрытую сферами рекомбинации (в данной модели - отрезками). Выбитый в акте создания пары атом может образовать междоузельный атом лишь в местах кристалла, еще не занятых междоузельными атомами. Число таких мест равно $N - N(t)$, где $N(t)$ - число накопленных к моменту междоузельных атомов на единицу длины кристалла и N - число междоузельных мест на единицу длины кристалла в начальный момент времени, когда дефекты в кристалле отсутствуют. Вероятность рекомбинации вновь созданного междоузельного атома равна

$$\beta = \frac{N_z(t)}{N - N(t)}, \quad (8.3.1)$$

где $N_z(t)$ - число активных в момент t к рекомбинации на них междоузельного атома мест в области, перекрытой сферами рекомбинации вакансий. Величина β в (8.2.1) определяется согласно $\beta = \frac{N_z(t)}{N}$ или $\beta = V_z(t)/Nv_0$, где $V_z(t)$ - перекрытый сферами рекомбинации объем. Из (8.1.2) и (8.1.3) имеем

$$\frac{dn(t)}{dt} = \lambda \left[1 - \frac{2\beta}{1 - n(t)v_0} \right] \quad (8.3.2)$$

и (8.1.2) представляет собой стационарное уравнение (8.3.2).

Для дальнейшего удобно ввести еще коэффициент эффективности рекомбинации

$$\alpha(t) = \frac{\beta}{n(t)v_a} \quad (8.3.3)$$

При малых временах накопления, когда дефектов мало, естественно предположить, что сферы рекомбинации практически не перекрываются, и тогда $V_{\Sigma}(t) = v_0 N(t)$ или $\beta = v_a n(t)$ и $\alpha(t=0) = 1$. С увеличением степени перекрытия сфер рекомбинации дефектов $\alpha(t)$ уменьшается.

Из результатов моделирования, полученных в [209], (см. там фиг.3 и фиг.5) следует, что приближенно можно записать

$$\alpha(t) = 1 - 0,5 v_a n(t), \quad (8.3.4)$$

которое может быть переписано в виде

$$\alpha(t) = 1 - [1 - \alpha(\infty)] \frac{n(t)}{n(\infty)}, \quad (8.3.5)$$

где $\alpha(\infty) = 0,5$ и $v_a n(\infty) = 1$. В работе [212] зависимость (8.3.5) была принята в качестве интерполяционной между значениями $\alpha(t=0) = 1$ и $\alpha(t \rightarrow \infty) = 0,85$.

На основе результатов моделирования [223] мы предполагаем, что (8.3.5) является справедливым в общем случае и в отличие от принимаемого ранее [20,21] величины $\alpha(t)$ и β являются функциями v_a . Из (8.3.2), (8.3.3) и (8.3.5) мы имеем

$$\frac{dn(t)}{dt} = \lambda \left\{ 1 - 2 \left[1 - (1 - \alpha(\infty)) \frac{n(t)}{n(\infty)} \right] \frac{n(t)v_a}{1 - n(t)v_0} \right\} \quad (8.3.6)$$

При $t \rightarrow \infty$ из (8.3.6) получаем

$$\alpha(\infty) = \frac{1 - n(\infty)v_0}{2 n(\infty)v_a} \quad (8.3.7)$$

Подставляя (8.3.7) в (8.3.6), мы получаем основное уравнение накопления

$$\frac{dn(t)}{dt} = \lambda \left\{ 1 - 2 \left[1 - \left(1 - \frac{n(\infty)v_0}{2n(\infty)v_a} \right) \frac{n(t)}{n(\infty)} \right] \frac{n(t)v_a}{1 - n(t)v_0} \right\} \quad (8.3.8)$$

Уравнение (8.3.8) дает возможность определить по экспериментальной зависимости концентрации накопленных частиц от времени $n(t)$ две важные величины - объем сферы спонтанной рекомбинации v_a и стационарную концентрацию $n(\infty)$. Величины v_a и $n(\infty)$ могут быть определены одновременно, сравнивая экспериментальную зависимость $n(t)$ с таковой, определяемой из уравнения (8.3.8). Величину v_a можно определить и независимо от $n(\infty)$, заметив из (8.3.8), что начальная стадия кривой накопления ($n(t) < n(\infty)$) имеет вид

$$n(t) = \frac{1}{2v_a} \left[1 - \exp(-2\lambda v_a t) \right] \quad (8.3.9)$$

Такая зависимость неоднократно использовалась при обработке экспериментальных данных по накоплению (см., например, [16, 18]).

Отметим, что стационарная концентрация $n(\infty)$ может быть определена по участку кривой $n(t)$, где $n(t)$ отличается от (8.3.9), но мы находимся еще вдали от насыщения. Этот факт важен, ибо отпадает необходимость в проведении эксперимента в области больших доз, где, как правило, имеют место конкурирующие процессы и $n(t)$ не описывается уравнением (8.3.8).

Наконец, определим стационарную концентрацию $n(\infty)$ по результатам моделирования в [210], где фактически стационарное значение $n(\infty)$ не было достигнуто. В [210] было получено уравнение

$$\alpha(t) = 1 - 0,47 \nu_a n(t) \quad (8.3.10)$$

Из (8.3.10) и (8.3.7) при $\nu_0 \ll \nu_a$ получаем $n(\infty) \nu_a = 1,32$. Этот результат, в частности, объясняет противоречие на фиг.1 и фиг.2 работы [210] (на фиг.1 $n(\infty) \nu_a < 1$, а на фиг.2 $n(\infty) \nu_a > 1$). Заметим, что мы использовали уравнение (8.3.8), полученное на основе анализа наших данных по моделированию в одномерном кристалле, для трехмерного случая. Мы предполагаем зависимость типа (8.3.5) справедливой для любой размерности (см. и [210]). Величины β , конечно, отличаются вследствие различной геометрии областей, перекрываемых сферами спонтанной рекомбинации, для различных размерностей.

Для проверки основного уравнения (8.3.8) была на ЭВМ промоделирована кинетика накопления точечных дефектов в одномерном кристалле [231]. Для определения зависимости $n(t)$ процесс накопления для отдельной величины ν повторялся от 50 до 200 раз и по этим данным определялась усредненная зависимость концентрации накопленных частиц от времени. Одновременно вычислялся коэффициент эффективности рекомбинации (8.3.3). Соответствующие зависимости $\alpha(n)$ и $n(N)$ для $\nu = 24$ приведены на рис. 8.7. С увеличением ν наблюдается незначительное отклонение зависимости α от вида (8.3.5), что приводит к отклонениям в $n(t)$ по (8.3.8) до 10% от полученного в результате моделирования. Сравнение результатов моделирования одномерных задач накопления с трехмерными, см. [210], позволяет сделать вывод, что в трехмерном случае наблюдаемые отклонения для тех же значений будут значительно меньшими. Можно рассуждать и следующим образом: если в сфере рекомбинации в трехмерном случае имеется α_3 ак-

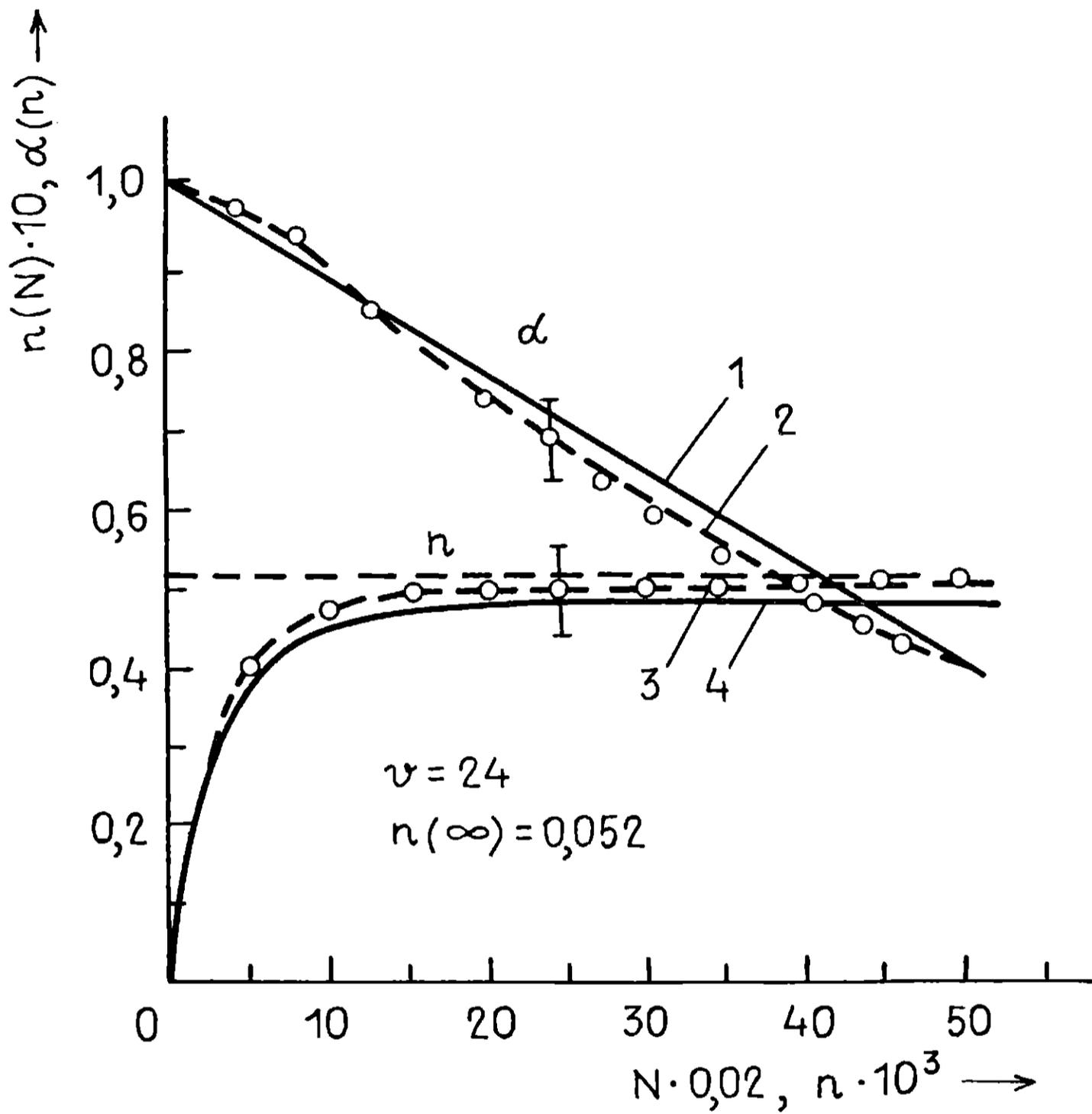


Рис. 8.7. Зависимости $\alpha(n)$: 1 - вычисленная по (8.3.5), 2 - результат моделирования; зависимости $n(N)$: 3 - результат моделирования, 4 - вычисленная по (8.3.6).

тивных узлов, то радиус сферы рекомбинации $R = \sqrt{\frac{3u_3}{4\nu_0}}$ определяет область рекомбинации в одномерном случае и $u_1 \sim \sqrt[3]{u_3}$ в этом случае значительно меньше, чем в трехмерном случае, т.е. отклонения от (3.3.4) наступят при значительно больших u_3 .

При получении оценки $n(\infty)\nu_0 \sim 1,32$ мы предполагали, что корреляции в создаваемых парах отсутствуют, в [210] же принималось, что разноименные дефекты пары удаляются при создании на расстояние, не превышающее 14 постоянных решетки. Для исследования влияния начальных корреляций в создаваемых парах мы промоделировали случай, когда создаваемое междоузлие находится на различных расстояниях d от границы сферы рекомбинации (рис.8.8). В табл. 8.5 приведены значения $n(\infty)\nu$ для ряда d .

