ОБЪЕДИНЕННЫЙ СОВЕТ ОТДЕЛЕНИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК
АКАДЕМИИ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР

На правах рукописи

Ю.-Р.Х. Калнинь

КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ ДЛЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ДЛИН СВОБОДНОГО ПРОБЕГА НОСИТЕЛЕЙ

(Специальность 01.046 - Физика твердого тела)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Диссертация на русском языке

Рига - 1971

Работа выполнена в Институте физики Академии наук Латвийской ССР.

Научный руководитель :
доктор физико-математических наук В.В.АНТОНОВ-РОМАНОВСКИЙ.

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук В.Л.ВИНЕЦКИЙ
кандидат физико-математических наук Е.М.ИОЛИН

Ведущая организация:
Институт физики и астрономии Академии наук Эстонской ССР

Автореферат разослан " " декабрь 1971 г.

Защита диссертации состоится "7" марта 1972г.
на заседании Объединенного совета Отделения физико-технических наук АН Латвийской ССР / г.Рига, ул.Тургенева,I9/

Дата защиты будет дополнительно объявлена в газете "Советская Латвия". С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке АН Латвийской ССР.

Ученый секретарь Объединенного совета

М.П.ЗАКИС

Рекомбинационные процессы носителей заряда играют существенную роль в самых различных физических процессах в кристаллах. Показано, что в щелочногалоидных кристаллах активаторная радиолюминесценция, в том числе и сцинтилляции, в основном определяются электронно-дырочными процессами. Термостимулированная люминесценция в кристаллофосфорах также определяется излучательными переходами при рекомбинации носителей. Рекомбинационные процессы об"ясняют также многие явления в полупроводниках. Этим об"ясняется общий интерес к рекомбинационным процессам как со стороны физики диэлектриков, так и физики полупроводников.

Систематические исследования рекомбинационной люминесценции в щелочногалоидных кристаллах позволили В.В.Антоному-Романовскому сформулировать первую общую теорию этих процессов [I]. В основе этой теории лежит представление о малой длине свободного пробега носителей, что позволяет описывать рекомбинационные процессы диффузионным уравнением.

Однако диффузионная теория рассматривает случай малой длины свободного пробега носителей. В реальных кристаллах величина свободного пробега может изменяться в широких пределах - от одной до нескольких сотен постоянных решетки и больше. Конкретная величина пробега зависит от дефектов, температуры и отличается для электронов и дырок. Поэтому интерес представляет рассмотрение общего случая теории рекомбинационных процессов без ограничения величины длины свободного пробега.

Настоящая работа является развитием идей, сформулированных в диффузионной теории рекомбинационной люминесценции [I] .

Задача диссертации заключалась в определении кинетических параметров рекомбинации носителей заряда на центрах не ограничиваясь малыми значениями длин свободного пробега, для чего использовалось кинетическое уравнение Больцмана . Рассматривались разные модели центров: нейтральный, заряженный и дипольный. Получены выражения для эффективных сечений рекомбинации в зависимости от кинетических параметров (длины свободного пробега, радиуса сферы рекомбинации, радиуса сферы захвата). Определен характер функции распределения носителей в зависимости от расстояния для вышеупомянутых моделей. Проанализирован также предел применимости выражений для эффективных сечений, полученных из диффузионной теории рекомбинационной люминесценции.

Наряду с этим получено также выражение, описывающее захват нерелаксированных ("горячих") носителей, объясняющее результаты экспериментов. Проведены также расчеты кинетических уравнений для двухуровневой зонной модели кристаллофосфора, объясняющие экспериментальные результаты по зависимости выхода радиолюминесценции от плотности возбуждения и температуры.

Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения.

В г л а в е I изложены основные представления диффузионной теории рекомбинационной люминесценции и некоторые экспериментальные результаты по эффективным сечениям.

В главе П сформулирована общая задача в виде кинетического уравнения Больцмана с членом, учитывающим убыль носителей из-за рекомбинации. Рассмотрены модели заряженных и нейтральных центров. Процесс рекомбинации носителей на нейтральном центре промоделирован на ЭВМ.

В главе Ш рассмотрен общий случай заряженного (притягивающего кулоновского) центра, используя метод двухсторонней функции распределения Максвелла.

В главе IУ рассмотрена задача для дипольного центра.

В главе У рассмотрены пределы применимости выражения эффективного сечения, полученного из диффузионной теории для заряженного центра. Проанализирован случай, в котором радиус сферы рекомбинации определенным образом зависит от длины свободного пробега.

