

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени
М.В.ЛОМОНОСОВА**

**Научно-исследовательский институт
ядерной физики имени Д.В.Скobel'цына**

**А.Н.Васильев
В.В.Михайлин**

Введение в спектроскопию диэлектриков

**Часть II
Вторичные процессы**

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
имени Д.В.СКОБЕЛЬЦЫНА

А.Н.Васильев, В.В.Михайлин

**Введение в
спектроскопию диэлектриков**

Часть II
Вторичные процессы

Москва

2010

УДК 535, 539.1
ББК 22.344

А.Н.Васильев, В.В.Михайлин

Введение в спектроскопию диэлектриков, часть II. Вторичные процессы
(учебное пособие)

В учебном пособии отражены как теоретические, так и экспериментальные аспекты спектроскопии твердого тела. Во второй части пособия рассматриваются разнообразные вторичные процессы, происходящие в диэлектрических кристаллах после поглощения света или после прохождения ионизирующей частицы. Основное внимание уделяется люминесценции при возбуждении в области фундаментального поглощения. Пособие написано на основе курсов лекций, читаемых авторами студентам старших курсов на физическом факультете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Учебное пособие рекомендовано к печати учебно-методической комиссией кафедры оптики и спектроскопии физического факультета МГУ.

© МГУ
© НИИЯФ МГУ
© А.Н.Васильев, В.В.Михайлин

Предисловие

Пособие состоит из нескольких частей. В первой части рассматриваются как общие подходы к описанию взаимодействия оптического излучения с конденсированными средами, так и элементарные электронные и фононныe возбуждения. Во второй части пособия рассматриваются вопросы взаимодействия этих элементарных возбуждений, приводящие к релаксации энергии в твердых телах и появлению многочисленных вторичных процессов, возникающих при взаимодействии света с твердым телом - люминесценции, фотоэмиссии и проч. Ссылки на уравнения и разделы, соответствующие первой части книги, предваряются римской цифрой I.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории синхротронного излучения кафедры оптики и спектроскопии физического факультета МГУ и Отдела физических проблем квантовой электроники НИИЯФ МГУ за помощь в подготовке материала.

А.Н.Васильев, В.В.Михайлин,
декабрь 2010

§1 Вторичные процессы в диэлектрических кристаллах

1.1 Общая картина

В первой части пособия описывались процессы поглощения света веществом, в которых происходит переход вещества в то или иное возбужденное состояние. Однако эти процессы не приводят еще к окончательной диссипации энергии, т. е. к превращению энергии фотонов в тепло или к проявлению других вторичных эффектов. Первичные возбуждения вызывают целую цепь реакций, причем в результате всех превращений возбуждений может не произойти полный переход энергии фотонов в тепловую энергию, а значительная доля энергии будет испущена кристаллом в виде фотонов, электронов, накоплена при образовании метастабильных дефектов и т. д. Рассмотрим более подробно судьбу поглощенного фотона.

Первичный акт поглощения фотона, падающего на кристалл, состоит в появлении одного из возбужденных состояний. Если энергия фотона меньше порога фундаментального поглощения, то поглощение фотона может вызвать либо переход дефекта (примеси) в возбужденное состояние, либо ионизацию дефекта. В первом случае возбуждение является локализованным в пространстве, во втором происходит делокализация возбуждения. Если же энергия фотона лежит в области фундаментального поглощения, то на первой стадии не образуются локализованные состояния типа возбужденного дефекта. Фотоионизация дефектов может продолжаться, однако с подавляющей вероятностью будет происходить рождение электронных возбуждений основного вещества: вначале экстонов, потом, с ростом энергии фотонов, делокализованных электронно-дырочных пар. С дальнейшим увеличением энергии фотона проявляются переходы электронов с более глубоких уровней кристалла. Все эти возбуждения имеют конечное

время жизни и распадаются с образованием новых возбуждений. Кроме того, они на протяжении времени своего существования могут изменять местоположение — происходит миграция энергии электронных возбуждений в кристалле. Поскольку судьба поглощенного фотона, энергия которого лежит глубоко в области фундаментального поглощения, наиболее богата различными событиями, проследим именно за этим случаем.

Итак, фотон большой энергии поглощается в кристалле с рождением электронного состояния такой же энергии (рис. 1). При этом электрон переходит с одного из уровней в валентной зоне или с оставных уровней в зону проводимости. Образовавшиеся электрон в зоне проводимости и дырка могут разлететься от места своего рождения и независимо друг от друга испытывать всевозможные превращения, либо, в случае образования экситоноподобных состояний (в том числе и экситонов оставных уровней), вести себя как единая квазичастица. На следующем этапе возможны самые разнообразные процессы упругого и неупругого рассеяния.

Самая короткая судьба у этих возбуждений будет в случае перехода возбуждения обратно в фотон. Виртуальное (за очень короткие времена) существование электронных возбуждений играет существенную роль — оно приводит к формированию действительной части диэлектрической проницаемости, явлениям отражения и преломления света и т. д. Однако, если время существования этого возбуждения больше периода возбуждающего света, возбуждение становится реальным и может участвовать в разнообразных процессах рассеяния (взаимодействия) вместе с другими возбуждениями. Если электронное возбуждение перед обратным преобразованием в фотон испытывает рассеяние на фононах, то происходит испускание света, частота и импульс которого отличны от первоначальных. Это явление называется комбинационным рассеянием. Однако в области фундаментального поглощения вероятность этого эффекта относительно мала.

В основном электронные и дырочные возбуждения и дальше теряют энергию путем испускания фононов или путем неупругого рассеяния на электронах с рождением новых электронных возбуждений. При этом происходят различные процессы: Оже-переходы с выбыванием электронов из валентной зоны или оставных уровней в зону проводимости, возбуждением состояний дефектов, экситонов, ионизацией дефектов и

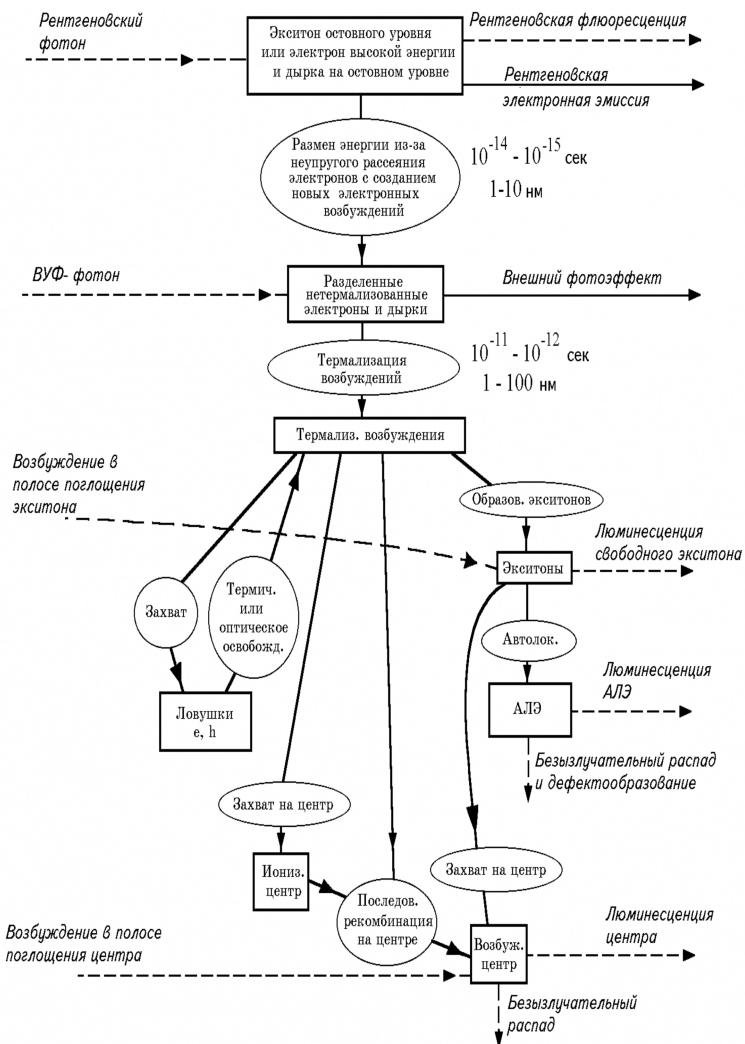


Рис 1. Схема элементарных процессов в диэлектрике при поглощении фотонов разной энергии.

т. п. Все эти процессы неупругого рассеяния в диэлектриках имеют пороговый характер по энергии. Тем самым для размножения электронных возбуждений энергия возбуждения должна быть достаточно большой. В этом случае из одного высокоэнергетичного фотона получается не одно, а много различных элементарных электронных возбуждений. Это явление в спектроскопии кристаллофосфоров получило название «фотонного умножения» [1].

Большинство из рожденных возбуждений не являются локализованными, и они за время между взаимодействиями успевают пробежать некоторое расстояние по кристаллу. Поэтому в результате поглощения одного фотона получается цепная область, содержащая электронные возбуждения. Например, в результате поглощения рентгеновского фотона получается трек, вдоль которого в основном и распределены электронные возбуждения. Если же энергии фотона недостаточно для рождения дополнительных электронных возбуждений, электрон и дырка (или экситон) все равно успевают уйти от места своего рождения. Тем самым необходимо при описании всех вторичных процессов учитывать миграцию электронных возбуждений по кристаллу.

После того как закончились все размены энергии с образованием новых электронных возбуждений, остается еще неупругое рассеяние с испусканием и поглощением фононов. Именно этот вид взаимодействия приводит к реальной и不可 reversibly диссипации энергии. В результате этого этапа происходит термализация электронных возбуждений. Если канал захвата электронных и дырочных возбуждений на примеси и дефекты, а также канал образования экситонов имеют относительно малую вероятность, то образуются термализованные метастабильные состояния свободных электронов и дырок. В таких состояниях за счет их относительно большого времени жизни электроны и дырки успевают мигрировать на довольно большие расстояния. Однако независимо от времени жизни состояние со свободными электронами и дырками не является равновесным, поэтому происходят связывание электронов и дырок на дефектах (захват электронов и ионизация центров), автолокализация свободных носителей, связывание в экситоны и прочие процессы. В результате всех этих процессов образуются в основном те же возбуждения, что и при поглощении более низкоэнергетических фотонов, однако их пространственное распределение и взаимная корреляция могут

существенно отличаться от случая низкоэнергетических фотонов. Кроме того, могут образовываться и новые виды возбуждений (например, многозарядные ионы).

Время жизни электронов и дырок, захваченных на центрах, может быть довольно большим (достигать минут и часов). Каналы распада этих образований могут быть следующие:

- 1) выброс электронов или дырок в зону проводимости под действием температуры (поглощения равновесных фононов) или внешнего электромагнитного излучения; в дальнейшем частицы могут повторно захватываться теми же или другими центрами, поэтому их локализация может быть многократной. Центры, на которых возможны захват свободных носителей и высвобождение носителей, называются ловушками для электронов или дырок;
- 2) последовательный захват на центре вначале электрона, а затем дырки (или наоборот) с образованием возбужденного состояния центра. Такое же возбужденное состояние может возникнуть и при захвате центром экситона. При всех захватах такого типа избыточная энергия чаще всего излучается в виде фононов.

Возбужденное состояние центра независимо от способа его образования может распадаться несколькими путями. Во-первых, возможен безызлучательный распад, когда энергия возбужденного состояния излучается в виде фононов. Центры такого типа называются центрами безызлучательной рекомбинации. Во-вторых, вся энергия центра (или ее часть) может быть высвеченена в виде фотона. Именно этот канал и является люминесценцией. Такие центры называются центрами свечения. К свечению могут приводить не только возбужденные состояния центров, но и относительно низкоэнергетичные состояния основного вещества — свободные или автолокализованные экситоны. При этом говорят об экситонной люминесценции.

Образование возбужденного состояния центра или автолокализованного экситона может быть, вообще говоря, связана со значительной деформацией решетки в окрестностях центра. В таком случае возможен еще один, практически важный вариант распада — образование дефекта типа пары вакансия — междуузельный атом. При этом энергия возбуждения переходит в энергию образования дефекта. Таким путем, например, возникают под действием ультрафиолетового света и

рентгена центры окраски в щелочно-галоидных кристаллах. В дальнейшем образовавшаяся пара вакансия — междуузельный атом может также иметь свою историю. Большая часть таких пар через некоторое время может прекратить свое существование — происходит возвращение междуузельного атома на свое место, явление, называемое «заличиванием дефектов». Однако оставшаяся часть дефектов может реально принимать участие в электронно-дырочных процессах.

До сих пор не затрагивалась роль поверхности при описании вторичных процессов. Она может быть двойкой. Во-первых, поверхность кристалла, являясь сама по себе дефектом идеального кристалла, может сильно отличаться от объема количеством и типом точечных дефектов. Поэтому процессы рекомбинации электронов и дырок на поверхности могут носить характер, отличный от рекомбинации в объеме. Часто наблюдается сильное увеличение безызлучательных рекомбинаций на поверхности — явление, получившее название эффекта приповерхностных потерь. Вторым каналом, в котором проявляется поверхность, является внешний фотоэффект, когда электрон из зоны проводимости преодолевает барьер, равный работе выхода, и вылетает за пределы кристалла. Это интересное явление, позволяющее получить важную информацию о плотности состояний электронов в зоне и некоторых других характеристиках кристалла, однако техника высококачественного наблюдения внешнего фотоэффекта очень сложная. Явления, связанные с поверхностью, наиболее сильно проявляются в области фундаментального поглощения, когда все падающее излучение поглощается в узкой (порядка $10^{-6} - 10^{-5}$ см) области вблизи поверхности кристалла.

Такова в целом картина при поглощении высокоэнергетического кванта света. При поглощении других видов излучения наблюдаются все те же эффекты, но, возможно, в меньшем наборе. Так, при облучении кристалла высокоэнергетическими частицами (электронами, протонами, -квантами) наблюдается полный набор описанных выше явлений. При возбуждении кристалла низкоэнергетическим светом, энергия которого, например, лежит в области экситонного поглощения, образуется малое число разделенных электронно-дырочных пар, поэтому на этой схеме остаются лишь процессы, связанные со свободными, автолокализованными и связанными экситонами, а также возбужденными состояниями центров, которым передается энергия экситона. Поэтому явления,

связанные, например, с захватом на ловушки, отступают на второй план. Если же работа происходит в области прозрачности основного вещества кристалла, то главным результатом являются возбужденные состояния примесных центров и дефектов, что еще больше ограничивает круг явлений, происходящих в кристалле.

Имея в виду такую общую картину, можно попытаться описать отдельные части этого процесса.

1.2 Общие особенности исследования вторичных процессов

Интенсивность любого вторичного процесса (в частности, люминесценции) зависит от очень большого числа факторов: интенсивности возбуждающего света, спектрального состава возбуждения, длины волны регистрируемого света, температуры образца, временной структуры излучения и т. д. и т.п. Поскольку число параметров велико, для исследования вторичных процессов приходится измерять большое число различных зависимостей.

Общая схема исследования вторичных процессов изображена на рис. 2. Схема имеет чрезвычайно условный характер, отдельные элементы могут быть как более сложными, так и отсутствовать вообще. От источника света 1 через монохроматор или фильтр 2 возбуждающее излучение падает на образец 3. Для исследования температурных зависимостей необходимо измерять температуру образца термометром 8 (с датчиком в виде термопары, термосопротивления и пр.), а в случае работы с температурами ниже комнатной

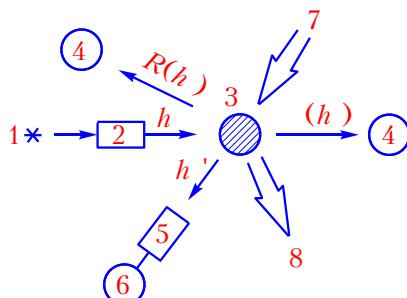


Рис. 2. Схема спектроскопических исследований твердого тела: 1 – источник света; 2 – первичный монохроматор; 3 – образец; 4 – фотоприемник (абсорбция, отражение); 5 – вторичный монохроматор; 6 – фотоприемник вторичного излучения; 7 – каналы дополнительного воздействия на образец (температура, электрические и магнитные поля, ИК-стимуляция и др.); 8 – каналы регистрации неоптической информации, с образца (фотоэлектроны, фотопроводимость, фотоэлектрическая поляризация и др.).

образец должен находиться в криостате. Свечение образца проходит через монохроматор или фильтр 5 и регистрируется приемником 6 (ФЭУ, ВЭУ, фотодиод, фотоопротивление и прочее в зависимости от длины волны измеряемого излучения). Установка такого типа позволяет исследовать различные характеристики люминесценции.

Спектром люминесценции, или спектром свечения, называется зависимость интенсивности свечения, исходящего от образца при облучении его квантами фиксированной энергии или светом с известным спектральным распределением, приходящегося на единицу длин волн dI_{lum}/d (или на единицу энергии квантов $dI_{\text{lum}}/d(h)$) света люминесценции, от длины волны (или энергии квантов h) света люминесценции (рис. 3). В идеальном случае падающее излучение должно быть монохроматично, однако схема с двумя монохроматорами не является светосильной, поэтому в простых установках используют резонансные свойства фильтров или самих источников света.

Эти спектры в зависимости от анализируемых параметров удобно рисовать в виде a или b , т.е. в зависимости от длины волны свечения или энергии квантов свечения. Поскольку спектр свечения представляет собой спектральное распределение света, то при переходе от a к b необходимо умножать интенсивность на множитель $d(h)/d \sim 1/(h)^2$ с тем, чтобы площадь под кривой оставалась постоянной.

При получении спектров, изображенных на рис. 3, необходимо учитывать аппаратную функцию прибора, включающую в себя и чувствительность регистрирующего устройства к различным длинам волн. Рассчитать такую функцию чрезвычайно сложно, поэтому реально ее измеряют, используя источники с известным спектром. В области видимого света и ближнего ультрафиолета таким источником является излучение нагретой до известной температуры ленты специальной лампы накаливания с

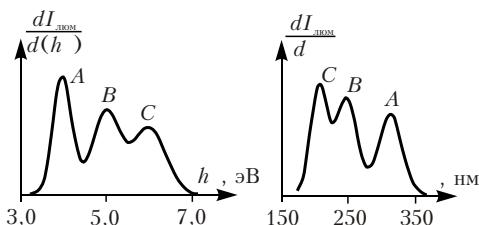


Рис. 3. Изменение вида зависимости спектра свечения, развернутого по энергиям квантов света (слева) или по длинам волн (справа). Буквы указывают на соответствие пиков.

вольфрамовой нитью, излучение которой с точностью до так называемого коэффициента серости совпадает со спектром излучения абсолютно черного тела. Вольфрамовая лампа становится на место образца, тем самым можно по измеренному спектру и расчетному спектру излучения вольфрамовой лампы вычислить аппаратную функцию прибора. Вся эта калибровка является довольно сложной задачей, поэтому до сих пор в ряде работ приводятся спектры, не исправленные на аппаратную функцию. В том случае, если из спектра получают информацию качественного характера (на уровне наличия или отсутствия полос свечения), можно мириться с отсутствием таких исправлений.

Второй широко распространенной группой измерений являются измерения спектров возбуждения люминесценции (или других вторичных процессов). При этом, вообще говоря, необходимо также использовать монохроматизацию вторичного свечения, поскольку спектры возбуждения люминесценции разной энергии квантов различны. Наиболее часто используемая монохроматизация — применение фильтров, вырезающих определенную полосу свечения. В том случае, если монохроматизация излучения не используется, говорят об интегральной люминесценции. Однако из-за различной чувствительности фотоприемников при разных длинах волн регистрируемый сигнал пропорционален интегралу $d S(\lambda) dI/d\lambda$, который отличается от интегральной люминесценции множителем $S(\lambda)$ в подынтегральном выражении, который учитывает спектральную чувствительность детектора и геометрические факторы, учитывающие телесные углы сбора излучения, например, описанные ниже (параграф 1.3). В связи с этим сравнение экспериментальных данных по интегральной люминесценции, полученных на различных установках, требует некоторой осторожности.

В том случае, когда спектр свечения сильно изменяется при изменении энергии квантов возбуждающего света, спектр возбуждения интегральной люминесценции не дает точной картины преобразования энергии в твердом теле. Даже в случае выделения монохроматического свечения спектр возбуждения не дает непосредственно информацию о различных каналах, по которым идет релаксация возбуждений. Рассмотрим для примера случай, когда спектр свечения состоит из двух пересекающихся полос (для большинства кристаллофосфоров спектр еще сложнее). При этом наиболее часто

используемый путь регистрации — вырезание фильтрами или монохроматором области длин волн вблизи максимумов 1 и 2 . На основании двух таких спектров возбуждения можно анализировать различные каналы люминесценции. Однако до сих пор редко учитывают перекрытие полос, при котором на длине волн 2 вносит вклад полоса с максимумом на 1 . В связи с этим актуальными представляются различные методы математической обработки результатов измерений, в частности, разложение спектров свечения на отдельные полосы и построение зависимостей параметров полос (амплитуды, полуширины, положения, асимметрии) от длины волны возбуждающего света. Измерения такого рода требуют высокой степени автоматизации установок, поскольку объем перерабатываемой информации очень большой. Кроме того, для выбора типа подгоночных кривых (гауссовых, лорентцевых или более сложных) необходимо знать модель центра свечения.

Вообще говоря, наиболее информативными должны быть измерения спектров свечения и возбуждения при сканировании обоими монохроматорами 2 и 5 (см. рис. 2). Получаемые при этом трехмерные картины наглядно показывают перекачку энергии из одного канала люминесценции в другой. Такие спектры получаются на установках с использованием детекторов, одновременно регистрирующих весь спектр излучения (например, при использовании оптических многоканальных анализаторов — ОМА, многоэлементных ПЗС детекторов и т.д.).

При исследовании спектров возбуждения люминесценции наиболее ярко проявляются все сложные явления, возникающие в кристаллофосфорах. Так, одной из наиболее характерных особенностей кристаллофосфоров является нелинейность процессов, возникающая уже при очень малых интенсивностях возбуждающего света. При этом процессы в кристаллофосфорах зависят, в частности, от числа квантов возбуждающего света i , поглощенных единицей объема. Если не принимать специальных мер, то интенсивность света, падающая на образец через монохроматор 2 от источника 1 , обычно сильно зависит от длины волны возбуждающего света. Поэтому при возбуждении квантами разной энергии h меняется интенсивность возбуждения i , и выделение роли собственно энергии квантов h из общей картины является достаточно сложной задачей. Некоторые установки снабжаются устройствами, стабилизирующими интенсивность падающего света

по длине волны (для этой цели применяется изменение щелей, управление током источников света и т. д.). При таком управлении, однако, не полностью решается задача создания одинаковой плотности i поглощенного единицей объема возбуждающего света, поскольку с изменением коэффициента поглощения при изменении h меняется как плотность, так и распределение поглощенной энергии. Поэтому задача интерпретации спектров возбуждения при изменяющейся интенсивности падающего света сильно усложняется. Установки со стабилизацией падающего потока по спектру являются очень сложными, и эта схема используется редко. В большинстве случаев такая стабилизация не проводится. При этом из-за различных спектральных особенностей установок при сильной зависимости от интенсивности спектры возбуждения одного и того же вещества, полученные на разных установках, могут существенно различаться.

Другой особенностью кристаллофосфоров является инерционность их свечения, в ряде случаев очень существенная. При этом процессы, происходящие в кристаллофосфоре, зависят, вообще говоря, от предыстории образца. Поэтому при исследовании спектров возбуждения образцов с длительным разгоранием и затуханием важно приведение к одним начальным условиям в при каждой энергии квантов возбуждения h . Следствием этого является невозможность в ряде случаев записи спектров возбуждения при непрерывном сканировании по спектру.

Инерционность образцов может измеряться с помощью различных модуляторов при применении стационарных источников света или с использованием временной структуры импульсных источников света.

Кроме всего прочего, интенсивность люминесценции сильно зависит от температуры образца. Более того, бывают случаи неоднозначной зависимости от температуры, когда наблюдается гистерезис при охлаждении и последующем нагреве образца. Поэтому система поддержания температуры или программного ее изменения (чаще всего криостат с нагревателем и термодатчиком) также является одним из сложных узлов спектроскопических установок для исследования люминесценции.

1.3 Феноменологические факторы, влияющие на формирование квантового выхода вторичных процессов

Исследование вторичных процессов в кристаллах в области фундаментального поглощения часто усложняется из-за сильного поглощения возбуждающего света. На высококачественных экспериментальных станциях информация об интенсивности возбуждающего света постоянно мониторируется. Однако не весь падающий свет поглощается кристаллом, и в зависимости от энергии фотонов изменяется объем, в котором это происходит. Для того чтобы оценить долю поглощенного света, необходимо рассмотреть процесс взаимодействия света с ограниченным в пространстве образцом. Для простоты рассмотрим взаимодействие с кристаллической пластинкой толщиной d , за которой находится подложка (обычно металлический держатель образца, осуществляющий тепловой контакт с массивным хладопроводом криостата). Толщина d предполагается много больше длины волны возбуждающего света, так что интерференционные эффекты можно не учитывать. Решая задачу об отражении и поглощении света образцом и подложкой, пренебрежем (для простоты) отражением света от задней грани кристалла (границы раздела образец—подложка). Тогда доля света, проходящего в образец, равна $1 - R(h)$, после чего образцом поглощается доля $e^{-(h)d}$ от прошедшего света. Оставшаяся часть может поглощаться в подложке. Тем самым интенсивность вторичного процесса, возникающего в кристалле (например, интенсивность излученной кристаллом люминесценции), оказывается равной

$$I_{\text{lum}} = [1 - R(h)][1 - e^{-(h)d}] \cdot (h) I_{\text{ex}}, \quad (1.1)$$

где (h) — квантовый выход люминесценции, а I_{ex} — интенсивность падающего на образец света возбуждения.

Свет люминесценции испускается каждым центром люминесценции равномерно во всех направлениях. Однако из-за полного внутреннего отражения (обычно люминесценция испускается в области прозрачности кристалла, где показатель преломления кристалла n больше единицы) из кристалла выходит не весь свет, распространяющийся по направлению к поверхности, а только его доля, попадающая в телесный угол с углом раскрытия θ_1 , определяемым как $\cos \theta_1 = 1/n$ (см. рис.

4). При этом с учетом формул Френеля распределение выходящего света люминесценции по телесному углу оказывается равным

$$\frac{dI_{\text{lum}}}{d\Omega} = I_{\text{ex}}(1-R)(1-e^{-d}) \frac{\cos \frac{\sin^2(\theta_1)}{n\sin^2(\theta_1)} - 1}{\cos^2(\theta_1)}, \quad (1.2)$$

где $\sin \theta_1 = n^{-1} \sin \theta$. В этой формуле R , и зависят от энергии квантов возбуждающего света h_{ex} , а n — показатель преломления зависит от энергии квантов люминесценции h_{lum} .

При возбуждении в области прозрачности кристалла ($d \ll 1$) квантовый выход пропорционален коэффициенту поглощения света и толщине кристалла: $1 - e^{-d} \approx d$. Поэтому в этой области для относительно тонких слоев кристалла интенсивность люминесценции несет информацию не только о квантовом выходе, но и о коэффициенте поглощения возбуждающего света, что часто затрудняет количественную интерпретацию. В области хвоста фундаментального поглощения или в области достаточно сильного примесного поглощения, где $d \gg 1$, можно пренебречь экспонентой в (1.1). При этом весь свет, попадающий в кристалл, поглощается, и спектр возбуждения люминесценции перестает зависеть от коэффициента поглощения. Этот факт иллюстрируется рис. 5. В этом примере поглощение (пунктирная линия) состоит из полосы в области прозрачности кристалла, и из области фундаментального поглощения. Влиянием отражения от кристалла здесь пренебрегаем. Видно, что резкое нарастание интенсивности свечения начинается в области урбаховского хвоста фундаментального поглощения, когда

$1/d$, т. е. ниже (по энергии) начала фундаментального поглощения. Тем самым, если экситоны активны в передаче энергии возбуждения центрам люминесценции, спектр возбуждения выходит на максимум не при энергии максимума

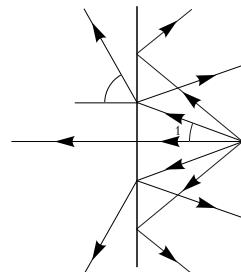


Рис. 4. Схема выхода квантов люминесценции из кристалла при учете полного внутреннего отражения.

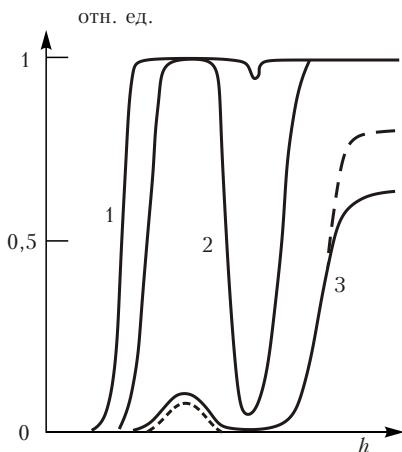


Рис. 5. Изменение спектра возбуждения люминесценции модельного кристалла, имеющего примесное поглощение недалеко от края фундаментального поглощения. Пунктиром показан модельный коэффициент поглощения (h). Толщина кристалла d при переходе от кривой 1 к 2 и от 2 к 3 уменьшается в 100 раз.

данных, полученных разными авторами.

В случае порошкообразных кристаллофосфоров ситуация с формированием спектров возбуждения имеет аналогичный характер, т.е. зависит от толщины слоя порошка, размеров микрокристаллов и т.д. Однако изучение формирования спектров осложняется рядом факторов. Во-первых, отражение от порошка диффузное, и оно не подчиняется простым формулам Френеля. К тому же сам процесс поглощения света порошком связан с многочисленными переотражениями от граней микрокристаллов, поэтому он также не описывается таким простым образом, как для кристаллической пластины. Во-вторых, часто неизвестны оптические характеристики кристаллофосфора (например, ϵ и R), поскольку вырастить кристаллы достаточных для эксперимента размеров не представляется возможным. Поэтому для ряда исследуемых кристаллофосфоров, даже имеющих большое прикладное

экзитонного перехода, а раньше. На значении энергии, соответствующей экзитонному переходу, часто наблюдается провал, вызванный как коэффициентом ($1/R$) (в отражении при энергии экзитона наблюдается пик), так и так называемыми приповерхностными потерями (см. §9). Для относительно больших толщин d полосы возбуждения люминесценции, вызванные прямым возбуждением центров и возбуждением через экзитоны, часто перекрывают-ся, поэтому часто трудно провести четкую границу по спектру возбуждения люминесценции. Изменения формы спектров возбуждения люминесценции с толщиной кристалла могут затруднить сравнение

значение, до сих пор не определена граница фундаментально-го поглощения. Измерения спектров возбуждения различных вторичных процессов позволяют восстановить ряд чисто оптических характеристик.

§ 2 Спектр возбуждений в диэлектриках

2.1 Многочастичные возбуждения

Рассмотрим возбужденные состояния кристалла более подробно. Основное состояние кристалла имеет N электронов, причем N порядка 10^{23} для кристалла объемом в 1 кубический сантиметр. Возбужденные состояния такого кристалла могут быть созданы как без изменения полного числа электронов, так и с изменением этого числа. После поглощения фотона изменения полного числа электронов не происходит (за исключением случаев, сопровождающихся эмиссией из кристалла вторичных частиц, например, электронов). Однако после возбуждения твердого тела электронным пучком изменение N может быть весьма значительным.

Тем самым можно представить себе несколько различных возбужденных состояний кристалла: нейтральный кристалл с N электронами, отрицательно заряженные кристаллы с $N - 1$ электронами (один дополнительный электрон), $N - 2, N - 3$ и т.д. электронами, положительно заряженный кристалл с $N + 1$ электронами (одна дополнительная дырка), $N + 2, N + 3$ и т.д. электронами. Благодаря закону сохранения заряда эти состояния никогда не переходят друг в друга, за исключением случаев, когда электроны влетают в кристалл извне или вылетают из него. Возбуждения, рассматривавшиеся в главах 2 и 3, являлись простейшими типами возбуждений кристалла. Попробуем систематизировать их.

Электрон в зоне проводимости является примером системы с $N = 1$ электронами, а дырка в валентной зоне — примером системы с $N = 1$ электронами. Невозможно сравнить энергию такой системы с энергией основного состояния кристалла с N электронами, поскольку одна система не может быть переведена в другую. Можно только сравнить основное состояние кристалла с N электронами плюс электрон, удаленный на бесконечно большое расстояние от кристалла, с энергией

системы с $N - 1$ электронами, или энергию кристалла с $N - 1$ электронами вместе с бесконечно удаленным электроном, с энергией основного состояния кристалла с N электронами.

Другой путь сравнения таких возбужденных состояний (и который представляется более физичным) состоит в разделении системы на две части. При рассмотрении основного состояния кристалла можно представить, что N электронов находятся в одной части кристалла, а N электронов — в другой, причем $N \neq N$. Если мы перенесем один электрон из одной части кристалла в другую, то найдем $N - 1$ электронов в одной части и $N - 1$ — в другой. Энергия такого состояния может быть сравнима с энергией системы в основном состоянии, поскольку $(N - 1)$ $(N - 1) \approx N$. Если можно пренебречь взаимодействием дополнительного электрона в одной части кристалла с дополнительной дыркой в другой части, то такие частицы можно рассматривать как разделенные.

Минимальная разница между энергией диэлектрика с разделенными электроном и дыркой и энергией основного состояния равна по определению ширине запрещенной зоны E_g . Если эти частицы могут взаимодействовать, минимальная разница энергий для такого образования может быть меньше E_g и равна энергии экситона E_{ex} . Различие между разделенными электроном и дыркой и нейтральным возбуждением определяется величиной энергии взаимодействия между компонентами нейтрального возбуждения.

Ситуация в диэлектриках существенно отличается от ситуации в металлах из-за экранирования в последних дальнодействующего кулоновского взаимодействия. Благодаря этому электрон и дырка в металле могут рассматриваться как изолированные на существенно меньших расстояниях по сравнению с диэлектриком.

Между металлами и диэлектриками имеется еще одно существенное различие — наличие в диэлектриках запрещенной зоны. Только система с акустическими фононными возбуждениями может иметь энергию, близкую к энергии основного состояния, в то время как все возбуждения, в которых участвует электронная подсистема, имеют энергию на несколько электрон-вольт выше энергии основного состояния.

Таким образом, спектр электронных возбуждений в идеальном диэлектрике отделен от нуля энергией порядка энергии экситона E_{ex} , которая несколько ниже энергии запрещенной зоны E_g . Для реальных кристаллов с дефектами

минимальная энергия электронных возбуждений равна энергии возбуждения дефекта. Плотность таких дефектных состояний много меньше плотности собственных возбуждений (за исключением систем, которые приходится рассматривать как неупорядоченные).