Таблица 8.5

d	$n(\infty)\nu$
1	0,75
2	0,81
3	0,85
5	0,89
30	0,92

Эти результаты показывают, что лишь при $d < 5$ эти корреляции существенно изменяют $n(\infty)\nu$. Как и следовало ожидать, при малых d концентрация накопленных дефектов уменьшается, ибо корреляция подавляет эффект кластеризации.

Своеобразный вид имеют и функции распределения однотипных и разнотипных дефектов (см.рис.3.3). В стационарной функции ра-

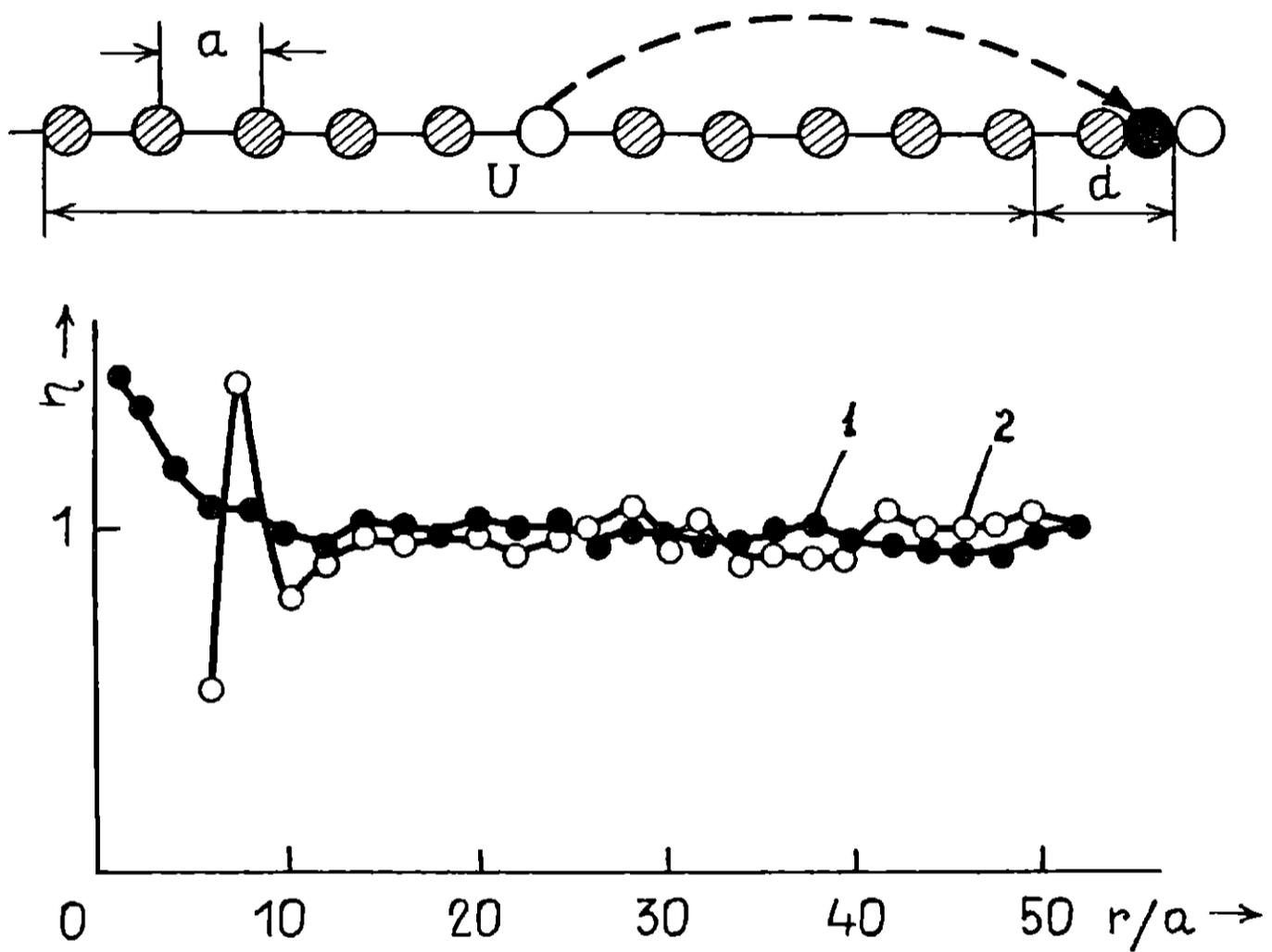


Рис. 8.6. Создание коррелированных пар вакансия-междоузлие и функции распределения η : 1 - однотипных дефектов, 2 - разнотипных дефектов, d - расстояние от границы сферы рекомбинации, a - постоянная решетки.

спределения разнотипных дефектов наблюдается максимум в области внутриварной корреляции, в функции распределения однотипных дефектов существенных изменений по сравнению со случаем отсутствия внутриварной корреляции не имеется, кроме того, что эффект кластеризации уменьшен (функции распределения однотипных дефектов в областях малых r меньше соответствующих значений в отсутствие корреляции в создаваемых парах. Для несколько иной модели аналогичное было отмечено в [21] .

9. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ К ОПИСАНИЮ ЭКСПЕРИМЕНТА

9.1. Захват нерелаксированных дырок в щелочно-галогидных кристаллах

В работах [255,256] было обнаружено при воздействии радиации на щелочно-галогидные кристаллы новое явление - захват нерелаксированных "горячих" дырок примесными центрами. Эти явления играют важную роль в радиационных процессах в областях низких температур. Исследование захвата горячих носителей на активаторных центрах дает возможность определить кинетические параметры процессов рекомбинации [257-261].

В работах [2,255] было показано, что при облучении кристалла $KCl-Tl$ - при низких температурах дырки могут локализоваться на активаторе, причем при достаточно больших концентрациях активатора локализация дырок может оказаться более вероятной, чем автолокализации их в решетке. Попадание дырки на активатор при температуре ниже температуры автолокализации объясняется локализацией на активаторе горячей дырки с энергией E , определяемой неравенством

$$E_v < E < E_a, \quad (9.1.1)$$

где E_v - пороговая энергия автолокализации, т.е. максимальная энергия дырки, при которой она еще может автолокализоваться; E_a - пороговая энергия захвата на активаторе. При $E < E_v$ дырки локализуются в идеальной решетке, образуя V_k - центр. При $E > E_a$ дырка не может локализоваться ни в решетке, ни на активаторе.

Обозначим через τ время, в течение которого энергия горячей дырки лежит в интервале (9.1.1). В течение этого времени дырка, перемещаясь диффузионно в решетке, сместится на расстояние

$$R \sim \sqrt{\bar{R}^2} = (6D\tau)^{\frac{1}{2}}, \quad (9.1.2)$$

где \bar{R}^2 - средний квадрат смещения, D - коэффициент диффузии. В случае объемной диффузии

$$D = \frac{l\langle v \rangle}{3}, \quad (9.1.3)$$

где $\langle v \rangle$ - средняя тепловая скорость дырки, l - длина свободного пробега.

Обозначим через N число рассеяний, за которые дырка теряет энергию $E_a - E_v$. Тогда, предполагая l независимой от энергии дырки, получаем

$$\tau = \frac{Nl}{\langle v \rangle} \quad (9.1.4)$$

Из (9.1.2 - 9.1.4) получаем

$$R = l\sqrt{2N} \quad (9.1.5)$$

Но при своем движении дырка может захватиться активатором, не испытав все N рассеяний. Введем длину пробега дырки относительно захвата Λ :

$$\Lambda = \frac{l}{\sigma n}, \quad (9.1.6)$$

где σ - сечение захвата дырки на активаторе, n - концентра-

ция активатора.

Вероятность того, что дырка пройдет, не захватившись, расстояние x равна $\exp(-\frac{x}{\Lambda})$, и вероятность p захватиться активатором на расстоянии x равна

$$p = 1 - \exp(-\frac{x}{\Lambda}) \quad (9.1.7)$$

Для вероятности захвата горячей дырки на активаторе до автолокализации из (9.1.4) и (9.1.7) имеем

$$p = 1 - \exp(-R \sigma n). \quad (9.1.8)$$

Выражение (9.1.8) используем для обработки эксперимента по захвату горячих дырок [257-261].

Экспериментально изучался захват горячих дырок в работе [257] в кристаллах $KCl - Tl$ с разной концентрацией активатора при температуре жидкого азота. На рис. 9.1 а, б показана зависимость полученной в эксперименте вероятности захвата горячей дырки в зависимости от концентрации активатора в координатах $-\ln(1-p)$, n и p , n .

Из наклона прямой на рис. 8а получается $R\sigma = 2,3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ или, учитывая, что постоянная решетки $a = 6,28 \text{ \AA}$ для KCl , получаем $R\sigma \sim 90 a^2$. Приняв $\sigma = \pi a^2$, получаем $R \sim 30 a$, т.е. дырки до автолокализации перемещаются на значительные расстояния и поэтому могут давать значительный вклад в рекомбинацию. Относительно других значений R см. [2].

Если учесть, что распределение смещений R' относительно среднего имеет вид $\exp(-R'/R)$ и усреднить (9.1.8) по этому распределению, то вместо (9.1.8) получаем

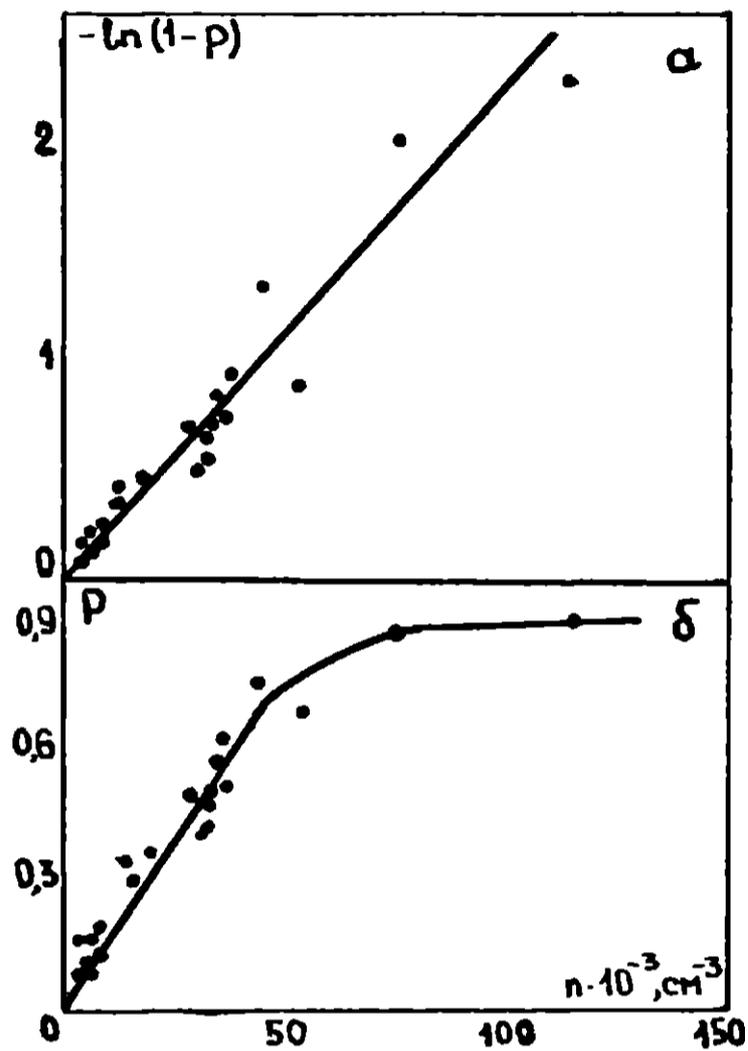


Рис. 9.1. Концентрационная зависимость вероятности захвата горячей дырки активатором при температуре жидкого азота: а - в координатах $-\ln(1-p)$ и n ; б - в координатах p и n .

$$\bar{p} = \frac{R\beta n}{1+R\beta n}, \quad (9.1.9)$$

(9.1.8) и (9.1.9) при малых концентрациях активатора совпадают, см. линейный участок на рис. 9.1 б.