В главе УI получена формула для захвата нерелаксированных ("горячих") дырок, хорошо об"ясняющая экспериментальные результаты.

В главе УП приведены расчеты кинетических уравнений для двухуровневой зонной модели кристаллофосфора, об"ясняющие экспериментальные результаты по зависимости выхода радиолюминесценции от плотности возбуждения и температуры. Получены выражения, позволяющие по экспериментальным зависимостям выхода радиолюминесценции (при двух различных температурах) определить отношение эффективного сечения рекомбинации к сечению захвата.

В выводах дано обобщение полученных результатов.

<u>Определение эффективных сечений для заряженного и дипольного центров</u>. Основными кинетическими параметрами рекомбинационных процессов 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'.

Центры рекомбинации схематически можно представить в виде сферы радиуса r_0. Носитель, рассеиваясь в кристалле, рекомбинирует, если при своем движении он попадает в область r_0. Центр рекомбинации может обладать потенциалом $V(r)$ (рассматриваем лишь потенциалы, обладающие сферической симметрией, r - расстояние от центра). Для заряженного кулоновского центра ($V(r) = -\frac{e}{\varepsilon_0 r}$) вводится радиус сферы захвата из условия равенства потенциальной энергии носителя в поле центра с энергией kT.

$$R' = \frac{e^2}{\varepsilon_0 kT}, \qquad (I)$$

где e - заряд носителя; k - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура; ε_0 - диэлектрическая постоянная.

В зависимости от $V(r)$ мы рассмотрим заряженный центр с $V(r) \sim \frac{1}{r}$ и дипольный с $V(r) \sim \frac{1}{r^2}$.

Одной из основных задач диффузионной теории рекомбинации [I] является определение связи наблюдаемого на опыте значения эффективного сечения $\sigma_{эфф}$ с истинным газокинетическим сечением σ_k.

Эффективное сечение рекомбинации $\sigma_{эфф}$ определяется из потока ρ рекомбинирующих носителей согласно

$$\sigma_{эфф} \langle v \rangle = \rho , \qquad (2)$$

где $\langle v \rangle$ - средняя тепловая скорость носителей.

Для малых l величина ρ определяется из решения уравнения диффузии для соответствующей задачи. Задачи такого рода рассматривались кроме [I], например, в теории химических реакций, теории коагуляции, в нейтронной физике, при отжиге радиационных дефектов и т.п.

Рассмотрим кристаллофосфор и предположим, что после возбуждения его (светом, рентгеновскими лучами и т.п.) в нем образуются ионизованные центры рекомбинации и свободные носители заряда (электроны и дырки). Носителя заряда, диффузионно перемещаясь, рекомбинируют на центрах. Центр рекомбинации, если он обладает избыточным зарядом, может при этом притягивать или отталкивать носители. Последние в таком случае будут дрейфовать в поле центра.

В случае малых длин свободного пробега поведение носителей описывается при помощи диффузионно-дрейфового уравнения [I] (случай затухания). Если длина свободного пробега l становится сравнимой с радиусом сферы рекомбинации r, то очевидно диффузионное приближение недостаточно.

Для рассмотрения такого, более общего случая, мы используем кинетическое уравнение Больцмана.

Будем считать, что после возбуждения кристаллофосфора носители равномерно распределяются по всему об"ему кристалла и к каждому центру рекомбинации более близким будет один носитель (предполагаем, что число центров рекомбинации равно числу носителей того знака, которые на нем рекомбинируют).

Рассмотрим концентрацию центров, имеющих носители на расстоянии $r \div r + dr$ или, что то же, концентрацию носителей $n(r)$, находящихся на расстоянии r от центров. Концентрация носителей $n(r)$ будет меняться по двум причинам: во-первых, диффундируя, носители уходят из элементарного об"ема на расстояние r от центра, на место их приходят другие носители; во-вторых, концентрация $n(r)$ уменьшается вследствие рекомбинации носителей на других центрах.