Со стороны высоких энергий спектр возбуждений ничем не ограничен, однако структура соответствующих возбуждений становится более разнообразной. Например, система с энергией E выше $2E_{ex}$ может иметь следующие комбинации возбуждений:

- 1) два экситона в удаленных областях кристалла;
- 2) одна электронно-дырочная пара с энергией электрона порядка $E - E_g$ над дном зоны проводимости и энергией дырки вблизи потолка валентной зоны;
- 3) одна электронно-дырочная пара с большой энергией дырочной компоненты (если зонная структура допускает такое состояние);
- 4) удаленные друг от друга возбужденное состояние дефекта и электронно-дырочная пара;
- 5) два взаимодействующих экситона (биэкситон);
- 6) и т.д.

В первом случае в формировании возбужденного состояния участвуют четыре частицы, в то время как в случаях 2 и 3 — только по две зонных частицы. Тем самым плотность состояний для случая 1 много выше, чем для случаев 2 и 3. Соответственно, плотность состояний, включающих в себя дефектное состояние (случай 4), меньше, чем для случая 1, но выше, чем для случаев 2 и 3.

Разница между случаями 1 и 5 требует дополнительного обсуждения. Взаимосвязь между взаимодействующими и разделенными экситонами аналогична взаимосвязи между экситоном и электронно-дырочной парой. Разделенная электронно-дырочная пара может быть рассмотрена как предельный случай экситона, компоненты которого удалены друг от друга. Тем самым любое возбуждение, включающее в себя электрон и дырку, может рассматриваться на языке возбужденных состояний экситона. Однако такое рассмотрение во многом лишено смысла, поскольку в случае невзаимодействующих частиц нет необходимости отслеживать изменения состояния дырки при изучении свойств электрона. Тем самым граница между возбужденными состояниями экситона и разделенной электронно-дырочной парой может быть проведена с

помощью критерия, что минимально значимая энергия взаимодействия становится равной некоторой выбранной малой величине E_{int}^{\min} . Эта энергия может быть выбрана порядка термической энергии $k_B T$.

Аналогичная ситуация возникает при сравнении экситонной молекулы (случай 5) с двумя разделенными экситонами (случай 1). Рассматривать экситонную молекулу имеет смысл только в том случае, если энергия взаимодействия между двумя экситонами превышает E_{int}^{\min} . В силу своей нейтральности экситоны взаимодействуют между собой слабее, чем электроны и дырки, поэтому биэкситоны должны учитываться только в относительно небольшом числе случаев.

Такое рассмотрение может быть продолжено на большее число частиц: молекулы, состоящие из трех, десяти и т.д. экситонов. Иногда такое взаимодействие оказывается крайне важным, например, для случая образования экситонных капель при достаточно высоких уровнях возбуждения [2] или в случаях образования радиационных треков.

Плотность состояний для свободных электронов (дырок) обсуждалась в разделе I.4.5 (ссылка на первую часть этого учебного пособия указывается римской цифрой I). Полное число состояний в зоне равно интегралу от $g(E)$ по E :

$$g(E) dE = \frac{V}{8} \int_B^B d^3k \frac{V}{8} \frac{B}{3} N/Z$$

где N — полное число электронов в кристалле, а Z полное число электронов в элементарной ячейке. Тем самым N/Z равно числу ячеек в кристалле. Полное число дефектных состояний для каждого дефектного уровня равно cN/Z , где c — молярная концентрация дефектов.

Полное число состояний для электронно-дырочных пар очевидно равно $(N/Z)^2$ для каждой пары зон. Это число включает как разделенные электронно-дырочные пары, так и взаимодействующие электронно-дырочные пары. Полное число экситонных состояний может быть оценено следующим образом. В формировании экситона принимают участие N/Z дырочных состояний (характеризующихся, например, числом ячеек, в которых может быть расположена дырка). Если для конкретного положения дырки n_{ex} состояний имеют энергию взаимодействия больше E_{int}^{\min} , то в кристалле в общей

сложности может быть $n_{ex}N/Z$ экситонных состояний. В предельном случае $n_{ex}N/Z = (N/Z)^2$. Тем не менее, отсюда не следует, что можно пренебречь экситонными эффектами. Число экситонных состояний может быть оценено из модели экситона Ванье-Мотта, которая гарантированно применима для высоковозбужденных состояний. Главное квантовое число экситона, для которого уже можно пренебречь взаимодействием, определяется из соотношения $E_{int}^{\min} / Ry / n_{\max}^2$. Полное число состояний от $n = 1$ до n_{\max} приблизительно равно $n_{\max}^3/3$ (в предположении, что каждый уровень n^2 -кратно вырожден и $n_{\max} \gg 1$). Тем самым $n_{\max} = \frac{1}{3}(Ry / E_{int}^{\min})^{3/2}$ и возрастает с уменьшением минимально значимой энергии взаимодействия.

Общее правило для подсчета полного числа состояний состоит в следующем. Каждая трансляционная степень свободы вносит в общее число множитель N/Z . Если имеется m частиц, то полное число разделенных и связанных состояний равно $(N/Z)^m$. Для того, чтобы получить полное число разделенных состояний, необходимо из этого числа вычесть число связанных состояний:

$$(N/Z)^m - mn_2(N/Z)^{m-1} - \frac{m(m-1)}{2}n_3(N/Z)^{m-2} - \dots$$

где n_2 — число связанных состояний из двух связанных частиц, n_3 — число состояний из трех взаимодействующих частиц (например, электрон, окруженный двумя дырками, три электрона и т.д.). Множители, содержащие m , имеют комбинаторное происхождение.

Такая классификация возбужденных состояний полезна только для электронных состояний в диэлектриках. Для электронных состояний в металлах и для фононных состояний во всех кристаллах нет щели между основным состоянием и минимальной энергией возбуждений. Тем самым для энергии, на конечную величину превышающую энергию основного состояния, можно найти бесконечный ряд сложных возбуждений с $m = 1, \dots, N/Z$, и полное число таких состояний порядка $(N/Z)^{N/Z}$. Это приводит к возможности полной диссипации энергии в кристалле, когда энергия одного кванта делится на бесконечное число возбуждений с бесконечно малой энергией (фононы в диэлектриках и фононы и электронно-дырочные

пары вблизи поверхности Ферми в металлах). Тем не менее, сложные состояния с большим числом взаимодействующих частиц (и конечным полным числом состояний) играют основную роль в формировании метастабильных состояний (например, образование дефектов связано с когерентным возбуждением почти всех фононных мод).

Рассмотрим, к каким ограничениям приводит наличие запрещенной зоны в диэлектриках. Кристалл, имеющий избыточную энергию E , может содержать не более E/E_{ex} нейтральных электронных возбуждений, или не более $2E/E_g$ электронов и дырок, или, при наличии дефектов в кристалле, не более E/E_d возбужденных дефектных состояний, и эти числа для конечной энергии E не особенно большие. Тем самым имеется принципиальная возможность перечислить все возможные конфигурации возбуждений. Собственные состояния гамильтонiana $|n\rangle$, которые использовались при рассмотрении кинетических уравнений в разделе I.3.4, могут идентифицироваться перечислением конечного набора квантовых чисел, соответствующих электронным возбуждениям.

Большая часть состояний $|n\rangle$ (за исключением основного состояния системы) являются вырожденными, в частности, из-за вырождения фононной подсистемы. Состояние $|n\rangle$ может состоять из m элементарных невзаимодействующих возбуждений (неприводимых возбуждений), которые характеризуются энергиями E_i и волновыми функциями $|i\rangle$. Энергия состояния $|n\rangle$ является суммой энергий элементарных возбуждений:

$$E_n = E_0 + \sum_{i=1}^m E_i ,$$

а волновая функция — произведением элементарных волновых функций

$$|n\rangle = \prod_{i=1}^m |i\rangle .$$

Каждая функция $|i\rangle$ характеризуется набором квантовых чисел, которые дают полное описание соответствующего неприводимого возбуждения (импульс электрона или дырки, полный импульс и набор квантовых чисел для экситона и т.д.), и являются функциями соответствующего числа пространственных координат (одной для электрона или дырки, двух для

екситона, что соответствует внутренним координатам электрона и дырки, формирующими экситон, и т.д.). Тем самым матричные элементы оператора дипольного момента \mathbf{D}_{nm} , определенные в (I.3.16), могут быть выражены через матричные элементы оператора дипольного момента \mathbf{D}_{ij} , вычисленных с помощью волновых функций элементарных возбуждений.

Такое рассмотрение позволяет перевести описание динамики возбуждений с языка состояний полной системы $|n\rangle$ на язык состояний элементарных возбуждений $|i\rangle$. Переходы между состояниями, которые вносят вклад в интеграл столкновений I_n (I.3.47) – (I.3.49), включают переходы, в которых происходят изменения только нескольких элементарных возбуждений, в то время как остальные возбуждения остаются неизменными.

Можно ввести понятие элементарного акта взаимодействия между элементарными возбуждениями. Интеграл столкновений, обсуждавшийся в разделе I.3.4, включают в себя только процессы, связанные с испусканием и поглощением фотонов любого типа, то есть нейтральных возбуждений. Тем самым все элементарные акты взаимодействия сохраняют заряд. Эти элементарные акты могут быть созданием или уничтожением экситона, образованием или аннигиляцией в одном столкновении электрона и дырки, образованием ионизованного состояния центра и электрона в зоне проводимости, и при этом остальные неприводимые возбужденные состояния остаются неизменными.

Кинетическое уравнение, описанное в разделе I.3.4, является уравнением Больцмановского типа. Это предполагает, что длительность акта взаимодействия много короче времени между элементарными актами рассеяния. Поэтому такие кинетические уравнения могут описывать только слабо взаимодействующие возбуждения. Это означает, что элементарные возбуждения должны быть выбраны таким образом, чтобы учитывать сильное взаимодействие между частицами, которое приводит к образованию структуры элементарных возбуждений. Например, сильное рассеяние низкоэнергетического электрона на низкоэнергетической дырке будет правильно учитываться при рассмотрении экситонного состояния в области континуума энергий, а не при рассмотрении отдельных электронных и дырочных состояний. Тем самым временной критерий применимости кинетического уравнения

больцмановского типа соответствует обсужденному выше энергетическому критерию существования независимых элементарных возбуждений.

В таком приближении матричные элементы D_{nm} и $\langle nm |$ отличны от нуля только в том случае, если m отличается от n квантовыми числами только одного элементарного возбуждения, а квантовые числа остальных возбуждений сохраняются (это эквивалентно пренебрежением тройными столкновениями в уравнении Больцмана). Набор квантовых чисел включает в себя основное состояние любого возбуждения — то есть его отсутствие. Поскольку все изменения возбуждений при взаимодействии с фотонами не могут изменить заряд, по отдельности электрон и дырка не могут быть создаться или исчезнуть. Тем самым матричные элементы, например, оператора \hat{A} , могут иметь индексы 0 и \pm для переходов между состояниями нейтральных возбуждений, и $0, \mathbf{k}_e \mathbf{k}_v, \mathbf{k}_c \mathbf{k}_v, \mathbf{k}_e \mathbf{k}_v$ для переходов, в которых участвуют электроны и дырки. Процесс образования двух частиц (одного электрона и одной дырки) является в действительности одночастичным процессом, что наиболее явно проявляется в картине одноэлектронных состояний (см. раздел I.5.1).

2.2 Функции распределения

Полная функция распределения f_n , использованная в разделах I.3.2—I.3.4, предусматривает задание квантовых чисел всех элементарных возбуждений, входящих в состояние $|n\rangle$. Это означает, что необходимо задать все возможные типы элементарных возбуждений (e, h, ex и т.д.), число таких возбуждений N в состоянии $|n\rangle$ и квантовые числа i_m , характеризующие каждое m -е элементарное возбуждение (i_m может быть набором чисел):

$$f_n(t) = f_{N_e N_h N_{ex} \dots} (i_1^e, \dots, i_{N_e}^e; i_1^h, \dots, i_{N_h}^h; i_1^{ex}, \dots, i_{N_{ex}}^{ex}; \dots; t) , \\ N_e = 0, 1, \dots, ; N_h = 0, 1, \dots, ; N_{ex} = 0, 1, \dots, ; \dots \quad (2.1)$$

Эта полная функция распределения предполагается нормированной:

$$\int_{N_e=0}^{N_e} \int_{m_e=1}^{N_e} \int_{m_h=1}^{N_h} \int_{m_{ex}=1}^{N_{ex}} \dots \int_{1}^{1} f_{N_e N_h N_{ex} \dots} (i_1^e, \dots, i_{N_e}^e; i_1^h, \dots, i_{N_h}^h; i_1^{ex}, \dots, i_{N_{ex}}^{ex}) \dots = 1 . \quad (2.2)$$

Здесь сумма включает в себя суммирование по всем типам возбуждений:

$$N \quad 0 \quad N_e \quad 0 \quad N_h \quad 0 \quad N_{ex} \quad 0 \quad \dots$$

Интеграл по i_m предполагает интегрирование по всем непрерывным квантовым числам или суммирование по дискретным числам (например, трехмерное интегрирование для электронов и дырок, шестимерное интегрирование для ионизированных состояний экситона совместно с трехмерным интегрированием и суммированием по трем дискретным квантовым числам для связанных состояний экситонов и т.д.).

Можно ввести одночастичные и многочастичные функции распределения. Например, одноэкситонная функция распределения может быть введена как

$$f_{ex}(i^{ex}) = \sum_{\substack{N=0 \\ N_e \\ m_e=1}}^{\infty} \sum_{\substack{m_{ex}=1 \\ m_h \\ m_{ex}=1}}^{\infty} i^{ex} i_{m_{ex}}^{ex} f_{N_e N_h N_{ex}} \dots \quad (2.3)$$

$$di_{m_e}^e \quad di_{m_h}^h \quad di_{m_{ex}}^{ex} \dots$$

Здесь дельта-функция является шестимерной для состояний экситона в области непрерывного спектра и произведением трехмерной дельта-функции и трех символов Кронекера для дискретных состояний. Суммирование по N_{ex} очевидно начинается со значения 1, а не с нуля. Обратим внимание, что для этих функций распределения мы используем обозначение f , а не f , которое используется для полного описания возбуждений (2.1).

Функции распределения для двух возбуждений вводятся аналогичным образом. Обратим внимание на определение функций, описывающих одинаковые типы возбуждений и разные типы возбуждений. Различие очевидно из сравнения следующих двух примеров:

$$\begin{aligned}
& f_{e,e}(i_1^e, i_2^e) \sum_{N_e=0}^{N_e} \sum_{m_e=1}^{m_e-1} \sum_{m_e=1}^{m_e-1} (i_1^e \quad i_{m_e}^e) \quad (i_2^e \quad i_{m_e}^e) \\
& f_{N_e N_h N_{ex} \dots} \sum_{m_e=1}^{N_e} \sum_{m_h=1}^{N_h} \sum_{m_{ex}=1}^{N_{ex}} di_{m_e}^e \quad di_{m_h}^h \quad di_{m_{ex}}^{ex} \dots, \\
& f_{e,h}(i^e, i^h) \sum_{N_e=0}^{N_e} \sum_{m_e=1}^{m_e-1} \sum_{m_h=1}^{m_h-1} (i^e \quad i_{m_e}^e) \quad (i^h \quad i_{m_h}^h) \\
& f_{N_e N_h N_{ex} \dots} \sum_{m_e=1}^{N_e} \sum_{m_h=1}^{N_h} \sum_{m_{ex}=1}^{N_{ex}} di_{m_e}^e \quad di_{m_h}^h \quad di_{m_{ex}}^{ex} \dots,
\end{aligned}$$

и связано с необходимостью избежать двойного учета возбуждений одного типа.

Энергия системы и многие другие характеристики могут быть определены из одноэлектронных функций распределения. Например, среднее число возбуждений определенного типа (например, экситонов) может быть найдено интегрированием

$$\overline{N_{ex}} = f_{ex}(i^{ex}) di^{ex},$$

а их средняя энергия равна

$$\overline{E_{ex}} = E_{ex}(i^{ex}) f_{ex}(i^{ex}) di^{ex},$$

где $E_{ex}(i^{ex})$ — энергия экситона с квантовыми числами i^{ex} .

Функции распределения с двумя возбуждениями полезны при описании взаимодействия различных электронных возбуждений. Ниже подробно описываются примеры применения этого подхода.

§ 3 Миграция заряженных возбуждений

3.1 Рассеяние электронов и дырок на фононах

В данном разделе мы подробно обсудим механизм миграции электронов и дырок. Прежде всего подчеркнем различие между миграцией возбуждений, включающей перенос заряда, и перенос незаряженных возбуждений.

Заряженными возбуждениями являются различные типы электронных и дырочных состояний в кристалле. Электроны и дырки, энергии которых лежат в пределах разрешенных зон, часто описываются блоховскими волнами. Такие электроны имеют определенные значения импульса, а их координаты не определены в силу соотношения неопределенности Гайзенберга. Эта идеальная картина плохо применима в реальных кристаллах. Электрон должен рассматриваться как волновой пакет. Импульс и координата такого пакета могут быть определены одновременно с точностью, соответствующей соотношению неопределенности.

Ситуация в кристалле усложняется тем фактом, что зонный электрон (дырка) не является стабильным возбуждением, но испытывает многочисленные акты рассеяния. Основными каналами рассеяния является рассеяние на электронных возбуждениях, на фононах и на дефектах решетки. При этом все акты рассеяния можно разделить на процессы с сохранением энергии (упругое рассеяние), с приближенным сохранением энергии (квазиупругое рассеяние) и процессы с существенным изменением энергии (неупругое рассеяние). Изменение импульса возбуждения без изменения его энергии возможно только в процессах взаимодействия электронных возбуждений с очень тяжелыми образованиями (границей кристалла, дислокациями и дефектами). Таким образом, в чистом виде упругие процессы рассеяния не являются универсальным типом этого процесса.

Наиболее общим типом рассеяния является квазиупругое рассеяние (рассеяние на фононах, на дефектах с учетом фононов, или на дефектах с незначительным изменением их электронного состояния). Существенно неупругое рассеяние часто в результате приводит к созданию новых электронных возбуждений (возбужденных состояний дефектов, экситонов, электронно-дырочных пар и т.д.) или дефектов кристаллической решетки (например, вакансий и межузельных атомов). Неупругие процессы, в результате которых создаются новые электронные возбуждения, имеют пороговое поведение по энергии из-за того, что спектр электронных возбуждений в диэлектрике начинается при конечном значении энергий. В металлах для создания электронно-дырочных пар в процессе неупругого рассеяния такого порога не наблюдается. Аналогичное пропадание порога происходит в полупроводниках, а также в диэлектриках при высокой степени возбуждения, в которых имеется достаточно высокая концентрация свободных электронов и дырок. Существенно неупругие процессы будут подробно обсуждаться ниже (в §11 и разделе 14.2). В настоящем разделе мы ограничимся рассмотрением квазиупругого рассеяния. Эти процессы играют основную роль в механизме миграции заряженных возбуждений.

В первую очередь рассмотрим процессы термализации электронных возбуждений. При этом не будут рассматриваться процессы, которые приводят к изменению числа и типов электронных возбуждений. Для этого можно воспользоваться кинетическим уравнением (I.3.47), которое описывает рассеяние электронных возбуждений путем излучения и поглощения электромагнитных квантов без отслеживания судьбы этих фотонов. Необходимо отметить, что поляризационные фононы являются поляритонами, которые состоят из смещения ионной подсистемы и электромагнитного поля. Заряженные частицы в твердых телах взаимодействуют только с полевой компонентой поляризационного фонона, и поэтому применимы уравнения, описанные в разделе I.3.4. Смещение ионов учитывается в этом уравнении за счет использования диэлектрической проницаемости, которая является комплексной функцией для энергий, соответствующих инфракрасной области поглощения.

Вначале рассмотрим случай термализации свободного зонного электрона за счет взаимодействия с поляризационными фононами. Диэлектрическая проницаемость для области

энергий, соответствующей оптическим фононам, может быть записана в следующей форме:

$$() \frac{\left(\begin{array}{c} 0 \\ 2 \end{array} \right) \frac{2}{TO}}{\left(\begin{array}{c} 2 \\ 2 \end{array} \right) TO}$$

(здесь мы пренебрегаем пространственной дисперсией фононных частот), или (воспользовавшись соотношением $\frac{2}{LO} \quad \frac{2}{TO} \quad 0 / \quad)$

$$^1() \frac{\left(\begin{array}{c} 0 \\ 2 \end{array} \right) \frac{2}{LO}}{\left(\begin{array}{c} 2 \\ 2 \end{array} \right) LO}.$$

Легко видеть, что полюс $()$ расположен на частоте поперечного фона TO , в то время как ноль $()$ — на частоте продольного LO . Для функции потерь энергии $^1()$ положение полюса и нуля меняются местами.

Флуктуации продольного электромагнитного поля в кристалле определяются $\text{Im}(^1())$:

$$\text{Im} \frac{1}{(, \mathbf{k})} \frac{\frac{LO}{2}}{} (\quad _{LO}) (\quad _{LO}) , \quad (3.1)$$

где ϵ — эффективная диэлектрическая проницаемость ионной подсистемы, определенная соотношением (I.14.9). Энергия флуктуаций электромагнитного поля \mathbf{k} , связанных с LO -фононами, определяется из уравнений (I.3.40), (I.3.46):

$$_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \frac{LO}{2} n_{LO}}{} (\quad _{LO}) (\quad _{LO}) , \quad (3.2)$$

где $n_{LO} = e^{\hbar \frac{LO}{2} / k_B T} - 1$ — число заполнения моды LO -фононов (напоминаем, что нулевые флуктуации учитываются в (I.3.47) отдельно). Подстановка (3.1) и (3.2) в уравнение (I.3.47) и интегрирование I_n по \mathbf{k} дает

$$\begin{aligned}
I_n = & \frac{V^2}{(2\pi)^4 \hbar} d^3 k_m d^3 k \frac{1}{|\mathbf{k}|^2} |\psi_{nm}|^2 \sum_{\mathbf{k}} \\
& n_{LO} (\psi_{nm} - \psi_{LO}) (\psi_{nm} - \psi_{LO}) (f_m - f_n) \\
& f_n (\psi_{nm} - \psi_{LO}) f_m (\psi_{nm} - \psi_{LO}) \\
& \frac{V^2}{(2\pi)^4} d^3 k_m d^3 k \frac{1}{|\mathbf{k}|^2} |\psi_{nm}|^2 \sum_{\mathbf{k}} \\
& (E_n - E_m - \hbar\omega_{LO}) n_{LO} f_m (n_{LO} - 1) f_n \quad (3.3) \\
& (E_n - E_m - \hbar\omega_{LO}) (n_{LO} - 1) f_m n_{LO} f_n .
\end{aligned}$$

Здесь мы предположили, что состояния в зонах характеризуются только импульсом $\hbar\mathbf{k}_m$, и заменили суммирование по m интегрированием по \mathbf{k}_m . В ядре кинетического уравнения использован матричный элемент плотности заряда, а не дипольного момента \mathbf{D} , так как рассматриваются только продольные фононы. Поскольку мы предполагаем, что число электронных возбуждений не меняется, можно рассматривать систему, в которой имеется только один электрон (дырка). В этом случае нет различия между одноэлектронной функцией распределения f_n и многочастичной f_n .

Для простоты предположим, что зонные состояния описываются простыми плоскими волнами. Тогда матричный элемент плотности заряда, в координатном представлении равный $\psi_{nm}(\mathbf{r}) eV^{-1} e^{i(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_m)\mathbf{r}}$, может быть записан в импульсном представлении как

$$\psi_{nm}(\mathbf{k}) eV^{-1} (2\pi)^3 (\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_m + \mathbf{k}).$$

Отсюда

$$\psi_{nm}(\mathbf{k}) \psi_{nm}(\mathbf{k}) e^2 V^{-2} (2\pi)^6 (\mathbf{k} - \mathbf{k}) (\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_m + \mathbf{k})$$

и в соответствии с определением (I.3.27)

$$|\psi_{nm}|^2 \sum_{\mathbf{k}} e^2 V^{-2} (2\pi)^3 (\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_m + \mathbf{k}). \quad (3.4)$$

Это выражение определяет формфактор свободного электрона (дырки). Интеграл столкновений для любых других свободных возбуждений может быть записан таким же способом

заменой (3.4) на соответствующий формфактор (например, для экситона необходимо использовать выражение (I.15.4)).

Таким образом, интеграл столкновений, описывающий взаимодействие свободных частиц, имеющих волновой вектор \mathbf{k}_n , с подсистемой LO-фононов, может быть записан в форме

$$I_n = \frac{e^2}{2} \frac{\text{LO}}{|\mathbf{k}|^2} d^3k \left(E(\mathbf{k}_n) - E(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}) - \hbar \omega_{\text{LO}} \right) \\ n_{\text{LO}} f(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}) (n_{\text{LO}} - 1) f(\mathbf{k}_n) \\ (E(\mathbf{k}_n) - E(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}) - \hbar \omega_{\text{LO}}) \\ (n_{\text{LO}} - 1) f(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}) n_{\text{LO}} f(\mathbf{k}_n) . \quad (3.5)$$

Коэффициент перед $f(\mathbf{k}_n)$ может быть записан в форме -приближения времени жизни: $I_n = \dots f(\mathbf{k}_n)/\tau_n$, где τ_n — время жизни состояния n . Это время жизни связано с шириной поляронного состояния, введенной в §I.14. Энергия поляронного состояния имеет мнимую часть $i\omega_n$. Тем самым волновая функция зависит от времени как $\exp(-i\text{Re } E_n)t/\hbar$, то есть вероятность поляруну оставаться в состоянии n уменьшается как $e^{-2\pi t/\hbar}$. Такая времененная зависимость должна совпадать с решением кинетического уравнения e^{-t/τ_n} . Отсюда $\tau_n^{-1} = 2\pi/\hbar$, что подтверждается сравнением выражений (3.5) и (I.14.12). Такое рассуждение дополнительно подтверждает, что ширина состояния определяется переходами в другие состояния.

Интеграл столкновений можно упростить в случае параболического закона зависимости энергии частицы с массой m , а также если предположить, что функция распределения зависит только от энергии частицы, но не от ее импульса. Для того чтобы получить кинетическое уравнение для функции распределения, зависящей от энергии, необходимо в функцию распределения включить плотность состояний:

$$f(E) = \frac{V}{8\pi^3} d^3k f_{\mathbf{k}} (E - E(\mathbf{k})) g(E) f_{\mathbf{k}(E)} . \quad (3.6)$$

Плотность состояний для свободного зонного электрона с эффективной массой m представлена уравнением (I.4.10). Последнее соотношение справедливо для изотропных систем. Таким образом, кинетическое уравнение для $f(E)$ может быть записано в форме

$$\frac{f(E)}{t} = \frac{g(E) n_{LO} f(E - \hbar_{LO})}{g(E - \hbar_{LO}) f_0^0(E)} - \frac{(n_{LO} - 1)f(E)}{f_0^0(E)} + \frac{(E - \hbar_{LO})}{(E - \hbar_{LO})} \frac{(n_{LO} - 1)f(E - \hbar_{LO})}{g(E) f_0^0(E)} - \frac{g(E - \hbar_{LO}) n_{LO} f(E)}{g(E) f_0^0(E - \hbar_{LO})} \quad (3.7)$$

или

$$\frac{f(E)}{t} = \frac{n_{LO} - 1}{f_0^0(E)} g(E) - \frac{f(E - \hbar_{LO})}{g(E - \hbar_{LO})} e^{-\hbar_{LO}/k_B T} - \frac{f(E)}{g(E)} + \frac{f(E - \hbar_{LO})}{g(E - \hbar_{LO})} \\ - \frac{n_{LO} - 1}{f_0^0(E - \hbar_{LO})} e^{\hbar_{LO}/k_B T} g(E - \hbar_{LO}) \\ + \frac{f(E)}{g(E)} e^{-\hbar_{LO}/k_B T} - \frac{f(E - \hbar_{LO})}{g(E - \hbar_{LO})}, \quad (3.8)$$

где время жизни для нулевой температуры τ_{LO}^0 определяется как

$$\frac{1}{\tau_{LO}^0(E)} = \frac{e^2}{2} \frac{\hbar \sqrt{2m}}{\hbar \sqrt{E}} \ln \left| \frac{\sqrt{E} - \sqrt{E - \hbar_{LO}}}{\sqrt{E} + \sqrt{E - \hbar_{LO}}} \right|. \quad (3.9)$$

Кинетическое уравнение (3.7) является разностным уравнением, который выражает изменение функции распределения при энергии E через значения этой же функции при энергиях E и $E - \hbar_{LO}$. Первый член в (3.7) отличен от нуля только в том случае, если энергия частицы больше энергии LO-фона. Можно легко удостовериться, что подстановка равновесной функции распределения $f_0(E) \sim g(E) e^{-E/k_B T}$ в уравнение (3.8) приводит к равенству $I(f_0(E)) = 0$. Это означает, что болцмановская функция действительно является стационарной, поскольку $f_0 / t = 0$.

Если энергия частицы больше, чем энергия оптического фонона ($E > \hbar \omega_{LO}$), то выражение для времени жизни упрощается:

$$\frac{1}{\tau_{LO}(E)} = \frac{e^2}{2} \frac{\hbar \sqrt{2m}}{\hbar \sqrt{E}} \ln \frac{4E}{\hbar \omega_{LO}}.$$

3.2 Охлаждение горячих возбуждений за счет испускания оптических фононов

Для нулевой температуры в интеграле столкновений остаются только уходный член (с отрицательным знаком) в первой скобке уравнения (3.8) и приходный член (с положительным знаком) во второй скобке:

$$\frac{f(E)}{t} = \frac{f(E)}{\tau_{LO}(E)} (E - \hbar \omega_{LO}) - \frac{f(E - \hbar \omega_{LO})}{\tau_{LO}(E - \hbar \omega_{LO})}. \quad (3.10)$$

Уходный член отличен от нуля только для $E < \hbar \omega_{LO}$, и поэтому для меньших энергий и нулевых температур время жизни (E) становится бесконечным. Это уже обсуждалось в §I.14. Для таких низких температур в кинетическом уравнении остаются только члены с $f(E)$ и $f(E - \hbar \omega_{LO})$. Эта особенность дает возможность легко решить кинетическое уравнение: необходимо спуститься вниз по лесенке энергий $E_i - n\hbar \omega_{LO}$, стартуя с начальной энергии частицы E_i и заканчивая конечной энергией $E_f = E_i - n_{\max} \hbar \omega_{LO}$, где полное число испущенных фононов определяется неравенством $0 < E_f < \hbar \omega_{LO}$.

Предположим, что в момент времени $t = 0$ частица появляется на уровне с энергией E_i . Для простоты мы будем нумеровать уровни энергии, начиная с E_f , и обозначая соответствующую функцию распределения как f_n ($n = 0, 1, \dots, n_{\max}$, где $n_{\max} = E_i / \hbar \omega_{LO}$). Кинетические уравнения для фурье-компонент $f_n(\omega)$ могут быть получены из (3.10) в виде

$$\begin{aligned} i f_{n_{\max}} &= f_{n_{\max}} / n_{\max}; \\ i f_n &= f_n / n - f_{n-1} / n-1 \text{ для } 1 < n < n_{\max}; \\ i f_0 &= f_1 / 1. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Более удобно вначале рассчитать величину $f_1 / 1$. Это можно сделать благодаря рекуррентной структуре уравнений (3.11):

$$f_1/_{1} \frac{n_{\max}}{i-1} \frac{1}{i-i} \exp \frac{n_{\max}}{i-1} \ln(1-i-i) . \quad (3.12)$$

Если n_{\max} достаточно велико, то сумма экспонент может быть заменена интегралом. Нас интересуют времена, намного большие времени жизни для одного уровня, поскольку частица в конечном состоянии появляется только после многократного рассеяния. Таким способом уравнение (3.12) может быть упрощено:

$$f_1/_{1} \exp \frac{E_i}{\hbar_{LO}} \ln(1-i-(E)) \frac{dE}{\hbar_{LO}} \\ \exp i-t_{LO} - \frac{1}{2} D_{LO}^t ,$$

где

$$t_{LO} \frac{n_{\max}}{i-1} \frac{E_i}{\hbar_{LO}} (E) \frac{dE}{\hbar_{LO}} , \\ D_{LO}^t \frac{n_{\max}}{i-1} \frac{2}{i} \frac{E_i}{\hbar_{LO}} ^2(E) \frac{dE}{\hbar_{LO}} .$$

Обратное фурье-преобразование дает временную зависимость скорости прихода на нижнее состояние:

$$f_1(t)/_{1} \sqrt{2 D_{LO}^t} \exp \frac{(t-t_{LO})^2}{2D_{LO}^t} .$$

Таким образом, частицы появляются на нулевом уровне через время t_{LO} после их создания в исходном состоянии, а дисперсия моментов прихода на нижний уровень равна $\sqrt{D_{LO}^t}$. Функция распределения на нулевом уровне равна

$$f_0(t) \frac{1}{2} 1 (t-t_{LO})/\sqrt{2D_{LO}^t} ,$$

где (x) — функция ошибок. Полученный результат имеет диффузионную природу, а причина «размазки» времени

прихода связана с вероятностным характером перехода с одного уровня на другой.

Электрон (дырка) с энергией E может быть описана как квазиклассическая частица, расположенная в точке \mathbf{r} и обладающая скоростью $\mathbf{v} = \hbar^{-1} E(\mathbf{k})/\mathbf{k}$. В модели с параболическим законом дисперсии скорость равна $\hbar\mathbf{k}/m$. Таким образом, частица за время t сдвигается из точки \mathbf{r} в точку $\mathbf{r} + \mathbf{v}t$. Средний сдвиг частицы, находящейся на определенном уровне, за время жизни на данном уровне, равен v_i . Для расчета полного сдвига за все время остывания можно выделить два предельных случая. В первом случае предполагается, что испускание фонона не изменяет направление движения. При этом полный сдвиг частицы от места своего рождения за время остывания t_{LO} может быть оценено как

$$r_{LO} = v_i \frac{E_i}{\hbar} t_{LO} = v(E) \frac{E}{\hbar} t_{LO} \quad (3.13)$$

В другом предельном случае предполагается, что при каждом рассеянии информация о направлении движения полностью теряется. Как и для случая брауновского движения, квадрат полного сдвига частицы определяется суммированием квадратов элементарных сдвигов:

$$(r_{LO})^2 = v_i^2 \frac{E_i^2}{\hbar} t_{LO}^2 = v^2(E) \frac{E^2}{\hbar} t_{LO}^2 \quad (3.14)$$

Движение частицы в первом случае имеет характер замедляющегося перемещения в одном направлении и носит диффузионный характер во втором случае. Можно показать, что при взаимодействии с оптическими фононами частица «помнит» направление своего перемещения в течении примерно $\ln(4E/\hbar_{LO})$ рассеяний. Таким образом, сдвиг частицы имеет промежуточное значение между значениями, вычисляемыми по формулам (3.13) и (3.14). Частичная память о направлении движения связана с наличием $|\mathbf{k}|^2$ в знаменателе уравнения (3.5), что дает предпочтение рассеянию с малым изменением импульса частицы (и тем самым малым изменением направления движения). Для других механизмов рассеяния ситуация может существенно отличаться.