Очевидно, что (9.1.5) соответствует случаю, когда дырка "топчется" на месте вблизи отдельного активаторного центра. Если же дырка совершает скачки, сравнимые с средним расстоянием между активаторными центрами, то из смысла (9.1.7), полученной в газокинетическом приближении, ясно, что должно в (9.1.8) быть $R \sim Nl$. С другой стороны, необходимо также выяснить, каким должно быть β (в газокинетическом случае $\beta = \pi r_0^2$).

Для того, чтобы выяснить эти моменты, мы рассмотрим захват нерелаксированных дырок в диффузионном приближении. Пусть концентрация горячих дырок в момент времени t и активаторных центров равны $n_D(t)$ и n_A соответственно. Дырки, совершив N скачков, локализуются в решетке, если до этого не попадут на активатор. В отсутствие локализации в решетке затухание числа дырок со временем описывается уравнением

$$\frac{dn_D(t)}{dt} = -\kappa(t)n_D(t)n_A, \quad (9.1.10)$$

где $\kappa(t)$ - коэффициент скорости рекомбинации, определяющейся согласно (2.1.5) и (2.1.6). Для рассмотрения случая произвольных длин свободного пробега необходимо решать (2.1.6) с радиационным граничным условием

$$\left. \frac{\partial \eta_{AB}(r,t)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \frac{1}{\gamma L} \eta_{AB}(r=r_0, t), \quad (9.1.11)$$

где γ - зависящая от отношения L/r_0 и вычисляемая из кинетического уравнения [4]. Используя начальные и граничные условия для η_{AB} на бесконечности (2.1.7), нетрудно получить

$$\kappa(t) = \frac{4\pi c_0 D r_0^2}{\gamma L} \left\{ 1 - \left(1 + \gamma \frac{L}{r_0}\right)^{-1} \left[1 - e^{\alpha^2 t} \operatorname{erfc}(\alpha \sqrt{t}) \right] \right\}. \quad (9.1.12)$$

где

$$\alpha = \frac{\sqrt{D}}{\gamma L} \left(1 + \gamma \frac{L}{r_0}\right) \quad (9.1.13)$$

Для вероятности захвата дырок на активаторе ко времени, за которое дырка успевает сделать N скачков до автолокализации из (9.1.10) получаем

$$p = 1 - \frac{n_D(\tau)}{n_D(t=0)} = 1 - \exp \left[-n_A \int_0^{\frac{NL^2}{3D}} \kappa(t') dt' \right]. \quad (9.1.14)$$

Рассмотрим теперь некоторые предельные случаи (9.1.14) при (9.1.12).

I. При $L < r_0$ имеем

$$p = 1 - \exp \left[-\sigma_1 n_A N L - \sigma_2 n_A \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{N}{3}} L \right], \quad (9.1.15)$$

где

$$\sigma_1 = \frac{4}{3} \pi r_0 L, \quad \sigma_2 = \pi r_0^2. \quad (9.1.16)$$

При $N \gg \left(\frac{r_0}{l}\right)^2$ из (9.1.15) имеем для вероятности захвата дырки на активаторе выражение (9.1.8) $R = Nl$. При $N \ll \left(\frac{r_0}{l}\right)^2$ имеем (9.1.8), где $\sigma = \sigma_2$ и $R = 8 \sqrt{\frac{N}{3\pi}} l$.

2. При $N > 27\gamma$, вместо (9.1.14) имеем

$$p = \left[1 - \exp\left(-\frac{n_A \pi r_0^2 N l}{1 + \gamma \frac{r_0}{l}}\right) \right], \quad (9.1.17)$$

что при $l \gg r_0$ дает (9.1.8) с $R = Nl$ и газокинетическим сечением $\sigma = \pi r_0^2$. Проведенный анализ показывает, что в зависимости от соотношения между кинетическими параметрами r_0 и l реализуются различные формулы для вероятности захвата горячих дырок. В реальных случаях для почти термализованной дырки длина свободного скачка прыжка V_k — центра l порядка постоянной решетки, и тогда необходимо использовать (9.1.17). С другой стороны, при больших сечениях захвата дырки активатором может реализоваться случай (9.1.16)

9.2. Процессы диффузии центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах

В работе [262] определялись параметры диффузии F-центров в интервале температур 300–400°C и было показано, что двухвалентные катионные примеси кальция приводят к увеличению коэффициента диффузии F-центров и подавляют процесс коагуляции F-центров в щелочно-галогидных кристаллах [263–265]. В работах [263–264] измерялась зависимость коэффициента диффузии F-центров от концентрации двухвалентных катионных примесей. В этих работах и в [265] наблюдаемые явления были объяснены исходя из простых соображений кинетики рекомбинации.

При подавлении коагуляции F -центров уменьшение их концентрации объясняется аннигиляцией на поверхности кристалла, и тогда имеет место зависимость

$$\ln \frac{n_F}{n_F^0} = - \frac{\pi^2}{d^2} D t, \quad (9.2.1)$$

где n_F^0 - начальная концентрация F -центров, n_F - концентрация в момент времени t , D - коэффициент диффузии F -центров, d - толщина кристалла (для образца размерами $a \times b \times d$ выбиралось $d \ll a, b$). Из (9.2.1) определялось значение для различных значений концентрации примеси кальция. Типичные зависимости коэффициента диффузии F -центра от концентрации примеси кальция в кристалле KCl при разных температурах отжига приведены на рис.9.2. На основе экспериментальных зависимостей было установлено, что из двух возможных механизмов: а) примесь кальция уменьшает энергию активации диффузии F -центров и б) диффузия F -центров ускоряется вследствие увеличения частоты скачков F -центров вблизи примеси - реализуется второй. Энергия активации F -центров не зависит от концентрации примеси. Среднее значение энергии миграции, рассчитанное по результатам рис.9.2 равно 0,75эВ.

Измеряемое в эксперименте значение коэффициента диффузии F -центра является значением эффективного коэффициента диффузии в среде, содержащей области радиуса r_0 около каждого примесного центра, в которых коэффициент диффузии равен D_2 , коэффициент диффузии в остальном кристалле равен D_1 .

Определим эффективный коэффициент диффузии из простых кинетических соображений. Обозначим время нахождения F -центра в области радиуса r_0 через τ_2 , среднее время нахождения

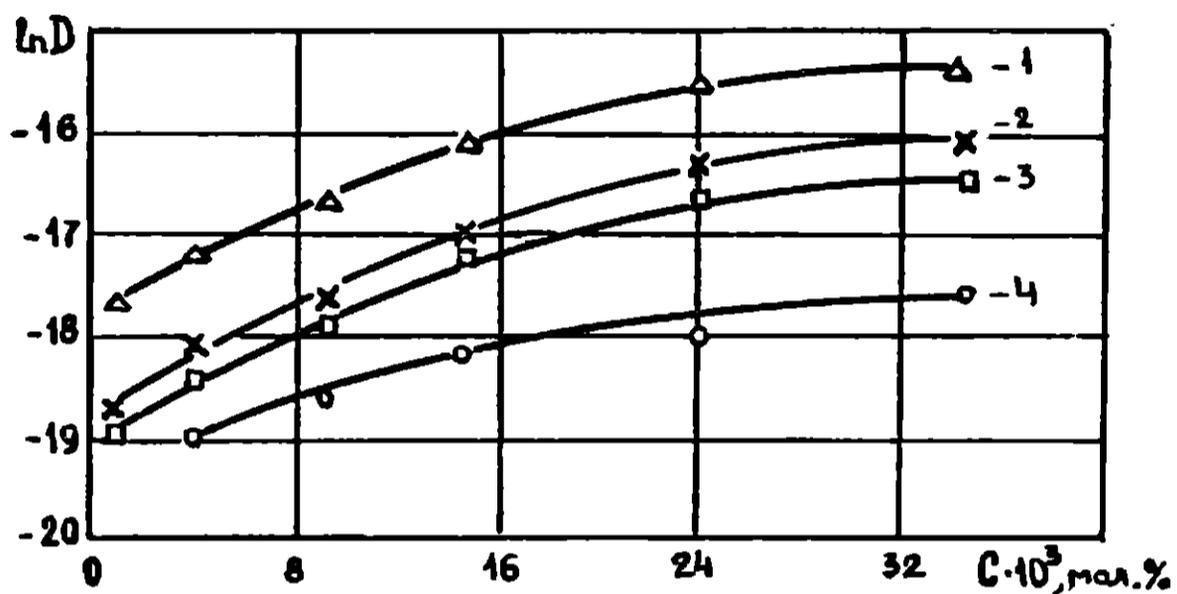


Рис.9.2. Зависимость изменения логарифма коэффициента диффузии F - центров от концентрации примеси кальция в кристаллах KCl при различных температурах отжига: 1 - 375, 2 - 350, 3 - 325, 4 - 300.

F-центры в области с D_1 между двумя последовательными нахождениями в областях с D_2 обозначим через τ_1 . Тогда для определения эффективного коэффициента диффузии имеем

$$\bar{R}^2 = D^* t = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} t D_1 + \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2} t D_2, \quad (9.2.2)$$

где t - некоторое достаточно большое время, \bar{R}^2 - средний квадрат смещения F-центра за время t . Из (9.2.2) имеем

$$D^* = \frac{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2}{\tau_1 + \tau_2}. \quad (9.2.3)$$

Для оценки D^* полагаем $\tau_1 = (4\pi D_1 r_0 n)^{-1}$ и $\tau_2 \sim r_0^2 / D_2$, где n - концентрация примеси, тогда из (9.2.3) имеем

$$D^* = \frac{D_2 (1 + S)}{1 + S D_1 / D_2}, \quad (9.2.4)$$

где $S = 4\pi r_0^3 n$.

Учитывая, что экспериментально не наблюдается изменение характера зависимости $\ln D^*$ от концентрации примеси при различных температурах, следует из (9.2.4), что $E_1 \approx E_2$, где E_1, E_2 - энергии миграции F-центров в областях радиуса r_0 около примеси и вне этих областей. Оценка значения r_0 дает $r_0 = 8.2a$, где $a = 6.28 \text{ \AA}$ - постоянная решетки кристалла KCl.

Определенные по (9.2.4) значения r_0 превосходят теоретические значения для области искажения около катионной примеси, которые порядка $3a$. В работе [264] выражение (9.2.4) было обобщено с учетом диффузии катионных вакансий. Катионная вакансия с большим коэффициентом диффузии часто подходит к F-центру, создавая для него области с повышенным коэффициентом диффузии. Если обозначить коэффициент диффузии катионной вакан-

сии через D_F , то для эффективного коэффициента диффузии получаем

$$D^* = \frac{D_1 [1 + \beta S (1 + D_c / D_1)]}{1 + \beta S (1 + D_c / D_1) D_1 / D_2}, \quad (9.2.5)$$

где β - степень диссоциации комплекса катионная вакансия - примесь. Анализ выражения (9.2.5) показывает, что 1) не зависит от типа примеси; 2) энергия миграции F-центров должна совпадать с таковой для катионных вакансий; 3) должно иметь место соотношение $D^*(Ca) > D^*(Sr) > D^*(Ba)$ для соответствующих примесей, так как степень диссоциации убывает в ряду Ca, Sr, Ba (см. ссылку [10] в [264]). Экспериментальные данные подтверждают эти выводы: энергия связи комплексов $E_{св.} = 0,38; 0,45; 0,69$ эв для Ca, Sr и Ba, соответственно. Значение $r_0 \sim 3a$.