Таким образом, усредненную картину, учитывая и изменение числа носителей в пространстве скоростей, можно описать уравнением для функции распределения носителей f по их скоростям и расстоянию от эффективного центра рекомбинации [4,II](эффективного в том смысле, что носитель, рекомбинируя на нем, его не "уничтожает"), которое имеет сферически симметричный вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_r \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{v_p^2}{r}\frac{\partial f}{\partial r} - \frac{v_r v_p}{r}\frac{\partial f}{\partial v_p} + \frac{F_r}{m}\frac{\partial f}{\partial v_r} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{cm} - P_t f, \quad (3)$$

где f - функция распределения зависит от расстояния r носителей от центра рекомбинации, скорости носителя $\vec{v}(v_r, v_\theta, v_\varphi)$ и времени t, т.е. $f = f(v_r, v_p, r, t)$, $v_p = (v_\varphi^2 + v_\theta^2)^{\frac{1}{2}}$ - тангенциальная составляющая скорости; r, θ, φ - сферические координаты; $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{cm}$ - 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:

$$P_t = 4\pi r^2 \iint \vec{v}\, d\vec{v} \Big|_{r=r_c} \tag{4}$$

Введем такую функцию f', что

$$f = n(t) f', \tag{5}$$

где $n(t)$ - средняя концентрация носителей в фосфоре в момент времени t, изменение $n(t)$ со временем подчиняется уравнению

$$\frac{dn(t)}{dt} = - P_t n(t) \tag{6}$$

Смысл f' таков, что величина $\iint f' d\vec{v}$ дает относительную концентрацию носителей на расстоянии r от центра в момент времени t. Функцию

$$\eta(r,t) = \iint f' d\vec{v} = \frac{\iint f d\vec{v}}{n(t)} \tag{7}$$

называем функцией распределения носителей.

Предполагая, что $F_r \sim \frac{1}{r^\alpha}$, где $\alpha \geqslant 2$, рассмотрев (3) при $r \to \infty$, с использованием (6) в стационарном случае получаем вместо (3)

$$v_r \frac{\partial f'}{\partial r} + \frac{v_p^2}{r}\frac{\partial f'}{\partial v_r} - \frac{v_r v_p}{r}\frac{\partial f'}{\partial v_p} + \frac{F_r}{m}\frac{\partial f'}{\partial v_r} = \left(\frac{\partial f'}{\partial t}\right)_{cm} \tag{8}$$

Зная f', можно определить эффективный поток рекомбинации $\rho_{эфф}$, связанный с $\sigma_{эфф}$ соотношением

$$\rho_{эфф} = \langle v \rangle \sigma_{эфф} = 4\pi r^2 \int f' \vec{v}\, d\vec{v} \Big|_{r=r_0} \tag{9}$$

Для нахождения $\eta(r)$ (стационарный случай) и $\rho_{эфф}$ уравнение (9) решалось методом моментов, следуя работе [2]. Член столкновения $\left(\frac{\partial f'}{\partial t}\right)_{cm}$ в (8) выбирался в виде

$$\left(\frac{\partial f'}{\partial t}\right)_{cm} = \frac{3}{l}\left(\frac{\pi \varkappa T}{2m}\right)^{\frac{1}{2}}(\bar{f}' - f'), \tag{10}$$

где $\bar{f}'$ - равновесная функция. Член столкновения получается в виде (10), если принять, что потенциал взаимодействия между носителем и "частицами", на которых он рассеивается, максвелловский, т.е. $\sim \frac{1}{r^4}$, и также использовано соотношение

$$\mathcal{D} = \frac{l\langle v \rangle}{3}, \tag{11}$$

где $\mathcal{D}$ - коэффициент диффузии носителей; "нагревание" носителей полем не рассматривается.

В случае заряженного центра, если потенциальная энергия носителя в поле центра $eV(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon_0 r}$, для определения η получено из (8) уравнение [5]:

$$\frac{d\eta}{dx} - \frac{R'}{r_0}\eta = -I\left[\frac{3}{4}\frac{r_0}{l} + F(x)\right], \tag{12}$$

где введена переменная $x = \frac{r_0}{r}$ и

$$F(x) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}\left(1+\frac{R'}{r_0}\right)}\left\{\left[\frac{x}{(1-x^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{\frac{R'}{r_0}(1-x^2)^{\frac{1}{2}}x(2+x)}{(1+x)^2}\right]\int_0^\infty\left(t + \right.\right. \tag{13}$$

$$\left.\left. + \frac{\frac{R'}{r_0}x}{1+x}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-t)\,dt + \frac{R'}{r_0}\left(\frac{R'}{r_0}x\right)^{\frac{1}{2}}\left[1 + \frac{(1-x)^{\frac{1}{2}}}{(1+x)^2}\right]\right\}$$

Величина I в (12) пропорциональна $\rho_{эфф}$ и связана с $\sigma_{эфф}$ соотношением

$$\sigma_{эфф} = \pi r_0^2 I \tag{14}$$

Граничные условия для уравнения (13) получаются из условия отсутствия потока носителей от центра при $r = r_0$ и из равенства функции распределения носителей 1 при $r \to \infty$.