3.3 Кинетическое уравнение в приближении дрейфа по энергии

При предыдущем рассмотрении остыивания быстрой частицы учитывалось только взаимодействие с продольными оптическими фононами, связанными с поляризацией и продольными электрическими полями. Другие типы взаимодействия (например, деформационное взаимодействие с акустическими фононами) не связано напрямую с макроскопическими полями и тем самым не вносят вклад в интеграл столкновений в форме (I.3.47). Однако окончательное выражение для интеграла столкновений с акустическими фононами совпадает с (3.3), если заменить множитель F_{opt}^s (заданный уравнением (I.14.11)) на F_{ac}^s (I.14.2) и провести суммирование по всем ветвям фононов. Поскольку энергии акустических фононов начинаются прямо от нуля, нет области температур, в которой можно пренебречь процессами поглощения фононов. В то время как оптические фононы играют основную роль на первых стадиях термализации частицы, взаимодействие с акустическими фононами завершает ее термализацию. В состоянии термического равновесия число актов испускания фононов равно числу актов их поглощения. Тем самым полное время жизни электрона или дырки в свободном термализованном состоянии на дне (потолке) соответствующей зоны не определяется процессами взаимодействия с фононами. Это время жизни определяется другими процессами (в основном, захватом на ловушки, автолокализацией, рекомбинацией и т.д.). Кинетика некоторых из этих процессов будет обсуждена ниже.

Вероятности различных процессов суммируются в интеграле столкновений. Тем самым полное время жизни может быть определено как

$$\frac{1}{s^{\text{tot}}} + \frac{1}{s^s}$$

и короче минимального парциального времени жизни.

Кинетическое уравнение может быть записано в общем виде, если функция распределения зависит только от энергии, и числа заполнения состояний с одинаковой энергией, но отличающимися другими квантовыми числами, пропорциональны соответствующим парциальным плотностям состояний.

В таком приближении можно ввести функцию распределения $f(E)$ (3.6), и кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{f(E)}{t} - \frac{1}{2^2} \int_0^d \frac{d^3 k}{\mathbf{k}^2} \operatorname{Im} \left| \frac{1}{\gamma(\epsilon, \mathbf{k})} \right|_{mn}^2 |_{nm}^2 \Big|_{\mathbf{k}} \\ (\hbar - E_n - E_m) (E - E_n) \frac{n f(E - \hbar)}{g(E - \hbar)} - \frac{(n-1)f(E)}{g(E)} \\ \left|_{mn}^2 \right|_{\mathbf{k}}^2 (\hbar - E_m - E_n) (E - E_n) \\ \frac{(n-1)f(E - \hbar)}{g(E - \hbar)} - \frac{n f(E)}{g(E)},$$

где $n = [1 - \exp(-\hbar/k_B T)]^{-1}$. Энергии E_n предполагаются растущими с ростом индекса n . Если ввести среднее значение матричного элемента взаимодействия между состояниями с энергиями E и E' с помощью определения

$$M_{\mathbf{k}}(E, E') g(E) g(E') \\ \frac{1}{k^2} \left|_{mn}^2 \right|_{\mathbf{k}}^2 (E - E_m) (E - E_n), \quad (3.15)$$

кинетическое уравнение можно упростить:

$$\frac{f(E)}{t} - \frac{1}{2^2} \int_0^d d^3 k \operatorname{Im} \left| \frac{1}{\gamma(\epsilon, \mathbf{k})} \right| M_{\mathbf{k}}(E, E - \hbar) \\ g(E) g(E - \hbar) (n - 1) \frac{f(E - \hbar)}{g(E - \hbar)} e^{-\hbar/k_B T} - \frac{f(E)}{g(E)} \\ M_{\mathbf{k}}(E - \hbar, E) g(E - \hbar) g(E) \\ n - e^{-\hbar/k_B T} \frac{f(E)}{g(E)} e^{-\hbar/k_B T} - \frac{f(E - \hbar)}{g(E - \hbar)}. \quad (3.16)$$

Если учитывать взаимодействие только с фононами, интегрирование по \mathbf{k} может быть ограничено максимальной частотой оптического фонона M . Если $f(E)$ является достаточно гладкой функцией, и $\hbar M \ll E$, можно разложить $f(E)$ в ряд

Тейлора, и окончательно получим уравнение диффузии по энергии

$$\frac{f(E)}{t} = \frac{D^E(E) g(E) e^{-E/k_B T}}{E} \frac{f(E)}{g(E)} e^{E/k_B T}, \quad (3.17)$$

где коэффициент диффузии по энергии равен

$$D^E(E) = \frac{\hbar^2}{2} \int_0^M d^3k \operatorname{Im} \frac{1}{\gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k})} (n-1) M_{\mathbf{k}}(E, E - \hbar) g(E - \hbar) \\ n M_{\mathbf{k}}(E, E - \hbar) g(E - \hbar). \quad (3.18)$$

Это выражение для диффузии по энергии может быть использовано и для расчета скорости релаксации в пьезо- и сегнетоэлектрических кристаллах, в которых акустические фононы имеют значительную поляризационную компоненту.

Оценим средний квадрат (3.15) матричного элемента для параболического закона дисперсии электрона с массой m . Поскольку закон дисперсии зависит только от абсолютного значения \mathbf{k} , матричный элемент также является изотропным. После подстановки соотношения (3.4) в (3.15) и перехода от суммирования по n и m к интегрированию по \mathbf{k}_n и \mathbf{k}_m , можно получить

$$M_{\mathbf{k}}(E, E) g(E) g(E) = \frac{e^2 V}{(2\pi)^3 k^2} \int d^3k_m \int d^3k_n (\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_m - \mathbf{k}) \\ E \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_m^2}{2m} E \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_n^2}{2m} \\ \frac{e^2 V}{(2\pi)^2 k^2} \int_1^1 dx \int_0^k_n k_n^2 dk_n \\ E \frac{\hbar^2 (k_n^2 - k^2 - 2k_n kx)}{2m} E \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_n^2}{2m} \\ \frac{e^2 V m^2}{(2\pi)^2 k^3 \hbar^4} \int_1^1 dx \int x \frac{E - E - \hbar^2 k^2 / 2m}{2\hbar k / \sqrt{2m - E}}$$

$$\begin{aligned} \frac{e^2 V m^2}{(2)^2 k^3 \hbar^4} & \quad E - E - \hbar k \sqrt{2E/m} - \hbar^2 k^2 / 2m \\ & \quad E - E - \hbar k \sqrt{2E/m} - \hbar^2 k^2 / 2m . \end{aligned} \quad (3.19)$$

Здесь x — косинус угла между \mathbf{k} и \mathbf{k}_n , (x) — единичный скачок (функция Хевисайда).

Если воспользоваться выражением (3.1) для $\text{Im}(\sim^{-1})$, справедливым для оптических фононов, можно получить выражение для коэффициента диффузии

$$g(E) D_{LO}^E(E) = \frac{Ve^2 m^3_{LO}}{4^2 \hbar^2} (2n_{LO} - 1) \ln \left| \frac{\sqrt{E} - \hbar_{LO}}{\sqrt{E} + \hbar_{LO}} \right|.$$

После деления этого соотношения на плотность состояний $g(E)$ (I.4.10) для параболического закона дисперсии, можно получить

$$D_{LO}^E(E) = \hbar^2 \frac{2}{LO} (2n_{LO} - 1) / {}_0^0_{LO}(E) , \quad (3.20)$$

где ${}_0^0_{LO}(E)$ определено соотношением (3.9). Диффузионное уравнение (317) объясняет диффузионный характер остывания электронных состояний, описанного в разделе 3.2.

Взаимодействие с акустическими фононами может быть исследовано аналогичным образом. Гамильтониан взаимодействия с оптическими фононами отличается от гамильтониана взаимодействия с деформационными акустическими фононами заменой множителя F_{opt}^s (I.14.11) на F_{ac}^s (I.14.2). Это позволяет использовать следующее эквивалентное выражение для функции потерь энергии

$$\text{Im} \frac{1}{\tilde{\zeta}(\mathbf{c}, \mathbf{k})} = \frac{s^2 k^3 v}{8c_{LA} e^2 M} (c_{LA} k) (c_{LA} k) \quad (3.21)$$

несмотря на отсутствие макроскопического поляризационного взаимодействия с акустическими LA -фононами. В случае взаимодействия с фононами в кристаллах без центра симметрии меняется показатель степенной зависимости от k в (3.21) с k^3 на k , поскольку акустические фононы в таких пьезоэлектрических кристаллах связаны с поляризацией кристалла.

Функция потерь энергии в этом случае перестает быть изотропной. С другой стороны, деформационное взаимодействие с продольными оптическими фононами (которое нужно учитывать, например, в кристаллах со структурой алмаза, содержащих два одинаковых атома в элементарной ячейке) может быть описано выражением (3.1) с дополнительным коэффициентом k^2 в числителе. Таким образом, для длинноволновых фононов поляризационное взаимодействие намного сильнее деформационного (если существование поляризационных фононов допускается структурой кристалла). Различие в зависимости функции потерь энергии от k для случаев оптических и акустических фононов одного и того же типа (поляризационного или деформационного) связано с наличием частоты в числителях (3.1) и (3.21). Для акустических фононов $LA - kc_{LA}$, и тем самым для них появляется дополнительный множитель k .

Для коротковолновых фононов сила взаимодействия становится приблизительно одинаковой для обоих типов взаимодействия. Более того, нет корректной процедуры разделения поляризационного взаимодействия от деформационного. Это связано с природой деформационного взаимодействия. Продольная деформация изменяет электрические поля и потенциалы в масштабах элементарной ячейки, то есть создает микроскопические электрические поля. В длинноволновом пределе среднее значение этих полей по всей элементарной ячейке обращается в ноль. Поляризационное же взаимодействие создает при таком усреднении макроскопические электрические поля. Для коротковолновых фононов эта разница пропадает, поскольку все поля сильно меняются от одной ячейки к другой, и при усреднении не исчезают. Более подробно это обсуждается, например, в [3].

Подстановка (3.21) в (3.18) дает величину коэффициента диффузии по энергии из-за взаимодействия с LA -фононами:

$$g(E)D_{LA}^E(E) = \frac{\frac{2}{s}Vvm}{1 - \frac{3}{3}Mc_{LA}\hbar^2} \int_0^{k^4} dk n_{c_{LA}k} = 1$$

$$c_{LA} = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad \frac{\hbar k}{2m} \quad c_{LA} = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad \frac{\hbar k}{2m}$$

$$n_{c_{LA}k} \quad c_{LA} \quad \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad \frac{\hbar k}{2m} \quad c_{LA} \quad \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad \frac{\hbar k}{2m} \quad .$$

Анализируя, в каких областях квадратные скобки отличны от нуля, можно записать

$$\begin{aligned} g(E)D_{LA}^E(E) &= \frac{\frac{2}{s}Vvm}{1 - \frac{3}{M\hbar^2}} \int_0^{2m - \sqrt{2E/m}} c_{LA} \left| \frac{\hbar}{k^4 dk} \right| \frac{k^4 dk}{e^{\hbar c_{LA}k/k_B T}} \\ &= \frac{\frac{2}{s}Vvm}{1 - \frac{3}{M\hbar^2}} \int_0^{2m - \sqrt{2E/m}} c_{LA} \left| \frac{\hbar}{e^{\hbar c_{LA}k/k_B T} - 1} \right|^4 dk. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Это выражение записано для $E = m |c_{LA}^2|/2$. Только для таких энергий разрешенными являются как процессы поглощения, так и испускания акустических фононов. Поскольку скорость звука много меньше типичных скоростей электронов, это ограничение играет незначительную роль. Первый интеграл в (3.22) описывает процессы испускания фононов, а второй — их поглощения. Условия существования обоих процессов подробно были описаны в §I.14.

Если энергия E относительно мала ($E \ll k_B T^2 / 8m |c_{LA}|$), как процесс поглощения, так и испускания имеют приблизительно одинаковые вероятности, и можно разложить экспоненты в знаменателях:

$$g(E)D_{LA}^E(E) = \frac{\frac{2}{s}Vvm}{1 - \frac{3}{M\hbar^2}} \frac{k_B TE^2}{e^{\hbar c_{LA}k_B T} - 1}.$$

Отсюда коэффициент диффузии для относительно малых энергий равен

$$D_{LA}^E(E) = \frac{2^{3/2} \frac{2}{s} Vvm}{M\hbar^4} \frac{k_B TE^{5/2}}{e^{\hbar c_{LA}k_B T} - 1}. \quad (3.23)$$

Для больших энергий ($E - k_B^2 T^2 / 8m c_{LA}$) знаменатель второго члена в уравнении (3.22) оказывается большим в большей части области интегрирования, в то время как знаменатель первого члена в этой же области равен единице. Тем самым в этой области энергий основными оказываются процессы испускания относительно коротковолновых акустических фононов:

$$D_{LA}^E(E) = \frac{32 \frac{2}{s} v m^3 c_{LA} E^2}{5 M \hbar^3}. \quad (3.24)$$

и коэффициент диффузии перестает зависеть от температуры.

Из сравнения соотношения (3.16) с выражением для D^E (3.18) легко видеть, что обратное время жизни $\tau^{-1}(E)$ описывается выражением, имеющим ту же структуру, что и (3.18), но без множителя $(\hbar)^2$. Тем самым для оптических фононов связь между коэффициентом диффузии по энергии и временем жизни оказывается тривиальной:

$$D_{LO}^E(E) = \hbar^2 \tau_{LO}^{-2} \tau_{LA}^{-1}(E),$$

в то время как для акустических фононов эта связь не столь очевидна. Вычисление $\tau_{LA}^{-1}(E)$ дает

$$\tau_{LA}^{-1}(E) = \frac{\frac{2}{s} v m^{3/2} k_B T E^{1/2}}{2^{1/2} M \hbar^4 c_{LA}^2}$$

для низких энергий ($E - k_B^2 T^2 / 8m c_{LA}$) и

$$\tau_{LA}^{-1}(E) = \frac{32 \frac{2}{s} v m^2 E}{3 M \hbar^3 c_{LA}}$$

для высоких энергий ($E - k_B^2 T^2 / 8m c_{LA}$).

Для низких температур и для энергий E , больших $k_B T$ наиболее быстро изменяющимся множителем в квадратных скобках уравнения (3.17) является экспонента. В этом случае кинетическое уравнение может быть упрощено:

$$\frac{f(E)}{t} = \frac{1}{E} S^E(E) f(E), \quad (3.25)$$

где $S^E(E) = D^E(E)/k_B T$ — скорость релаксации по энергии.

Тем самым для низких температур или относительно высоких значений энергии релаксация не является дрейфом, имеющим диффузионный характер, а принимает характер монотонной потери энергии. Уравнение (3.25) можно легко решить для начального условия $f(E)|_{t=0} = (E - E_i)$, используя стандартные методы решения уравнений с частными производными. Полное время термализации будет равно

$$t^E = \frac{E_i}{S^E(E)} \int_0^{E_i} \frac{dE}{S^E(E)}.$$

Взаимодействие с акустическими фононами важно не только для энергий E , меньших энергии оптических фононов. Было показано [4], что скорость энергетической релаксации горячих электронов с энергиями порядка $(0,5 \dots 1)E_g$ над дном зоны проводимости в щелочно-галоидных кристаллах определяется в основном взаимодействием с акустическими фононами, а не с LO -фононами, поскольку взаимодействие электрона с фононами первого типа возрастает с ростом E , в то время как взаимодействие с оптическими фононами ослабевает (рис. 6). Это утверждение находится в согласии с энергетической зависимостью коэффициентов диффузии (3.20), (3.23) и (3.24), из которой получается зависимость S от энергии.

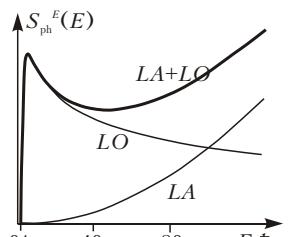


Рис. 6. Схематическая зависимость скорости релаксации по энергии при взаимодействии с продольными оптическими и акустическими фонона-

3.4 Пространственная диффузия зонных возбуждений

Электроны (дырки), находящиеся в термализованном состоянии, могут перемещаться в пространстве. Если ввести функцию распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$, которая зависит не только от волнового вектора \mathbf{k} возбуждения, но также и от координаты \mathbf{r} (как уже выше было сказано, это возможно сделать в квазиклассическом пределе), производная по времени в кинетическом уравнении должна быть заменена на

$$\frac{f}{t} - \frac{f}{t} \mathbf{v} \frac{f}{\mathbf{r}}.$$

В общем случае скорость возбуждения \mathbf{v} определяется из закона дисперсии $E(\mathbf{k})$ для возбуждения: $\mathbf{v} = \hbar^{-1} E(\mathbf{k}) / \mathbf{k}$.

Если рассеяние приводит к быстрой релаксации по импульсу и относительно более медленной релаксацией по энергии, удобно ввести другую функцию распределения: $f(\mathbf{r}, E)$ вместо $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$. В этом случае направление скорости возбуждения становится неопределенным и можно вывести уравнение диффузии, описывающее распространение частиц:

$$\frac{f}{t} - \frac{f}{t} D^R(E) \frac{\partial^2 f}{\mathbf{r}^2}.$$

Здесь введен зависящий от энергии коэффициент диффузии в обычном пространстве $D^R(E)$.

Коэффициент диффузии для термализованного состояния может быть получен из формулы

$$D_{ph}^R = \overline{D_{ph}^R(E)} = \overline{v^2(E)} \overline{l_{ph}(E)/3} = \overline{l_{ph}^2(E)/3} \overline{v^2(E)},$$

где $v(E)$ — скорость частицы с энергией E , $l_{ph} = v(E) \tau_{ph}(E)$ — средняя длина пробега по отношению к рассеянию на фононах. Для параболического закона дисперсии $v(E) \propto (2E/m)^{1/2}$. Поскольку диффузия играет основную роль в термализованном состоянии, взаимодействием с оптическими фононами можно пренебречь (если $k_B T \ll \hbar \omega_{LO}$). В связи с этим приведем только коэффициент пространственной диффузии для взаимодействия с акустическими фононами в термализованном состоянии:

$$D_{LA}^R(E) = \frac{(2\pi)^{1/2} M \hbar^4 c_{LA}^2}{3 \frac{2}{s} v m^{5/2} (k_B T)^{1/2}}.$$

Это выражение может быть оценено с помощью упрощенной формулы

$$D_{ph}^R = \overline{v^2}_{ph}/3 = \overline{l_{ph}^2}_{ph}/3, \quad (3.26)$$

где $\bar{v} = (3k_B T / m)^{1/2}$ — термическая скорость частицы с массой m , τ_{ph} — среднее время рассеяния для частицы с энергией $k_B T$, а \bar{l}_{ph} — средняя длина пробега ($\bar{l}_{ph} = \bar{v} \tau_{ph}$).

Время жизни τ_{ph} в формуле (3.26) в общем случае отличается от времени жизни, введенного для энергетической релаксации, поскольку оно должно описывать релаксацию импульса. Если в результате каждого акта рассеяния направление импульса делается полностью случайным, то эти два времени совпадают. В противоположном случае (например, при рассеянии на LO-фононах в ионных кристаллах) изменение импульса возбуждений для большей части актов рассеяния относительно мало. Тем самым усреднение по импульсам происходит после истечения так называемого транспортного времени жизни τ_{ph}^{tr} , которое больше τ_{ph} . Для поляризационных LO-фононов такое время жизни определяется формулой (3.9) без логарифмического множителя.

Если к кристаллу приложено электрическое поле $\mathcal{E}(\mathbf{r})$, оно создает дополнительное направленное перемещение заряженных возбуждений. Такое перемещение имеет дрейфовый, а не чисто диффузионный характер, то есть центр тяжести возбуждений смещается в направлении приложенного поля для положительных частиц и в противоположном направлении для отрицательных. Это поведение можно описать введением в кинетическое уравнение дрейфового члена:

$$\frac{\mathbf{f}}{t} - \frac{\mathbf{f}}{t} - \mathbf{r} D^R(E) \frac{\mathbf{f}}{\mathbf{r}} z(\mathbf{r}) \mathcal{E}(\mathbf{r}) f . \quad (3.27)$$

Здесь ze — заряд частицы, а z — коэффициент подвижности. Этот коэффициент для термализованного состояния связан с коэффициентом пространственной диффузии соотношением Эйнштейна (см., например, [5])

$$eD^R/k_B T .$$

Уравнение (3.27) может быть использовано и для неоднородных систем, в которых коэффициент диффузии является функцией координат.

Понятием диффузии электронных возбуждений можно пользоваться только в том случае, когда длина свободного пробега l_{ph} является минимальным параметром размерности

длины, характеризующим систему. Для различных типов кристаллов l_{ph} меняется от десятых долей нанометра до десятков нанометров. Поэтому диффузионное приближение справедливо для большого числа кристаллов. В противоположном случае, когда рассеяние имеет низкую вероятность и реализуется случай газовой кинетики возбуждений, средняя длина пробега оказывается большой, и траектории движения частиц представляют собой прямые линии. Волновые функции в этом случае являются хорошими блоховскими функциями, и волновой вектор остается хорошим квантовым числом. Такой случай может реализоваться в очень чистых кристаллах при низких температурах.

3.5 Пространственная диффузия локализованных возбуждений

Выражение D_{ph}^E (3.26) для коэффициента пространственной диффузии через термическую скорость \bar{v} применимо только в том случае, когда длина пробега больше постоянной решетки. В противном случае необходимо использовать формулу со средней длиной свободного пробега l_{ph} .

Основными каналами дальнейшей релаксации возбуждений, которые определяют их полное время жизни в свободном состоянии, являются связывание электрона и дырки в экзитон, непосредственная электронно-дырочная рекомбинация с испусканием фотона, и захват электрона или дырки дефектом любого типа (ловушкой, центром рекомбинации и т.д.) или их автолокализация. Первые два канала приводят к образованию незаряженных возбуждений, миграция которых обсуждается ниже. В остальных случаях создаются заряженные локализованные возбуждения. Захваченные дефектами возбуждения могут располагаться только в дефектных узлах решетки, в то время как автолокализованные возбуждения могут находиться в произвольной элементарной ячейке кристалла. Радиус автолокализованных дырок в ионных кристаллах достаточно мал, и такие возбуждения должны рассматриваться на микроскопическом уровне.

Как уже обсуждалось в разделе I.14.4, двухгалоидные автолокализованные дырки (V_K -центры) ориентированы в решетке NaCl в направлении \mathbf{n} . Тем самым в процессе миграции дырок могут изменяться как их положение, так и ориентация. Углы между эквивалентными направлениями ориентации

V_K -центров равны 60° и 90° (см. рис. 7). Наиболее вероятными являются скачки V_K -центров из одного положения и ориентации в другую таким образом, что один из ионов, образующих V_K -центр, остается на месте. Подобные перемещения сдвигают центр массы V_K -центра на расстояние $a/2^{3/2}$, где a — постоянная решетки, и при этом ось поворачивается на 60° . Теория диффузии с фиксированной длиной скачка дает выражение для коэффициента диффузии $D = \frac{a^2}{6} \tau_0^2$, где τ_0 — среднее время между скачками. Скачки активируются в основном термическим способом:

$$\tau_0^{-1} = \tau_0^r \exp(-E_r/k_B T),$$

где введена энергия активации реориентации E_r и частотный фактор τ_0^r . Тем самым коэффициент диффузии существенно зависит от температуры

$$D = \frac{a^2}{48} \tau_0^r \exp(-E_r/k_B T).$$

Такие реориентационные скачки могут давать только относительно низкие коэффициенты диффузии автолокализованных дырок. С ростом температуры могут включаться дополнительные процессы, в частности, термическое разрушение V_K -центров. Вероятность такой делокализации также носит активационный характер:

$$\tau_d^{-1} = \tau_0^d \exp(-E_d/k_B T),$$

где E_d — энергия активации делокализации. Дырка переходит при этом в свободное состояние, и в этом состоянии может отбежать на достаточно большое расстояние перед тем, как вторично автолокализоваться. Вероятность термической делокализации дырки значительно меньше вероятности ее реориентации, однако коэффициент диффузии может

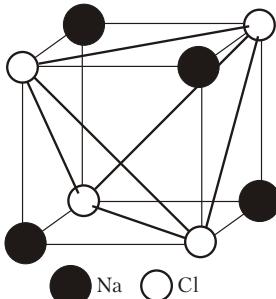


Рис. 7. Направления образования автолокализованной дырки в кристалле NaCl.

определяться именно делокализацией, поскольку длина пробега дырки в свободном состоянии много больше длины одного скачка.

Случай диффузии электрона (дырки), захваченного на дефект, аналогичен диффузии автолокализованной дырки за исключением того, что электрон не может быть захвачен в произвольной ячейке решетки, а только в дефектной позиции. Тем самым миграция захваченных частиц должна быть связана с термоактивированным высвобождением носителей заряда из ловушек в зону проводимости (валентную зону), поскольку скачки между дефектными центрами возможны только при большой концентрации дефектов. Проблема, связанная с такими скачками по случайным образом расположенным центрам, достаточно сложна и аналогична проблеме перколяции в неупорядоченных системах, и здесь рассматриваться не будет.

Тем не менее даже при достаточно низкой концентрации дефектов термически активированные скачки из одного центра в другой без выхода в зону важны в том случае, когда в кристаллах образуются ассоциаты дефектов. Такие ассоциаты являются сложными дефектами, состоящими из двух и более примесей или других элементарных дефектов (вакансий, межузельных атомов и т.д.). Образование таких ассоциатов достаточно типично в том случае, когда заряд примесного иона отличается от заряда замещаемого иона, и при этом для сохранения нейтральности рядом с таким ионом располагается еще один дефект — компенсатор заряда. В таком случае возбуждение, захваченное одним дефектом, может переноситься на другой в том же ассоциате.

В таких дефектных парах важными являются два типа переноса. Первым является уже упомянутый термоактивационный механизм, который сильно зависит от температуры, но относительно слабо зависит от расстояния между компонентами пары (только из-за зависимости энергии термоактивационного переноса от этого расстояния). При относительно низких температурах основным механизмом становится туннелирование, которое практически не зависит от температуры, но сильно зависит от расстояния между центрами. Вероятность переноса заряда падает экспоненциально с увеличением этого расстояния. Тем самым туннелирование важно только для близко расположенных центров, находящихся на расстоянии одной-двух постоянных решетки. Такой механизм часто

определяет низкотемпературную люминесценцию. Основным проявлением такого механизма является кинетика люминесценции. В первые моменты времени туннелирование происходит между очень близкими парами, в то время как при больших временах в процесс переноса заряда включаются и оставшиеся пары. Тем самым затухание люминесценции может быть описано законом Беккереля $I_{\text{lum}} \sim (1 - t)^{\alpha}$, где близко к единице. Подробное описание подобного неэкспоненциального затухания будет приведено ниже. Наиболее сложным случаем является комбинация термоактивационного процесса и туннелирования, когда энергия системы поднимается благодаря поглощению фононов до такого уровня, когда становится эффективным туннелирование. Этот случай соответствует промежуточным температурам и описывает переходную область от одного процесса к другому.

Температурная зависимость времени делокализации может непосредственно наблюдаться в ряде процессов. Рассмотрим автолокализованный экситон (АЛЭ) с радиационным временем τ_{rad} и временем делокализации τ_d , и предположим, что после делокализации экситон с высокой вероятностью захватывается примесью (и тем самым не будет испускать фотон люминесценции в своей полосе свечения). Полное время жизни такого АЛЭ τ_{tot} вычисляется из $\frac{1}{\tau_{\text{tot}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_d}$. Отсюда следует, что квантовый выход люминесценции АЛЭ уменьшается на множитель

$$\frac{\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_d}}{\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_d}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_d}{\tau_{\text{rad}}} \exp(-E_d/k_B T)},$$

который равен единице для температур, меньших чем так называемая температура делокализации T_d (определенная из соотношения $\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_d} \exp(-E_d/k_B T) = 1$) и быстро падает до нуля с ростом температуры. Форма этой температурной зависимости допускает простое вычисление параметров τ_d и E_d . Такой закон температурного уменьшения эффективности люминесценции известен как тушение Мотта и наблюдается во всех случаях, когда термоактивационные процессы конкурируют с независящими от температуры.

§ 4 Захват электронов

4.1 Захват на заряженные дефекты путем испускания акустических фононов

Вернемся к исследованию уравнения диффузии по энергии (3.17) (уравнению Фоккера–Планка). В этом уравнении $g(E)$ — плотность состояний с энергией E . Происхождение соответствующих состояний может быть любое — это могут быть как зонные, так и примесные состояния. Это дает возможность использовать уравнение диффузии по энергии не только для описания термализации состояний ко дну зоны, но также исследовать и захват частиц на ловушки. Обсудим захват заряженной частицы на противоположно заряженные центры. Диффузионное уравнение можно использовать только в том случае, если имеется много состояний, соответствующих возбужденным состояниям центров, и если расстояние по энергии между этими состояниями меньше типичной энергии фона. В таком приближении захват может быть описан как процесс энергетической диффузии из зонных состояний на верхние возбужденные состояния дефекта. Вероятность захвата будет определяться состояниями, энергия связи которых $|E_b|$ порядка $k_B T$, поскольку при прохождении частицы на более глубокие состояния вероятность ее выхода из центра оказывается очень малой. В области энергий, соответствующих более глубоким состояниям, приближение квазинепрерывного распределения уровней дефекта по энергии очевидно нарушается, и захват на эти состояния может определяться радиационными или многофононными процессами. Этот механизм захвата с последовательным спуском частицы по энергетической «лесенке» состояний называется каскадным процессом захвата.

Квазиконтинуальные уровни энергий образуются только центрами, взаимодействующими с носителями заряда путем кулоновского притяжения. Ограничимся только этим

случаем. Плотность состояний для таких дефектных состояний представлена в разделе I.10.2. Напомним, что имеются две асимптотические области: $E < E_2$ (см. рис. 8, обозначения приведены в разделе I.10.2), где хорошим приближением для плотности состояний является плотность свободных состояний $g_f(E)$ (I.4.10), и $E > |E_1|$, где для плотности состояний может использоваться соотношение (I.10.4). Приведенное ниже рассмотрение справедливо в том случае, если термическая энергия больше ширины пограничной области: $k_B T \gg E_1, E_2$.

Таким образом, плотность электронных состояний в кристалле с дефектами имеет хвост в область запрещенных энергий, и термализованные состояния электронов в этих кристаллах уже не являются состояниями на дне зоны проводимости. Равновесное распределение электронов равно

$$f_0(E) = F_0 g(E) \exp(-E/k_B T). \quad (4.1)$$

Нормировочная константа будет рассчитана ниже. Плотности состояний для положительных энергий и для отрицательных энергий различаются на несколько порядков величины (для малых концентраций примесей). Тем самым релаксация включает в себя две стадии: быструю термализацию зонных электронов и намного более медленный процесс захвата на центры. Эти два различных масштаба времен связаны с так называемым эффектом «бутылочного горла», когда полная вероятность процесса определяется малой вероятностью начальных стадий захвата. Кинетическое уравнение (3.17) для стационарного возбуждения, при котором образуются \mathcal{I} электронов с энергией E_i в единицу времени в единичном объеме, может быть записано с использованием функции (4.1):

$$\frac{f(E)}{t} = 0 - \frac{1}{E} D^E(E) f_0(E) - \frac{f(E)}{E f_0(E)} \mathcal{I}(E - E_i).$$

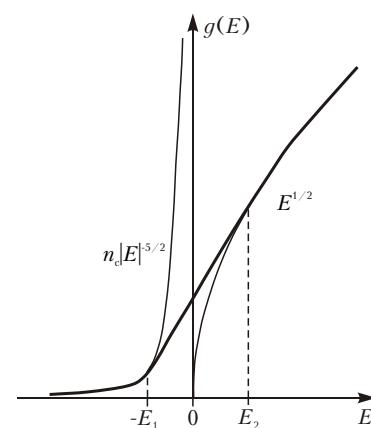


Рис. 8. Плотность состояния кристалла с заряженными дефектами.

Решение этого уравнения может быть получено с помощью метода, аналогичного использованному в [6]. В интервалах энергий $E - E_i$ и $E + E_i$ можно легко записать первый интеграл этого уравнения:

$$\frac{f(E)}{E f_0(E)} = \frac{C}{D^E(E) f_0(E)} \text{ для области } E - E_i, \quad (4.2)$$

и аналогичное уравнение с константой C для области $E + E_i$. Эти две константы связаны с интенсивностью возбуждения:

$$C = C' = I.$$

Константы C , равны потоку частиц по энергии. Поскольку нет дополнительных источников частиц с энергией выше энергии E_i , при которой создаются частицы в кристалле, распределение электронов выше энергии E_i соответствует отсутствию потока по энергии: $C = 0$. Отсюда следует, что $C = I$. Уравнение (4.2) также может быть проинтегрировано:

$$\frac{f(E)}{f_0(E)} = \frac{I dE}{D^E(E) f_0(E)} = \frac{f(E_i)}{f_0(E_i)}, \quad E > E_i. \quad (4.3)$$

Поскольку $C = 0$, распределение частиц выше энергии E_i соответствует равновесному (4.1).