Выражение (9.2.4) имеет оценочный характер при определении D^* ; приближения были использованы и при определении τ_1 и τ_2 .

Получение точного выражения для D^* с учетом возможного перекрытия областей r_0 разных центров является сложной теоретической задачей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей диссертации с единой точки зрения, основываясь на уравнениях, получаемых из цепочки уравнений для многочастичных плотностей вероятности, в суперпозиционном приближении рассмотрены задачи процессов рекомбинации и накопления, контролируемых диффузией и дистанционным переносом при сложном пространственном распределении рекомбинирующих частиц. Учет пространственных корреляций между однотипными и разнотипными частицами $A-A$ ($B-B$) и $A-B$, что является отличительной чертой настоящей работы, позволил расширить круг экспериментальных задач, допускающих рассмотрение на основе феноменологической теории реакций в твердых телах. Такими, в частности, являются накопление точечных дефектов, ограниченное спонтанной рекомбинацией; рекомбинация точечных дефектов на скоплениях стоков, туннельная рекомбинация и др. Обнаруженное эффективное кластерирование частиц в квазинепрерывной одномерной модели при статистически однородном создании частиц представляет принципиальный интерес, поскольку кластеризация происходит без прямого взаимодействия однотипных частиц. Разделение частиц в процессе накопления на крупные кластеры представляет простой пример организации структуры при наличии реакции и постоянного источника частиц. Задачи, для решения которых суперпозиционного приближения недостаточно, потребовали проведения машинного моделирования процессов рекомбинации. Полученные в таком идеальном эксперименте результаты помогли значительно продвинуться в решении многочастичных проблем в задачах накопления частиц. Моделирование процессов рекомбинации в таких "неприятных" случаях, как случай промежуточных длин сво-

бодного пробега носителей, также позволило установить основные закономерности процесса, теоретическое рассмотрение которого в отдельных случаях может быть проведено с использованием уравнения Больцмана. В данной работе для установления закономерностей кинетики реакций и проверки теоретических результатов широко использовался машинный эксперимент. Из-за существенно многочастичного характера задач кинетики, очевидно, дальнейший прогресс в изучении кинетики процессов рекомбинации можно представить лишь во взаимосвязи теории с машинным экспериментом.

Отдельные частные результаты для задач с учетом корреляций были известны ранее, однако они были получены в предельных случаях, когда задача существенно упрощается. С другой стороны, именно обобщение таких частных результатов приводило к некорректностям (обобщение использования симметричного подхода; использование полученного из простых вероятностных соображений уравнения накопления для описания процесса рекомбинации, где корреляции существенно меняют характер кинетики; неоправданное преувеличение роли корреляции в процессах рекомбинации и др.). Использованный в данной работе единый подход дал возможность внести полную ясность во многие такие вопросы.

Полученные в диссертации результаты могут служить основой для нового перспективного направления в теории рекомбинационных процессов в физике твердого тела - рекомбинационных процессов при наличии пространственных корреляций между частицами.

Основные выводы работы сводятся к следующему:

I. Построена феноменологическая теория процессов рекомбинации $A + B \rightarrow C$ и $A + B \rightarrow A$, контролируемых как диффузией, так и дистанционным переносом с учетом сложного простран-

венного распределения частиц:

а) впервые получены уравнения для реакций $A+B \rightarrow C$ с одновременным учетом корреляции разнотипных частиц $A-B$, как возникающих в процессе реакции, так и определяемых начальными условиями, и корреляцией однотипных частиц;

б) впервые получены уравнения для процессов $A+B \rightarrow A$ как при произвольных распределениях стоков A , так и частиц B относительно них;

в) впервые решен на основе предложенной теории целый ряд важных задач кинетики, см. далее частные результаты.

2. Получено основное уравнение ограниченного спонтанной рекомбинацией накопления точечных дефектов, позволяющее по стадии накопления, далекой от насыщения, определить стационарную концентрацию дефектов. Установлено существование конечного значения характерной величины накопления $n(\infty)\nu_a$ и зависимость ее от числа мест в ν_a активных к рекомбинации (в дискретной картине); $n(\infty)\nu_a$ может быть как меньше, так и больше единицы.
3. Обнаружено эффективное образование кластеров однотипных дефектов в отсутствии прямого взаимодействия между ними в одномерной картине накопления. С увеличением числа мест, активных к рекомбинации, в сфере спонтанной рекомбинации значение $n(\infty)\nu_a$ в дискретной модели приближается к результатам непрерывной модели. Корреляция внутри пар создаваемых дефектов при расстояниях междоузельного атома от края сферы спонтанной рекомбинации $d > 5a$, где a - постоянная решетки, не влияет существенно на стационарное значение накопленных дефектов. Характерный размер области, где функция

распределения одноподобных дефектов больше единицы, а разнотипных - меньше, порядка двух радиусов сфер рекомбинации.

4. Впервые определены эффективные сечения на кулонрвском и дипольных центрах вне рамок диффузионного приближения, учтено отражение носителей от центра рекомбинации. Выражения для эффективных сечений рекомбинации при длинах пробега носителей $l \ll r_0$ дают результаты диффузионной теории, при

$l \gg r_0$ получаем газокинетические сечения. Результаты моделирования рекомбинации носителей на заряженном центре в двухмерной модели подтверждают выводы теории. Выражение

$\sigma_{эфф} = \frac{4}{3} \sigma r_0 l$ при учете особенностей захвата носителя может быть использовано для $l \leq 10 r_0$.

5. Даны рекомендации по обработке экспериментов по накоплению точечных дефектов в процессе, ограниченном спонтанной рекомбинацией. Исходя из основного уравнения накопления, определены стационарные концентрации дефектов из экспериментальных кинетических кривых, полученных другими авторами, в рассмотренных случаях $n(\infty) v_a > 1$. С использованием теории кинетики рекомбинации изучены процессы захвата горячих дырок и процессы диффузии F-центров в щелочно-галогидных кристаллах, и оценены из эксперимента кинетические параметры этих процессов.

На основе разработанной общей теории получены следующие частные результаты:

- I. В несимметричном приближении получены уравнения накопления для $A + B \rightarrow C$ (в трехмерном и двухмерном случаях) и $A + B \rightarrow A$, а также уравнения для процессов $A + B \rightarrow A$ в стадии затухания.

2. Показана некорректность симметричного подхода и установлены физические причины ее при описании процессов $A+B \rightarrow A$ и $A+B \rightarrow C$ при наличии сильных пространственных корреляций $A-B$.
3. Определен квазистационарный коэффициент скорости рекомбинации частиц на стоках, образующих элементарные кластеры из 3-х - 4-х стоков.
4. Оценено влияние на кинетику скорости рекомбинации эффекта "исключенного" объема.
5. Получены в замкнутом виде уравнения накопления для ДФР при произвольных функциях распределения стоков.
6. Решена аналитическая задача ДФР $A+B \rightarrow A$ в стадии затухания при наличии корреляции $A-B$ и явно выделены стадии коррелированной и некоррелированной рекомбинаций, а также предложен метод оценки степени корреляции по экспериментальным кривым затухания.
7. Обобщено уравнение переноса энергии от донора к акцепторам при учете миграции возбуждения по донорам на случай больших концентраций и произвольных распределений.
8. В суперпозиционном приближении получены уравнения статического распада $A+B \rightarrow C$ при наличии начальных корреляций $A-B$ с учетом времен жизни частиц A и B .
9. Получены стационарные уравнения для ДФР $A+B \rightarrow C$ с учетом дальнего действия и дистанционного переноса.
10. На примере процессов $A+B \rightarrow A$, контролируемых как диффузией, так и статическим распадом, установлена эквивалентность подходов, основанных на усреднении в уравнениях

накопления по моментам создания частиц, и точной задачи при небольших концентрациях частиц.

Результаты диссертации опубликованы в работах [66, 67, 71-79, 84, 92, 121, 122, 124, 139, 145, 186, 201, 222, 223, 227, 230, 231, 241-244, 247, 248, 257-265] .

Выражаю глубокую благодарность доктору физико-математических наук Антонову-Романовскому В.В. за постоянное внимание к работе и полезные дискуссии.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., Наука, 1966, 323 с.
2. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов. Рига, Зинатне, 1979, 251 с.
3. Шварц К.К., Готлиб В.И., Кристапсон Я.Ж. Оптические регистрирующие среды. Рига, Зинатне, 1976, 184 с.
4. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М., Наука, 1978, 383 с.
5. Голубов С.И. Влияние вакансионных петель на распухание металлов под облучением. - ФММ, 1981, том 52 вып. I, с.780-789.
6. Gösele U. Concentration dependence of rate constants for diffusion - or reaction-controlled void-point-defect reactions. -- J.Nucl.Mat., 1978, vol. 78, pp.83-95.
7. Talbot D.R.S. and Willis J.R. The effective sink strength of a random array of voids in irradiated material. -- Proc. R. Soc. Lond., 1980, vol.A.370, pp.351-374.
8. Woo C.H. The sink strength of a dislocation loop in the effective medium approximation. -- J.Nucl.Mat., 1981, vol.98, pp.279-294.
9. Rauh H., Wood M.H. and Bullough R. Void sink strength including bulk recombination. -- Phil.Mag.A, 1981, vol.44, pp.1255-1276.
10. Maximov L.A. and Ryasanv A.L. Diffusion interaction in the void system and stability of the void lattice under annealing. -- Rsd.Effects, 1981, vol.51, pp.197-202.
- II. Винецкий В.Л., Холодарь Г.А. Радиационная физика полупроводников. Киев, "Наукова думка", 1979, 336 с.

12. Klaumünzer S., Ishchenko G. and Neumüller R. Study of damage rate decrease of lead irradiation with 25 MeV oxygen ions at 7.2 K. -- Rad.Effects, 1978, vol.35, pp.45-50.
13. Mercier E., Guillot G., Nonailhat A. Kinetics of defect accumulation in KBr at 4 K. -- Phys.Rev.B, 1979, vol.20, No.4, pp.1678-1686.
14. Fuss J. and Schultz H. Mobile interstitials in niobium near 4.5 K. -- Rad.Effects, 1979, vol.40, pp.180-186.
15. Igata N., Shibata K. and Sato S. FIM observation of defect clusters in tungsten irradiated with 200 KeV C^+ ions. -- Rad.Effects, 1979, vol.41, pp.251-260.
16. Guillot G. and Nonailhat A. Kinetics of F -center formation and interstitial stabilization mechanism in alkali halides irradiated at 77 K. -- Phys.Rev.B, 1979, vol.19, No.4, pp.2295-2304.
17. Farmer J.W. and Look D.C. Electron-irradiated defects in n -type GaAs. -- Phys.Rev.B, 1980, vol.21, No.8, pp.3389-3398.
18. Bewerunge J. Die kinetik der Aufbaus von Zwischengitteratomagglomeraten in elektronenbestrahlten verdünnten Kupferlegierungen und die Wechselwirkung von Zwischengitteratomen mit Versetzungsringen in Kupfer. Bericht der KFA Jülich, JÜL - 1615, 1980, 107 p.
19. Hughes A.E. and Pooley D. High doses proton irradiation of alkali halides. -- J.Phys.C, 1971, vol.4, pp.1963-1976.
20. Dettmann K., Leibfried G. and Schroeder K. Spontaneous recombination of Frenkel pairs for electron irradiation. -- Phys.Stat.Sol., 1967, vol.22, pp.423-432.
21. Кузовков В.Н., Котомин Е.А. Образование кластеров радиационных дефектов. В кн.: Физика фазовых переходов, ЛГУ, Рига, 1980, с.132-153.