Решение (12) с учетом соответствующих граничных условий [5] дает для η и $\sigma_{эфф}$

$$\eta = \left\{1 - \frac{\left[1-\exp\left(-\frac{R'}{r_0}x\right)\right]\frac{3r_0^2}{4R'l} + \int_0^x F(x')\exp\left(-\frac{R'}{r_0}x'\right)dx'}{C\exp\left(-\frac{R'}{r_0}\right) + \left[1-\exp\left(-\frac{R'}{r_0}\right)\right]\frac{3r_0^2}{4R'l} + \int F(x')\exp\left(-\frac{R'}{r_0}x'\right)dx'}\right\}\exp\frac{R'}{r_0}x, \tag{15}$$

$$\sigma_{эфф} = \frac{\pi r_0^2}{C\exp\left(-\frac{R'}{r_0}\right) + \left[1-\exp\left(-\frac{R'}{r_0}\right)\right]\frac{3r_0^2}{4R'l} + \int_0^1 F(x')\exp\left(-\frac{R'}{r_0}x'\right)dx'}, \tag{16}$$

где

$$C = \frac{1}{2\left(1+\frac{R'}{r_0}\right)}\left[\exp\frac{R'}{r_0}\,\mathrm{erfc}\left(\frac{R'}{r_0}\right)^{\frac{1}{2}} + \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{R'}{r_0}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

Так как (15) и (16) весьма сложны, представляет интерес рассмотреть некоторые специальные случаи.

Так, для больших значений $\frac{R'}{r_0}$ можно упростить интеграл в знаменателе (16). Расчет показывает, что в этом случае ($\frac{R'}{r_0} > 4$)

$$\int_0^1 F(x')\exp\left(-\frac{R'}{r_0}x'\right)dx' = \frac{1}{1+\frac{R'}{r_0}} \qquad (17)$$

Пренебрегая в знаменателе выражения (16) первым членом и $\exp\left(-\frac{R'}{r_0}\right)$ по сравнению с единицей, получаем более простое выражение для $\sigma_{эфф}$, справедливое при любых значениях l:

$$\sigma_{эфф} = \frac{\pi r_0^2}{\frac{3\,r_0^2}{4R'l} + \frac{1}{1+\frac{R'}{r_0}}} \qquad (18)$$

При условии $\frac{R'}{r_0} \gg 1$ получаем [5,6]

$$\sigma_{эфф} = \frac{\pi R' r_0}{1+\frac{3}{4}\frac{r_0}{l}} \qquad (19)$$

Для малых l , $l \ll r_0$, из (19) получаем

$$\sigma_{эфф} = \frac{4}{3}\pi R' l \qquad (20)$$

Это выражение было получено ранее из диффузионной теории [1, 3] ,условием применимости (20), как видно из (19), является условие $r_0 \gg l$.

Исследования $\eta(r)$ показывают, что в зависимости от соотношения между r_0, l и R' возможно как "обеднение" области вблизи центра носителями, так и "обогащение", т.е. $\eta(r_0) < 1$ или $\eta(r_0) > 1$, причем (20) может иметь место в обоих случаях.

Для нейтрального и заряженного центров процесс рекомбинации носителей был промоделирован на БЭСМ-2. Результаты машинного эксперимента совпадают качественно с результатами, полученными при решении уравнения (8).

Дипольный центр можно представить как составную систему - пару противоположно заряженных центров, находящихся друг от друга на небольшом расстоянии d. Носители, имеющие, например, отрицательный заряд, будут рекомбинировать на положительной составляющей центра, для которой можно ввести, как и раньше, радиус захвата R' и радиус сферы рекомбинации r_0. (Рекомбинация возможна и на отрицательной составляющей, но вероятность ее будет в $exp\left(\frac{e\mathcal{E}}{kT}\right)$ раз меньше, чем на нейтральном образовании, где $\mathcal{E}$ - потенциал барьера).