Обсудим случай, когда высвобождение электронов из центров пренебрежимо мало по сравнению с их рекомбинацией. Поток в энергетическом пространстве I в этом стационарном случае будет полностью определяться рекомбинацией. Тем самым граничное условие для E может быть записано как

$$f(E)/f_0(E) = 0 \text{ при } E = E_i.$$

В нашем приближении этот предел справедлив, если скорость рекомбинации определяется состояниями с энергией $|E| = k_B T$. Благодаря этому пределу можно вычислить константу в уравнении (4.3):

$$\frac{f(E)}{f_0(E)} = \frac{I dE}{D^E(E) f_0(E)}, \quad E > E_i \quad (4.4)$$

Поскольку плотность состояний для отрицательных энергий много меньше, чем для положительных, интеграл в (4.4)

полностью определяется отрицательными энергиями. Тем самым для положительных энергий функция распределения пропорциональна равновесной:

$$\frac{f(E)}{f_0(E)} = \frac{0}{D^E(E)f_0(E)}, E > 0$$

В стационарном случае можно записать кинетическое уравнение для полной концентрации n_e свободных зонных электронов

$$\frac{n_e}{t} = I - n_e = 0, \quad (4.5)$$

Здесь введена скорость захвата I . С другой стороны, концентрация n_e определяется интегралом от функции распределения по зонным состояниям, то есть по положительным энергиям:

$$n_e = \int_0^\infty f(E) dE = \int_0^\infty f_0(E) dE = \frac{\int_0^\infty I dE}{D^E(E)f_0(E)}. \quad (4.6)$$

Из сравнения выражений (4.5) и (4.6) мы находим скорость захвата I :

$$\frac{1}{D^E(E)f_0(E)} \int_0^\infty dE.$$

где f_0 в (4.1) предполагается нормированной на единицу:

$$\frac{1}{F_0} \int_0^\infty g(E) e^{-E/k_B T} dE.$$

Обратим внимание, что нормировочный интеграл берется только по положительным энергиям, в то время как константа определяется интегралом по отрицательным энергиям. Поэтому концентрация центров n_c не изменяет нормировочную константу F_0 , поскольку плотность состояний для положительных энергий (I.4.10) не содержит n_c . С другой стороны, скорость захвата пропорциональна n_c , поскольку плотность состояний для отрицательных энергий (I.10.4) пропорциональна концентрации центров. Можно ввести скорость захвата

на один центр: n_e / n_c . С использованием этого обозначения кинетическое уравнение (4.5) для концентрации электронов может быть переписано в виде

$$\frac{n_e}{t} = \mathcal{I} n_e n_c, \quad (4.8)$$

который подчеркивает бимолекулярный характер взаимодействия между электроном и центром. Таким образом, окончательное выражение для скорости захвата принимает вид (использовались уравнения (4.7) и (4.1)):

$$\frac{1}{D^E(E)} \frac{\exp(-E/k_B T) dE}{F_0 g(E)}. \quad (4.9)$$

Это выражение применимо для любой плотности состояний. Для параболического закона дисперсии из уравнений (I.10.4) и (4.9) можно получить выражение для константы F_0 , откуда

$$\frac{1}{e^{3/2}} \frac{8(k_B T)^{3/2}}{e^6} \int_0^3 \frac{\exp(-E/k_B T) E^{5/2} dE}{D^E(E)}.$$

Таким образом, скорость захвата определяется коэффициентом диффузии в энергетическом пространстве для отрицательных энергий. Этот коэффициент может быть вычислен также с помощью квазиклассического приближения. Мы будем использовать уравнение (3.18), где среднее значение матричного элемента $M_{\mathbf{k}}$ определяется уравнением (3.15). Единственным отличием от рассмотрения, проведенного в предыдущем параграфе, является учет состояний с отрицательной энергией. Для малых концентраций центров квадрат матричного элемента $|M_{nm}|^2_{\mathbf{k}}$ отличен от нуля только для переходов между состояниями одного и того же центра. Это вносит в коэффициент диффузии малый дополнительный множитель. Вторым отличием, которое возникает при отрицательных энергиях, является отсутствие сохранения импульса в матричном элементе. Тем не менее, в рамках квазиклассического приближения можно использовать значения матричных элементов, полученных с использованием плоских волн.

Вычисление коэффициента диффузии должно проводиться с помощью квазиклассического приближения, которое

было использовано в уравнении (I.10.5). Необходимо взять интеграл от квадрата матричного элемента (3.15), в котором энергии E и E рассматриваются как кинетические энергии и которые тем самым зависят от расстояния r до центра. После интегрирования среднее значение квадрата матричного элемента должно быть подставлено в формулу для коэффициента диффузии (3.18). Это означает, что возможно вычислить произведение $g(E)D^E(E)$ для отрицательных энергий, интегрируя $g_f(E_k)D_f^E(E_k)$ для свободных частиц с положительной кинетической энергией, аналогично тому, что было сделано в уравнении (I.10.5):

$$g(E)D^E(E) = \frac{4}{3} \frac{n_c e^6}{dE_k} \int_0 g_f(E_k) D_f^E(E_k) \frac{(E_k - |E|)^4}{(E_k + |E|)^4} dE_k.$$

Если мы обсуждаем захват, вызванный испусканием акустических фононов, для $D_f^E(E_k)$ необходимо использовать уравнение (3.23). После интегрирования по E_k можно получить

$$g(E)D^E(E) = \frac{4Vn_c}{3} \frac{\frac{2}{s}vm^4 e^6 k_B T}{M\hbar^7 |E|}.$$

Для параболического закона дисперсии нормировочная константа в (4.1) равна

$$F_0 = \frac{\hbar^3}{3} \left(\frac{2}{s} \right)^{1/2} \left(\frac{vm}{k_B T m} \right)^{3/2}.$$

Интегрирование уравнения (4.9) по E дает скорость захвата

$$\frac{8(2)^{1/2}}{3} \frac{\frac{2}{s}vm^{5/2} e^6}{M\hbar^4 (k_B T)^{5/2}}. \quad (4.10)$$

Часто удобно использовать вместо скорости захвата сечение захвата, используя соотношение \bar{v} , где \bar{v} — термическая скорость электрона $(3k_B T / m)^{1/2}$:

$$\frac{8(2)^{1/2}}{3^{3/2}} \frac{\frac{2}{s}vm^3 e^6}{M\hbar^4} R_{On}^3,$$

где $R_{\text{On}} = e^2 / k_B T$ — радиус Онсагера, который определяется из соотношения, что потенциальная энергия дефекта $U(r)$ на этом радиусе равна термической энергии: $|U(R_{\text{On}})| = e^2 / R_{\text{On}} = k_B T$. Сечение захвата для параметров, типичных для щелочно-галоидных кристаллов при комнатной температуре дает $5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и сильно возрастает как T^{-3} с понижением температуры. Подобные ловушки наблюдаются для заряженных примесей в некоторых полупроводниках (см., например, обзор в [7]). Понятие сечение захвата наиболее естественно использовать в газокинетическом приближении.

Полученный выше результат может быть интерпретирован следующим образом. Если мы перейдем от рассмотренной выше модели к модели захвата сферой радиуса R_{On} , внутри которой вероятность захвата равна K (этот модель подробнее будет обсуждаться в §9), можно получить скорость захвата

$$4 K R_{\text{On}}^3 / 3, \quad (4.11)$$

если диффузия является достаточно сильной. Сравнение выражений (4.10) и (4.11) дает

$$K = - \frac{1}{LA} [c_{LA}^2 m / 2k_B T].$$

Можно показать, что средняя энергия, теряемая в одном акте испускания фонона, порядка $m c_{LA}^2 / 2$ (см. раздел 3.3). Тем самым для захвата частица должна испустить $k_B T / (c_{LA}^2 m / 2)$ фононов, что потребует времени порядка $1/K$.

4.2 Захват с учетом оптических фононов

Взаимодействие электронов с поляризационными оптическими фононами можно рассматривать аналогично случаю акустических фононов только в случае высоких температур ($k_B T \ll \hbar \omega_{LO}$). При этом коэффициент диффузии по энергии оказывается равным

$$g(E) D_{LO}^E(E) = \frac{e^8 m^2 \omega_{LO}^3}{3 \hbar^2 |E|^3} \ln \frac{4|E|}{\hbar \omega_{LO}}, \quad |E| \ll \hbar \omega_{LO}.$$

Отсюда скорость захвата равна

$$\frac{(2m)^{1/2}e^8\hbar_{LO}^3}{3(k_B T)^{11/2}} \ln \frac{4k_B T}{\hbar_{LO}}.$$

Эта скорость захвата имеет довольно сильную температурную зависимость.

Случай низких температур является намного более сложным. Тем не менее, мы его рассмотрим, поскольку он может быть полезен для понимания кинетики возбуждений в диэлектриках. Некоторые результаты этого рассмотрения будут использоваться в §11.

Усложнение этого случая объясняется двумя причинами. Во-первых, приближение диффузии по энергии не может быть применимо в случае $k_B T \ll \hbar_{LO}$, и необходимо использовать разностное уравнение (как это было сделано в разделе 3.2). Во-вторых, термализация возбуждений невозможна при учете только оптических фононов без дисперсии, поскольку все изменения энергии являются кратными \hbar_{LO} . Учет зависимости фононной частоты от импульса снимает эту проблему, но время термализации очень сильно зависит от степени дисперсии. Правильным представляется учет акустических фононов для термализации электронной подсистемы. Такие фононы могут уже учитываться в диффузационном приближении. Мы будем предполагать, что взаимодействие с поляризационными оптическими фононами намного сильнее взаимодействия с деформационными акустическими фононами, если энергия электрона становится выше порога испускания LO -фонона ($E > \hbar_{LO}$). Поскольку температура предполагается малой, поглощением LO -фононов можно пренебречь. При наличии дефектов, притягивающих электроны, испускание LO -фононов с переходом на возбужденные состояния дефектов возможно и для энергий $E < \hbar_{LO}$. Такое может произойти, если имеется уровень дефекта с отрицательной энергией $E < \hbar_{LO}$. В квазиклассическом приближении для вычисления времени жизни по отношению к испусканию LO -фонона может быть применен метод, использовавшийся для расчета плотности состояний (I.10.5):

$$\frac{g(E)}{g_{LO}(E)} = \frac{Vn_c e^8 m^2}{4 \cdot 3 \hbar^7 \hbar_{LO}^2} \left(1 - \frac{E}{\hbar_{LO}}\right)^{-5/2}, \quad E < \hbar_{LO}. \quad (4.12)$$

Для значений энергии $E \approx \hbar_{LO}$ произведение $g(E) \frac{1}{\hbar_{LO}}(E)$ выписано в (3.9) и пропорционально $(E - \hbar_{LO})^{1/2}$ вблизи порога. Поскольку вблизи $E \approx \hbar_{LO}$ плотность состояний является гладкой функцией, в зависимости обратного времени жизни от энергии возникают особенности. Сшивка поведения $\frac{1}{\hbar_{LO}}(E)$ в областях положительных и отрицательных значений разности $E - \hbar_{LO}$ подобна проведенной в выражении (I.10.6) и показанной на рис. 8 сшивке для плотности состояний для положительных и отрицательных энергий. Физически причина этого состоит в том, что вероятность перехода из состояния с энергией E будет определяться плотностью конечных состояний с энергией $E - \hbar_{LO}$, у которой имеется особенность, рассмотренная в §I.10.

В случае низких температур нужно рассматривать диффузию только при энергиях $|E|$ порядка $k_B T$. При более высоких энергиях спуск в энергетическом пространстве в стационарном случае может быть описан системой разностных уравнений (см. раздел 3.2)

$$\frac{f(E)}{t} = \frac{f(E - \hbar_{LO})}{\hbar_{LO}(E - \hbar_{LO})} - \frac{f(E)}{\hbar_{LO}(E)} - \mathcal{I} g_I(E) = 0.$$

Здесь \mathcal{I} — интенсивность стационарного создания электронов, энергия которых распределена в соответствии с нормированной функцией распределения $g_I(E)$ ($\int g_I(E) dE = 1$). Такое уравнение может быть легко решено, и для предпоследнего шага в испускании LO-фононов в кристалле без дефектов (на котором энергия попадает в интервал $\hbar_{LO} < E < 2\hbar_{LO}$) получаем

$$\frac{f(E)}{\hbar_{LO}(E)} = \mathcal{I} \sum_{n=0}^{\infty} g_I(E - n\hbar_{LO}). \quad (4.13)$$

Если возбуждение создает электроны с энергией в интервале шире \hbar_{LO} , сумму в уравнении (4.13) можно заменить на интеграл, после чего учесть нормировку $g_I(E)$:

$$\frac{f(E)}{\hbar_{LO}(E)} = \mathcal{I}/\hbar_{LO}. \quad (4.14)$$

Тем самым возбуждения на предпоследнем шаге процесса испускания оптических фононов распределены пропорционально времени жизни по отношению к испусканию фононов.

Описание последнего шага испускания *LO*-фононов требует учета возможности испускания и поглощения *LA*-фононов. Для энергий, превышающих термические энергии $E - k_B T$ можно использовать приближение релаксации по энергии (3.25):

$$\frac{f(E)}{t} - \frac{E S_{LA}^E(E) f(E)}{E S_{LO}^E(E) f(E)} \frac{\frac{f(E - \hbar \omega_{LO})}{S_{LO}(E - \hbar \omega_{LO})}}{\frac{f(E)}{S_{LO}(E)}} = 0. \quad (4.15)$$

Это уравнение может быть решено, если учесть решение (4.14) на предыдущем шаге:

$$f(E) = \frac{I}{S_{LA}^E(E)} \frac{dE}{\hbar \omega_{LO}} \exp \left(\int_E^\infty \frac{dE}{S_{LA}^E(E) / S_{LO}(E)} \right). \quad (4.16)$$

Если $S_{LA}^E(E) = \hbar \omega_{LO} / S_{LO}(E)$, то есть скорость потери энергии при испускании *LO*-фононов намного выше скорости потери энергии при испускании *LA*-фононов, интеграл в экспоненте определяется непосредственной окрестностью нижнего предела и может быть приближенно записан в виде линейной функции $E - E_0$. Внешний интеграл в (4.16) легко вычисляется, и мы возвращаемся к уравнению (4.14). Уравнение (4.15) полезно в том случае, если мы описываем область, в которой *LO*-релаксация сменяется *LA*-релаксацией.

Уравнение (4.15) справедливо для энергий, много больших термической. В области $E - k_B T$ необходимо использовать уравнение диффузии по энергии

$$\frac{f(E)}{t} - \frac{D_{LA}^E(E) f_0(E)}{E f_0(E)} \frac{\frac{f(E - \hbar \omega_{LO})}{S_{LO}(E - \hbar \omega_{LO})}}{\frac{f(E)}{S_{LO}(E)}} = 0. \quad (4.17)$$

Это уравнение соответствует малым концентрациям дефектов, и в связи с этим член, описывающий испускание *LO*-фононов, опущен, поскольку без дефектов в области

$E - k_B T - \hbar_{LO}$ их испускание запрещено (ниже будет про-комментирован и более общий случай). Дальнейшее решение аналогично случаю захвата с испусканием LA -фононов. Единственное отличие состоит в том, что константа интегрирования должна определяться так, чтобы решение уравнения диффузии (4.17) переходило при приближении энергии к \hbar_{LO} в выражение (4.16). Функция распределения в области бутылочного горла диффузии LA -фононов имеет вид

$$\frac{f(E)}{f_0(E)} = I \int_{D_{LA}^E(E)f_0(E)}^E \frac{dE}{\hbar_{LO}} [T(E', E) - T(E - \hbar_{LO}, E - \hbar_{LO})],$$

где

$$T(E', E) = \exp \left[\frac{dE}{S_{LA}^E(E - LO)(E)} \right] \quad (4.18)$$

является вероятностью такого события, когда электрон с энергией E' спускается вниз до энергии E за счет LA -дрейфа без испускания LO -фонона. Если E' больше \hbar_{LO} , вероятность испускания LO -фонона много больше, чем вероятность такого LA -дрейфа. Тем самым для энергий $E > \hbar_{LO}$, $E' < E$ можно положить $T(E', E) = 0$. Подстановка уравнений (3.23), (3.9) в (4.18) дает

$$T(E', E) = \exp \left[\frac{\hbar_{LO}}{\hbar_{LO} - E} \right]^{3/2} \left[\frac{\hbar_{LO}}{\hbar_{LO} - E} \right]^{3/2}$$

Константа равна

$$\frac{3Mn_ce^8}{6 \cdot 3 \cdot \frac{2}{s}vm^2 \hbar_{LO}^3}.$$

В наших предположениях испусканием оптических фононов можно пренебречь в области энергий $E > \hbar_{LO}$. Это требует выполнения неравенства 1 .

Скорость рекомбинации определяется аналогично случаю взаимодействия только с LA -фононами. Тем самым скорость $LA - LO$ при учете обоих механизмов равна

$$\frac{1}{LA - LO} = \frac{1}{LA} \frac{e^{E/k_B T} |E| dE}{(k_B T)^2} \cdot \frac{\int_{\hbar_{LO}}^{\hbar_{LO}} \frac{dE}{\hbar_{LO}} \exp \left(-\frac{\hbar_{LO}}{k_B T} E \right)^{3/2}}{\int_0^{\hbar_{LO}} \frac{dE}{\hbar_{LO}} \exp \left(-\frac{\hbar_{LO}}{k_B T} E \right)^{3/2}} ,$$

где LA определено выражением (4.10). Вычисление этих интегралов дает

$$\frac{1}{LA - LO} = \frac{1}{LA} \frac{1}{1} \frac{2/3}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{2} \frac{2k_B T}{\hbar_{LO}} \frac{2}{3} \frac{2/3}{3} p \frac{\hbar_{LO}}{k_B T} ,$$

где (x) — функция Эйлера ($(1/3) - 2,7$), а

$$p(a) = \int_0^a dy \int_0^x dx \frac{y^{8/3} e^{-x/y}}{(xy - a)^{5/3}} ;$$

с асимптотиками $p(a) \approx 4,02 a^{-5/3}$ для $a \gg 1$ и $p(a) \approx \frac{3}{2} (1/3) \frac{5}{2} (2/3) a^{-2/3} / 2 (2/3) a^{1/3}$ для $a \ll 1$. Таким образом,

$$\frac{1}{LA - LO} = \frac{1}{LA} \frac{1}{1} \frac{1,5 k_B T / \hbar_{LO}}{2/3} \quad \text{для} \\ \hbar_{LO} / k_B T \ll 1$$

и

$$\frac{1}{LA - LO} = \frac{1}{LA} \frac{1}{1} \frac{2,7^{-2/3}}{2/3} \quad \text{для} \quad \hbar_{LO} / k_B T \gg 1. \quad (4.19)$$

Естественно, что $LA - LO$ больше LA . Это означает, что стационарное число термализованных электронов в том случае, когда важно испускание LO -фононов, меньше, чем при учете только LA -фононов. Захват происходит в основном из области энергий от $(1 - 2/3) \hbar_{LO}$ до $\hbar_{LO} / k_B T$ без

термализации. Такой горячий захват может влиять на кинетику вторичных процессов и происходит только во время действия возбуждения. Случай (4.19) показывает нелинейную зависимость скорости захвата от концентрации центров, поскольку зависит от n_c .

С ростом числа центров параметр γ перестает быть малым. В таком случае стационарное больцмановское распределение электронов не достигается, и их распределение определяется уравнением диффузии по энергии, в котором нельзя пренебречь членом, описывающим испускание LO-фононов.

Проведенное в данном разделе рассмотрение основывается на предположении, что функция распределения зависит только от энергии E , но не от квазиклассической координаты частицы \mathbf{r} . Это эквивалентно предположению, что релаксация по энергии проходит медленнее релаксации по пространству, то есть средняя длина свободного пробега $l(E)$ больше радиуса сильного захвата (радиуса Онсагера для кулоновского взаимодействия). Противоположный случай будет обсуждаться в §10. Там будет показано, что для медленной диффузии пространственное распределение возбуждений становится существенно неоднородным вблизи центров захвата. Стационарная концентрация электронов внутри радиуса захвата падает до нуля. В этом случае скорость захвата при стационарном возбуждении определяется тонким сферическим слоем, окружающим дефект, и много меньше, чем приведенные в настоящем разделе скорости захвата. Такой процесс сильно зависит от скорости поступления электронов в слой рекомбинации и поэтому называется диффузионно-контролируемым.

В данном параграфе мы обсуждали только захват на центры, заряженные противоположно заряду свободной частицы, когда плотность состояний для отрицательных энергий квазинепрерывна. Для нейтральных центров и центров с экранированным кулоновским притяжением такое приближение несправедливо из-за конечного числа возбужденных дефектных состояний. При этом скорость захвата в основном определяется структурой дефектных состояний (см., например, [7]) и здесь не будет обсуждаться.

§5 Миграция нейтральных электронных возбуждений

5.1 Элементарный акт диполь-дипольного переноса

Нейтральные возбуждения могут мигрировать по кристаллу так, как это описано в разделах 3.4 и 3.5. В этих разделах не использовались какие-либо свойства, специфические для заряженных возбуждений. Этот тип переноса предусматривает перенос массы, а наличие переноса заряда не является обязательным. Таким образом, миграция экситона может быть описана теми же самыми формулами, за исключением отличного выражения для формфакора. Принципиальным отличием миграции нейтральных возбуждений от миграции заряженных возбуждений является дополнительный тип миграции возбуждений первого типа, который не связан с переносом массы, а только с переносом возбуждения. Тем самым этот тип миграции может быть назван скорее переносом энергии. Такое утверждение дополнительно обосновывается тем, что носители энергии могут быть различными на разных этапах миграции.

Предположим, что возбуждение в кристалле локализовано на каком-либо дефектном состоянии или на собственном автолокализованном состоянии. Такое возбуждение создает все типы флуктуирующих электромагнитных полей, как продольных, так и поперечных, типичная частота которых определяется энергией возбуждения. Электромагнитные поля могут создавать другие возбуждения с той же самой (или близкой) энергией. В том случае, если этот процесс приводит к появлению реального вторичного возбуждения, первоначальное возбуждение исчезает. Электромагнитное поле может быть поперечным. В таком случае первичное возбуждение исчезает, испустив реальный фотон. Этот фотон может быть поглощен кристаллом с созданием новых возбуждений, а может быть испущен из кристалла в виде фотона

люминесценции. В первом случае миграция из-за перепоглощения может действовать как эффективный механизм переноса возбуждения на большие расстояния. Если фотон испускается из кристалла, энергия покидает кристалл. Проблемы перепоглощения (реабсорбции) будут обсуждаться в следующем параграфе.

Проблема миграции возбуждений из-за их взаимодействия через электрические поля изучалась целым рядом авторов (см., например, [8-10]).

Основное внимание в настоящем параграфе будет обращено на миграцию из-за обмена продольными фотонами. Этот тип фотонов не может распространяться в кристалле и поэтому может быть ответственен за перенос энергии только на относительно малые расстояния. Число электронных возбуждений в процессе такой миграции в общем случае не изменяется, поскольку продольные фотоны не могут покидать кристалл. При этом полезно опять обратиться к кинетическому уравнению, выведенному в разделе I.3.4.

Поскольку основной интерес с точки зрения переноса энергии электромагнитным полем представляют локализованные возбуждения, можно использовать интеграл столкновений в форме (I.3.49). Поскольку обсуждение радиационного переноса мы отложим до следующего параграфа, необходимо рассмотреть только диполь-дипольную часть ядра \tilde{K}_{ij} (I.1.8):

$$\tilde{K}_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{3\pi r_i r_j}{\gamma(\mathbf{r}) r^5} \delta_{ij}. \quad (5.1)$$

Несмотря на то, что радиационным переносом мы здесь пренебрегаем, часть радиационных процессов, а именно излучение поперечного электромагнитного поля, будет учитываться включением поперечного члена из уравнения (I.3.47). Поскольку переходы между состояниями центров предполагаются происходящими в области прозрачности кристалла, можно использовать упрощенное выражение (I.3.43) для дроби, в которую входит диэлектрическая проницаемость.

Для начала, предположим, что во всем кристалле имеют-ся только два дефекта, каждый из которых имеет только одно возбужденное состояние, и энергия этих возбуждений меньше ширины запрещенной зоны E_g . Последнее предположение

дает возможность рассмотреть только два электронных состояния. В момент времени $t = 0$ только один из дефектов находится в возбужденном состоянии, а другой — в основном. Дефект, который в начальный момент времени возбужден (и может отдать энергию), называется донором, а дефект в основном состоянии (и может принять энергию) — акцептором. Очевидно, что смысл этих обозначений не имеет ничего общего с используемыми в физике полупроводников.

Чтобы описать систему двух дефектов, необходимо рассматривать не только электронные квантовые числа дефектов, но также и квантовые числа фононной подсистемы. Поскольку мы рассматриваем локализованные дефектные состояния, фононные подсистемы для двух дефектов могут быть сформированы взаимно независимыми фононными модами. Тем самым можно разделить все взаимодействующие с дефектами фононные моды на две группы, одна из которых взаимодействует с акцептором, а другая — с донором. Полный набор квантовых чисел фононов также разбивается на два набора: $\{n_s\}$, $\{n_s^d\}$, $\{n_s^a\}$.

Состояния n в кинетическом уравнении (I.3.49) являются состояниями всей системы, то есть они включают в себя состояния без всяких электронных возбуждений, с возбужденным донором, возбужденным акцептором и т.д. Если мы примем во внимание только такие локализованные состояния, и не будем рассматривать делокализованные состояния, кинетическое уравнение может быть переписано в форме

$$\frac{f_n}{t} - \frac{2}{\hbar^2} d_{mn} \left| 3(\mathbf{R}_{nn} \mathbf{d}_{mn})(\mathbf{R}_{nn} \mathbf{d}_{mn}) - R_{nn}^2 \mathbf{d}_{mn} \mathbf{d}_{mn} \right|^2 \\ \frac{1}{|\gamma(\)|^2 R_{nn}^6} (f_{nm} f_{nm}) (f_{nm} f_{nm}) (f_m f_n - f_m f_n) \quad (5.2) \\ \frac{4}{3\hbar c^3} d_{mn}^3 n(\) |\mathbf{d}_{mn}|^2 (f_{nm} f_{nm}) [f_m (f_{mn}) f_n (f_{nm})],$$

где $\mathbf{d}_{mn} = d^3 r \mathbf{D}_{nm}(\mathbf{r})$, а \mathbf{R}_{nn} — радиус-вектор от центра, расположенного в узле n до центра, расположенного в узле n . Результатом предположения, что переходы происходят внутри центров, является равенство $\mathbf{R}_{nn} = \mathbf{R}_{mm}$, поскольку дипольные матричные элементы \mathbf{d}_{mn} отличны от нуля только в том

случае, когда m и n являются состояниями одного и того же центра.

Введем индекс 0 для основного состояния центра, а индекс 1 для возбужденного состояния центра. Тогда состояниями в уравнении (5.2) могут быть состояния с возбужденными донором $|d\rangle \langle 1^d 0^a | n_s^{1d} \rangle \langle n_s^{0a} |$ или акцептором $|a\rangle \langle 0^d 1^a | n_s^{0d} \rangle \langle n_s^{1a} |$ и состояние с обоими невозбужденными центрами $|0\rangle \langle 0^d 0^a | n_s^{0d} \rangle \langle n_s^{0a} |$. Последнее состояние может быть либо конечным состоянием, когда энергия уходит в виде излучения, либо промежуточным состоянием, когда энергия электронного возбуждения передана виртуальному продольному фотону. Частоты ω_{mn} для этих состояний равны

$$\omega_s = E^0 / \hbar = (n_s^1 - n_s^0) \omega_s, \quad s = 0, d, a,$$

где E^0 — энергии бесфононных переходов для донора (акцептора), ω_s — частота фононной моды s . Матричные элементы d_{mn} факторизуются в соответствии с приближением Кондона, описанном в §I.13, так, что выделяется множитель, возникающий из-за перекрытия фононных функций:

$$d_{0,0} = d^0_{0,0} \langle \mathcal{R}_0 | \langle n_s^1 | \langle \mathcal{R}_0 | \langle n_s^0 | \langle \mathcal{R}_0 |,$$

где $d^0_{0,0}$ — матричные элементы бесфононных переходов. \mathcal{R} являются фононными координатами, которые соответствуют модам, связанным соответственно с донором и акцептором.

Функция распределения f_n возбужденного состояния может быть записана в виде произведения вероятности f_d того, что электронная подсистема дефекта находится в возбужденном состоянии, на функцию распределения решеточных колебаний $f_{\{n\}}$. Фононная функция распределения может быть выбрана равновесной, поскольку время термализации фононной подсистемы много меньше типичных времен переноса энергии. Сумма по m является суммой по электронным квантовым числам d, a и 0 и суммой по наборам $\{n_s^d\}$ и $\{n_s^a\}$. Можно ввести функцию распределения электронных возбуждений, с помощью определения (ср. с уравнением (2.3))

$$f_d \quad f_{|d\rangle}$$

и аналогичного определения для f_a . Уравнения для этих функций могут быть получены из (20.2) суммированием по набору фононных чисел $\{n_s\}$, например,

$$\begin{aligned} \frac{f_d}{t} = & \frac{2}{\hbar^2} d \left| 3(\mathbf{R}_{da} \mathbf{d}_{d0}^0)(\mathbf{R}_{da} \mathbf{d}_{a0}^0) - R_{da}^2 \mathbf{d}_{d0}^0 \mathbf{d}_{a0}^0 \right|^2 \frac{1}{|\tilde{\chi}(\omega)|^2 R_{da}^6} \\ & \left| d\mathcal{R}^d - \left\{ n_s^{1d} \right\} (\mathcal{R}^d) - \left\{ n_s^{0d} \right\} (\mathcal{R}^d) \right|^2 (f_{|d\rangle}) \\ & \left| d\mathcal{R}^a - \left\{ n_s^{1a} \right\} (\mathcal{R}^a) - \left\{ n_s^{0a} \right\} (\mathcal{R}^a) \right|^2 (f_{|a\rangle}) \quad (5.3) \\ & f_{\{n_s^{0d}\}}^0 f_{\{n_s^{1a}\}}^0 f_a - f_{\{n_s^{1d}\}}^0 f_{\{n_s^{0a}\}}^0 f_d = \frac{4}{3\hbar c^3} d \langle \tilde{\chi}(\omega) | \mathbf{d}_{d0}^0 |^2 \right. \\ & \left. \left| d\mathcal{R}^d - \left\{ n_s^{1d} \right\} (\mathcal{R}^d) - \left\{ n_s^{0d} \right\} (\mathcal{R}^d) \right|^2 (f_{|d\rangle}) f_{\{n_s^{1d}\}}^0 f_d . \end{aligned}$$

Здесь $f_{\{n\}}^0$ — функция распределения Бозе для фононных мод $\{n\}$. Член, описывающий энергию донорно-акцепторного диполь-дипольного взаимодействия, зависит от взаимной ориентации векторов \mathbf{d}_{d0} , \mathbf{d}_{a0} и \mathbf{R}_{ad} . В большинстве случаев центры распределены по направлениям случайным образом, и квадрат энергии их взаимодействия может быть усреднен по направлениям их дипольных моментов. Это дает

$$\overline{|...|^2} = \frac{2}{d} \left| \mathbf{d}_{d0}^0 \right|^2 \left| \mathbf{d}_{a0}^0 \right|^2 ,$$

где d описывает угловую зависимость диполь-дипольного взаимодействия. Для изотропного распределения дипольных моментов $\frac{2}{d} = 2/3$, и это значение мы будем использовать в дальнейшем.

Суммирование по фононным модам для возбужденного состояния 1 и усреднение по основному состоянию с функцией распределения $f_{\{n_s^{0d}\}}^0$ в уравнении (5.3) дает линию поглощения дефекта d , в то время как суммирование по

фононным модам основного состояния и усреднение по модам возбужденного состояния $f_{\{n_s^{1d}\}}^0$ дает форму линии люминесценции дефекта d (см. §I.13). Тем самым, используя эти результаты, уравнение (5.3) может быть переписано в виде

$$\frac{f_d / t}{f_a / t} = \frac{W_{d-a} f_a}{W_{d-a} f_d} = \frac{W_d - a f_d}{W_a - d f_a} = \frac{f_d / d}{f_a / a}, \quad (5.4)$$

где

$$W_{d-a} = \frac{2}{\hbar^2} \frac{-2}{d} \left| \mathbf{d}_{d0}^0 \right|^2 \left| \mathbf{d}_{a0}^0 \right|^2 \frac{1}{R_{da}^6} \frac{d}{|\gamma(\omega)|^2} G_d^{\text{lum}}(\omega) G_a^{\text{abs}}(\omega),$$

$G_{d,a}^{\text{lum}}$ — форма линии люминесценции, а $G_{d,a}^{\text{abs}}$ — форма линии поглощения для донора и акцептора, соответственно. В W_{d-a} вместо $G_d^{\text{lum}} G_a^{\text{abs}}$ стоит $G_a^{\text{lum}} G_d^{\text{abs}}$. Радиационное время жизни возбужденного состояния донора определяется как

$$\frac{1}{d} = \frac{4}{3\hbar c^3} \left| \mathbf{d}_{d0}^0 \right|^2 d^{-3} n(\omega) G_d^{\text{lum}}(\omega),$$

где $n(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(\omega)}$ — показатель преломления (I.1.10), и аналогичное выражение можно записать для времени жизни акцептора a . Вероятность W_{d-a} может быть выражена через коэффициент поглощения для полосы поглощения акцептора

$$a(\omega) = \frac{4}{3\hbar c n(\omega)} n_a \left| \mathbf{d}_{a0}^0 \right|^2 G_a^{\text{abs}}(\omega), \quad (5.5)$$

где n_a — концентрация акцепторов, а нормированный на единицу спектр свечения донора может быть записан как

$$I_d(\omega) = \frac{4}{3\hbar c^3} \left| \mathbf{d}_{d0}^0 \right|^2 d G_d^{\text{lum}}(\omega), \quad (5.6)$$

(для узких полос люминесценции $I_d(\omega)$ и $G_d^{\text{lum}}(\omega)$ совпадают друг с другом). В этих обозначениях величина W_{d-a} может быть переписана в виде

$$W_{d-a} = \frac{9 \frac{2}{d} c^4}{8 n_a d R_{da}^6} \frac{d}{4 n^4(\omega)} I_d(\omega) a(\omega). \quad (5.7)$$

Таким образом, вероятность переноса сильно зависит от расстояния между донором и акцептором:

$$W_{d \rightarrow a} = R_0 / R_{da}^6 / \text{d} . \quad (5.8)$$

где выражение для R_0 может быть легко получено сравнением выражений (5.7) и (5.8). Физический смысл R_0 состоит в том, что на этом расстоянии вероятность переноса энергии от донора к акцептору равно вероятности спонтанного излучения кванта свечения донором. Вероятность переноса быстро падает с ростом расстояния R_{da} .

Этот результат был получен для диполь-дипольного взаимодействия донора и акцептора. В случае, если один из центров имеет нулевой дипольный момент, необходимо учитывать высшие мультиполи. Для диполь-квадрупольного взаимодействия вероятность переноса падает как R_{da}^{-8} , для квадруполь-квадрупольного — как R_{da}^{-10} , и т.д. К системе (5.4) приводит также и обменное взаимодействие. Матричный элемент обменного взаимодействия пропорционален интегралу перекрытия волновых функций. Тем самым вероятность переноса для взаимодействия этого типа экспоненциально падает с ростом R_{da} : $W_{d \rightarrow a} \sim \exp(-R_{da}/R_0)$ (R_0 в этом случае связано с показателями экспоненциального поведения волновых функций и не превышает одного нанометра). Последний случай описывает туннелирование возбуждений между донором и акцептором.