22. Kuzovkov V. and Kotomin E. Kinetics of defect accumulation and recombination. I. General formation. -- *Phys.Status Solidi (b)*, 1981, vol.105, pp.789-801.
23. Лазаренко В.М., Платов Ю.М., Плетнев М.Н. Исследование распределения междоузельных петель дислокаций по размерам в металлах, облучаемых в высоковольтном электронном микроскопе. -- *ФММ*, 1980, том 50, вып. I, с. I64-I74.
24. Muthukumar M. Concentration dependence of diffusion controlled processes among static traps. -- *J.Chem.Phys.*, 1982, vol.76(5), pp.2667-2671.
25. Lebenhaft J.R. and Kapral R. Diffusion-controlled processes among partially absorbing sinks. -- *J.Stat.Phys.*, 1979, vol.20, No.1, pp.25-56.
26. Bixon M. and Zwanzig R. Diffusion in a medium with a static traps. -- *J.Chem.Phys.*, 1981, vol.75, No.5, pp.2354-2356.
27. Луцкич Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах. -- *УФН*, 1977, том 122, вып.2, с.223-251.
28. Rice S.A. and Pilling M.J. Tunneling reactions of solvated electrons in liquid and glasses. -- *Progr.React.Kinet.*, 1978, vol.9, pp.93-194.
29. Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф. Туннельный перенос электрона на большие расстояния в химических реакциях. -- *Успехи хим.*, 1978, том 97, с.992-1017.
30. Замараев К.И. Туннелирование электронов в химии. -- *Хим.физ.*, 1982, с.156-176.
31. Doktorov A.B. and Kotomin E.A. Theory of tunneling recombination of defect stimulated by their motion. -- *Phys.Status Solidi (b)*, 1982, vol.114, pp.9-34.

32. Kotomin E.A. and Doktorov A.B. Theory of tunneling recombination of defect stimulated by their motion. -- *Phys. Status Solidi (b)*, 1982, vol.114, pp.287-318.
33. Бурштейн А.И. Квазирезонансный перенос энергии. Препринт № 2, Новосибирск, 1978, 54 с.
34. Бондарь И.А., Бурштейн А.И., Крутиков А.В., Мезанцева Л.П., Осико В.В., Саун В.П., Смирнов В.А., Щербаков И.А. Исследование релаксации электронного возбуждения в кристаллах при произвольных соотношениях параметров взаимодействия и концентраций доноров и акцепторов энергии. -- *ЖЭТФ*, 1981, том 81, вып.1, с.96-114.
35. Huber D.L. Donor fluorescence at high trap concentration. -- *Phys.Rev.B*, 1979, vol.20, pp.5333-5338.
36. Ghosh K.K. and Huber D.L. Donor fluorescence at high trap concentration. II. -- *Phys.Rev.B*, 1981, vol.23, pp. 4441-4447.
37. Loring R.F., Andersen H.C. and Fayer M.D. Electronic excited state transport and trapping in solution. -- *J.Chem.Phys.*, 1982, vol.76, pp.2015-2027.
38. Selzer P.M., Huber D.L., Barnett B.B. and Yen W.M. Fluorescence-line-narrowing and energy-transfer studies in ruby. -- *Phys.Rev.B*, 1978, vol.17, pp.4979-4996.
39. Tumunski J.K., Lawson C.M. and Powell R.C. Energy transfer between Eu^{3+} ions in LiNbO_3 , CaWO_4 and $\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ crystals. -- *J.Chem.Phys.*, 1982, vol.77, pp.4318-4325.
40. Huddelston R.K. and Miller J.R. Trapped-electron capture by steroid molecules with two distinct reactive groups. A test of long-range tunneling mechanism. -- *J.Phys.Chem.*, 1981, vol.85, pp.2292-2298.

41. Snyder B. and Friere E. Fluorescence energy transfer in two dimensions. -- *Biophys.J.*, 1982, vol.40, pp.137-138.
42. Leibfried G. Bestrahlungseffekte in Festkörpern. Stuttgart, Teubner-Verlag, 1965, pp.266-277.
43. Waite T.R. Diffusion-limited annealing of radiation damage in germanium. -- *Phys.Rev.*, 1957, vol.107, pp.471-477.
44. Kuzovkov V. and Kotomin E. Generalized theory of diffusion-controlled defect annealing. -- *J.Phys.C*, 1980, vol.13, pp.499-502.
45. Белый А.А., Овчинников А.А. О кинетике рекомбинации радикалов. -- *ТЭХ*, 1967, том 3, с.451-457.
46. Бурлацкий С.Ф., Овчинников А.А. О кинетике твердофазных диффузионно-контролируемых реакций. -- *Ж.физ.хим.*, 1978, том 52, с.2847-2851.
47. Винецкий В.Л., Ясковец И.И. Скорости реакций между точечными дефектами в твердых телах. -- В кн.: *Физические процессы в кристаллах с дефектами*. Киев, 1972, с.76-110.
48. Noyes R.M. Effects of diffusion rates on chemical kinetics. -- *Progr.React.Kinetics*, 1961, vol.1, pp.128-160.
49. Schurr J.M. The role of diffusion in bimolecular solution kinetics. -- *Biophys.J.*, 1970, vol.10, pp.700-716.
50. Туницкий Н.Н. Диффузия и случайные процессы. М., Наука, 1970, 116 с.
51. Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики. М., Изд-во "Химия", 1972, 198 с.
52. Monchik L., Magee J.L. and Samuel A.H. Theory of radiation chemistry. IV. Chemical reactions in the general track composed of N particles. -- *J.Chem.Phys.*, 1957, vol.16, No.4, pp.935-941.

53. Waite T.R. Theoretical treatment of the kinetics of diffusion-limited reactions. -- Phys.Rev., 1957, vol.10, No.2, pp.463-470.
54. Leibfried G. Bestrahlungseffekte in Festkörpern. Stuttgart, Teubner-Verlag, 1965, pp.266-277.
55. Frank W., Seeger A. and Schottky G. Zur Deutung der Tieltemperatur-Elektronenbestrahlung in Metallen. -- Phys.Stat. Sol., 1965, vol.8, pp.345-356.
56. Simpson H.M. and Sosin A. Defect mobility and reaction: diffusional and rate theory formulations in one and three dimensions. -- Rad.Effects, 1970, vol.3, pp.1-21.
57. Peak D., Frish H.L. and Corbett J.W. Correlated diffusion-controlled kinetics. - Rad.Effects, 1971, vol.11, pp.149-154.
58. Peak D. and Corbett J.W. Diffusion-controlled reaction kinetics. - Phys.Rev.B, 1972, vol.5, No.4, pp.1226-1237.
59. Schroeder K. Low density approximation for diffusion annealing. -- Rad.Effects, 1973, vol.17, pp.103-118.
60. Sonnenberg K., Shilling W., Dibbert H.J., Mika K. and Schroeder K. Recovery of electron-irradiated platinum. -- Rad.Effects, 1972, vol.15, pp.129-141.
61. Parkin D.M., Thompson L. and Sosin A. $I_D - I_E$ recovery in electron-irradiated copper. I. Experimental. -- Rad.Effects, 1975, vol.25, pp.253-269.
62. Cannon C.P. and Sosin A. Analysis of the recovery of dilute alloys of gold and silver in copper after low temperature electron irradiation. -- Rad.Effects, 1975, vol.25, pp.253-269.
63. Виницкий В.Л., Ясковец И.И., Кельман И.В. Кинетика отжига френкелевских пар. -- В кн.: Физические процессы в кристаллах с дефектами. Киев, 1972, с.III-129.

64. Антонов-Романовский В.В. Диффузионная кинетика рекомбинационной люминесценции. -- Изв. АН СССР, 1973, сер. физ., том 37, № 4, с. 818-824.
65. Pletnev M.N. Description of reactions between defects in solids. -- Phys.Stat.Sol.(b), 1976, vol.78, pp.57-59.
66. Калнинь Ю.Х. К выводу уравнений кинетики диффузионно-контролируемых реакций при наличии корреляции. -- Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 1977, № 3, с. 70-72.
67. Kalnin Yu.N. and Pirogov F.V. On rate equations in the theory of diffusion-controlled reactions. -- Phys.Stat.Sol.(b), 1977, vol.84, pp.521-527.
68. Антонов-Романовский В.В. Кинетика рекомбинации в диффузионном приближении при парной корреляции частиц в режиме затухания. -- ФТТ, 1977, том 19, с. 3542-3549.
69. Antonov-Romanovskii V.V. Some new results on recombination kinetics. -- J.Luminescence, 1979, vol.18/19, pp.937-940.
70. Антонов-Романовский В.В. Рекомбинационная кинетика затухания при начальной парной корреляции частиц. -- Труды ФИАН, 1980, том 117, с. 55-79.
71. Kalnin Yu.N. Diffusion recombination theory in the case of particles generation. -- J.Luminescence, 1976, vol.16, pp.311-321.
72. Калнинь Ю.Х. Теория диффузионно-контролируемых реакций $A + B \rightarrow C$ в случае создания частиц. -- Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 1977, № 5, с. 20-27.
73. Калнинь Ю.Х. Моделирование диффузионно-контролируемого накопления точечных дефектов в твердых телах. - В кн.: Тезисы докладов У заседания постоянного семинара по моделированию радиационных и других дефектов в кристаллах. Кривой Рог, 1977, с. 38-39.

74. Калнинь Ю.Х. Моделирование ограниченного спонтанной рекомбинацией накопления точечных дефектов. — В кн.: Тезисы докладов У заседания постоянного семинара по моделированию радиационных и других дефектов в кристаллах. Кривой Рог, 1977, с.40.
75. Калнинь Ю.Х., Пирогов Ф.В. Кинетика диффузионно-контролируемого накопления частиц в двухмерном случае. — Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 1979, № 4, с.23-34.
76. Калнинь Ю.Х., Пирогов Ф.В. Уравнение для стационарной концентрации частиц при реакции $A+B \rightarrow C$, контролируемой диффузией и туннельной рекомбинацией. — Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 1977, № 5, с.28-32.
77. Калнинь Ю.Х., Пирогов Ф.В. Диффузионно-контролируемое накопление точечных дефектов с учетом дальнего действия между ними. — Материалы Всесоюзного постоянного семинара по моделированию радиационных и других дефектов на ЭВМ. Ленинград, 1979, с.134-135.
78. Калнинь Ю.Х., Пирогов Ф.В. К теории накопления точечных дефектов в твердых телах. — Тезисы IV Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов, Рига, 1978, с.59-60.
79. Калнинь Ю.Х. Кинетика рекомбинации и накопления точечных дефектов в твердых телах. — Тезисы IV Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1978, с.93.
80. Kuzovkov V. and Kotomin E. Generalized theory of diffusion-controlled defect annealing. -- J.Phys.C, 1980, vol.13, pp.L499-502.
81. Kuzovkov V. and Kotomin E. Kinetics of defect accumulation and recombination. II. Diffusion-controlled defect annihilation.