В общем случае определение $\sigma_{эфф}$ для такого центра сложная задача из-за отсутствия сферической симметрии. Однако случай $d < r_0$ можно рассмотреть по аналогии со случаем заряженного центра. Приближенно полагаем, что потенциальная энергия носителя в поле диполя для $r > d$ равна

$$eV(r) = -\frac{R'dkT}{2r^2} \qquad (21)$$

Решая сферически симметричное уравнение (8), получаем выражение для $\sigma_{эфф}$, которое в случае $q = \frac{R'd}{2r_0^2} \gg 1$ принимает простой вид [7]

$$\sigma_{эфф} = \frac{\pi R'd}{1 + \frac{3}{4}\frac{\left(\frac{1}{2}\pi R'd\right)^{\frac{1}{2}}}{l}} \qquad (22)$$

<u>Объяснение некоторых экспериментальных результатов по рекомбинационным процессам</u>. Рекомбинация носителей играет важную роль в радиационных процессах. Например, радиолюминесценция щелочногалоидных кристаллов в основном определяется электронно-дырочной передачей энергии, т.е. захватом и рекомбинацией носителей на активаторе. Нами проведены некоторые расчеты для объяснения захвата нерелаксированных /горячих/ дырок [8,9] и зависимости выхода радиолюминесценции от плотности возбуждения и температуры [10].

Было показано, что при облучении кристалла $KCl-Tl$ при низких температурах горячие дырки могут локализоваться на активаторе, причем при достаточно больших концентрациях активатора n локализация дырки на активаторе может оказаться более вероятной, чем автолокализация в решетке. Используя для вероятности p захвата горячей дырки выражение $p = 1 - \exp(-R\sigma n)$, где R смещение дырки до автолокализации, σ - сечение захвата дырки активатором, из экспериментальных результатов можно оценить R. Получено $R \sim 30a$, где a - постоянная решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Рассматривая процессы рекомбинации носителей на центрах с использованием кинетического уравнения Больцмана, получены выражения для эффективных сечений рекомбинации нейтрального, заряженного и дипольного центра.

2. Исследована зависимость функции распределения носителей от кинетических параметров R', r_0 и l.

3. Определен предел применимости выражения для эффективного сечения рекомбинации заряженного центра $\sigma_{эфф} = \frac{4}{3}\pi R' l$, полученного в диффузионном приближении [12].

4. Получено выражение, хорошо описывающее результаты экспериментов по захвату нерелаксированных ("горячих") дырок.

5. Проведены расчеты кинетических уравнений для двухуровневой зонной модели, которые качественного объясняют зависимость выхода радиолюминесценции от температуры и плотности возбуждения.

6. Получены выражения для определения отношения эффективных сечений рекомбинации и захвата по зависимости выхода радиолюминесценции от плотности возбуждения.

7. Полученные результаты по эффективным сечениям рекомбинации дефектов могут быть использованы для описания процессов рекомбинации дефектов в твердых телах.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах [4-12] и доложены на XIX Совещании по люминесценции, а также на семинарах по люминесценции Физического института АН СССР им. П.Н. Лебедева.

Литература

I. В.В.Антонов-Романовский. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. Изд. "Наука", I966.

2. Y.S.Chou, L.Talbot, and D.R.Willis. Phys.Fluids I, 2150, I966.

3. С.И.Пекар. ЖТФ, 20, 267, I950.

Основные работы по теме диссертации

4 . В.В.Антонов-Романовский, Ю.Х.Калнинь. ФТТ, I3, I376, I97I.

5. Ю.Х.Калнинь. ФТТ, I3, I826, I97I.

6. В.В.Антонов-Романовский, Ю.Х.Калнинь. Материалы XIX Совещания по люминесценции, I4, Рига I970.

7. Ю.Х.Калнинь. Изв.АН Латв.ССР, сер.физ.и техн.наук, 2, 5I, I97I.

8. Э.Д.Алукер, О.Е.Аксенов, Ю.Х.Калнинь, С.А.Чернов. Материалы XIX Совещания по люминесценции, 5,Рига I970.

9. Э.Д.Алукер, Ю.Х.Калнинь. ФТТ, I3, 64I, I97I.

I0. Э.Д.Алукер, Ю.Х.Калнинь, С.А.Чернов. Изв.АН Латв.ССР, сер.физ.и техн.наук, I, 42, I970.

II. V.V.Antonov-Romanovskii, and Yu.H.Kalnin. J.of Luminescence, 3, 427, I97I.

I2. Ю.Х.Калнинь. Изв.АН Латв.ССР, сер.физ.и техн.наук, 4, 3, I97I.

Подписано к печати 20/X I97I г.
ЯТ № 04092. Заказ № 190.I п. л.
Тираж 250 экз.Бесплатно.Ротапринт
ФБ АН Латв.ССР, г.Рига,ул.Комунала,4.