Вероятность диполь-дипольного переноса пропорциональна перекрытию спектров свечения и поглощения. В том случае, когда донор и акцептор относятся к одному и тому же типу центров, интеграл перекрытия определяется стоксовым сдвигом (точнее, фактором Хуанга-Риса). Для одинаковых дефектов вероятность переноса от донора к акцептору $W_{d \rightarrow a}$ равна вероятности обратного переноса $W_{a \rightarrow d}$. Если донор и акцептор являются центрами различных типов, имеющих различные энергии бесфононных переходов E^0 , интегралы перекрытия различны для разных направлений переноса. Рис. 9 иллюстрирует, что $W_{a \rightarrow d} \neq W_{d \rightarrow a}$, если $E_{d0}^0 \neq E_a^0$.

Если в системе имеется только один донор и один акцептор, кинетические уравнения для функций распределения f_d и f_a (5.4) можно легко решить, однако это решение

оказывается достаточно громоздким. Ограничимся поэтому наиболее простыми случаями. Если радиационное время жизни достаточно длинное, равновесие в системе донор-акцептор устанавливается до радиационного распада. Для начальных условий $f_d(0) = f_d^0$, $f_a(0) = 0$ на больших временах асимптотика равна

$$f_a \quad \frac{W_d}{W_d} \frac{a}{a} \frac{W_a}{W_a} \frac{d}{d} f_d^0$$

$$, f_d \quad f_d^0 \quad f_a .$$

Таким образом, возбуждение с большой вероятностью переносится от донора к акцептору (если $W_{a \rightarrow d} > W_{d \rightarrow a}$).

Кинетика люминесцен-

ции донора и акцептора в случае двух центров, разделенных между собой определенным расстоянием R_{da} , может быть записана в упрощенном случае, когда отсутствует обратный перенос, $W_{ad} = 0$:

$$f_d(t) = f_d^0 e^{(-\frac{1}{d} W_{d-a})t},$$

$$f_a(t) = f_d^0 \frac{W_d}{\frac{1}{d} W_d - \frac{a}{a}} e^{-t/\frac{a}{d}} e^{(-\frac{1}{d} W_d - \frac{a}{a})t}.$$

Кинетика люминесценции донора $I_d^{\text{lum}}(t)$ и $f_d(t)$ является однокомпонентальной, в то время как кинетика люминесценции акцептора $I_a^{\text{lum}}(t)$ и $f_a(t)$ является двухкомпонентальной с немонотонной зависимостью от времени (возникает этап разгорания люминесценции, рис. 10).

Выражение для вероятности донорно-акцепторного переноса может быть упрощено в случае относительно узких полос

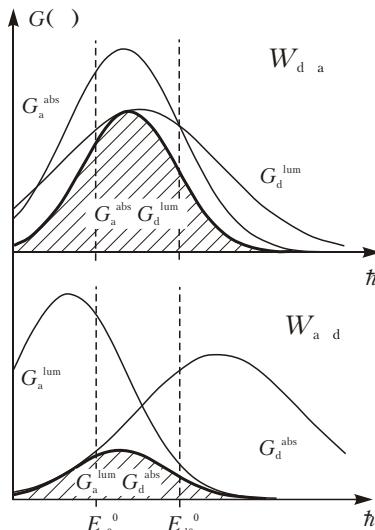


Рис. 9. Формирование интегралов перекрытия для переноса энергии от донора к акцептору (верхняя панель) и наоборот (нижняя панель).

люминесценции и поглощения, соответствующих случаю сильной электрон-фононной связи. Введя среднюю частоту фононов $\bar{\omega}$, можно получить связь между матричными элементами и радиационным временем

$$\tau = \frac{4\pi^3 n(\bar{\omega})}{3\hbar c^3} |\mathbf{d}_0|_0^2$$

(при этом выводе использовалась нормировка функции формы линии на единицу). В таком приближении вероятность переноса может быть выражена в виде

$$W_{d \rightarrow a} = \frac{3}{4} \frac{\pi}{2} \frac{n(\bar{\omega})}{R_{da}^6} \frac{1}{d^3} G_d^{\text{lum}}(\omega) G_a^{\text{abs}}(\omega) d\omega,$$

где $\bar{\omega}$ — средняя длина волны поперечного фотона с частотой ω . Согласно §I.13, для невырожденного случая и для сильной электрон-фононной связи функция формы линии представляется собой гауссиан

$$G_d^{\text{lum,abs}}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d} \exp \left(-\frac{(\omega_0 - \omega_d)^2}{2d^2} \right),$$

где знаки + и — в экспоненте соответствуют люминесценции и поглощению, соответственно, ω_d — стоксов сдвиг для донора, \sqrt{d} — полуширина линии. Для акцептора можно записать такое же выражение, заменив индексы d на a . В этих предположениях характерное расстояние диполь-дипольного переноса от донора к акцептору может быть записано в виде

$$R_0 = \frac{-3}{2n(\bar{\omega})} \frac{1}{4} \frac{1}{a^3} \left[2 \left(\frac{\omega_0}{d} - \frac{\omega_0}{a} \right) \right]^{1/2} e^{-\frac{(\omega_0 - \omega_d)(\omega_0 - \omega_a)}{12(d-a)}}.$$

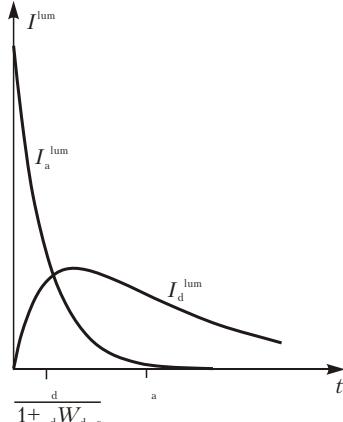


Рис. 10. Кинетика люминесценции донора и акцептора.

Это расстояние может быть оценено как $R_0 = 3$ нм для случая, когда линия люминесценции донора и линия поглощения акцептора совпадают, их полуширины $\hbar^{-1/2}$ порядка 0,3 эВ, энергия перехода $\hbar = 3$ эВ, $n(-) = 1,5$ и $a_B = 10^{-8}$ с (это соответствует дипольному моменту $|\mathbf{d}_{a0}^0| = ea_B$, где a_B — боровский радиус для атома водорода). Таким образом, этот тип переноса становится важным для относительно малых концентраций акцепторов ($n_a = (a/R_0)^3 = 10^{-3}$).

Отношение вероятностей переносов $d \rightarrow a$ и $a \rightarrow d$ в этих же предположениях равно

$$W_{a \rightarrow d} / W_{d \rightarrow a} = \exp(-2(\frac{0}{d} - \frac{0}{a})(\frac{d}{d} - \frac{a}{a})) / (\frac{d}{d} - \frac{a}{a})$$

и быстро падает с ростом разницы бесфононных частот, как это и предполагалось выше.

5.2 Кинетические уравнения для системы доноров и акцепторов

Диполь-дипольный перенос существенно изменяет кинетику люминесценции, если в кристалле находится много доноров и акцепторов. Поскольку вероятность переноса зависит от расстояния между донором и акцептором, которое является случайной величиной, необходимо рассматривать не только концентрации возбужденных центров, но и соответствующие корреляционные функции.

Прежде чем записать уравнения, описывающие перенос в системе из большого числа центров, полезно переписать систему (5.4). Вначале упростим задачу и пренебрежем обратным переносом $W_{a \rightarrow d}$. Затем расширим набор состояний, включив в него все возможные состояния акцептора и донора. Основное состояние центра будет отмечаться индексом 0, а возбужденное — индексом 1. Вероятность нахождения системы с возбужденным донором и находящимся в основном состоянии акцептором будет тем самым обозначаться как $f_{11}(1;0)$, где точка с запятой отделяет состояния донора от состояний акцептора (как и в выражении (2.1)). Тем самым система уравнений, описывающая поведение конфигурации из одного донора и одного акцептора, может быть записана в форме

$$\begin{aligned}
f_{11}(1;1)/t & \quad {}_d^1 f_{11}(1;1) \quad {}_a^1 f_{11}(1;1); \\
f_{11}(1;0)/t & \quad {}_d^1 f_{11}(1;0) \quad {}_a^1 f_{11}(1;1) \quad W_{11} f_{11}(1;0); \\
f_{11}(0;1)/t & \quad {}_d^1 f_{11}(1;1) \quad {}_a^1 f_{11}(0;1) \quad W_{11} f_{11}(1;0); \\
f_{11}(0;0)/t & \quad {}_d^1 f_{11}(1;0) \quad {}_a^1 f_{11}(0;1).
\end{aligned} \tag{5.9}$$

Здесь вероятность донор-акцепторного переноса W_{ij} записана с выделением индексов, обозначающих, между каким донором (первый индекс i) и каким акцептором (второй индекс j) происходит перенос. Это важно в связи с тем, что W_{ij} сильно зависит от расстояния между донором и акцептором (и может также зависеть от их ориентации). В системе (5.9) эти индексы равны единице, поскольку больше нет других доноров и акцепторов.

Подчеркнем то обстоятельство, что в системе (5.9) имеются не только отрицательные члены, описывающие распад системы, но и положительные, происхождение которых становится очевидным, если рассмотреть последнее уравнение системы. Это уравнение описывает возникновение состояний без всяких возбуждений из-за радиационного распада донора или акцептора.

Введем однодонорную функцию распределения по формуле (2.3)

$(f_d(1) \quad f_{11}(1;1) \quad f_{11}(1;0); f_d(0) \quad f_{11}(0;1) \quad f_{11}(0;0))$,
по аналогичным формулам одноакцепторную функцию, а также двухчастичную (донорно-акцепторную) функцию распределения f_{da} , которая в случае только двух центров совпадает с $f_{11}(1;0)$. Уравнения для этих функций могут быть получены суммированием соответствующих строк в системе (5.9):

$$\begin{aligned}
f_d(1)/t & \quad {}_d^1 f_d(1) \quad W_{11} f_{da}(1;0); \\
f_a(1)/t & \quad {}_a^1 f_a(1) \quad W_{11} f_{da}(1;0); \\
f_{da}(1;0)/t & \quad {}_d^1 f_{11}(1;0) \quad {}_a^1 f_{11}(1;1) \quad W_{11} f_{da}(1;0).
\end{aligned} \tag{5.10}$$

Эта система эквивалентна системе (5.4), поскольку в нашем случае мы предполагаем, что двух возбуждений в системе не может быть: $f_{11}(1;1) = 0$. В общем случае (то есть без такого предположения) система (5.10) перестает быть полной и требует дополнительных уравнений.

Перед тем, как записать уравнения в общем случае, покажем структуру точных уравнений на примере уравнения для системы из двух доноров и двух акцепторов:

$$f_{22}(01;10) / t \quad {}_d^1 f_{22}(01;10) \quad {}_a^1 f_{22}(01;10) \quad {}_d^1 f_{22}(11;10) \\ {}_a^1 f_{22}(01;11) \quad W_{22} f_{22}(01;10) \quad W_{11} f_{22}(11;00). \quad (5.11)$$

Мы не записываем остальные уравнения, поскольку их число равно $2^{N_d + N_a}$, где N_d и N_a — полные числа доноров и акцепторов, соответственно. Такая большая система уравнений, очевидно, не может быть решена даже для нескольких доноров и акцепторов. Это и приводит к необходимости использовать неполное описание системы.

Полное описание системы предполагает знание функции распределения (2.1)

$$f_n = \{f_{N_d N_a}(\mathbf{r}_1^d \quad {}_1^d, \dots, \mathbf{r}_{N_d}^d \quad {}_{N_d}^d; \mathbf{r}_1^a \quad {}_1^a, \dots, \mathbf{r}_{N_a}^a \quad {}_{N_a}^a; t)\},$$

где через \mathbf{r}_i обозначены координаты центра типа , а символы i описывают состояние (1 для возбужденного и 0 для основного). Здесь мы конкретизировали общее обозначение i_m для квантовых чисел, которое использовалось в разделе 2.2. Мы предполагаем, что число центров и их координаты не могут изменяться. Тем самым n является набором $\{ {}_i^d; {}_j^a \}$.

Уравнение для этой функции может быть записано аналогично более простым функциям (5.9) и (5.11):

$$\frac{f_n}{t} = {}_d^1 \sum_{i=1}^{N_d} {}_i^d f_n - {}_a^1 \sum_{j=1}^{N_a} {}_j^a f_n \\ {}_{i=1}^{N_d} {}_{j=1}^{N_a} W_{ij} \quad {}_i^d, {}_j^a f_n - I(t) \quad {}_d^0 \sum_{i=1}^{N_d} {}_i^d f_n \\ {}_d^1 \sum_{n=1}^{N_d} {}_{i=1}^{N_d} {}_i^d, {}_0^d f_n - {}_i^d, {}_1^d f_n \\ {}_d^1 \sum_{k=1}^{N_d} {}_{i=1}^{N_d} {}_i^d, {}_k^d f_n - {}_k^d, {}_1^d f_n \\ {}_d^1 \sum_{k=1}^{N_d} {}_{i=1}^{N_d} {}_i^d, {}_k^d f_n - {}_k^d, {}_j^d f_n \\ {}_d^1 \sum_{k=1}^{N_d} {}_{i=1}^{N_d} {}_i^d, {}_k^d f_n - {}_k^d, {}_j^d f_n \\ {}_d^1 \sum_{k=1}^{N_d} {}_{i=1}^{N_d} {}_i^d, {}_k^d f_n - {}_k^d, {}_j^d f_n \\ {}_d^1 \sum_{k=1}^{N_d} {}_{i=1}^{N_d} {}_i^d, {}_k^d f_n - {}_k^d, {}_j^d f_n$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{N_a}{a^1} \quad \frac{N_d}{n_j, 1} \quad \frac{N_a}{k^1, k^1} f_n \\
 & W_{ij} \quad \frac{d^1, 0}{i^1, 1} \quad \frac{d^1, 1}{j^1, 1} \quad \frac{d^1, 0}{k^1, k^1} \quad \frac{d^1, 1}{l^1, l^1} f_n \\
 & I(t) \quad \frac{0}{d^1} \quad \frac{N_d}{n_i, 1} \quad \frac{N_d}{i^1, 1} \quad \frac{N_a}{k^1, k^1} \quad \frac{N_a}{j^1, j^1} f_n . \quad (5.12)
 \end{aligned}$$

Здесь $W_{ij} = W_d \cdot a \left| \begin{matrix} r_i^d & r_j^a \end{matrix} \right|$. Члены, пропорциональные интенсивности возбуждающего света $I(t)$ описывают возбуждение доноров, и в них входит вероятность поглощения света одним донором $\frac{0}{d}$ (то есть сечение поглощения донора, $\frac{0}{d} = d/n_d$, где n_d — концентрация доноров).

Одночастичные функции распределения могут быть записаны в виде

$$f_d(\mathbf{r}, \cdot; t) = \sum_{i=1}^{N_d} \mathbf{r} - \mathbf{r}_i^d f_n,$$

$$f_a(\mathbf{r}, \cdot; t) = \sum_{j=1}^{N_a} \mathbf{r} - \mathbf{r}_j^a f_n,$$

а двухчастичная донорно-акцепторная функция — в виде

$$f_{\text{da}}(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_j; t) = \frac{N_d N_a}{i-1 j-1} \delta_{ij}^d, \quad \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j^d, \quad \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j^a f_n. \quad (5.13)$$

Эти функции являются сильно неоднородными, поскольку они зависят от конкретных координат доноров и акцепторов.

После суммирования уравнения (5.12) можно получить цепочку уравнений

$$f_d(\mathbf{r},t) = \frac{1}{d^3} \int d^3r' W(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) f_{da}(\mathbf{r}',t; \mathbf{r},0) + I(t) \frac{0}{d} f_d(\mathbf{r},0),$$

$$f_a(\mathbf{r}, 1) / t = {}_a^1 f_a(\mathbf{r}, 1) - d^3 r W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}|) f_{da}(\mathbf{r}, 1; \mathbf{r}, 0), \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned} f_{da}(\mathbf{r}, 1; \mathbf{r}, 0) / t &= W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}|) - {}_d^1 f_{da}(\mathbf{r}, 1; \mathbf{r}, 0) \\ &\quad {}_a^1 f_{da}(\mathbf{r}, 1; \mathbf{r}, 1) - d^3 r W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}|) f_{dd}(\mathbf{r}, 1, \mathbf{r}, 1; \mathbf{r}, 0) \\ &\quad d^3 r W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}|) f_{da}(\mathbf{r}, 1; \mathbf{r}, 0, \mathbf{r}, 0) - I(t) - {}_d^0 f_{da}(\mathbf{r}, 0; \mathbf{r}, 0). \end{aligned}$$

Все члены в этих уравнениях имеют четкий физический смысл. Смысл первых двух уравнений очевиден. Третье уравнение требует некоторых комментариев. Это уравнение для функции распределения выделенной донорно-акцепторной пары, в которой донор находится в возбужденном состоянии, а акцептор — в основном. Первый член в квадратных скобках описывает перенос энергии в рассматриваемой паре, второй — радиационный распад донорного возбуждения (после такого события рассматриваемая пара, очевидно, разрушается). Член, пропорциональный ${}_a^1$, описывает процесс, когда такая пара появляется в результате распада возбуждения на каком-то акцепторе, если этот возбужденный акцептор находился вблизи от донора. Два последних интегральных члена описывают разрушение выделенной пары, если одна из ее компонент принимает участие в процессе переноса с участием постоянного центра.

Выше уже упоминалось, что функции в системе (5.14) сильно зависят от координат. Однако эти уравнения могут быть усреднены по различным реализациям конфигураций центров. Для макроскопически однородной системы средние значения f_d и f_a вообще не зависят от \mathbf{r} , а двухчастичные функции зависят только от разности $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Для изотропной системы они зависят только от $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Тем самым можно ввести концентрации центров типа $n(\mathbf{r}; t)$ в состоянии

$$n(\mathbf{r}; t) = V^{-1} d^3 r f(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$$

и корреляционные функции $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$ по формуле

$$n(\mathbf{r}; t) n(\mathbf{r}'; t) [1 - G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)]$$

$$V^{-1} d^3 r f(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}; t).$$

В изотропной системе G зависит только от модуля \mathbf{r} . Выделение концентраций из функции распределения связано со следствием уравнения (5.13):

$$d^3 r \quad d^3 r \quad f(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \mathbf{r}, \mathbf{r}) = V^2 n(0) n(0).$$

Отсюда

$$d^3 r \quad G(r, \mathbf{r}, \mathbf{r}; t) = 0.$$

Концентрации $n(1)$ и $n(0)$ связаны с полной концентрацией центров n_a^0 , которая постоянна:

$$n(0; t) + n(1; t) = n_a^0.$$

Мы предполагаем, что центры обоих типов распределены случайным образом и независимо друг от друга. Следствием этого является, например, соотношение

$$f_{da}(\mathbf{r}, 1, 0; t) = f_{da}(\mathbf{r}, 1, 1; t) = n_d(1; t) n_a^0. \quad (5.15)$$

Такие предположения естественны, но в общем случае не являются правильными, поскольку, например, два центра не могут быть расположены в одной точке (полностью случайное распределение центров допускает и такую конфигурацию). Мы будем пренебрегать этими неточностями. Из уравнения (5.15) можно вывести следующие соотношения:

$$\begin{aligned} G_{da}(r, 1, 1; t) &= \frac{n_a(0; t)}{n_a(1; t)} G_{da}(r, 1, 0; t) = \frac{n_a(0)}{n_a^0} \frac{n_a(0)}{n_a(0)} G_{da}(r, 1, 0), \\ G_{da}(r, 0, 0; t) &= \frac{n_d(1; t)}{n_d(0; t)} G_{da}(r, 1, 0; t) = \frac{n_d(1)}{n_d^0} \frac{n_d(1)}{n_d(1)} G_{da}(r, 1, 0), \\ G_{da}(r, 0, 1; t) &= \frac{n_d(1; t) n_a(0; t)}{n_d(0; t) n_a(1; t)} G_{da}(r, 1, 0; t) \\ &= \frac{n_d(1) n_a(0)}{[n_d^0 - n_d(1)][n_a^0 - n_a(0)]} G_{da}(r, 1, 0). \end{aligned} \quad (5.16)$$

Тем самым необходимо знать только одну корреляционную функцию, остальные могут быть легко вычислены из (5.16).

Интегрирование системы уравнений (5.14) по пространству приводит к системе уравнений

$$\begin{aligned} n_d(1)/t &= \frac{1}{d} n_d(1) - n_d(1) n_a(0) - d^3 r W(r) [1 - G_{da}(r, 1, 0)] \\ I(t) &= \frac{0}{d} [n_d^0 - n_d(1)], \\ n_a(0)/t &= \frac{1}{a} [n_a^0 - n_a(0)] \\ n_d(1) n_a(0) &- d^3 r W(r) [1 - G_{da}(r, 1, 0)], \end{aligned} \quad (5.17)$$

$$\begin{aligned} G_{da}(r, 1, 0)/t &= W(r) \\ [W(r) - I] \frac{0}{d} n_d^0 n_d^{-1}(1) &- \frac{1}{a} n_a^0 n_a^{-1}(0)] G_{da}(r, 1, 0) \\ [n_d(1) - n_a(0)] [1 - G_{da}(r, 1, 0)] &- d^3 r W(r) [1 - G_{da}(r, 1, 0)] \\ n_d^{-1}(1) n_a^{-1}(0) V^{-1} &- d^3 r d^3 r W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}|) \\ [f_{dda}(\mathbf{r}, 1, \mathbf{r}, 0; \mathbf{r} - \mathbf{r}, 0) &- f_{daa}(\mathbf{r}, 1; \mathbf{r} - \mathbf{r}, 0, \mathbf{r}, 0)]. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Система (5.17), (5.18) довольно сложная, и может быть решена только в случае обрыва цепочки каким-либо способом. Используется несколько типов приближенного выражения трехчастичной функции распределения через двухчастичные. В случае сильной корреляции (как мы увидим далее, это соответствует нашей ситуации) используется суперпозиционное приближение Кирквуда [11]:

$$\begin{aligned} f &(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_3; \mathbf{r}_4) \\ n &(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) n(\mathbf{r}_3) [1 - G_{da}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, 1, 0)] \\ [1 - G_{da}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, 1, 0)] [1 - G_{da}(|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4|, 1, 0)]. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Такое приближение не очень хорошо обосновано теоретически, но представляется естественным и достаточно простым.

Подстановка соотношения (5.19) в (5.18) приводит к уравнению

$$\begin{aligned} G_{da}(r, 1, 0)/t &= W(r) \\ [W(r) - I] \frac{0}{d} n_d^0 n_d^{-1}(1) &- \frac{1}{a} n_a^0 n_a^{-1}(0)] G_{da}(r, 1, 0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& n_d(1)[1 - G_{da}(r, 1, 0)] \\
& d^3 r W(r)[1 - G_{da}(r, 1, 0)]G_{dd}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}|, 1, 1) \\
& n_a(0)[1 - G_{da}(r, 1, 0)] \\
& d^3 r W(r)[1 - G_{da}(r, 1, 0)]G_{aa}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}|, 0, 0).
\end{aligned}$$

Сделаем дальнейшие упрощения. Поскольку прямое взаимодействие происходит только между донором и акцептором, только G_{da} может существенно отличаться от нуля. Если концентрации центров малы, можно пренебречь двумя последними интегральными членами, содержащими корреляционные функции для пар d-d и a-a. Такие корреляционные функции могут играть существенную роль в процессах самоорганизации на последних стадиях релаксации, когда могут образовываться кластеры одинаковых частиц (см., например, [12-14]), однако мы не будем обсуждать эти явления. После пренебрежения этими корреляционными функциями уравнение (5.18) приобретает вид

$$\begin{aligned}
& G_{da}(r, 1, 0)/t = W(r) \\
& [W(r) - I_d^0 n_d^0 n_d^{-1}(1) - a^1 n_a^0 n_a^{-1}(0)]G_{da}(r, 1, 0),
\end{aligned} \tag{5.20}$$

и окончательная система уравнений (5.17), (5.20) оказывается замкнутой.

Поскольку уравнение (5.20) содержит зависящие от времени коэффициенты с неизвестными функциями $n_d(1; t)$ и $n_a(0; t)$, в общем виде для произвольной зависимости возбуждения от времени система уравнений решена быть не может. Поэтому обсудим два крайних случая — стационарное возбуждение и возбуждение коротким импульсом.

В стационарном случае все левые части системы (5.17), (5.20) равны нулю, и все функции не зависят от времени. При этом корреляционная функция может быть легко найдена:

$$G_{da}(r, 1, 0) = \frac{W(r)}{W(r) - I_d^0 n_d^0 n_d^{-1}(1) - a^1 n_a^0 n_a^{-1}(0)}. \tag{5.21}$$

Для малых r , когда $W(r)$ сильно возрастает, корреляционная функция достигает минимального значения $G_{da}(r, 1, 0) = 1$. Поскольку G_{da} входит в двухчастичную функцию распределения как $1 - G_{da}$, это означает, что в стационарном состоянии

имеется мало пар из возбужденного донора и акцептора в основном состоянии с малым межцентровым расстоянием. Это связано с так называемым эффектом обеднения, когда пары с малым межцентровым расстоянием быстро осуществляют перенос и выпадают из рассмотрения. С другой стороны, на больших расстояниях, когда вероятность переноса $W(r)$ становится малой, антикорреляция между донором и акцептором пропадает.

Подстановка выражения (5.21) в интеграл, определяющий скорость переноса, дает

$$d^3 r W(r) [1 - G_{da}(r, 1, 0)] \\ \frac{2}{3} R^3 \sqrt{I_{\frac{0}{d}, \frac{1}{d}} n_d^0 n_d^1(1) - I_{\frac{1}{d}, \frac{1}{d}} n_a^0 n_a^1(0)},$$

где была использована формула (5.8) для вероятности диполь-дипольного переноса. Это значение интеграла должно быть подставлено в первые два уравнения системы (5.17). Тем самым можно получить достаточно громоздкую систему нелинейных уравнений для стационарных концентраций $n_d(1)$ и $n_a(0)$. Мы не будем анализировать решения этой системы.

5.3 Кинетика диполь-дипольного переноса

Если возбуждение является очень коротким импульсом, то дальнейшая релаксация начинается из состояния нескоррелированных пар d-a, поскольку перед возбуждением никакой корреляции не было. Предположим, что время переноса $W^{-1}(r)$ меньше, чем радиационное время акцептора, что дает возможность пренебречь членом c_a^{-1} в (5.20). Тогда уравнение (5.20) для корреляционной функции после прекращения возбуждения принимает вид

$$G_{da}(r, 1, 0; t) / t = W(r) - W(r)G_{da}(r, 1, 0)$$

и имеет решение для начального условия $G_{da}(r, 1, 0; 0) = 0$

$$G_{da}(r, 1, 0; t) = 1 - \exp[-W(r)t]. \quad (5.22)$$

Для малых времен $t \ll W^{-1}(r)$ сильная корреляция между донором и акцептором отсутствует, в то время как для времен $t \gg W^{-1}(r)$ уже не остается пар, разделенных расстоянием r . Поскольку время возникновения сильной корреляции

сильно зависит от расстояния между центрами, область обеднения растет со временем. Радиус этой области $R_p(t)$ может быть найден из соотношения $W(R_p)t = 1$, откуда для диполь-дипольного переноса $R_p(t) = R_0(t/d)^{1/6}$.

Для низких интенсивностей возбуждения концентрация возбужденных доноров относительно мала, и можно положить $n_a(0) = n_a^0$. Тем самым уравнение для концентрации возбужденных доноров может быть записано в виде

$$[\ln n_d(1;t)]/t = \int_0^1 n_a^0 d^3r W(r) \exp[-W(r)t]. \quad (5.23)$$

Вычислим интеграл в правой части уравнения (5.23), используя для $W(r)$ вероятность диполь-дипольного переноса (5.8):

$$\begin{aligned} & d^3r W(r) \exp[-W(r)t] \\ &= \frac{4}{3} \int_0^1 r^2 dr (R_0/r)^6 \exp[-(R_0/r)^6(t/d)] \\ &= \frac{4}{3} \frac{R_0^3}{d} \int_0^1 dx \exp(-tx^2/d) = \frac{2}{3} \frac{R_0^{3/2}}{(d t)^{1/2}}. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Правая часть уравнения (5.23) равна скорости уменьшения концентрации возбужденных доноров. Из соотношения (5.24) легко видеть, что для малых $t = 0$ эта скорость становится бесконечной. Такой результат получается в континуальной модели, когда донор и акцептор могут находиться друг от друга на произвольно малом расстоянии. Тем не менее, область применимости приближения (5.24) достаточно широкая, поскольку $R_0 \gg a$.

После интегрирования уравнения (5.23) с использованием (5.24) можно получить

$$n_d(1;t) = n_d(1;0) \exp\left(-\frac{t}{d}\right) q n_a^0 R_0^3 \sqrt{\frac{t}{d}}. \quad (5.25)$$

Здесь константа q равна $4^{3/2}/3 = 7.4$. Если изменить модель диполь-дипольного переноса (например, учесть угловую зависимость вероятности переноса), значение этой константы может слегка отличаться от приведенного выше.

Показатель степени $1/2 - 3/6$ в экспоненте заменяется на $3/8$ для диполь-квадрупольного переноса и на $3/10$ для квадруполь-квадрупольного. Если вероятность переноса зависит от расстояния экспоненциально, $W(r) \sim \exp(-r/R_0)$, что происходит, например, для туннельного переноса, скорость распада имеет логарифмическую особенность. Тем самым туннельный распад подчиняется степенному закону ($n \sim t^{-1}$).

Неэкспоненциальный распад (5.25) можно объяснить следующим образом. На самых начальных стадиях распада перенос происходит на ближайших парах. Концентрация доноров падает быстро, поскольку скорость переноса для таких пар высока. Для последующих стадий релаксации близкие пары уже отсутствуют, и перенос определяется парами с большим расстоянием между ними. На последних стадиях релаксации определяющим остается только радиационный распад. Однако, скорость распада (5.24) уменьшается достаточно медленно, и перенос наблюдается в кинетике даже на далеких стадиях релаксации.

§6 Реабсорбция люминесценции

В предыдущем параграфе обсуждался перенос энергии, возникающий из-за обмена виртуальными продольными фотонами. Электрическое поле таких фотонов падает с расстоянием как R^{-3} . Поэтому такое взаимодействие важно только в том случае, когда расстояние между возбужденным центром и центром, принимающим энергию, достаточно мало. Имеется другая компонента электрического поля, которая падает значительно медленнее, как R^{-1} (см. уравнение (I.1.8)). Это поперечное электрическое поле излучения.

Теория такого переноса может быть рассмотрена совершенно аналогично диполь-дипольному переносу, если вместо выражения для $\tilde{K}_{ij}(\mathbf{r})$ (5.1) использовать выражение (см. (I.1.8)):

$$\tilde{K}_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{2}{c^2} \frac{ij r^2}{r^3} \frac{\eta_i r_j}{e^{in(\phi - r/c)} - e^{-in(\phi + r/c)}}.$$

Тем самым вероятность реабсорбции (поглощения испущенного поперечного фотона) равна

$$W_{d \rightarrow a}^r = \frac{2}{\hbar^2} \frac{2}{r} \left| \mathbf{d}_{d0}^0 \right|^2 \left| \mathbf{d}_{a0}^0 \right|^2 \frac{4}{c^4} \frac{d}{R_{da}^2} \frac{e^{-(\phi) R_{da}}}{G_d^{\text{lum}}(\phi) G_a^{\text{abs}}(\phi)}.$$

Здесь коэффициент углового распределения $\frac{2}{r}$ для случайных направлений дипольных моментов равен $2/9$. Воспользовавшись уравнениями (5.5) и (5.6), это выражение можно переписать в виде

$$W_{d \rightarrow a}^r = \frac{9}{8} \frac{\overline{r^2}}{n_a n_d R_{da}^2} I_d(\phi) I_a(\phi) e^{-(\phi) R_{da}} d.$$

Если акцепторы распределены равномерно с концентрацией n_a , полная скорость распада может быть вычислена путем интегрирования (5.1) по всему пространству:

$$\begin{aligned} & \frac{4}{3} n_a R_{da}^2 dR_{da} W_d^r |_a(R_{da}) \\ & \frac{9}{2} \frac{\overline{r^2}}{d} d I_d(\cdot) |_a(\cdot) e^{-|a|^2 R_{da}} dR_{da} \\ & \frac{9}{2} \frac{\overline{r^2}}{d} I_d(\cdot) d |_d^1, \end{aligned} \quad (6.2)$$

где мы использовали предположение о случайному распределении направлений дипольного момента. Поглощие предполагается связанным только с поглощением акцепторов, $(\cdot) |_a(\cdot)$. Соотношение (6.2) имеет очевидный смысл: каждый поперечный фотон, который испускается возбужденным центром, будет где-нибудь поглощен. Тем самым скорость радиационного переноса равна обратному радиационному времени.

Реабсорбция излучения играет важную роль в переносе энергии на большие расстояния. В качестве примера рассмотрим стационарный случай, когда распределение центров обоих типов однородно, а возбуждение неоднородно. Предположим, что интенсивность возбуждения равна $I(\mathbf{r})$. Концентрация возбужденных центров также зависит от координат: $n_d(1) = n_d(\mathbf{r}, 1)$ (обозначения аналогичны использованным в разделе 5.2). Кинетическое уравнение может быть записано в виде

$$\begin{aligned} I(\mathbf{r}) & \frac{0}{d} n_d(\mathbf{r}, 1) - \frac{1}{d} n_d(\mathbf{r}, 1) = 0, \\ n_a(\mathbf{r}, 0) & W_d^r |_a(\mathbf{r} - \mathbf{r}) n_d(\mathbf{r}, 1) d^3 r - |_a^1 n_a(\mathbf{r}, 1) = 0. \end{aligned}$$

Если предположить, что интенсивность возбуждения не слишком высока, можно записать $n(\mathbf{r}, 0) = n^0$. Тогда концентрация возбужденных акцепторов равна

$$n_a(\mathbf{r}, 1) = n_a(\mathbf{r}, 0) n_d^0 |_d^0 W_d^r |_a(\mathbf{r} - \mathbf{r}) I(\mathbf{r}) d^3 r. \quad (6.3)$$

Таким образом, она пропорциональна трехмерной свертке интенсивности возбуждающего излучения и вероятности радиационного переноса.