- lation. -- Phys.Stat.Sol.(b), 1981, vol.108, pp.37-44.
82. Kuzovkov V. and Kotomin E. Kinetics of diffusion-controlled defect accumulation restricted by their recombination. -- Sol.St.Comm., 1981, vol.40, pp.173-176.
83. Кузовков В.Н., Котомин Е.А. Строгий учет пространственной корреляции дефектов в кинетике их накопления и отжига. -- Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.наук, 1982, № I, с.42-49.
84. Калнинь Ю.Х. Теория процессов рекомбинации $A+B \rightarrow A$ и $A+B \rightarrow C$ при наличии корреляции между однотипными и разнотипными частицами. -- Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.наук, 1982, № 4, с.3-33.
85. Debye P. Reaction rates in ionic solutions. -- J.Electrochem.Soc., 1942, vol.32, pp.265-272.
86. Montroll E.W. Diffusion-controlled reactions. -- J.Chem.Phys., 1946, vol.14, pp.202-211.
87. Пекар С.И. К теории рекомбинации электронов в теории полупроводников. -- ЖЭТФ, 1950, том 20, с.267-269.
88. Monchik L. Note on theory of diffusion-controlled reactions: application to photodissociation in solution. -- J.Chem.Phys., 1956, vol.24, No.2, pp.381-385.
89. Magee J.L. and Tayler A.B. Recombination of ions in a Coulomb field in the presence of a scavenger. -- J.Chem.Phys., 1972, vol.36, No.6, pp.3061-3066.
90. Abell G.C. and Mozumder A. Application of diffusion model for recombination of isolated pairs in condensed media. -- J.Chem.Phys., 1972, vol.36, No.8, pp.4079-4085.
91. Abell G.C., Mozumder A. and Magee J.L. Laplace transform method in the theory of ion neutralization. Application to scavenging probability in the radiolysis of dielectric liquids. -- J.Chem.Phys., 1972, vol.36, No.11, pp.5422-5427.

92. Калнинь Ю.Х., Гулбис А.В. Кинетика рекомбинации дефектов при наличии кулоновского притяжения. — В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов, 1975, с.249-250.
93. Hong K.M. and Noolandi J. Solution of the Smoluchowski equation with a coulomb potential. I. General results. -- J. Chem.Phys., 1978, vol.68, No.11, pp.5163-1171.
94. Hong K.M. and Noolandi J. Solution of the Smoluchowski equation with a coulomb potential. II. Application to fluorescence quenching. -- J.Chem.Phys., 1978, vol.68, No.11, pp.5173-5175.
95. Tachiya M. General method for calculating the escape probability of diffusion-controlled reactions. -- J.Chem.Phys., 1978, vol.69, No.6, pp.2376-2377.
96. Hong K.M. and Noolandi J. Solution of the time-dependent Onsager problem. -- J.Chem.Phys., 1978, vol.69, No.11, pp.5026-5039.
97. Nagvi K.R., Waldenstrom S. and Mork J. Unification of the methods of Onsager and Monchick for calculating the probabilities of various rates in diffusion-controlled reactions, with application to diffusion in space and in plane. -- J. Chem.Phys., 1979, vol.71, No.1, pp.73-80.
98. Sano H. and Tachiya M. Partially diffusion-controlled recombination. -- J.Chem.Phys., 1979, vol.71, No.3, pp.1276-1282.
99. Tachiya M. Recombination of geminate species in the presence of a scavenger.- J.Chem.Phys., 1979, vol.70, No.1, pp.238-248.
100. Rice S.A., Butler P.R. and Pilling M.J. A solution of the Debye-Smoluchowski equation for the rate of reaction of ions and dilute solution. -- J.Chem.Phys., 1979, vol.70, No.9, pp.4001-4007.

101. Szabo A., Schulten K. and Schulten Z. First passage time approach to diffusion-controlled reactions. -- J.Chem.Phys., 1980, vol.72, No.8, pp.4350-4357.
102. Berlin Yu.A., Cordier P. and Delaire J.A. Modified Smoluchowski equation and a unified theory of the diffusion-controlled recombination. -- J.Chem.Phys., 1980, vol.73, No.9, pp.4619-4627.
103. Pedersen J.B. The reactivity dependence of the recombination probability. -- J.Chem.Phys., 1980, vol.72, No.7, pp.3904-3908.
104. Sibani P. and Pedersen J.B. A perturbation solution of the Smoluchowski equation in the weak potential region. -- J.Chem.Phys., 1981, vol.74, No.12, pp.6934-6942.
105. Battezzati M. and Perico A. A perturbation theory for diffusion-controlled reactions. -- J.Chem.Phys., 1981, vol.75, No.2, pp.886-891.
106. Perico A. and Battezzati M. Diffusion-controlled reactions with interacting potentials: comparison of boundary conditions and sink term methods. -- J.Chem.Phys., 1981, vol.75, No.9, pp.4430-4433.
107. Pedersen J.B. and Sibani P. The long time behaviour of the rate of recombination. -- J.Chem.Phys., 1981, vol.75, No.11, pp.5368-5372.
108. Ovchinnikov A.A. and Burlatsky S.F. Unsteady kinetics of transport-controlled reactions between strongly interacting particles. -- Chem.Phys., 1981, vol.63, pp.67-75.
109. Raaen S. and Hemmer P.C. The scavenger problem in diffusion-controlled recombination. -- J.Chem.Phys., 1982, vol.76, No.5, pp.2569-2575.

110. Šolc K. and Stockmayer W.H. Kinetics of diffusion-controlled reaction between chemically asymmetric molecules. I. General theory. -- J.Chem.Phys., 1971, vol.34, No.7, pp.2981-2988.
111. Scheider W. The two-body diffusion problem and applications to reaction kinetics. -- J.Chem.Phys., 1972, vol.76, No.3, pp.349-360.
112. Schmitz K.S. and Schurr J.M. The role of orientation constraints and rotational diffusion in bimolecular solution kinetics.-- J.Chem.Phys., 1972, vol.76, No.4, pp.534-544.
113. Samson R. and Deutch J.M. Diffusion-controlled reaction rate to a buried active site. -- J.Chem.Phys., 1978, vol.68, No.1, pp.285-290.
114. Hess S. Diffusion-controlled effective reaction rate for a surface reaction with orientational selectivity. -- Z. Naturforsch., 1978, vol.33a, pp.1243-1250.
115. Doktorov A.B. and Lukzen N.N. Diffusion-controlled reactions on an active site. -- Chem.Phys.Lett., 1981, vol.79, No.3, pp.498-502.
116. Shoup D., Lipari G and Szabo A. Diffusion-controlled bimolecular reaction rates. The effect of rotational diffusion and orientation constraints. -- Biophys.J., 1981, vol.36, pp.697-714.
117. Sano H. Solutions to the Smoluchowski equation for problems involving the anisotropic diffusion or absorption of a particle. -- J.Chem.Phys., 1981, vol.74, No.2, pp.1394-1400.
118. Chao N., Young S.H. and Poo M. Localization of cell membrane components by surface diffusion into a "trap". -- Biophys. J., 1981, vol.36, pp.139-153.
119. Frisch H.L. and Collins F.C. Diffusional processes in growth of aerosol particles. -- J.Chem.Phys., 1952, vol.20, No.11,

pp.1797-1803.

120. Wilemsky O., Fixman M. General theory of diffusion-controlled reactions. -- J.Chem.Phys., 1973, vol.58, pp.4009-4019.
121. Калнинь Ю.Х. Некоторые вопросы кинетики рекомбинационных процессов в кристаллофосфорах. — В кн.: Радиационная физика, вып.7. Рига, Зинатне, 1973, с.113-142.
122. Калнинь Ю.Х. Эффективное сечение рекомбинации с учетом отражения носителя. — Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.наук, 1975, № 3, с.120-122.
123. Белый А.А., Каминский В.А., Овчинников А.А., Тимашев С.Ф. О граничных условиях в задачах диффузионной кинетики. — ДАН СССР, 1978, том 242, с.856-859.
124. Калнинь Ю.Х. Некоторые вопросы кинетики рекомбинационных процессов в ионных кристаллах. В кн.: Третье всесоюзное совещание по радиационной физике и химии ионных кристаллов. — Тезисы докладов, Саласпилс, 1975, с.249-250.
125. Stevens B. Solute-reencounter effects. 5. Equivalence of isolated pair and concentration gradient models in the long-time limit. -- J.Phys.Chem., 1981, vol.85, pp.3552-3554.
126. Schell M. and Kapral R. Diffusion-influenced reactions and normal solutions of the Boltzmann equation. -- J.Chem.Phys., 1981, vol.75, No.2, pp.915-920.
127. Hwang L. Effects of jump diffusion rates on reaction kinetics in solids. -- J.Chem.Phys., 1982, vol.76, No.8, pp.4037-4045.
128. Burshtein A.I. and Yakobsen B.I. A modified model of diffusion-controlled reactions. -- Int.J.Chem.Kinet., 1980, vol.12, pp.261-270.
129. Бурштейн А.И., Кофман А.Г. Эффективность обменного тушения люминесценции в растворах. — Оптика и спектроскопия, 1976, том.40, вып.2, с.304-310.

130. Berg G. On diffusion-controlled dissociation. -- Chem.Phys., 1978, vol.31, pp.47-57.
131. Weaver D.L. Nonequilibrium decay effects in diffusion-controlled processes. -- J.Chem.Phys., 1980, vol.72, No.6, pp.3483-3485.
132. Polak J. The kinetics of point defect annealing to the randomly distributed sinks. -- Cryst.Latt.Defects, 1974, vol.5, pp.155-161.
133. Strieder W. and Aris R. Variational methods applied to problems of diffusion and reaction. Springer, Berlin, 1973, 304 p.
134. Brailsford A.D., Bullough and Hayns M.R. Point defect sink strengths and void-swelling. -- J.Nucl.Mat., 1976, vol.60, pp.246-256.
135. Brailsford A.D. Diffusion to a random array of identical spherical sinks. -- J.Nucl.Mat., 1976, vol.60, pp.257-278.
136. Felderhof B.U. and Deutch J.M. Concentration dependence of the rate of diffusion-controlled reactions. -- J.Chem.Phys., 1976, vol.64, No.11, pp.4551-4558.
137. Peak D., Pearlman K. and P.J.Wantuck. Competitive effects on the rate of the diffusion-controlled reaction $A+B \rightarrow C$. -- J.Chem.Phys., 1976, vol.65, No.12, pp.5538-5539.
138. Felderhof B.U. Frequency dependent rate coefficient in diffusion-controlled reactions. -- J.Chem.Phys., 1977, vol.66, No.10, pp.4385-4389.
139. Kalnin Yu.H. Rate constant dependence on spatial distribution of sinks for diffusion-controlled reactions $A+B \rightarrow A$. --- Phys.Stat.Sol.(b), 1980, vol.101, pp.K139-142.
140. Kirkpatrick T.R. Time dependent transport in a fluid with

static traps. -- J.Chem.Phys., 1982, vol.76, No.8,
pp.4255-4259.