Если возбуждающий свет падает на полубесконечное твердое тело, и интенсивность света не зависит от координат в плоскости, параллельной поверхности, задача становится одномерной. Все концентрации теперь становятся функциями только одной координаты x . Уравнение (6.3) может быть записано в форме (см. [10])

$$n_a(x, 1) = dx Q(x - x) I(x),$$

где ядро $Q(x)$ определяется интегралом

$$\begin{aligned} Q(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} n_a^0 n_d^0 W_d^r(x, y, z) dy dz \\ &= \frac{n_a^0 n_d^0}{4} \int_{-\infty}^{\infty} d I_d(\) I_a(\) \frac{d^2 r}{x^2 - r^2} e^{-\sqrt{x^2 - r^2}} \\ &= \frac{n_a^0 n_d^0}{2} \int_{|x|}^{\infty} d I_d(\) I_a(\) \frac{du}{u} e^{-\sqrt{|x|} u} \\ &= \frac{n_a^0 n_d^0}{2} \int_{|x|}^{\infty} d I_d(\) I_a(\) \text{Ei}(-\sqrt{|x|} u). \end{aligned}$$

Здесь

$$\text{Ei}(x) = \int_{-\infty}^x e^t dt/t \quad (6.4)$$

— интегральная экспонента. Асимптотическое поведение $\text{Ei}(-x)$ имеет вид

$$\text{Ei}(-x) \sim e^{-x}/x, x \rightarrow \infty,$$

$$\text{Ei}(-x) \approx C \ln(1/x), x \rightarrow 0, C \approx 0,577215\dots$$

Если интенсивность возбуждающего света падает при прохождении вглубь кристалла как

$$I(x) = I_0 e^{-(\alpha_{\text{ex}})x},$$

где ν_{ex} — частота возбуждающего света, $(\nu_{\text{ex}}) = n_d^0 / d$, I_0 — поток фотонов, падающих на поверхность кристалла, концентрация возбужденных акцепторов оказывается равной

$$n_a(x, 1) = \frac{I_0}{2} \int_0^x I_d(\nu) d\nu e^{-(\nu_{\text{ex}})x} \ln \frac{(\nu)}{(\nu_{\text{ex}})} .$$

Полное число возбужденных акцепторов равно

$$N_a(1) = \int_0^\infty n_a(x, 1) dx = \frac{I_0}{2} \int_1^\infty I_d(\nu) \ln \frac{\nu}{\nu_{\text{ex}}} d\nu .$$

Поскольку мы не учитываем никакого тушения люминесценции, интенсивность люминесценции доноров равна $I_0 / N_a(1)$. Тем самым квантовый выход люминесценции доноров равен той части люминесценции, которая не перепоглощается кристаллом:

$$\frac{1}{d} \int_1^\infty I_d(\nu) \ln \frac{\nu}{\nu_{\text{ex}}} d\nu . \quad (6.5)$$

Если коэффициент поглощения для света люминесценции много меньше, чем для возбуждающего света (например, если люминесценция возбуждается в области фундаментального поглощения, а излучение попадает в область прозрачности кристалла), квантовый выход становится равным $1/2$, поскольку только половина фотонов испускаются в направлении к поверхности (здесь мы не учитываем корректирующий множитель (1.2), возникающий из-за полного внутреннего отражения). В противоположном случае, когда люминесценция сильно поглощается (например, в случае жесткого рентгеновского возбуждения и достаточно мягкой рентгеновской флюoresценции) квантовый выход оказывается равным

$$d \frac{1}{4} d I_d(\lambda) \frac{(\lambda_{\text{ex}})}{(\lambda)} \quad (6.6)$$

и многое меньше единицы.

Если реабсорбция является сильной, спектр люминесценции донора изменяется (спектр пропорционален подынтегральным выражениям в соотношениях (6.5) и (6.6)). Поскольку это подынтегральное выражение в общем случае зависит от глубины проникновения $\lambda^{-1}(\lambda_{\text{ex}})$ возбуждающего света, наблюдаемый спектр такой люминесценции также зависит от этой величины. Наиболее явным примером является сравнение возбуждения одного и того же центра с помощью ВУФ-фотонов и с помощью рентгеновских фотонов. Реабсорбция люминесценции в случае рентгеновских фотонов проявляется значительно сильнее, поскольку глубина проникновения рентгеновского излучения намного больше.

Сравнение случаев реабсорбции люминесценции и диполь-дипольного переноса показывает, что в последнем случае не происходит изменения спектра свечения, а наблюдается только тушение интенсивности люминесценции.

Выше мы рассматривали только полупространство, занимаемое твердым телом. Можно рассмотреть также случаи реабсорбции в пластине и для других геометрий. Здесь мы подчеркнем, что в случае сильной реабсорбции спектр свечения, измеряемый с передней поверхности кристалла (на которую падает излучение) отличается от спектра свечения, измеряемого с задней поверхности, поскольку в последнем случае свет проходит больший путь и перепоглощение сильнее видоизменяет спектр.

Здесь мы также пренебрегали обратным процессом, положив вероятность $W_a \rightarrow d$ равной нулю. Тем самым выпал из рассмотрения случай самопоглощения, когда реабсорбция происходит на центрах того же типа. Если эта вероятность отлична от нуля, может происходить многократное перепоглощение. Это приводит не только к изменениям спектра люминесценции, но и к модификации кинетики люминесценции. Кинетика становится неэкспоненциальной и более медленной, чем без учета перепоглощения. Кинетика зависит от вероятности выхода кванта люминесценции из кристалла и тем самым определяется геометрией системы. Различные результаты такого рода приведены в монографии [10].

§7 Модель однородного возбуждения кристалла

22.1 Возбуждение дефектов в при наличии ловушек

Рассмотрим более подробно причины, благодаря которым вторичные процессы в кристаллах становятся нелинейными и инерционными. Оба этих свойства начинают проявляться, как только кванты возбуждающего излучения приобретают энергию, достаточную для ионизации центров свечения. При больших энергиях нелинейность и инерционность сохраняются. В то же время, если энергии фотонов хватает лишь на возбуждение центров свечения, а не на их ионизацию, нелинейность перестает проявляться (при достаточно слабых и умеренных интенсивностях), а послесвечение описывается простыми экспоненциальным законом затухания.

Простейшая модель, в которой могут происходить нелинейные и инерционные явления, изображена на рис. 11. Возбуждающее излучение с энергией фотонов h_{ex} ионизирует центры свечения (процесс 1). В §4 было показано, что захват на ловушки и центры свечения из горячего состояния электрона имеет гораздо меньшую вероятность, чем захват из термализованного состояния, поскольку термализованный электрон имеет существенно меньшую скорость, а захват происходит без активационного барьера. Поэтому горячий электрон быстро (за

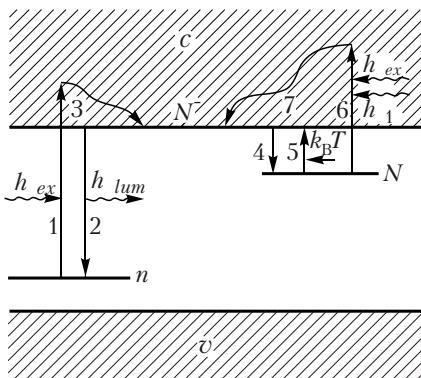


Рис. 11. Схема процессов при ионизации дефекта в присутствии ловушек.

время $10^{-13} - 10^{-12}$ с) термализуется (3). Особенно быстро этот процесс протекает в ионных кристаллах, где электроны интенсивно взаимодействуют с продольными оптическими фононами, связанными с поляризацией кристалла. После термализации у электрона есть две возможности: он может быть захвачен либо центром свечения с испусканием фотона люминесценции (процесс 2), либо ловушкой электронов (4). Высвечивание центра свечения с испусканием фотона h_{lum} может происходить при переходе из зоны проводимости на основной уровень, или (что более вероятно) может осуществляться через промежуточное образование возбужденного состояния. За счет релаксации окружения центра свечения и в согласии с принципом Франка-Кондона энергия кванта свечения может быть значительно меньше порога ионизации центра.

Электроны, захваченные на ловушки, могут довольно долго находиться на них. Для высвобождения электронов с ловушек есть два пути. Во-первых, это термическое высвобождение электронов с поглощением фононов (5). Во-вторых, ловушки могут ионизоваться (6) под действием возбуждающего излучения (h_{ex}) или другого электромагнитного излучения меньшей энергии (h_1). Таким излучением могут специально подсвечивать образец для выполнения задач, которые обсуждаются ниже. Высвобождающиеся электроны затем быстро термализуются (7) и захватываются центрами и ловушками.

Рассмотрим последовательно вероятности каждого из этих процессов. При этом будем предполагать, что возбуждение образца однородно, поэтому можно ввести концентрации центров свечения в невозбужденном состоянии n_0 , ионизованных центров n , полную концентрацию ловушек N_0 и концентрацию захваченных на ловушках электронов N , а также концентрацию электронов в зоне проводимости N . Как уже было сказано, электроны в горячем состоянии проводят крайне малое время, поэтому N описывает концентрацию термализованных электронов. Вероятность ионизации под действием фотонов поглощаемого излучения пропорциональна числу неионизованных центров ($n_0 - n$), интенсивности падающего на образец света $I(t)$ и сечения поглощения на одном центре w_1^0 :

$$w_1^0 (n_0 - n) I(t)$$

(сравните с последним членом первого уравнения системы (5.20)). Вероятность захвата с излучением фотона люминесценции пропорциональна в простейшем приближении как числу электронов в зоне проводимости, так и ионизованных центров (см. уравнение (4.8)):

$$w_2 \quad n N .$$

Аналогично можно получить вероятности для остальных процессов:

$$w_4 \quad (N_0 - N)N , \quad w_5 \quad {}_T N , \quad w_6 \quad NI_1.$$

Здесь w_1^0 , w_2^0 , w_3^0 и w_T^0 — коэффициенты пропорциональности, а I_1 — интенсивность высвечивающего света (если нет дополнительной подсветки, I_1 совпадает с I). Зная все эти вероятности, можно записать уравнения баланса для числа ионизованных центров и электронов, захваченных на ловушках, то есть кинетические уравнения для люминесцирующего кристалла:

$$\begin{aligned} dn/dt &= w_1^0 n_0 - w_1^0 n N - w_2^0 (n_0 - n)I - w_3^0 n N , \\ dN/dt &= w_4^0 (N_0 - N)N - w_T^0 {}_T N - w_6^0 NI_1 , \\ dN/dt &= w_1^0 w_5^0 w_6^0 w_2^0 w_4^0 . \end{aligned} \tag{7.1}$$

Последнее уравнение можно получить из условия нейтральности образца, по которому число ионизованных центров совпадает с суммой чисел электронов в зоне и на ловушках:

$$n = N .$$

Введем упрощающие предположения о концентрации электронов. Во-первых, при не очень высоких интенсивностях $n \ll n_0$ и $N \ll N_0$, т. е. доля ионизованных центров и заполненных ловушек много меньше единицы. Во-вторых, время жизни электронов в зоне проводимости много меньше времени их пребывания на ловушках. В том случае, когда вероятность захвата на ловушку не чрезвычайно мала, $N \ll N_0$. Если ввести одновременно и предположение о малости производных dN/dt и dN_0/dt , то система уравнений (7.1) значительно упрощается (из нейтральности следует $n = N$):

$$\begin{aligned} dn/dt &= \frac{^0 n_0 I}{n} N - n N , \\ dn/dt &= N_0 N - \frac{T}{n} n - n I_1 . \end{aligned} \quad (7.2)$$

Эта система уравнений и будет исследоваться.

Рассмотрим вначале стационарный случай. Через какое-то время после включения света устанавливается равновесное состояние. Величины, соответствующие этому случаю, будут обозначаться индексом 0 . При этом система (7.2) переходит в систему алгебраических уравнений, поскольку $dn/dt = 0$. В зоне проводимости устанавливается равновесная концентрация электронов:

$$N = \frac{^0 n_0 I}{n} .$$

где n получается из уравнения

$$\frac{N_0}{n} \frac{^0 n_0 I}{(T - I_1)} n , \text{ то есть } n = \sqrt{\frac{N_0}{(T - I_1)} \frac{^0 n_0 I}{}} .$$

Предположение о малости N выполняется в том случае, если $N_0 / (T - I_1)$, т. е. вероятность высвобождения электрона из одной ловушки много меньше вероятности захвата одного электрона на ловушку. Свечение образца связывается с членом рекомбинации на центре свечения, поэтому число испущенных в единицу времени единицой объема квантов совпадает с w_2 . В стационарном случае для данной модели без тушения это число совпадает с числом квантов, поглощенных центром свечения. Однако квантовый выход в такой ситуации отличен от единицы, поскольку возбуждающий свет поглощается не только на центрах свечения, но и на ловушках (член w_6). Если нет дополнительной длинноволновой подсветки, то $I_1 = I$. Полное число поглощенных единицей объема квантов равно $w_1 + w_6$. Поэтому квантовый выход люминесценции оказывается равным

$$\frac{w_1}{w_1 + w_6} = 1 - \sqrt{\frac{I}{^0 n_0 (T - I_1)}}^{-1} .$$

При малых интенсивностях квантовый выход равен единице, при больших интенсивностях, когда вероятность оптического

высвобождения электронов с ловушек выше вероятности теплового высвобождения, квантовый выход становится меньше единицы:

$$1 - \sqrt{\frac{N_0}{n_0}}^1.$$

Это уменьшение квантового выхода обусловлено так называемым высвечивающим действием возбуждающего света.

Температурная зависимость квантового выхода определяется наиболее резко зависящим от температуры членом , то есть коэффициентом термоактивационного освобождения с ловушек T . Вообще говоря, все коэффициенты (n_0 , I_A , I_1) зависят от температуры, однако эта зависимость является относительно слабой — степенной или близкой к степенной. Вероятность же термического освобождения с ловушки T зависит от обратной температуры экспоненциально:

$$T^{-1} = n_0 \exp(-E_A/k_B T). \quad (7.3)$$

Величина n_0 , называемая частотным фактором, тоже может степенным образом зависеть от температуры, однако основная зависимость от температуры определяется экспонентой. Энергия активации E_A равна термической глубине ловушки. С ростом температуры величина T^{-1} резко возрастает, и квантовый выход в некоторой области интенсивностей может возрастать.

7.2 Кинетика первого порядка

В нестационарном случае система уравнений (7.2) дает существенно больше информации. Исключая N из уравнений, получаем

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 N_0 I(t)}{N_0 + n} (T^{-1} - I_1(t)). \quad (7.4)$$

Это уравнение можно решить и в общем виде, однако для наглядности полезно рассмотреть два частных случая.

В первом случае будем предполагать, что электроны из зоны проводимости с большей вероятностью захватываются на центрах свечения, чем на ловушках. Такая ситуация может возникать либо при малых сечениях захвата на ловушках,

либо при интенсивном возбуждении, когда число ионизованных центров свечения велико. Это предположение заведомо нарушается на последних стадиях затухания люминесценции. Рассмотрим вначале затухание люминесценции после выключения возбуждения, то есть необходимо положить $I(t) = 0$. При этом уравнение (7.4) резко упрощается:

$$\frac{dn}{dt} = -(\tau - I_1)n . \quad (7.5)$$

Член с I_1 необходим при учете длинноволновой подсветки. Это уравнение линейно и имеет хорошо известное решение:

$$n(t) = n(0) e^{-(\tau - I_1)t} ,$$

если I_1 постоянна. Момент времени $t = 0$ соответствует окончанию возбуждения. Если до этого возбуждение осуществлялось в течение достаточно длительного времени, концентрация n успевает выйти на стационарное значение $n(0) = n$.

Описываемый уравнением (7.5) случай называется кинетикой первого порядка. Такого рода уравнения можно записать в случае так называемых мономолекулярных реакций, когда все события происходят внутри одного центра люминесценции. Здесь же, несмотря на наличие ловушек, большая вероятность захвата на центре свечения также приводит к кинетике первого порядка. Интенсивность свечения также представляется одной экспонентой:

$$I_{\text{lum}}(t) = (\tau - I_1)e^{-(\tau - I_1)t} .$$

В начальный момент затухания после прекращения стационарного возбуждения интенсивность свечения составляет

$$I_{\text{lum}}(0) = \sqrt{N_0^0 n_0 I(\tau - I_1)} ,$$

что отличается от стационарного значения интенсивности свечения $I_{\text{lum},0} = n_0 I$. Этот скачок связан с тем, что электроны из зоны проводимости быстро рекомбинируют на центрах свечения, и свечение определяется уже только высвобождением из ловушек — существенно более медленным процессом. Временная структура этого скачка интенсивности свечения не может быть описана в данном приближении, поскольку мы пренебрегали производной dN/dt .

За все время высвечивается $I_{\text{lum}}(t) dt$ $n(0)$ квантов из единицы объема вещества. Эта величина называется высвеченной светосуммой. В чистых мономолекулярных реакциях, например при высвечивании метастабильных состояний центров, постоянная затухания люминесценции слабо зависит от температуры образца. В нашем случае из-за термоактивационного характера τ постоянная времени затухания должна сильно зависеть от температуры, уменьшаясь с ростом температуры. Именно из-за такой сильной зависимости постоянной времени от температуры могут быть постоянные времена высвечивания, достигающие $10^2 - 10^3$ с.

Разгорание люминесценции протекает по более сложно-му, чем экспоненциальный, закону, однако оно происходит быстрее, чем затухание люминесценции. Это время определяется в основном скоростью захвата электронов центрами. Эта ситуация типична для рекомбинационной люминесценции в противоположность мономолекулярной люминесценции, для которой все процессы определяются одним и тем же характерным временем.

7.3 Кинетика второго порядка

Второй предельный случай реализуется на самых начальных стадиях разгорания и на последних стадиях затухания люминесценции, а также в том случае, когда захват на ловушки доминирует над захватом на центре свечения. При этом в знаменателе уравнения (7.4) можно пренебречь членом, содержащим концентрацию ионизованных центров свечения n , и уравнение для затухания люминесценции превращается в

$$\frac{dn}{dt} = (-\tau - I_1) \frac{n^2}{N_0}. \quad (7.6)$$

Этот случай называется кинетикой второго рода. Подобные уравнения возникают в случае бимолекулярных реакций. Концентрация электронов на ловушках падает по гиперболе первого порядка:

$$n(t) = \frac{n(0)}{1 + (-\tau - I_1) n(0)t / N_0}.$$

Интенсивность свечения изменяется при этом по гиперболе второго порядка:

$$I_{\text{lum}}(t) = \frac{(\tau - I_1) n^2(0) / N_0}{1 + (\tau - I_1) n(0)t / N_0^2}. \quad (7.7)$$

При переходе от стационарного свечения к затуханию интенсивность свечения, в отличие от кинетики первого порядка, скачка не испытывает ($I_{\text{lum}}(0) = n_0^0 I$ в момент $t = 0$). Отсутствие скачка связано с тем, что свободные электроны из зоны проводимости захватываются ловушками, а не рекомбинируют на центре свечения. Из-за многократности захвата на ловушках все свечение как в стационаре, так и в затухании определяется концентрацией заполненных ловушек.

Закон разгорания в случае кинетики второго порядка также оказывается неэлементарным. Уравнение для разгорания имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = n_0^0 I (\tau - I_1) \frac{n^2}{N_0}.$$

Решая его, получим, что концентрация ионизованных центров меняется со временем по закону

$$n(t) = n_0 \operatorname{th} t \sqrt{\frac{n_0^0 I (\tau - I_1)}{N_0}}. \quad (7.8)$$

Если в выражение (7.7) подставить значение $n(0) = n_0^0$, то можно увидеть, что коэффициент при времени, т. е. характерный временной масштаб, одинаков для затухания и разгорания. Однако сам закон нарастания концентрации центров намного более резкий (гиперболический тангенс), чем закон уменьшения (гипербола первого порядка). Интенсивность же люминесценции изменяется по более сложному закону:

$$I_{\text{lum}}(t) = n_0^0 I n(t) (\tau - I_1) n^2(t) / N_0,$$

где $n(t)$ определяется соотношением (7.8). Характерное изменение интенсивности люминесценции со временем показано на рис. 12.

Приведенная модель является в определенном смысле простейшей моделью кристалла с рекомбинационной люминесценцией. Естественно, что экспериментальные данные отличаются от таких простых оценок. Однако можно отметить две характерные черты закона затухания люминесценция

(7.7), которые обычно проявляются и в реальных ситуациях. Во-первых, скорость затухания люминесценции спадает с течением времени. Во-вторых, изменение интенсивности возбуждающего света приводит к сдвигу всей кривой на некоторое время t , при этом законы затухания остаются подобны друг другу (так называемое асимптотическое свойство кривых затухания). Однако на опыте закон затухания люминесценции по гиперболе второго порядка практически никогда не наблюдается. Чаще всего имеет место эмпирический закон Беккереля:

$$I_{\text{lum}}(t) = I / (1 + t/t_0) ,$$

в котором $1/t_0 \approx 2$, а t_0 — характерный масштаб времени. Этот закон не следует из такой простой модели кристалла с одним типом ловушек.

7.4 Инфракрасная стимуляция

Во все формулы, описывающие вышеупомянутую модель, входил член, содержащий I_1 . В том случае, когда возбуждающий свет не содержал длинноволновых компонент, I_1 равно I и приводит только к высовывающему действию возбуждающего света. Однако в ряде случаев специально используют длинноволновую подсветку, которая не возбуждает центры свечения, но эффективно высвобождает электроны с ловушек. В зависимости от того, применяется такая подсветка в стационарном состоянии или в режиме затухания, используют различную терминологию. Если подсветка проводится в стационарном состоянии, то такой режим называют стимуляцией, часто инфракрасной стимуляцией. При включении подсветки большое число электронов с ловушек выбрасывается в зону проводимости, что приводит к резкому увеличению свечения. В дальнейшем свечение выходит на новый стационарный уровень. Такой метод использовался в некоторых приборах — преобразователях инфракрасного света в видимый.

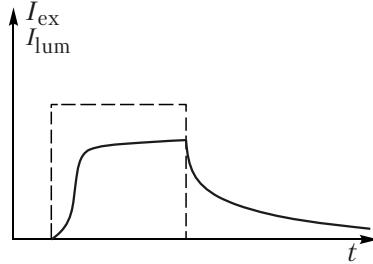


Рис. 12. Типичная зависимость люминесценции от времени для кинетики второго порядка.

Если же подсветка включается на этапе затухания люминесценции, то происходит вспышка свечения кристалла. Этот случай называется инфракрасным высвечиванием. Скорость высвечивания, согласно уравнениям (7.5) и (7.7), пропорциональна интенсивности подсветки. При поглощении ИК-света происходит фотоионизация ловушек, поэтому коэффициент пропорционален сечению фотоионизации (см. §I.9). Этот процесс имеет пороговый характер по частоте падающего света. Вероятность поглощения света ловушкой отлична от нуля в области $h < E_I$, где E_I — порог фотоионизации ловушки, и довольно быстро начинает падать при $h \approx (3 \dots 4)E_I$. Энергия E_I отлична от энергии термической активации ловушки E_A и, согласно принципу Франка-Кондона, больше последней (обычно $E_I \approx (2 \dots 3)E_A$). Это различие уже обсуждалось в параграфах I.13–I.15. Пороговый характер действия инфракрасного света привел к созданию метода исследования спектров инфракрасной стимуляции. Если подсвечивать образец светом, энергия квантов которого растет со временем от дальнего ИК до видимого света, то в начальный момент будут высвобождаться только самые мелкие ловушки, затем все более и более глубокие. Тем самым спектр ИК-высвечивания дает информацию о распределении ловушек по энергиям их оптической ионизации.

Этот метод имеет технологические применения в методе запоминающих экранов, когда на экран может быть нанесено рентгеновскими лучами скрытое изображение, а после экспозиции оно может быть считано сканером с лазерной инфракрасной или красной подсветкой. Такие запоминающие экраны на основе BaFCl-Eu имеют очень широкий динамический диапазон. В отличие от рентгенографических пленок, эти экраны могут использоваться многократно, и могут существенно снизить дозу рентгеновского облучения в медицинских и технологических применениях.

7.5 Межзонное возбуждение

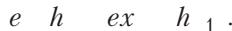
Рассмотренная выше модель кристалла, естественно, не может претендовать на описание всех явлений в кристаллах, имеющих различные типы ловушек и подвергающихся различным воздействиям. Во-первых, в ней не рассматриваются процессы, связанные с дырками. Однако из-за симметрии между описанием дырочных и электронных процессов всю схему можно перевернуть, рассматривая дырочные ловушки

и дырочные центры свечения. При этом все внешние проявления не дадут возможности сделать выбор между электронными и дырочными моделями.

Далее, энергия возбуждающего фотона в предыдущем рассмотрении была меньше порога фундаментального поглощения, чтобы исключить экситонные процессы и одновременное наличие

электронов и дырок. Если энергия порога превышает этот порог, в рассмотрение включаются и другие процессы: возбуждение электронов из валентной зоны в зону проводимости, связывание электрона и дырки в экситон (свободный или автолокализованный), процессы рекомбинации электронов и дырок на центрах рекомбинации и т. д. В связи с этим рассмотрим другую зонную модель кристалла (рис. 13).

В этой зонной схеме электроны под действием квантов возбуждающего света переходят из валентной зоны в зону проводимости (процесс 1). После термализации электронов и дырок возможно их связывание в экситон (процесс 2). Экситоны могут рекомбинировать с последующим высвечиванием кванта в соответствующей полосе или передать энергию некоторому типу центров. Эти две разновидности процесса образуют «экситонный» канал люминесценции с испусканием кванта h_1 :



Кроме этого канала, рассмотрим захват электронов на положительно заряженные центры (3) с последующим захватом дырки образовавшимся нейтральным центром (4). В результате такого последовательного захвата центр может перейти в возбужденное состояние, распад которого может происходить с испусканием кванта h_2 :

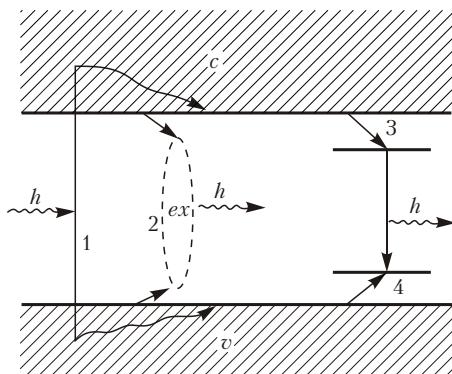
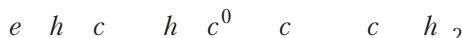


Рис. 13. Схема процессов в диэлектрике при межзонном поглощении.

либо безызлучательно. В первом случае спектр свечения состоит из двух полос: люминесценции экситона и центра, во втором — центр выступает в роли центра тушения, и спектр свечения состоит из одной экситонной полосы.

Для описания кинетики в такой модели кристалла необходимо ввести концентрации электронов N_e , дырок N_h и центров, захвативших электрон n . Кинетические уравнения для этих концентраций могут быть записаны аналогично тому, как это было сделано для предыдущей модели:

$$\begin{aligned} \frac{dN_e}{dt} &= I - N_e N_h - N_e (n_0 - n), \\ \frac{dN_h}{dt} &= I - N_e N_h - N_h n, \\ N_h - n &= N_e. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Последнее уравнение представляет собой закон сохранения заряда. В первых двух уравнениях первый член в правой части описывает создание светом электронов и дырок, второй — их рекомбинацию с образованием экситона, а последние члены — захват на центрах (положительно заряженном в первом уравнении и нейтральном во втором). Значения коэффициентов I , n_0 и очевидным образом определяются структурой соответствующих членов.

Интенсивность экситонного канала рекомбинации равна $N_e N_h$, рекомбинации на центре — $N_h n$. Рассмотрим только стационарный случай. В этой модели предполагается, что поглощаемый свет приводит только к созданию электронов и дырок. Поэтому квантовый выход экситонного канала рекомбинации равен

$$N_e N_h / I.$$

Мы предполагаем, что сечение захвата электронов на центры значительно больше сечения захвата дырок на центры (поскольку электроны захватываются положительными центрами, а дырки — уже нейтральными). В таких условиях $N_e > N_h$ и, следовательно, $n < N_e$. Система (7.9) может быть переписана в виде

$$N_e - n^2 / n_0, \quad n^3 / n_0 - n^2 = I.$$

Из этих уравнений следует, что при малых интенсивностях n падает вместе с интенсивностью возбуждающего света. Поэтому при малых интенсивностях можно получить

$$n = \sqrt{I/n_0}, \quad N = I/n_0, \\ \sqrt{I/n_0} \text{ для } I < (n_0/\gamma)^2.$$

Квантовый выход экситонного канала рекомбинации при этом растет как квадратный корень интенсивности возбуждающего света. Для очень слабых интенсивностей член N/N в уравнениях (7.9) пропорционален $I^{3/2}$, и при этом основным процессом является захват на центры. Более подробное исследование, представленное в §10, показывает, что связывание электрона и дырки в экситоне не всегда является бимолекулярным процессом, поскольку описание вероятности экситонной рекомбинации в виде произведения N/N предполагает полное отсутствие корреляции между электроном и дыркой. При низких интенсивностях возбуждающего света это не так, и электрон все-таки находится вблизи дырки, что повышает квантовый выход экситонного канала рекомбинации.

При больших интенсивностях возбуждения, когда $I > (n_0/\gamma)^2$, квантовый выход экситонного канала становится близким к единице:

$$1 - n_0^{2/3} / I^{1/3}.$$

Тем самым при широком изменении интенсивности возбуждения квантовый выход изменяется от нуля до единицы. Случай больших интенсивностей соответствует тому, что концентрация создаваемых электронов и дырок становится больше концентрации центров, на которые захватываются электроны.

Здесь мы не будем рассматривать кинетику этих двух каналов рекомбинации. Отметим только, что в разных предельных случаях также можно выделить случаи кинетики первого и второго порядков.

Сравнение зависимости квантового выхода от интенсивности, полученных на обоих моделях, показывает, что с ростом интенсивности квантовый выход может падать (первая модель, описанная в разделе 7.1, и вторая модель, описанная в настоящем разделе, рекомбинация на центре) и возрастать

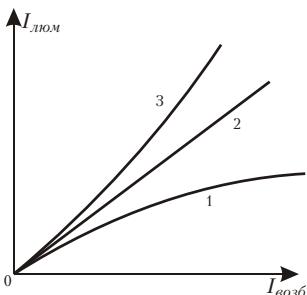


Рис. 14. Различные типы зависимостей интенсивности свечения от интенсивности падающего света: сублинейный (1), линейный (2) и суперлинейный (3) законы.

(вторая модель, экситонный канал рекомбинации). При этом интенсивность люминесценции растет в первом случае сублинейно с ростом интенсивности возбуждающего света, а во втором — суперлинейно (рис.14). Возможны и более сложные законы зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждающего света.

Здесь были рассмотрены лишь две наиболее простые модели рекомбинационных процессов, происходящих в кристаллах. Усовершенствование этих моделей может идти как по пути увеличения числа типов центров, так и усложнения механизмов рекомбинации, а также

увеличения типов ловушек (как электронных, так и дырочных). Все эти модели начинают содержать уже настолько большое число параметров, что применимость каждой конкретной модели может быть оправдана только в конкретном случае. Кроме того, аналитическое решение возможно лишь для самых простых моделей. Многочисленные частные случаи подробно рассмотрены в [15, 16].

§8 Термостимулированная люминесценция

Практически важной задачей для исследователей люминофоров является их синтез с заранее заданными или улучшенными свойствами и характеристиками. Как было показано в предыдущем параграфе, на квантовый выход существенно влияют конкретные параметры центров, в частности, ловушек электронных возбуждений. Существует метод, позволяющий с определенной достоверностью получать из экспериментальных исследований параметры ловушек.

Предположим, что в образце имеется только одна группа одинаковых ловушек. Вероятность освобождения электрона с этих ловушек в случае отсутствия высвечивающего света дается соотношением (7.3). Экспоненциальная зависимость от обратной температуры описывает вероятность получения захваченным электроном энергии, равной энергии термической ионизации ловушки E_A , от подсистемы фононов с температурой T . Метод термовысвечивания (термостимулированной люминесценции, ТСЛ) состоит в облучении образца светом при температуре, при которой T мало. В процессе такого облучения электроны только захватываются на ловушках, а их термического высвобождения не происходит. После прекращения возбуждения и высвечивания быстрых компонент, начинается медленный (со скоростью порядка $0,1 \text{ К/с}$) нагрев образца, производящийся чаще всего по линейному закону. Как только T становится достаточно большим, электроны высвобождаются с ловушек и попадают на ионизованные центры свечения, что приводит к возрастанию интенсивности люминесценции. Люминесценция прекращается, когда на ловушках уже не остается электронов. Таким образом можно зарегистрировать пик ТСЛ. По положению и параметрам пика можно оценить параметры ловушки. Описание этого явления, как и других кинетических явлений, зависит от модели, применяемой для кристалла. Даже для простейшей модели, описанной в предыдущем параграфе, в общем случае решить

уравнения для нестационарной кинетики затруднительно. Поэтому чаще всего ограничиваются двумя конкретными случаями: кинетикой первого порядка и кинетикой второго порядка.

После прекращения возбуждения в единице объема кристалла образуется $n(0)$ заполненных ловушек. Температура образца при нагревании является известной функцией времени $T = T(t)$. Чаще всего выбирают линейный вид этой функции: $T = T_0 + t$, однако это условие не является обязательным, надо только знать конкретный вид этой функции. В методе ТСЛ для получения качественных результатов критичными являются конструкция криостата, малая тепловая инерционность держателя образца, точность измерения температуры образца и постоянство закона изменения температуры.

Кинетическое уравнение для концентрации ловушек в случае кинетики первого порядка имеет вид (7.5):

$$dn/dt = -n e^{-E_A/k_B T(t)} . \quad (8.1)$$

Решая это уравнение, получим

$$n(t) = n(0) \exp \left[- \int_0^t e^{-E_A/k_B T(t')} dt' \right] . \quad (8.2)$$

Интенсивность свечения образца с обратным знаком совпадает с правой частью уравнения (23.1):

$$I_{\text{lum}}(t) = n(0) \exp \left[- \frac{E_A}{k_B T(t)} \right] = n(0) \exp \left[- \int_0^t e^{-E_A/k_B T(t')} dt' \right] . \quad (8.3)$$

В принципе, зная $T(t)$ и $I_{\text{lum}}(t)$ и в предположении одной группы ловушек, можно подгонкой кривых ТСЛ (8.3) получить наилучшие приближения параметров $n(0)$ и E_A . Однако часто можно пойти на упрощения. Как будет видно ниже, максимум пика ТСЛ попадает на температуру T_{\max} , для которой выполняется условие $k_B T_{\max} = E_A$. При этом функция в показателе экспоненты монотонно и довольно резко изменяется, поэтому вклад в интеграл дают только времена t , близкие к t_{\max} . Раскладывая $T(t)$ около t_{\max} в ряд, получим

$$I_{\text{lum}}(t) = n(0) \cdot_0 \exp \left(-\frac{E_A}{k_B T(t)} \right) \cdot \frac{\cdot_0 k_B T^2(t)}{E_A T(t)} e^{-E_A/k_B T(t)}. \quad (8.4)$$

Для линейного закона нагрева образца $T(t) = t$. Обычно интенсивность люминесценции строят как функцию температуры, а не времени. При этом скорость нагрева выступает лишь как параметр.

Полученная кривая имеет резко асимметричную форму. При низких температурах интенсивность свечения растет с ростом T как $\exp(-E_A/k_B T)$, а на высокотемпературном склоне очень быстро падает: $I \sim \exp(-A \exp(-E_A/k_B T))$, где A достигает значений в несколько порядков. На рис. 15 показан характерный вид кривой ТСЛ. Температура максимума ТСЛ определяется через параметры ловушек из уравнения

$$\frac{E_A}{k_B T_{\max}^2} = \frac{\cdot_0}{E_A} e^{-E_A/k_B T_{\max}}, \quad (8.5)$$

полученного приравниванием нулю производной $dI_{\text{lum}}/dt = 0$ (использована формула (8.4)). Семейство кривых $T_{\max}(E_A)$ для различных значений отношений \cdot_0 / E_A изображено на рис. 16.

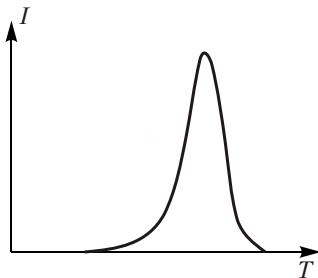


Рис. 15. Характерный вид кривой термовысвечивания в случае кинетики первого порядка для одной группы ловушек.

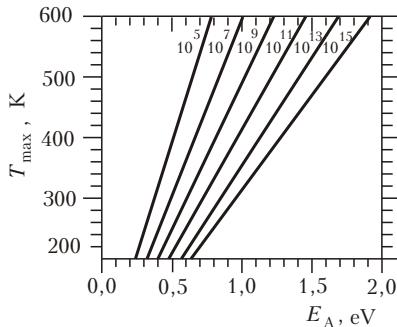


Рис. 16. Зависимость температуры максимума термовысвечивания от энергии ловушки для различных отношений частотного фактора к скорости нагрева \cdot_0 / E_A .

Однако в (8.5) входят два неизвестных параметра ловушки: E_A и n_0 , поэтому для определения этих величин нужно знать еще один параметр, например, полуширину кривой. Раскладывая (8.4) вблизи максимума, можно получить

$$I_{\text{lum}}(T) = n(0) e^{-E_A/k_B T_{\max}}$$

$$\exp \left(-\frac{E_A}{k_B T_{\max}} \right) \approx 1 - \frac{E_A}{2k_B T_{\max}^3} \approx 1 - \frac{E_A}{k_B T_{\max}} (T - T_{\max})^2.$$

Введем полную ширину пика ТСЛ T , измеренную на половине высоты. Тогда из нее можно оценить энергетическую глубину ловушки:

$$E_A = 2\sqrt{2\ln 2} k_B T_{\max}^2 / T. \quad (8.6)$$

Зная E_A , из формулы (8.5) можно оценить и частотный фактор n_0 :

$$n_0 = \frac{\frac{E_A}{k_B T_{\max}^2} e^{-E_A/k_B T_{\max}}}{\frac{2\sqrt{2\ln 2}}{T} \exp \left(\frac{2\sqrt{2\ln 2} T_{\max}}{T} \right)}. \quad (8.7)$$

Из этих формул видно, что чем уже пик ТСЛ, тем больше глубина ловушки и выше частотный фактор. Частотный фактор из общих соображений не должен превышать частоту оптических фононов, т. е. $n_0 \leq 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Из уравнения (8.7) следует, что при относительно слабых изменениях T/T_{\max} частотный фактор n_0 может меняться на несколько порядков.

В случае кинетики второго порядка кинетическое уравнение (7.6) опять легко интегрируется, и можно получить

$$n(t) = n(0) \left(1 - n(0) \int_0^t e^{-E_A/k_B T} dt \right)^{-1}, \quad (8.8)$$

где n_0 — коэффициент в рекомбинационном члене $n_0 e^{-E_A/k_B T} n^2$, то есть $n_0 = N_0 / N_0$.

Интенсивность свечения оказывается равной

$$I_{\text{lum}}(T) = \frac{E_A}{k_B T_{\max}^2} \frac{n(0)}{T_0} e^{-E_A/k_B T} \int_{T_0}^T e^{-E_A/k_B t} dt \quad (8.9)$$

Температура максимума ТСЛ может быть получена из соотношения

$$\frac{E_A}{k_B T_{\max}^2} = \frac{n(0)}{T_0} e^{-2E_A/k_B T_{\max}}.$$

Для кинетики второго порядка высокотемпературный спад кривой ТСЛ более медленный, чем для кинетики первого порядка, и кривая становится более симметричной. Раскладывая в ряд выражение (8.9) вблизи максимума кривой ТСЛ, получим аналогично кинетике первого порядка связь E_A с полушириной пика ТСЛ T и T_{\max} :

$$E_A = 2k_B T_{\max}^2 / T \quad (8.10)$$

Все вышеприведенные формулы справедливы в том случае, если в образце имеется всего одна группа ловушек с одинаковыми E_A и T_0 . Если же имеется несколько групп ловушек с разными E_A и T_0 , то пики ТСЛ начинают перекрываться. В случае слабого взаимодействия между ловушками общий сигнал ТСЛ совпадает с суммой сигналов от различных центров. Положение пиков зависит не только от энергии ловушки и частотного фактора, но и от скорости нагрева (рис. 16). Если частотные факторы для двух групп ловушек сильно различаются, положения пиков при этом испытывают различный температурный сдвиг. Тем самым форма кривой ТСЛ при наличии нескольких типов ловушек может сильно зависеть от скорости нагрева.

Одним из широко применяемых методов анализа кривых ТСЛ основан на том факте, что для обоих типов кинетики низкотемпературное крыло кривой изменяется как $\exp(-E_A/k_B T(t))$. Тип кинетики может быть поучен из симметрии кривой или с помощью некоторых количественных критериев, полученных из точных формул. Пересяжение пиков ТСЛ особенно сильно влияет на хвосты — разгорание и затухание ТСЛ. Поэтому метод определения глубины ловушки из поведения низкотемпературного хвоста термопика в

случае нескольких типов ловушек не является особо точным. Еще более сложная ситуация возникает в случае, когда ловушки распределены по E_A и θ , а не образуют группы с четко определенными параметрами. При этом перекрываются не только хвосты, но и пики ТСЛ. В таких условиях оценка E_A по формулам, учитывающим полуширину T ((8.6) и (8.10)), дает значительно заниженные результаты.

В такой ситуации применимы два подхода. Первый – анализ кривых ТСЛ на ЭВМ, которые с помощью специальных программ позволяют разложить исходные кривые на суммы пиков ТСЛ, описываемых формулами (8.3) и (8.9). Оценка параметров E_A и θ , а также числа запасенных электронов на данных ловушках $n(0)$ производится по методу максимума правдоподобия. Второй путь предусматривает нагрев образца до какой-либо температуры T_1 , после чего температура образца стабилизируется на некоторое время. В течение этого времени высвечиваются все ловушки с $T_{\max} > T_1$. После этого образец охлаждается до температуры, меньшей T_1 , и затем нагревается вновь. При этом глубины ловушек определяются из экспоненциального хвоста разгорания ТСЛ. Нагрев происходит до более высокой температуры $T_2 > T_1$, на которой высвечивается еще часть ловушек с $T_1 < T_{\max} < T_2$, и повторяется процесс охлаждения и нагрева. Такой метод называется методом фракционного термовысвечивания и позволяет получить более подробную информацию о ловушках электронов и дырок.

При наличии нескольких групп ловушек, взаимодействующих между собой, наблюдаются отклонения от описанных выше случаев, что связано с неприменимостью простых пределов мономолекулярной и бимолекулярной кинетики. Подробные модели должны учитывать переселение зарядов с мелких ловушек на более глубокие в процессе нагрева. Такое переселение может в некоторых случаях сопровождаться люминесценцией. Однако в общем случае без конкретизации модели кристалла сказать ничего нельзя.

Метод термовысвечивания применяется для определения качества кристаллов в том случае, когда, например, нужно получить сцинтилляторы с наименьшим послесвечением (рис. 17).

Помимо наблюдения высвечивания электронных возбуждений с ростом температуры применяются и другие методы. Так, в середине 50-х годов Ч.Б.Лущик предложил метод

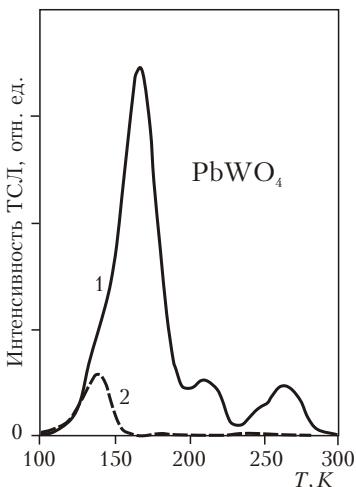


Рис. 17. Спектры термовысвечивания образцов с интенсивной зеленой (медленной) компонентой свечения вольфрамата свинца (1) и без такой полосы (2) [17].

термического обесцвечивания образца. Однако чувствительность этого метода намного ниже люминесцентного.

Богатую информацию о разрушении центров, о высвобождении электронов и дырок с ловушек дает наблюдение за сигналом электронного paramagnитного резонанса (ЭПР) при линейно изменяющейся температуре. В случае одновременных ЭПР и люминесцентных наблюдений удается однозначно связать пики ТСЛ (а значит, и параметры E_A и τ_0) со структурой и типом центров, определяемой по ЭПР. Такой подход является наиболее информативным в задаче определения параметров центров в кристаллах.

§9 Приповерхностное тушение люминесценции

9.1 Диффузионный механизм поверхностного тушения

В области фундаментального поглощения коэффициент поглощения оказывается порядка $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-1}$, т. е. свет возбуждает электроны и дырки только в узком приповерхностном слое, содержащем десятки или сотни атомных слоев. Естественно, что это приводит к дополнительным ограничениям на времена жизни электронных возбуждений (ЭВ) в приповерхностном слое. Эксперимент показывает, что часто спектр возбуждения люминесценции обратен по особенностям спектру поглощения, т. е. максимуму поглощения в фундаментальной области отвечает минимум в спектре возбуждения и наоборот. Такое поведение двух спектров часто называют антибаттным. Чем ближе к поверхности рождаются электронные возбуждения в результате поглощения фотонов, тем меньше квантовый выход регистрируемой люминесценции. Такого рода эффекты называют приповерхностными потерями. Причин возникновения приповерхностных потерь несколько, и здесь мы обсудим некоторые из них.

Приповерхностные потери, связанные с диффузией ЭВ, хорошо известны в физике полупроводников (см., например, [5]). В спектроскопии широкозонных диэлектриков это понятие стало применяться позже (см., например, [18-20]). Для описания этого эффекта необходимы два предположения: о возможности движения (миграции) ЭВ и об их ускоренной гибели на поверхности. Рассматривались два возможных механизма миграции: диполь-дипольный перенос и диффузия возбуждений. Несколько различаясь по выводу уравнений, оба механизма приводят к качественно одинаковому конечному результату, поэтому остановимся на диффузионном механизме.

Первой из обсуждаемых будет модель миграции нейтральных ЭВ (например, экситонов, получившихся в результате связывания электрона и дырки либо прямого возбуждения). Рассмотрим полубесконечный кристалл, занимающий полу-пространство $x \geq 0$. Уравнение, описывающее изменение концентрации экситонов $n(x)$ в процессе диффузии в кристалле, имеет вид

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} - \frac{n}{\tau} = I_0 e^{-x} \quad 0, \quad x \geq 0. \quad (9.1)$$

Здесь D — коэффициент диффузии экситонов в кристалле, τ — время жизни экситонов относительно высыпчивания в свободном состоянии, или захвата на примеси с последующей люминесценцией примеси, или автолокализации с высыпчиванием, и т.д. Последний член уравнения (9.1) описывает число экситонов, которые рождаются под действием возбуждающего света в единичном объеме кристалла на расстоянии x от поверхности, и в нем — среднее число экситонов, создаваемых фотоном (если энергия фотона не превышает порога размножения ЭВ, то s равно единице; см. §11), а I_0 — поток возбуждающих фотонов, приходящих на единицу поверхности кристалла в единицу времени. Введем вероятность излучательной гибели экситона v через один из указанных выше процессов (индекс v указывает на то, что эта величина не зависит от поверхностных эффектов и определяется только объемными эффектами). Для решения уравнения (9.1) необходимо ввести еще граничные условия на концентрацию экситонов $n(x)$. Очевидным представляется отсутствие экситонов в глубине кристалла: $n(0) = 0$. На границе кристалла можно ввести скорость гибели экситонов s , связывающую концентрацию на поверхности $n(0)$ с потоком на поверхность формулой

$$D(dn/dx)|_{x=0} = s n(0).$$

Если экситоны не гибнут на поверхности ($s = 0$), то поток должен обратиться в нуль: $n'(0) = 0$. В случае большой скорости поверхностной рекомбинации, напротив, $s = 1$ и поэтому $n(0) = 0$. Для получения качественной картины достаточно ограничиться изучением только этих двух случаев. Решая уравнение (9.1) для двух предельных случаев приповерхностных потерь, получим

$$n(x) = \frac{I_0}{2L^2} \begin{cases} e^{-x/L}, & s = 0; \\ e^{x/L}, & s = . \end{cases} \quad (9.2)$$

Распределение возбуждений в этих двух случаях приведено на рис. 18. Здесь введена длина диффузии возбуждений за время их жизни: $L = \sqrt{D}$. Интенсивность люминесценции связана с распределением возбуждений по формуле

$$I_{\text{lum}} = \int_0^v n(x) dx.$$

Интегрирование выражений (9.2) дает

$$\begin{aligned} I_{\text{lum}} &= I_0 v \quad \text{в случае } s = 0 \text{ и} \\ I_{\text{lum}} &= I_0 / (1 - L) \quad \text{при } s = . \end{aligned}$$

Тем самым в отсутствие приповерхностных потерь квантовый выход люминесценции совпадает с объемным v , а в случае сильных приповерхностных потерь

$$\frac{v}{1 - (h_{\text{ex}}/L)}, \quad (9.3)$$

где h_{ex} — энергия возбуждающих фотонов.

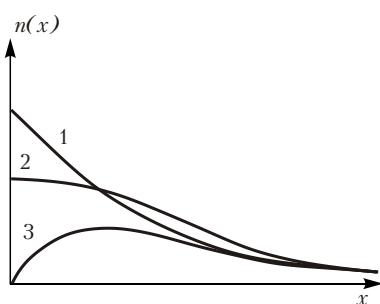


Рис. 18. Распределение первичных возбуждений (кривая 1) и возбуждений после диффузии при двух предельных скоростях гибели возбуждений на поверхности; 2 — $s = 0$, 3 — $s = .$

Таким образом, миграция приводит не только к перераспределению возбуждений, но и к эффективному каналу увода их на поверхность. С ростом коэффициента диффузии D на поверхность попадает больше возбуждений. Это связано с брауновским характером движения возбуждений экситонов: даже убегающие вначале от поверхности возбуждения после нескольких рассеяний могут оказаться на поверхности.

Учитывая все процессы, формирующие зависимость квантового выхода от феноменологических констант (см. раздел 1.2), можно получить формулу для квантового выхода люминесценции:

$$(h) \frac{1 - R(h) - 1}{1 - (h)L} e^{-(h)d} = v(h). \quad (9.4)$$

В качестве примера приведем формирование спектра возбуждения для начала фундаментального поглощения при наличии сильных экситонных эффектов (рис. 19). Такое поведение

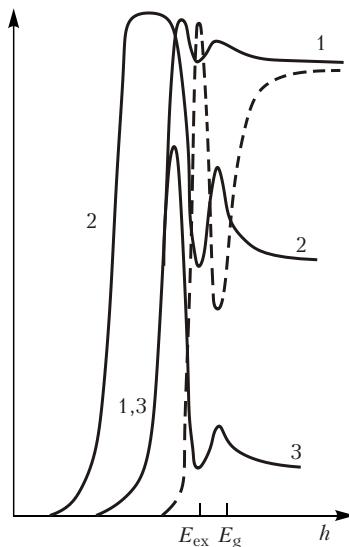


Рис. 19. Формирование спектра возбуждения люминесценции вблизи экситонной линии на краю фундаментального поглощения (модельный пример, поглощение изображено пунктиром) в зависимости от длины диффузии L ($L_1:L_2:L_3 = 1:10:100$) и толщины кристалла d ($d_1:d_2:d_3 = 1:100:1$). Индексы 1–3 соответствуют номерам кривых на рисунке.

в области вблизи от границы фундаментального поглощения зарегистрировано на многих кристаллах. Наиболее богатую структуру квантового выхода имеют, пожалуй, твердые инертные газы (рис. 20, [21]).

Формула (9.4) позволяет оценить полную длину диффузии элементарных возбуждений в различных кристаллах. Наиболее простым способом представляется построение экспериментальных

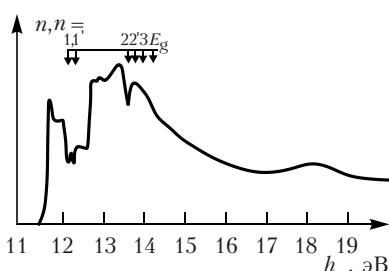


Рис. 20. Спектр возбуждения собственной люминесценции криокристалла аргона в области экситонного поглощения. Стрелками указаны положения максимумов экситонного поглощения [21].

данных в координатах $(1/\lambda, \tau)$. В соответствии с уравнением (9.4) в области фундаментального поглощения ($R = 1, d = 1$) экспериментальные данные в координатах $(1/\lambda, \tau)$ должны лежать приблизительно на прямую, которая пересечет ось τ в точке $-1/L$. Таким способом длина диффузии может быть получена графически. Для разных кристаллов она оказывается различной, но довольно большой: от сотен до тысяч ангстрем ([22,23]).

Миграция возбуждений к поверхности кристалла может проявляться и в ряде других эффектов. Например, если на поверхность кристалла напылить тонкий слой хорошо люминесцирующего вещества, то электронные возбуждения, вместе того чтобы гибнуть на поверхности безызлучательно, будут вызывать люминесценцию напыленного вещества. В качестве такого индикатора выхода на поверхность используют либо молекулярный слой красителя, либо хорошо люминесцирующее вещество. Например, в работе [24] использовался слой KBr-Tl на поверхности NaCl. При этом выход поверхностной

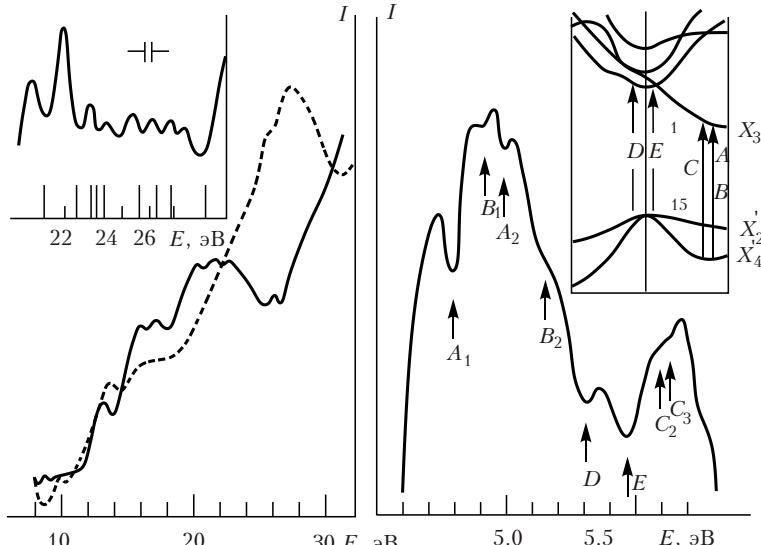


Рис. 21. Спектры возбуждения люминесценции CaS-Ce, измеренные с применением синхротронного излучения накопителя электронов "Сибирь-1" ([25]). Слева на врезке показана область катионных экситонов, а справа провалы в спектре возбуждения сопоставляются с различными группами переходов, изображенных на схеме электронных состояний.

люминесценции пропорционален $L/(1 - L)$, то есть максимум в спектре поглощения совпадает с максимумом поверхностной люминесценции.

Измерение люминесценции при возбуждении в области фундаментального поглощения является обычно более чувствительным методом, чем непосредственное измерение поглощения. Поэтому анализ спектров возбуждения люминесценции дает ценную информацию о ходе коэффициента поглощения. Это справедливо как в области вакуумного ультрафиолета, так и в области краев рентгеновского поглощения. На рис. 21 показаны спектры возбуждения люминесценции CaS-Ce ([25]), в которых показана структура в области края фундаментального поглощения и в области катионного экситона. На проявлении структуры поглощения в спектре возбуждения люминесценции основан метод флюoresцентного EXAFS ([26, 27]).

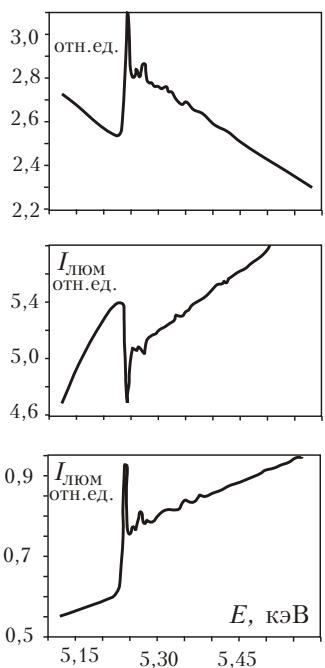


Рис. 22. Коэффициент поглощения BaF_2 (верхняя панель) и спектры возбуждения люминесценции автолокализованных экситонов в кристалле (средняя панель) и тонком слое порошка BaF_2 ([28]).

На рис. 22 показано поглощение BaF_2 около края $\text{Ba } L_{\text{III}}$ и спектр возбуждения люминесценции массивного кристалла и тонкого слоя порошка BaF_2 ([28]). Приповерхностные потери приводят к обратной (по отношению к поглощению) структуре для массивного кристалла. Для слоя порошка структура прямая, в основном благодаря множителю $(1 - e^{-d})$, поскольку толщина слоя порошкообразного образца много меньше толщины кристалла. Имеются попытки решения и обратной задачи — из спектра возбуждения люминесценции получить спектр поглощения вещества.

К сожалению, исследование некоторых экспериментальных данных приводит к

аномально большим значениям L (когда прямая линия в координатах $(1/L, \tau)$ пересекает ось τ вблизи нуля) или даже отрицательным L (точка пересечения справа от начала координат). Естественно, что отрицательные значения бессмысленны в такой модели. Однако такие случаи важны, поскольку при этом люминесцентное измерение особенностей поглощения может быть даже более чувствительным, чем прямое измерение поглощения или пересчет из спектра отражения. Тем самым необходимо обсудить некоторые альтернативные модели, что и будет сделано в разделах 9.4–9.6.

9.2 Тушение люминесценции из-за диффузии к поверхности

Диффузия к поверхности при наличии приповерхностных потерь модифицирует и кинетику люминесценции [29]. Если ограничиться только сильным тушением, то уравнения для концентрации возбуждений $n(x, t)$ после импульсного возбуждения могут быть записаны в виде

$$\frac{n}{t} - D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0 \quad (9.5)$$

с граничными и начальными условиями

$$n(0, t) = 0, \quad n(-L, t) = 0, \quad n(x, 0) = I_s e^{-x}.$$

Здесь I_s — поток фотонов, прошедших через поверхность кристалла.

Уравнение (9.5) может быть решено методом Фурье-преобразования по времени. Уравнение для Фурье-образа $\tilde{n}(x, \omega)$ имеет вид

$$D \frac{\partial^2 \tilde{n}}{\partial x^2} - (i\omega - \Gamma) \tilde{n} - I_s e^{-x} = 0$$

и отличается от уравнения для стационарного возбуждения, изученного в разделе 9.1, коэффициентом перед \tilde{n} : Γ заменяется на $i\omega - \Gamma$. В этом случае диффузионная длина становится зависящей от частоты: $\tilde{L} = \sqrt{D/(i\omega - \Gamma)}$. Фурье-образ концентрации \tilde{n} может быть получен в виде

$$\tilde{n}(x, \omega) = I_s \frac{e^{-x/\tilde{L}}}{(1 + i\omega/\Gamma)(\tilde{L}^2 - 1)} e^{x/\tilde{L}} = e^{-x} e^{x/\tilde{L}}.$$

Фурье-образ интенсивности люминесценции $\tilde{I}_{\text{lum}}(\omega)$ может быть получен интегрированием по всему пространству:

$$\tilde{I}_{\text{lum}}(\omega) = I_s \frac{v}{(1 - i/\omega)^2} \frac{1}{1 + \sqrt{D/(1 - i/\omega)}}.$$

Обратное фурье-преобразование этого образа приводит к следующей зависимости люминесценции после короткого импульса:

$$I_{\text{lum}}(t) = \frac{1}{2} d \tilde{I}_{\text{lum}}(\omega) e^{i\omega t}$$

$$= I_s \frac{v}{2} d \frac{e^{i\omega t}}{1 - i\omega t - L\sqrt{1 - i\omega t}}$$

$$= I_s \frac{v}{2} \exp \left[-\frac{t}{(1 - 2L^2)^{1/2}} \right] \frac{e^{i\omega t}}{\sqrt{1 - i\omega t}}, \quad (9.6)$$

где $\exp(x)$ — функция ошибок. Эта кинетика имеет быстрый начальный участок

$$I_{\text{lum}}(t) \approx 1 - 2/L\sqrt{t}, \quad t \ll 1, \quad (9.7)$$

и становится почти экспоненциальной на больших временах

$$I_{\text{lum}}(t) \sim \sqrt{t} e^{-t/(2L^2)}, \quad t \gg 1.$$

Отличие кинетики от экспоненциальной целиком определяется параметром L (см. рис. 23). Интеграл кинетики (9.6) по времени дает квантовый выход стационарной люминесценции, равный (9.3).

9.3 Тушение люминесценции из-за радиационного переноса на поверхность

При малых коэффициентах диффузии необходимо учитывать конечность длины элементарного акта переноса энергии. Если рассматривать перенос нейтральных возбуждений, то одним из наиболее важных элементарных актов является резонансный перенос. Здесь мы ограничимся только случаем диполь-дипольного переноса. Вероятность такого переноса зависит от расстояния между донором (то есть ЭВ, которое может испытывать излучательную гибель) и акцептором

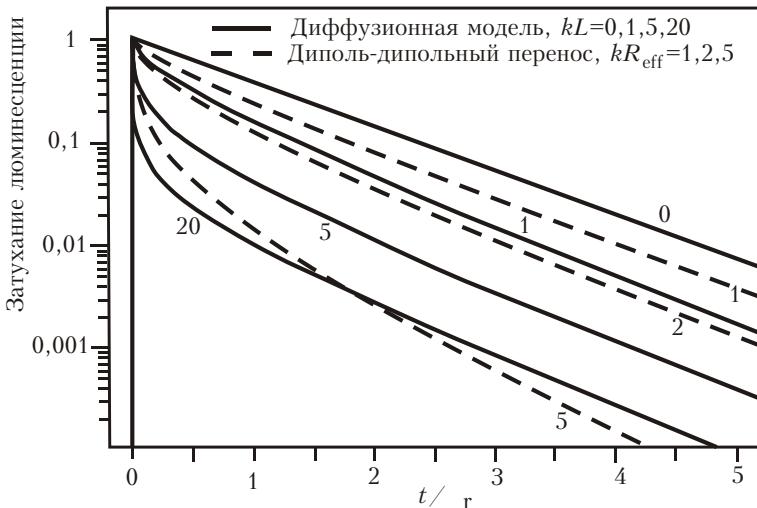


Рис. 23. Затухание люминесценции в случае поверхностного тушения для различных значений коэффициента поглощения kL . На кривых приведены безразмерные параметры L и R_{eff} . Сплошные кривые — диффузионный перенос энергии к поверхности, пунктир — диполь-дипольный.

(дефектом на поверхности): $K(r) \propto (R_0/r)^6$, где R_0 — эффективный радиус диполь-дипольного переноса (см. §5). Величина R_0^6 пропорциональна интегралу перекрытия спектра люминесценции донора и спектра поглощения поверхностного дефекта. Типичное значение R_0 не превосходит обычно 10 нм. Если тушители равномерно распределены по поверхности, средняя вероятность резонансного переноса энергии от возбуждения, находящегося на расстоянии x от поверхности, может быть получена интегрированием $K \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ по y и z и равна $K(r) \propto (R_{eff}/r)^4$ *, где $R_{eff} = (\pi/2)^{1/4} R_0^{3/2}$, — поверхностная плотность тушителей. Тем самым уменьшение числа ЭВ из-за этого типа тушения может быть оценено как

$$n(x,t) = n(x,0) r^{-1} \exp \left(-\frac{t}{r} \right) (R_{eff}/x)^4 .$$

Интегрирование этой кинетики по начальному распределению возбуждений приводит к

$$I_{\text{lum}}(t) = \frac{I_s}{r} \exp \left(-\frac{t}{r} \right) \int_0^{\infty} \exp \left(-x \frac{t}{r} (R_{eff}/x)^4 \right) dx$$

$$= \frac{I_s}{r} \exp \left(-\frac{t}{r} \right) \int_0^{\infty} \exp \left(-z \frac{t}{r} (R_{eff}/z)^4 \right) dz.$$

Множитель, описывающий тушение, является функцией безразмерного времени t/r и параметра R_{eff} . Поскольку R_{eff} много меньше, чем типичные значения L для ионных кристаллов, случай резонансного переноса кажется важным только в переделе низкой диффузии. Кинетика становится экспоненциальной быстрее, чем в диффузионно-контролируемом случае. Соответствующие кривые изображены на рис. 23.

Некоторые иллюстрации модификации кинетики затухания из-за приповерхностных потерь будут позже представлены для случаев собственной люминесценции CeF_3 и BaF_2 .

9.4 Неоднородное распределение примесей

Первой модификацией обсуждаемой модели будет учет неоднородного распределения примесей в кристалле. Это предположение меняет член затухания $n/0$ на $n f(x)/0$, где $f(x)$ — функция распределения примесных центров, а 0 — среднее время жизни. Функция $f(x)$ может быть ступенчатой. Этот случай соответствует дефектному слою конечной толщины l_1 вблизи поверхности. Особенности зависимости квантового выхода от коэффициента поглощения проявляются в области $l_1 < 1$. Это означает, что при $l_1 < 1$ свет не достигает основного вещества и полностью поглощается в дефектной области. В противоположном случае $l_1 > 1$ мы возвращаемся к обсужденному в предыдущем разделе случаю тонкого дефектного слоя.

На рис. 24 изображена зависимость квантового выхода от коэффициента поглощения, когда люминесцентные центры распределены однородно и определяют время жизни электронных возбуждений и соответствующую полную длину диффузии L (D) $^{1/2}$. Тушители предполагаются однородно распределенными в слое толщиной l_1 , и время жизни в таком слое равна $1/(1 + q^{-1})^{1/q}$ (q^{-1} является вероятностью

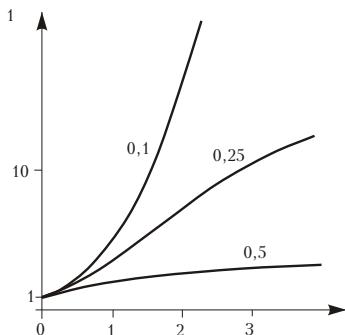


Рис. 24. Зависимость обратного квантового выхода от коэффициента поглощения в присутствии слоя толщиной l_1 с увеличенной скоростью гибели возбуждений (около кривых приведен параметр L_1/L).

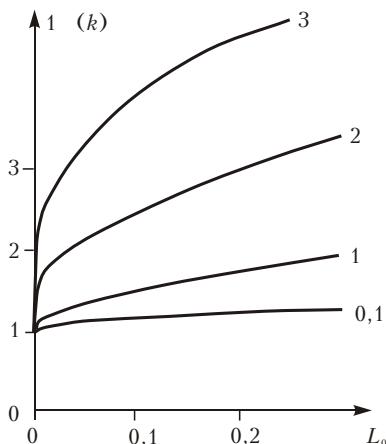


Рис. 25. Зависимость обратного квантового выхода от коэффициента поглощения в случае гладкого распределения центров свечения (пропорционально $(bx - 1)^2$) (параметр bL_0 указан цифрой около кривых).

захвата на тушители), а соответствующая полная длина диффузии равна $L_1 = (D_{1-1})^{1/2}$. Цифры на кривых равны отношению L_1/L , и кривые рассчитаны для случая $l_1 = L$. Из рисунка видно, что оценка длины диффузии (получаемая путем описанной в разделе 9.1 процедуры линейной регрессии) может дать любое значение эквивалентной «длины диффузии», в том числе и отрицательное.

Если концентрация люминесцирующих дефектов плавно падает как $f(x) \propto (bx - 1)^2$, соответствующее уравнение диффузии может быть решено аналитически, и в случае сильного поверхностного тушения ($s = 0$) выражение для квантового выхода имеет вид

$$v = \frac{1}{1 + \frac{b}{c} e^{-\frac{x}{d}}},$$

где $c = (1 - 4/b^2 D_0)^{1/2}$. Зависимость $1/v$ () показана на рис. 25. Цифры у кривых соответствуют bL_0 , где $L_0 = (D_{1-1})^{1/2}$.

Видно, что эквивалентная длина диффузии также меняется для разных областей изменения x . Это можно понять, если учесть, что является функцией x : $(x) = 0(bx - 1)^2$. Для малых x в среднее время жизни $\overline{(x)}$ вносят вклад большие x , и поэтому $\overline{(x)}$ для малых x много больше, чем для больших x .

9.5 Раздельная диффузия электронов и дырок

Рассмотренные выше модели диффузии предполагали миграцию нейтральных возбуждений. Разумеется, этот тип миграции не является единственным. Запишем уравнения миграции заряженных частиц — электронов с концентрацией $n(x)$ и дырок с концентрацией $p(x)$. Предполагается, что эти частицы рекомбинируют друг с другом. Таким образом, система уравнений в соответствии с (3.25) может быть записана в виде

$$\frac{n}{t} = \frac{1}{x} D_n \frac{n}{x} - n n \mathcal{E}(x) - n p = I_0 e^{-x},$$

$$\frac{p}{t} = \frac{1}{x} D_p \frac{p}{x} - p p \mathcal{E}(x) - n p = I_0 e^{-x}.$$

Здесь $D_{n(p)}$ и $n_{(p)}$ — коэффициенты диффузии и подвижности электронов и дырок, $\mathcal{E}(x)$ — x -компоненты электрического поля, возникающего из-за разделения электронов и дырок. Она может быть получена из уравнения Пуассона

$$\mathcal{E}/x = 4\pi e(p - n).$$

— скорость e/h рекомбинации. Подвижности $n_{(p)}$ связаны с коэффициентами диффузии $D_{n(p)}$ соотношениями Эйнштейна (см., например, [5])

$$n = eD_n/k_B T, \quad p = eD_p/k_B T.$$

Возникающее электрическое поле $\mathcal{E}(x)$ противодействует разделению зарядов. Поскольку \mathcal{E} пропорционально $p - n$, а n и p возрастают с увеличением интенсивности возбуждения, относительная разница $(p - n)/n$ становится малой для больших интенсивностей возбуждения. Тем самым диффузия электронов и дырок становится совместной с выполнением соотношения $p - n$ и характеризующейся коэффициентом диффузии

$$D_a = 2D_n D_p / (D_n + D_p).$$

Такой тип диффузии известен в физике полупроводников и физике плазмы как амбиполярная диффузия.