141. Grassberger P. and Procaccia I. The long time properties of diffusion in a medium with static traps. -- J.Chem.Phys., 1982, vol.77, pp.6281-6284.
142. Ovchinnikov A.A. and Zeldovich Ya.B. Role of density fluctuations in bimolecular reaction kinetics. -- Chem.Phys., 1978, vol.28, pp.215-218.
143. Deutch J.M., Felderhof B.U., Saxton M.J. Competitive effects in diffusion-controlled reactions. -- J.Chem.Phys., 1976, vol.64, No.11, pp.4559-4563.
144. Samson R. and Deutch J.M. Exact solution for the diffusion-controlled rate into a pair of reacting sinks. -- J.Chem. Phys., 1977, vol.67, No.2, pp.887.
145. Калнинь Ю.Х. Теория переноса энергии в случае произвольного пространственного распределения и больших концентраций акцепторов. -- Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн.наук, 1982, № I, с.32-41.
146. Ham F.S. Theory of diffusion-limited precipitation. -- J.Phys.Chem.Solids, 1958, vol.6, pp.335-351.
147. Deutch J.M. Theory of chemically induced dynamic polarization in thin films. -- J.Chem.Phys., 1972, vol.56, No.12, pp.6076-6081.
148. Gösele U. and Huntley F.A. Two-dimensional bimolecular diffusion limited reaction kinetics. -- Phys.Lett., 1975, vol. 55A, No.5, pp.291-292.
149. Kofman A.G. and Burshtain A.I. Radical pair recombination kinetics in one, two and three dimensions. -- Chem.Phys., 1978, vol.27, pp.217-228.

150. Fixman M. Competitive diffusion sinks and precipitation on dislocations. -- Phys.Rev.B, 1977, vol.15, No.12, pp.5741-5747.
151. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф. О диффузионной кинетике поверхностных химических процессов. -- ДАН СССР, 1978, том 239, № 3, с.643-646.
152. Prager S. Diffusion-controlled reactions on a two-dimensional lattice. -- J.Chem.Phys., 1980, vol.72, No.5, pp.2941-2947.
153. Zientara G.P. and Freed J.H. Chemically induced dynamic spin polarization in two dimensional systems: Theoretical predictions. -- J.Chem.Phys., 1979, vol.71, No.9, pp.3861-3879.
154. Каминский В.А., Окунев Б.Н., Овчинников А.А. Кинетика мономолекулярной реакции на активных центрах с учетом поверхностной диффузии. -- ДАН СССР, 1980, том 251, № 3, с.636-639.
155. Harris S. Steady absorption of Brownian particles by an infinite cylinder. -- J.Chem.Phys., 1982, vol.76, No.1, pp.587-591.
156. Голубов С.И., Конобеев Ю.В. О процедуре усреднения в теории резонансного переноса энергии электронного возбуждения. -- ФТТ, 1972, том 13, вып. II, с.3185-3189.
157. Сакун В.П. Кинетика переноса энергии в кристаллах. -- ФТТ, 1972, том 14, вып. 8, с.2199-2210.
158. Бурштейн А.И. Прыжковый механизм передачи энергии. -- ЖЭТФ, 1972, том 62, с.1695-1701.
159. Golubov S.I. and Konobeev Yu.V. Effects of diffusion on energy transfer by resonance in solids. -- Phys.Stat.Sol. (b), 1973, vol.56, pp.69-77.

160. Golubov S.I. and Konobeev Yu.V. Theory of energy migration in doped molecular crystals. -- Phys.Stat.Sol.(b), 1975, vol.70, pp.373-383.
161. Зусман Л.Д. Кинетика затухания люминесценции при прыжковом механизме. -- ЖЭТФ, 1977, том 73, вып.2(8), с.662-670.
162. Burshtein A.I. The influence of the migration mechanism of approaching particles on the energy transfer between them. -- J.Luminescence, 1980, vol.21, pp.317-321.
163. Auerbach R.A. and Robinson G.W. and Zwanzig R. Diffusion modulated donor-acceptor energy transfer in a disordered system. -- J.Chem.Phys., 1980, vol.72, No.6, pp.3528-3538.
164. Chow H.C. and Powell R.C. Models for energy transfer in solids. -- Phys.Rev.B, 1980, vol.21, No.9, pp.3785-3792.
165. Godzik K. and Jortner J. Dispersive diffusion of electronic energy in an impurity band. -- Chem.Phys.Lett., 1979, vol.63, No.3, pp.428-432.
166. Godzik K. and Jortner J. Electronic energy transport in substitutionally disordered molecular crystals. -- J.Chem.Phys., 1980, vol.72, No.8, pp.4471-4486.
167. Haan S.W. and Zwanzig R. Förster migration of electronic excitation between randomly distributed molecules. -- J.Chem.Phys., 1978, vol.68, No.4, pp.1879-1883.
168. Blumen A. and Sibley R. Dynamical approach to excitation migration in disordered molecular solids. -- J.Chem.Phys., 1979, vol.70, No.8, pp.3707-3714.
169. Yonezawa F., Matsubara T. Note on electronic state of random lattice. II. -- Progr.Theor.Phys., 1966, vol.35, pp.357-379.
170. Blumen A., Manz J. On the concentration and time dependence of the energy transfer to randomly distributed acceptors. -- J.Chem.Phys., 1979, vol.71, pp.4694-4702.

171. Förster T. Experimental and theoretical investigation of intermolecular transfer of electron excitation energy. -- Z.Naturforsch., 1949, vol.A4, pp.321-327.
172. Blumen A. On the direct energy transfer via exchange to randomly distributed acceptors. -- J.Chem.Phys., 1980, vol. 72, No.4, pp.2632-2640.
173. Allinger K. and Blumen A. On the direct energy transfer via exchange to moving acceptors. -- J.Chem.Phys., 1981, vol. 75, No.6, pp.2762-2771.
174. Blumen A. and Zumofen G. Energy transfer as a random walk on regular lattices. -- J.Chem.Phys., 1981, vol.75, No.2, pp.892-907.
175. Allinger K. and Blumen A. Decay rates of luminescence in liquids. -- Chem.Phys.Lett., 1981, vol.82, No.1, pp.76-79.
176. Zumofen G. and Blumen A. Energy transfer as a random walk. II. Two dimensional regular lattices. -- J.Chem.Phys., 1982, vol.76, No.7, pp.3713-3731.
177. Докторов А.Б., Бурштейн А.И. Квантовая теория дистанционного переноса, ускоренного диффузией. -- ЖЭТФ, 1975, том 68, вып.4, с.1349-1362.
178. Blumen A. and Zumofen G. On the random walk of energy to traps in disordered systems. -- Chem.Phys.Lett., 1980, vol. 70, No.2, pp.387-391.
179. Huber D.L. Fluorescence in the presence of traps. -- Phys. Rev.B, 1979, vol.20, No.6, pp.2307-2314.
180. Huber D.L. Donor fluorescence at high trap concentration. -- Phys.Rev.B: Solid State, 1979, vol.20, pp.5333-5338.
181. Ghosh K.K. and Huber D.L. T -matrix analysis of donor fluorescence. -- J.Luminescence, 1981, vol.21, pp.225-231.

182. Ghosh K.K., Hagarty J. and Huber D.L. Theory of donor fluorescence in the diffusion limit. -- Phys.Rev.B, 1980, vol. 22, No.6, pp.2837-2841.
183. Ghosh K.K. and Huber D.L. Donor fluorescence at high trap concentration. II. -- Phys.Rev.B, 1981, vol.23, No.9, pp.4441-4447.
184. Moveghar B., Sauer G.Q., Würtz D. and Huber D.L. Time decay of excitations in the one dimensional trapping problem. -- Sol.St.Comm., 1981, vol.39, pp.1179-1182.
185. Twardowski R., Kusba J. and Bojarski C. Donor fluorescence decay in solid solution. -- Chem.Phys., 1982, vol.64, pp.239-248.
186. Williams R.T., Williams J.W., Turner T.J. and Lee K.H. Kinetics of radiative recombination in magnesium oxide. -- Phys.Rev.B, 1979, vol.20, No.4, pp.1687-1699.
187. Loring R.F., Andersen H.C. and Fayer M.D. Electronic excited state transport and trapping in solution. -- J.Chem.Phys., 1982, vol.76, No.4, pp.2015-2027.
188. Kalnin Yu.H. Theory of energy transfer in case of the arbitrary spatial distribution and high acceptor concentration. -- International Conference "Defects in Insulating Crystals", Riga, Zinatne, 1981, pp.260-261.
189. Millar D.P., Robbins R.J. and Zewail A.H. Picosecond dynamics of electronic energy transfer in condensed phases. -- J.Chem.Phys., 1981, vol.75, No.8, pp.3649-3659.
190. Туницкий Н.Н., Багдасарьян Х.С. О резонансном молекулярном переносе возбуждения при учете диффузии. -- Оптика и спектроскопия, 1963, том 15, вып.1, с.100-106.

191. Багдасарьян Х.С., Мулер А.Л. Количественная проверка теории резонансного переноса энергии. Учет броуновского движения. — Оптика и спектроскопия, 1965, том 18, вып.6, с.990-998.
192. Фабрикант И., Котомин Е.А. Теория диффузионно-контролируемой рекомбинации донорно-акцепторных пар. I. Квазистационарное решение. — В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, Рига, 1974, вып.2, с.78-92.
193. Берлин Ю.А. Вывод уравнения для описания реакции туннельного захвата локализованного в матрице электрона акцептором и построение его общего решения. — ДАН СССР, 1975, том 223, № 6, с.1387-1390.
194. Kotomin E. and Fabrikant I. Theory of diffusion-controlled tunneling recombination incorporating Coulomb interaction and annihilation. -- J.Phys.C, 1977, vol.10, pp.4931-4937.
195. Fabrikant I. and Kotomin E. The theory of diffusion-limited recombination of donor-acceptor pairs. -- J.Luminescence, 1975, vol.9, pp.502-513.
196. Hong K.M. and Noolandi J. Theory of radiative recombination by diffusion and tunneling in amorphous Si:H . -- Phys.Rev. B, 1981, vol.23, No.6, pp.2967-2976.
197. Хайрутдинов Р.Ф. Кинетические уравнения для туннельных реакций в условиях диффузии реагентов. — Хим.выс.энерг., 1976, том 10, с.556-559.
198. Берлин Ю.А. Учет диффузии и подбарьерных переходов при описании туннельного механизма захвата электрона молекулой акцептора. — ДАН СССР, 1975, том 223, № 3, с.625-628.
199. Пармон В.Н., Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. Формальная кинетика туннельных реакций переноса электронов в твердых телах. — ФТТ, 1974, том 16, с.2572-2577.

200. Гайлитис А.А. Кинетика туннельной рекомбинации в ионных кристаллах: две модели. — В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, Рига, 1975, вып.3, с.42–56.
201. Калнинь Ю.Х. К статической теории туннельной рекомбинации. — В кн.: XXV совещание по люминесценции (кристаллофосфоры). Тезисы докладов. Ставрополь, 1978, с.68.
202. Гайлитис А.А. Обобщение двух моделей, описывающих кинетику туннелирования электронов между локализованными состояниями в кристаллах с учетом моно- и бимолекулярности. — В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, Рига, 1979, вып.7, с.21–38.
203. Гайлитис А.А. Случайные покрытия и анализ кинетики рекомбинационных явлений с учетом моно- и бимолекулярности без ограничений, налагаемых макрокинетическим приближением. — В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, Рига, 1980, с.74–90.
204. Benderskii V.A., Brikenstein V.K., Burshtein A.I., Lavrushko A.G., Prikhozhenko A.G. and Filipov P.G. Non-linear fluorescence quenching in molecular crystals. II. Recombination of free excitons.— *Phys.Stat.Sol.(b)*, 1979, vol.95, pp.47–57.
205. Ivanova E.P. Kinetics of exciton-exciton annihilation in molecular crystals.— *J.Luminescence*, 1980, vol.21, pp.373–386.
206. Агранович В.М., Закхидов А.А., Ефремов Н.А. Экситонная люминесценция молекулярных кристаллов при высоких уровнях возбуждения. — *Изв. АН СССР, сер.физ.*, 1980, том 44, с.759–764.
207. Bendersky V.A., Brikenstein V.K., Filipov P.G. and Shamovskii I.A. Non-linear fluorescence quenching in molecular crystals. III. Recombination of static excitations. — *Phys.Stat.Sol.(b)*, 1981, vol.105, pp.407–418.

208. Lück G. and Sizmann R. The radiation annealing of Frenkel defects. -- Phys.Stat.Sol., 1964, vol.6, pp.683-691.
209. Lück G. and Sizmann R. Defekt strukturen bei hoher Frenkeldefektdichte. -- Phys.Stat.Sol., 1964, vol.6, pp.263-272.
210. Lück G. Sizmann R. Spontane Frenkeldefektrekombination und Verlauf von Dosiskurven bei Elektronenbestrahlung. -- Phys.Stat.Sol., 1966, vol.14, pp.K61-62.
211. Dettmann K. Spontane rekombination von Frenkelpaaren. -- Phys.Stat.Sol., 1967, vol.10, pp.269-282.
212. Van den Bosch A. Probability calculations on the auto-annihilation of radiation damage in LiF. -- Rad.Effects, 1971, vol.8, pp.63-70.
213. Katz L.J. and Wiedersich H. Nucleation of voids in materials supersaturated with vacancies and interstitials. -- J.Chem. Phys., 1971, vol.55, No.3, pp.1414-1425.
214. Винецкий В.Л., Ясковец И.И. Скорости реакций между точечными дефектами в твердых телах. -- В кн.: Физические процессы в кристаллах с дефектами. Киев, 1972, с76-110.
215. Винецкий В.Л., Ясковец И.И. Теория квазистационарных реакций между точечными дефектами в кристаллах. -- ФТТ, 1972, том 14, с 3046-3052.
216. Ясковец И.И. Теория реакций между точечными дефектами в твердых телах. -- Автореферат канд.дисс., Одесса, 1973, 16 с.
217. Левит В.И., Плишкин Ю.М., Подчиненков И.Е. К теории уравнений кинетики отжига точечных дефектов в модели случайных блужданий. -- ФММ, 1975, том 40, вып. I, с.38-44.
218. Плетнев М.Н., Платов Ю.М. Образование и рост скоплений междоузельных атомов при электронном облучении. -- ФММ, 1975, том 40, с.304-310.

219. Кошкин В.М., Забродский Ю.Р. Неустойчивые пары — новый тип точечных дефектов в твердых телах. — ДАН СССР, 1976, том 227, № 6, с.1323—1326.
220. Koshkin V.M., Ulmanis U.A. Radiation defects in the In_2Te_3 -type semiconductors. -- Preprint, Salaspils, 1979, 34 p.
221. Печенкин В.А., Конобеев Ю.В. Роль примесей в зарождении скоплений точечных дефектов в облучаемых металлах. — ЖТФ, 1980, том 50, вып. II, с.2442—2450.
222. Калнинь Ю.Х., Крикис Ю.Ю. Моделирование накопления точечных дефектов в одномерной картине. — В кн.: IV Всесоюзное совещание по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Тезисы докладов. Саласпилс, 1978, с.94.
223. Калнинь Ю.Х., Крикис Ю.Ю. Моделирование накопления точечных дефектов в одномерном кристалле. — Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1981, вып.3(17), с.21—22.
224. Антонов-Романовский В.В. Об образовании в твердом теле больших скоплений рекомбинирующих частиц одного сорта при возбуждении. — ФТТ, 1981, том 23, вып.8, с.2384—2393.
225. Винецкий В.Л., Кондрачук А.В. О механизме статистической кластеризации точечных дефектов.— Укр.физ.ж., № 3, с.383—387.
226. Винецкий В.Л. Генерационно-рекомбинационный механизм образования кластеров точечных дефектов в кристаллах. — ФТТ, 1983, том 25, № 4, с.1159—1165.
227. Калнинь Ю.Х., Пирогов Ф.В. Моделирование диффузионно-контролируемого накопления точечных дефектов в двухмерном случае. — В кн.: Тезисы докладов X заседания постоянного семинара по моделированию радиационных и других дефектов в кристаллах. Лиелупе, 1980, с.28—29.

228. Nakagawa M., Mansel W., Böning K., Roaner P. and Vogl G. Spontaneous recombination volumes of Frenkel defects in neutron-irradiated non-fcc metals. -- *Phys.Rev.B*, 1979, vol.19, No.2, pp.742-748.
229. Teramoto E., Shigesada N., Nakajima H and Sato K. Stochastic theory of reaction kinetics. -- *Advan.Biophys.*, 1971, vol.2, pp.155-200.
230. Калнинь Ю.Х., Пирогов Ф.В. К теории накопления точечных дефектов в твердых телах. — *Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн. наук*, 1980, № 2, с.29-34.
231. Калнинь Ю.Х., Крикис Ю.Ю. Моделирование кинетики накопления в одномерном кристалле. — *Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и техн. наук*, 1983, № 1, с.104-106.
232. Smoluchowski M.V. Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetik kolloider Lösungen. -- *Z.Phys.Chem.*, 1917, vol.92, pp.129-168.
233. Галанин А.А. Теория ядерных реакторов на тепловых нейтронах. Атомиздат, 1957, 382 с.
234. Антонов-Романовский В.В. Механизмы свечения щелочногалоидных фосфоров. — *Труды ФИАН, вып.2-3, М., 1942, с.157.*
235. Антонов-Романовский В.В. Об эффективных сечениях захвата и рекомбинации свободных зарядов в твердых телах. — *ФТТ*, 1963, том 5, с.1339-1344.
236. Antonov-Romanovsky V.V. On the effective recombination cross section of charged centres in crystal phosphors. -- *Phys.Stat.Sol.*, 1968, vol.26, pp.173-183.
237. Антонов-Романовский В.В. Мономолекулярная рекомбинационная люминесценция и ее "сдувание" электрическим полем. — *ФТТ*, 1969, том. II, с.2827-2834.
238. Антонов-Романовский В.В. Диффузионная теория начальных ста-

- дий и послесвечения кристаллофосфоров при импульсном возбуждении светом. — В кн.: Спектроскопия твердого тела, IV. Л., Наука, 1969, с.40—48.
239. Антонов—Романовский В.В. Об эффективном сечении рекомбинации дипольного центра при малой длине пробега свободных носителей. — ФТТ, 1971, том 13, с.853—857.
240. Фукс И.А. Механика аэрозолей. М., Изд-во АН СССР, 1955.
241. Антонов—Романовский В.В., Калнинь Ю.Х. Расчеты эффективного сечения рекомбинации и функции распределения носителей заряда в случае произвольных значений кинетических параметров. — Материалы XIX Совещания по люминесценции, Рига, 1970, с.14.
242. Антонов—Романовский В.В., Калнинь Ю.Х. Об эффективном сечении рекомбинации и функции распределения свободных носителей относительно ионизированного центра. — ФТТ, 1971, том 13, с.1376—1380.
243. Antonov—Romanovsky V.V., Kalnin Yu.H. On the effective recombination cross section and distribution function of free carriers relative to ionized centre. -- J.Luminescence, 1971, vol.3, pp.423—437.
244. Калнинь Ю.Х. Расчет эффективного сечения рекомбинации и функции распределения свободных носителей для заряженного центра. — ФТТ, 1971, том 13, с.1826—1827.
245. Chou Y.S., Talbot L., Willis D.R. Kinetic theory of spherical electrostatic probes in a stationary plasma. -- Phys.Fluids, 1966, vol.11, 2150.
246. Bernstein I.B., Rabinowitz I.N. Theory of electrostatic probes in a low-density plasma. -- Phys.Fluids, 1959, vol.2, 112.
247. Калнинь Ю.Х. Расчет эффективного сечения рекомбинации дипольного центра при произвольной длине свободного пробега.

- Изв. АН СССР, сер. физ., 1971, том 35, № 7, с. 1352-1355.
248. Калнинь Ю.Х. К расчету эффективного сечения рекомбинации.
- Изв. АН Латв.ССР, сер. физ и техн. наук, 1971, № 4, 3-5.
249. Lay M. Cascade capture of electrons in solids. -- Phys.Rev., 1960, vol.119, pp.1502-1523.
250. Hamman D.R., McWhorter A.L. Cascade capture of electrons by ionized impurities. - Phys.Rev., 1964, vol.134A, pp.250-255.
251. Beleznav F., Pataki G. Remarks on the recombination of electrons and donors in n -type germanium. -- Phys.Stat. Sol., 1966, vol.13, pp.499-508.
252. Thomson J.J. Recombination of gaseous ions, the chemical combination of gaseous and monomolecular reactions. -- Phil.Mag., 1924, vol.47, pp.337
253. Натансон Г.Л. К теории объемной рекомбинации ионов. - ЖТФ, 1959, том 29, 1373-1380.
254. Антонов-Романовский В.В. Рекомбинационная люминесценция и лазерная спектроскопия. - Труды ФИАН, 1980, том II7, с.55-79.
255. Алукер Э.Д., Аксенов О.Е., Романенко Н.Л. Захват горячих дырок в $KCl-Tl$. - ФТТ, 1969, том II, с.3403-3404.
256. Алукер Э.Д., Аксенов О.Е., Романенко Н.Л. Отношение эффективных сечений рекомбинаций на V_K и Tl^{++} -центрах в $KCl-Tl$. - Изв. АН Латв.ССР, сер. физ. и техн. наук, 1969, № 6, с.45-47.
257. Алукер Э.Д., Аксенов О.Е., Калнинь Ю.Х., Чернов С.А. Локализация горячих дырок в $KCl-Tl$. Материалы XIX Сессии по люминесценции. Рига, 1970, с.5-6.
258. Алукер Э.Д., Калнинь Ю.Х. Оценка смещения горячих дырок в $KCl-Tl$. - ФТТ, 1971, том 3I, с.641-642.

259. Алукер Э.Д., Калнинь Ю.Х., Ушомирский И.Е., Чернов С.А. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1971, том 35, № 7, с. 1352–1355.
Движение дырок в щелочногалогидных кристаллах. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1971, т. 35, № 7, с. 1352–1355.
260. Алукер Э.Д., Калнинь Ю.Х., Чернов С.А., Шварц К.К. Ионизация центров люминесценции в щелочногалогидных фосфорах нерелаксированными дырками. — Материалы Международной конференции по люминесценции. Ленинград, 1972.
261. Алукер Э.Д., Калнинь Ю.Х., Чернов С.А., Шварц К.К. Ионизация центров люминесценции в щелочногалогидных фосфорах нерелаксированными дырками. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1973, том 37, № 4, с. 738–740.
262. Шварц К.К., Ицкович З.С., Калимулин С.С., Калнинь Ю.Х. Термический отжиг F⁻ —центров в аддитивно окрашенных кристаллах KCl. — ФТТ, 1974, том 16, с. 1586–1588.
263. Калнинь Ю.Х., Ицкович З.С. Диффузия F⁻ —центров в аддитивно окрашенных кристаллах KCl. — Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 1974, № 5, с. 36–39.
264. Калнинь Ю.Х., Ицкович З.С. Термическая диффузия F⁻ —центров в аддитивно окрашенных щелочногалогидных кристаллах. — ФТТ, 1974, том 16, с. 3078–3081.
265. Ицкович З.С., Калнинь Ю.Х. Влияние двухвалентных катионных примесей на коагуляцию F⁻ —центров в аддитивно окрашенных щелочногалогидных кристаллах. — ФТТ, 1975, том 17, с. 1543–1544.