Для низких интенсивностей возбуждения (такие интенсивности имеет большинство применяемых в эксперименте источников света) необходимо решать полную систему уравнений с учетом ненулевого электрического поля $\mathcal{E}(x)$. Наличие таких полей делает задачу исследования диффузии электронов и дырок значительно более сложной по сравнению со случаем диффузии экситонов. Диффузия представляет теперь нелинейный процесс.

Здесь мы рассмотрим только простейший случай, когда электрические поля отсутствуют. Это происходит либо в случае интенсивного возбуждения (при этом $D = D_a$), либо в случае равенства коэффициентов диффузии ($D = D_n = D_p$). В обоих случаях $n = p$ и кинетическое уравнение приобретает вид

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} - n^2 = I_0 e^{-x} = 0. \quad (9.8)$$

Квантовый выход в этом случае равен

$$\int_0^{I_0^{-1}} n^2 dx. \quad (9.9)$$

Если ввести безразмерные переменные

$$z = x, y = D n / I_0, a = I_0 / D^2 = 3,$$

уравнения (9.8) и (9.9) принимают вид

$$y - ay^2 - e^{-z} = 0, \quad a \int_0^y y^2 dz.$$

Простейшая аппроксимация граничных условий, которая приводит к нетривиальному результату, соответствует полной гибели возбуждений на поверхности и имеет вид $y(0) = y(\infty) = 0$. Это соответствует высокой скорости $e = h$ рекомбинации на поверхности.

Решение этого уравнения в асимптотических случаях дает следующий результат для квантового выхода:

$$(1 - 2a^{1/4}/\sqrt{3}) \text{ при } a < 1 \text{ и } \sqrt{2a/3} \text{ при } a > 1.$$

Поскольку $a^{-1/3}$ пропорционально λ , квантовый выход и в этом случае сильно зависит от коэффициента поглощения.

9.6 Зависимость квантового выхода от коэффициента поглощения в нелинейном случае без диффузии

Зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности падающего излучения является во многих случаях нелинейной функцией даже для низких интенсивностей возбуждения. Это связано с присутствием ловушек носителей заряда в образце и, соответственно, с большим временем жизни ЭВ, что, в частности, обсуждалось в §7. В таком случае квантовый выход также становится функцией коэффициента поглощения. Предположим, что $v_v(i)$ для однородного возбуждения с объемным поглощением i фотонов в единицу времени (эта функция может быть получена при исследовании возбуждения люминесценции в областях с малым d). Не рассматривая диффузию ЭВ, интенсивность люминесценции можно записать в виде

$$I_{\text{lum}} = \frac{d}{v} \left(\frac{I_0 e^{-x}}{v(i)} - I_0 e^{-x} \right) dx$$

для образца толщиной d . Тем самым квантовый выход оказывается равным

$$\frac{1}{I_0} \int_{I_0 e^{-d}}^{I_0} v(i) di .$$

В этом случае квантовый выход может быть довольно сложной функцией коэффициента поглощения. Так, если $v(i) = A i^b$, то есть является степенной функцией интенсивности, квантовый выход равен

$$\frac{A (I_0)^b}{b-1} \left[1 - e^{-(b-1)d} \right] .$$

В случае $b < 0$ (суперлинейная зависимость) является возрастающей функцией d , в противоположном случае (сублинейном) может быть и падающей (при $d > 1$).

§10 Рекомбинация скоррелированных возбуждений

10.1 Пространственное разделение горячих электронов и дырок

При малых интенсивностях возбуждения распределение возбуждений в образце перестает быть однородным. Это связано, в частности, с тем, что электрон и дырка рождаются одновременно в одном акте поглощения фотона и, следовательно, в одной области пространства. При этом возникает корреляция в положении электрона и дырки, а также дефектов, захвативших электрон и дырку. Если ввести среднее время жизни электрона и дырки (или дефектов, связавших электрон или дырку, если рассматривается корреляция дефектов) и среднее расстояние l между электроном и дыркой, на которое они расходятся за время термализации, то можно получить следующий критерий для интенсивностей, при которых существенны корреляционные эффекты. Пусть в стационарном случае в каждую секунду в единице объема поглощается i фотонов. Их продукты живут в течение времени τ . Тогда среднее число продуктов поглощения в единице объема при стационарном возбуждении равно $i\tau$, и, следовательно, среднее расстояние между центрами существующих одновременно продуктов возбуждения составляет $(i\tau)^{1/3}$. Распределение электронов и дырок (или ионизованных дефектов) будет однородным в том случае, если $l \gg (i\tau)^{1/3}$.

Еще более важной корреляция между продуктами поглощения фотонов является в случае рентгеновских квантов возбуждения или в результате взаимодействия твердого тела с ионизирующими излучениями. При этом все возбуждения лежат в области трека — в некоторой окрестности траектории первичной частицы (ионизирующей частицы или выбитого рентгеновским квантам высокоэнергичного электрона).

Однородным возбуждение будет опять-таки в том случае, если треки перекрываются за время их жизни.

Для оценки роли корреляции частиц в возбуждении кристаллов рассмотрим более подробно одну из моделей, описанных в §7.

Попытаемся объяснить зависимость квантового выхода люминесценции кристаллов от энергии падающего излучения при возбуждении в области фундаментального поглощения. Для широкозонных кристаллов эта область полностью лежит в вакуумном ультрафиолете. В качестве примера рассмотрим спектры возбуждения люминесценции кристалла MgO-Al (рис. 26, кривая 1) и порошкообразного MgO-Sn (кривая 2) [30]. При сравнении этих спектров видно, что структурные особенности обеих структур совпадают. Они связаны с приповерхностными потерями и удовлетворительно описываются диффузионной теорией (см. §9). Однако имеется и существенное различие между этими спектрами. В работе [30] вычислена зависимость объемного (не зависящего от приповерхностных эффектов) квантового выхода v для MgO-Al. Показано, в частности, что в области до 20 эВ объемный квантовый выход слабо зависит от энергии падающих фотонов. В этих же предположениях объемный квантовый выход MgO-Sn падает с ростом энергии возбуждающего фотона (кривая 3 на рис. 26).

Падение квантового выхода с ростом энергии фотона падающего излучения h в области до начала размножения электронных возбуждений характерно для большого числа веществ. С другой стороны, спектры возбуждения рекомбинационной люминесценции и запасаемой светосуммы, напротив, растут с ростом h , причем при переходе из области, в которой происходит оптическое создание экситонов, к области, в которой создаются электронно-дырочные пары,

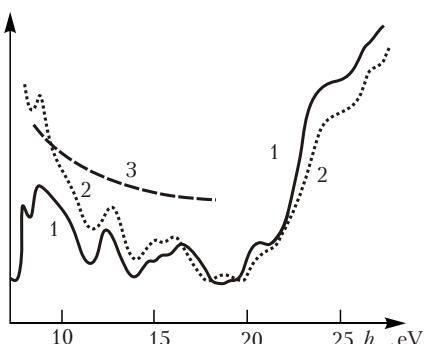


Рис 26. Спектры возбуждения стационарной люминесценции кристалла MgO-Al (1), порошкообразного MgO-Sn (2) и отношение этих спектров (3) [30].

нарастание квантового выхода происходит не резким скачком, а плавно, в течение нескольких электрон-вольт. Многочисленные примеры этих двух типов спектров приведены ниже. Ряд авторов (см., например, [16, 31-35]) связывают эти эффекты с так называемой «генетической» рекомбинацией, когда определяющий вклад в люминесценцию вносит рекомбинация электронов и дырок, родившихся с одном акте поглощения фотона.

Основным механизмом релаксации горячих электронов и дырок (в соответствии с разделом 3.2) является рассеяние на оптических фононах, что приводит к быстрой релаксации ($\sim 10^{-12}$ с) до теплового состояния. Предполагается, что размножения электронных возбуждений не происходит (этот эффект будет рассмотрен в следующем параграфе; здесь предполагается, что энергия падающих фотонов меньше $2E_g$). Функция распределения по расстояниям r_{eh} между электронами и дырками после «горячего» этапа разлета равна (см., например, [35])

$$g_{eh}(r_{eh}; h) = \frac{h}{E_g} \int_0^{E_g} dE_e \int_0^{E_v} dE_h \frac{g_0(E_e, E_h; h)}{3/2 l^3(E_e, E_h)} e^{-\frac{r_{eh}^2}{l^2(E_e, E_h)}}, \quad (10.1)$$

где $g_0(E_e, E_h; h)$ — вероятность рождения электрона с энергией E_e и дырки с энергией E_h при поглощении фотона h (энергии частиц здесь отсчитываются от потолка валентной зоны, ширина которой предполагается равной E_v);

$$l(E_e, E_h) = \frac{E_e}{E_g} \frac{D_e(E_e)}{S_e(E_e)} dE_e \int_0^{E_h} \frac{D_h(E_h)}{S_h(E_h)} dE_h^{1/2} \quad (10.2)$$

— среднее расстояние, на которое разлетаются электрон и дырка с первоначальными энергиями E_e и E_h , $D_{e(h)}$ — коэффициент диффузии по пространству для горячего электрона (дырки), а $S_{e(h)}$ — соответствующая скорость энергетической релаксации с испусканием фононов, введенная в разделе 3.3. Для релаксации на оптических фононах уравнение (10.2) соответствует уравнению (3.12).

10.2 Кинетическое уравнение на стадии рекомбинации

Кинетика рекомбинации различных частиц в течение многих лет исследовалась в химической кинетике. Имеются различные постановки этой задачи. Некоторые авторы ([36, 37]) использовали метод вторичного квантования для описания системы классически взаимодействующих частиц для учета изменения их числа. Здесь мы будем использовать более традиционный квазиклассический подход, который также находит широкое применение (см., например, [12, 38]).

На этапе релаксации тепловых электронов и дырок рассмотрим два канала рекомбинации [32]. Во-первых, будем предполагать, что электроны и дырки могут связываться в экситон $e^- h^- ex$, который может либо высвечиваться, либо автолокализоваться с последующим высвечиванием, либо, мигрируя по кристаллу, передавать свою энергию центру свечения (см. рис. 27). Этот канал рекомбинации назовем экситонным. Во-вторых, возможен захват электронов на положительно заряженные центры с последующим захватом дырки $e^- c^0 h^- c^+$. Этот канал может приводить либо к люминесценции из возбужденного состояния c^+ , либо к бензиллучательной рекомбинации на центре. Этот канал будем называть рекомбинационным.

Вероятность K каждого из захватов ($e^- h^-$ и $e^- c^0$) являются компонентами пары $e^- h^-$, $e^- c^+$ или $h^- c^0$) предполагается зависящей от расстояния r между реагирующими частицами.

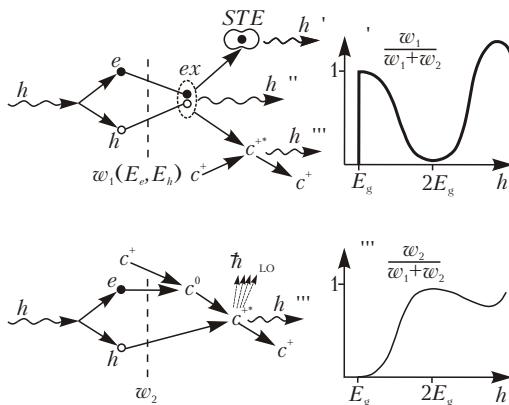


Рис. 27. Два канала рекомбинации электронов и дырок — экситонный (вверху) и рекомбинационный (внизу).

Количественное описание тем самым требует введения не только концентраций n всех частиц, но и двухчастичных корреляционных функций $G(r)$ (двуихчастичная функция распределения f равна $n_e n_h (1 - G(r))$). Эта процедура ничем не отличается от проведенной в разделе 5.2. На «тепловом» этапе электроны и дырки будут характеризоваться не энергиями, а только своим местоположением (энергетическое распределение пропорционально больцмановской функции распределения). Тем самым функция распределения будет зависеть только от числа электронов, дырок и центров обоих типов (в дальнейшем будем применять индекс p для центров c и индекс n для центров c^0). Будем считать, что существенно отличны от нуля только двухчастичные корреляционные функции непосредственно взаимодействующих частиц G_{eh} , G_{ep} и G_{hn} . Было показано [12 - 14], что на поведение системы на больших временах после термализации возбуждения большое влияние оказывают корреляционные функции одинаковых частиц, но мы будем пренебрегать этим эффектом, предполагая, что к этому времени останется лишь незначительное число возбуждений, и в случае стационарного возбуждения его влияние незначительно.

Стационарные концентрации частиц могут быть описаны следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} & n_e \quad n_n \quad n_h, \\ & n_p \quad n_n \quad n_0, \\ & n_e / t \quad i \quad _{eh}n_e n_h \quad _{ep}n_e n_p \\ & i \quad n_e n_h \quad d^3 r_1 K_{eh}(r_1) [1 - G_{eh}(r_1)] \\ & n_e n_p \quad d^3 r_1 K_{ep}(r_1) [1 - G_{ep}(r_1)] = 0, \\ & n_h / t \quad i \quad _{eh}n_e n_h \quad _{hn}n_h n_n \\ & i \quad n_e n_h \quad d^3 r_1 K_{eh}(r_1) [1 - G_{eh}(r_1)] \\ & n_h n_n \quad d^3 r_1 K_{hn}(r_1) [1 - G_{hn}(r_1)] = 0. \end{aligned} \quad (10.3)$$

Здесь n_0 — суммарная концентрация c -центров в образце в обоих состояниях, i — скорость рекомбинации частиц c и c^0 . Первое уравнение является законом сохранения заряда. Уравнения для корреляционных функций могут быть

записаны как уравнения, которые выражают двухчастичные функции распределения f через трехчастичные функции f (сравните с уравнением (5.14)). В отличие от случая, рассмотренного в разделе 5.2, здесь необходимо учитывать диффузию возбуждений. Тем самым можно записать бесконечную цепочку связанных уравнений (подобно (5.17) и (5.18)), однако решить ее невозможно. Для обрыва этой цепочки необходимо использовать какое-либо приближение. Одним из таких приближений является суперпозиционное приближение Кирквуда ([11, 39]; см. также (5.19)):

$$f = n \langle n | [1 - G_{eh}] [1 - G_{ep}] [1 - G_{hn}] \rangle.$$

Это приближение в ряде случаев не является точным, но достаточно для нашей задачи. С помощью приближения Кирквуда и уравнений (10.3) можно получить следующие уравнения для корреляционных функций $G_{eh}(r)$:

$$\begin{aligned} \frac{G_{eh}}{t} - (D_e - D_h) G_{eh} - K_{eh}(r) [1 - G_{eh}(r)] \\ G_{eh} i \left(\frac{1}{n_e} - \frac{1}{n_h} \right) - i g_{eh}(r; h) / n_e n_h = 0, \\ \frac{G_{ep}}{t} - D_e G_{ep} - K_{ep}(r) [1 - G_{ep}(r)] - G_{ep} i \left(\frac{1}{n_e} - \frac{1}{n_p} \right)_{ex} \\ \frac{n_e n_h}{n_p} d^3 r_1 K_{hn}(r_1) [1 - G_{hn}(r_1)] G_{eh} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_1| = 0. \end{aligned} \quad (10.4)$$

Здесь $_{ex}$ — квантовый выход экситонного канала

$$_{ex} = e h n_e n_h i^{-1} - n_e n_h i^{-1} d^3 r_1 K_{eh}(r_1) [1 - G_{eh}(r_1)]. \quad (10.5)$$

Квантовый выход рекомбинационного канала равен

$$_{rec} = h n_e n_h n_i^{-1} - e p n_e n_p i^{-1} - 1 - _{ex}.$$

При выводе уравнения (10.4) для упрощения некоторых интегральных членов использовались уравнение (10.3) и соотношение (10.5). Это можно легко сделать только в случае стационарного возбуждения. Уравнение для $G_{hn}(r)$ может быть

записано аналогично уравнению для $G_{ep}(r)$ заменой $n \rightarrow p$, $e \rightarrow h$.

Первый член уравнений (10.4) описывает диффузию термализованных электронов и дырок, второй — прямую рекомбинацию выделенной пары частиц, третий — рекомбинацию с фоном посторонних частиц. Последний член в первом уравнении описывает появление корреляции за счет одновременного рождения частиц в одном акте поглощения фотона. Последний интегральный член в уравнении для $G_{ep}(r)$ описывает появление корреляции между e и c за счет рекомбинации h и c^0 , если электрон был перед этим скоррелирован с дыркой.

10.3 Экситонный и рекомбинационный каналы люминесценции

Вероятность захвата K отлична от нуля только для расстояний, меньших $\frac{4}{3} \sqrt{K} a^3$ или порядка радиуса захвата a . Если среднее значение K в сфере радиуса a относительно мало по сравнению с обратным средним временем диффузии сквозь сферу захвата, корреляционные эффекты оказываются малыми. Этот случай соответствует скорости захвата $\frac{4}{3} \sqrt{K} a^3$, которая была получена для взаимодействия с LA -фононами в разделе 4.1 (уравнение (4.11)), где предположение о высокой скорости диффузии было неявно использовано (предполагалось, что распределение электронов зависит только от энергии, а не от расстояния до центра).

В противоположном предельном случае большой вероятности захвата $\frac{4}{3} \sqrt{K} a^3 / (D_e + D_h) \gg 1$ задача может быть упрощена, если ввести модель поглощающей сферы радиуса a . Это означает, что все частицы, поступающие в эту сферу, должны немедленно захватываться. Радиус такой сферы порядка постоянной решетки для рекомбинации частиц без кулоновского взаимодействия (например, захват h и c^0), и радиус Онсагера $R_{On} = e^2 / k_B T$ (см. раздел 4.1 и [40]) при рекомбинации противоположно заряженных частиц. Это соответствует случаю $e \rightarrow h$ и $e \rightarrow c$ взаимодействий. Радиус Онсагера порядка нескольких нанометров и много больше постоянной решетки.

Можно показать, что если сферы захвата на дефекты не перекрываются ($n_0 a_{ep} \gg 1$), то поправки за счет генетической рекомбинации на центре (последний интегральный член

во втором уравнении системы (10.4)) малы. При этом квантовый выход «экзитонного» канала люминесценции равен

$$_{ex}(h) = A_{eh}(h) \frac{(D_e - D_h)a_{eh}}{D_e a_{ep}} \frac{i}{4 D_h a_{hn} n_0^2} [1 - A_{eh}(h)]^{1/2}, \quad (10.7)$$

если $i = 4 D_h a_{hn} n_0^2$, и

$$_{ex} = 1 - 4 D_h a_{hn} n_0^2 i^{-1}, \quad (10.8)$$

если $4 D_h a_{hn} = in_0^2 = 4 (D_e - D_h)a_{eh}$. Здесь $A_{eh}(h)$ – квантовый выход изолированной $e - h$ пары (в пределе $i = 0$)

$$A_{eh}(r) = 4 \int_0^{a_{eh}} r^2 g_{eh}(r; h) dr \\ = 4 a_{eh} \int_{a_{eh}}^r r g_{eh}(r; h) e^{-r\sqrt{4/n_0 a_{eh}}} dr. \quad (10.9)$$

Это выражение имеет достаточно ясный смысл. Если расстояние r между электроном и дыркой после горячей релаксации меньше, чем радиус черной сферы a_{eh} , рекомбинация в экзитонное состояние происходит немедленно (первый член выражения (10.9)). Если $r > a_{eh}$, вероятность поступления частиц в черную сферу в какой-либо момент времени в процессе трехмерной диффузии равно a_{eh}/r и падает с ростом исходного расстояния между частицами r . Если другие центры захвата отсутствуют ($n_0 = 0$), вероятность того, что электрон и дырка убегут друг от друга и никогда не встретятся, равна $1 - a_{eh}/r$. Интересно отметить, что данное поведение характерно только для трехмерной диффузии. В процессе одномерной и двумерной диффузии две частицы обязательно прорекомбинируют (возможно, после очень длительной диффузии). Если в кристалле имеются центры захвата, электрон не может убежать на бесконечное расстояние, а вместо этого он будет обязательно захвачен. Экспонента во втором члене соотношения (10.9) отражает этот захват.

Вклад рекомбинации скоррелированных пар $A_{eh}(h)$ достигает единицы, если разбег частиц после «горячего» этапа l

(10.2) мал по сравнению с a_{eh} , затем падает с ростом l пропорционально a_{eh}/l , а при $l \sim (n_0 a_{eh})^{1/2}$ падает как $1/n_0 l^3$. Рекомбинация с посторонними частицами, родившимися в результате поглощения других фотонов, приводят к пьедесталу, зависящему от $i^{1/2}/n_0$ в случае малых интенсивностей (второй член в (10.7)). Этот стохастический член является основным в случае средних интенсивностей (10.8).

Если $l(E_e, E_h) \sim (n_0 a_{eh})^{1/2}$, вклад от рекомбинации скоррелированных частиц (10.9) может быть выражен с помощью соотношения (10.1) через функцию ошибок (x) в виде

$$A_{eh}(h) = \frac{dE_e}{E_g} \int_0^{E_v} dE_h g_0(E_e, E_h; h) \frac{a_{eh}}{2l(E_e, E_h)} .$$

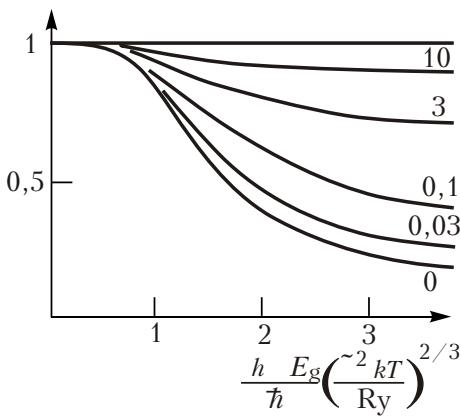


Рис. 28. Зависимость квантового выхода экситонного канала люминесценции от энергии падающих фотонов. Цифрой у кривых указано значение параметра $i/4 D_h a_{hn} n_0^2$.

вания, что для энергии фотона $h/E_g = E_0$ длина горячей релаксации равна a_{eh} :

На рис. 28 приведена зависимость квантового выхода «экситонного» канала от энергии падающего фотона в предположении, что процессы испускания оптического фонона определяются поляризационным взаимодействием, электронная зона — параболическая, валентная зона — узкая. Цифрой у кривых указано значение параметра $i/4 D_h a_{hn} n_0^2$. Квантовый выход является функцией безразмерной энергии фотона $(h/E_g)/E_0$, где E_0 определяется из требо-

$$E_0 \quad \hbar \quad \text{Ry} \quad / \quad ^2 k_B T^{2/3}.$$

Здесь Ry — постоянная Ридберга для экситона, — эффективная диэлектрическая проницаемость, а \hbar — энергия оптического фонона. При подстановке значений, характерных для широкозонных кристаллов, безразмерной единице энергии соответствует энергия в 1–3 эВ.

10.4 Рекомбинация скоррелированных частиц в присутствии ловушек

Рассмотренная модель с учетом только двух каналов рекомбинации может быть обобщена на большее количество каналов. В основном это приведет к более сложной зависимости пьедестала от интенсивности i и концентрации центров. Однако характерный вклад рекомбинации скоррелированных частиц в квантовый выход меняется при этом слабо. В качестве примера приведем результаты, получающиеся при учете электронных ловушек, которые будут обозначаться индексом b [33]. При этом в схему процессов включаются две дополнительные реакции (рис. 29):



После некоторых упрощений кинетические уравнения могут быть сведены к системе алгебраических уравнений

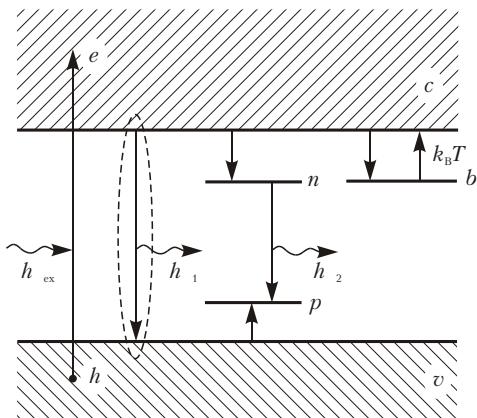


Рис. 29. Схема процессов в диэлектрике с ловушками и двумя каналами рекомбинации электронов и дырок.

$$\begin{aligned}
 &_{ex} A_{eh}(h) B_{eh} n_e n_h i^{-1}, \\
 &n_0 (n_h n_e n_b) (1 - n_h B_{hn}/n_e B_{ep}), \\
 &1 - _{ex} (n_h n_e n_b) n_h B_{nh} i^{-1}, \\
 &n_b (T/K_{eb} n_e) n_e n .
 \end{aligned} \tag{10.10}$$

Здесь T — вероятность термического освобождения электронов с ловушек, n — полная концентрация ловушек (как заполненных, так и свободных). Скорости стохастической рекомбинации B определяются из отдельного уравнения, описывающего стационарную диффузию и захват на одном типе центра [16]: $B = 4(D + D)a$. Обсуждаемая модель может быть исследована в рамках зонного подхода, описанного в §7. Система уравнений, которая получается в результате применения такого подхода, подобна системе (10.10) за исключением отсутствия члена $A_{eh}(h)$. Это естественно, поскольку рекомбинация скоррелированных частиц может быть учтена только при рассмотрении корреляционных функций.

На рис. 30 приведены зависимости квантового выхода экситонного канала рекомбинации от энергии возбуждающих фотонов h , интенсивности возбуждения i и температуры образца T . Здесь E_b — термическая глубина ловушки ($T \sim e^{-E_b/k_B T}$), а $B_{eh}^2/B_{ep}^2 B_{hn}$. Интересно отметить, что спектры возбуждения люминесценции $_{ex}(h)$ зависят от температуры и от интенсивности возбуждающего света. Из этих кривых видно, что зависимость квантового выхода от энергии фотона наиболее ярко проявляется при низких температурах: квантовый выход резко падает, когда электрон и дырка после

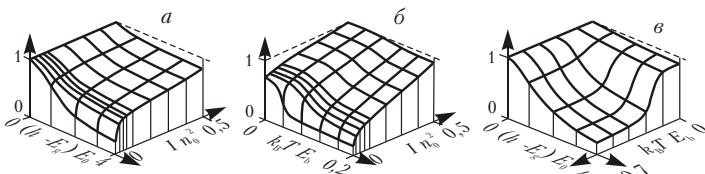


Рис. 30. Зависимости квантового выхода экситонного канала рекомбинации от энергии возбуждающих фотонов h , интенсивности возбуждения i и температуры образца T .

релаксации разделены расстоянием, существенно превышающим радиус рекомбинации, поскольку возрастает доля пар, разбегающихся друг от друга на бесконечное расстояние (она равна $1 - A_{eh}$). С ростом интенсивности возбуждающего света даже «убежавшие» электроны смогут прорекомбинировать с дырками, созданными другими фотонами, в результате чего понижается глубина спада квантового выхода. Глубина спада зависит также и от температуры T . При низких температурах диффузия заметно ослабевает благодаря длительному пребыванию электронов в захваченном состоянии на ловушках, и спектр возбуждения становится более плоским.

В рассматриваемой модели квантовый выход рекомбинационного канала равен $\frac{rec}{ex} = 1$ и возрастает с ростом энергии возбуждающих фотонов.

§11 Размножение электронных возбуждений

11.1 Случай параболического закона дисперсии энергии электронов и дырок

Хорошо известно, что электрон ни при какой энергии не может создать электрон-позитронную пару в свободном пространстве без взаимодействия с какими-либо другими частицами. Несмотря на аналогию между электроном и позитроном, с одной стороны, и электроном и дыркой в твердом теле, с другой, электрон проводимости достаточной энергии может создать дополнительное электронно-дырочное возбуждение.

Такой процесс неупругого рассеяния зонного возбуждения с образованием дополнительного электронного возбуждения (ЭВ) может быть рассмотрен как процесс Оже. Вероятность такого процесса может быть вычислена с помощью формул, приведенных в §4, или с использованием более общего подхода, описанного в разделе I.3.4. Последний подход особенно полезен, если интересоваться не только вероятностью неупругого процесса рассеяния, но и продуктами такой реакции.

Вероятность неупругого рассеяния свободного электрона с волновым вектором \mathbf{k}_i с образованием любого типа ЭВ равна (сравните с формулой (I.3.47)):

$$W(\mathbf{k}_i) = \frac{V}{16} \int_0^d \frac{d^3 k}{\mathbf{k}^2} \operatorname{Im} \frac{1}{\gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k})} d^3 k_f \left| f_i \right|^2 \sum_{\mathbf{k}} (\hbar - E(\mathbf{k}_i) - E(\mathbf{k}_f)). \quad (11.1)$$

Здесь мы пренебрегаем индуцированными процессами, поскольку мы обсуждаем сильно неупругие процессы, в которых энергия перехода \hbar достаточно большая. Присутствие точной диэлектрической проницаемости может

гарантировать, что при неупругом рассеянии электрона будет учитываться образование всех возможных типов вторичных возбуждений. В идеальном твердом теле матричный элемент $|f_{fi}|^2$ пропорционален $(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}_f \cdot \mathbf{k})$. Тем самым можно проинтегрировать как по \mathbf{k}_i , так и по \mathbf{k}_f :

$$W(\mathbf{k}_i) \sim \frac{d^3 k}{k^2} \text{Im} \frac{1}{[E(\mathbf{k}_i) - E(\mathbf{k}_i + \mathbf{k})/\hbar, \mathbf{k}]} . \quad (11.2)$$

Тем самым переходы могут происходить только между такими состояниями, разница энергий между которыми попадает в область поглощения, в которой функция потерь энергии отлична от нуля. Для диэлектриков имеется щель между полосой инфракрасного поглощения на фононах и областью фундаментального поглощения. Поэтому рассматриваемые сильно неупругие переходы зонного электрона возможны только в том случае, если энергия начального состояния больше $E_g - E_{ex}$, где E_g — минимальная энергия электрона в зоне проводимости (начало отсчета энергии предполагается расположенным на потолке валентной зоны), а E_{ex} — граница области фундаментального поглощения (обычно равная энергии экситона).

Обсудим простейший, но не очень реальный случай параболических зоны проводимости и валентной зоны. Энергия зон в этом случае равна $E_e(\mathbf{k}) = E_g - \hbar^2 k^2 / 2m_e$, $E_h(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m_h$. Обратим внимание, что в этом разделе начало отсчета энергии электронных состояний находится на потолке валентной зоны, в то время как в ряде других разделах оно размещалось на дне зоны проводимости. Такие законы дисперсии предполагаются выполняющимися в достаточно широкой области энергий в несколько ширин запрещенной зоны E_g . Такое приближение, очевидно, нарушается в ионных кристаллах, и, вообще говоря, может быть применимо только в узкозонных полупроводниках. Однако качественные результаты этой модели достаточно важны, и мы обсудим их подробнее.

Мнимальная часть диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(\omega, \mathbf{k})$ для такого случая была получена в разделе I.5.2:

$$\omega(\mathbf{k}) \sim \sqrt{\hbar^2 E_g - \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2(m_e + m_h)}$$

для области частот и волновых векторов, в которой выражение в скобках положительно, и равна нулю в противоположном случае. Поскольку подынтегральное выражение в (11.2) пропорционально γ_2 (поскольку $\text{Im}(\gamma^{-1}) \propto \gamma_2 / |\gamma|^2$), рассеяние с созданием дополнительных ЭВ возможно только в том случае, если неравенство

$$E_e(\mathbf{k}_i) - E_e(\mathbf{k} - \mathbf{k}_f) - E_g - \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2(m_e + m_h) > 0 \quad (11.3)$$

выполняется хотя бы для некоторых значений \mathbf{k} . После подстановки закона дисперсии для электронов в неравенство (11.3), оно может быть преобразовано к виду

$$\frac{2m_e + m_h}{m_e - m_h} k^2 - 2k_i k_x - \frac{2m_e E_g}{\hbar^2} > 0 \quad (11.4)$$

где x — косинус угла между \mathbf{k} и \mathbf{k}_i ($-1 \leq x \leq 1$). Неравенство (11.4) имеет решения, если дискриминант квадратного уравнения положителен:

$$k_i^2 x^2 - \frac{2m_e E_g}{\hbar^2} \frac{2m_e + m_h}{m_e - m_h} > 0.$$

Максимум левой части достигается при $|x| = 1$. Тем самым пороговая энергия E_e^{th} для начального состояния электрона для процесса размножения ЭВ может быть записана следующим образом:

$$E_e(\mathbf{k}_i) - E_e^{th} = E_g \frac{3m_e + 2m_h}{m_e - m_h}. \quad (11.5)$$

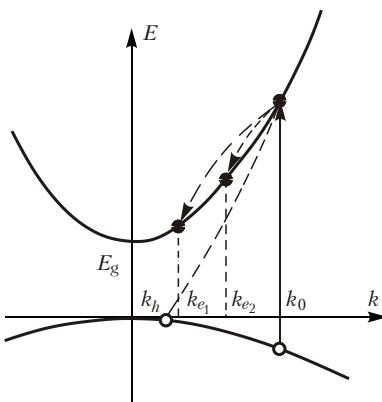
Такой электрон может быть рожден только одновременно с дыркой, имеющей тот же самый волновой вектор (из-за сохранения волнового вектора при поглощении длинноволновых фотонов), и тем самым энергия этой дырки равна

$$E_h(\mathbf{k}_i^{th}) = \frac{m_e E_g}{m_h} \frac{2m_e + m_h}{m_e - m_h}.$$

Отсюда следует, что пороговая энергия фотона, поглощение которого может привести к неупругому электронному рассеянию, равно

$$\hbar_e^{th} = E_h(\mathbf{k}_i^{th}) - E_h(\mathbf{k}_i) - 2E_g(1 - m_e/m_h).$$

Ильмас и Лущик [1, 41, 42] получили такое же выражение для порога из детального обсуждения законов сохранения



энергии и импульса частиц в реакции $e_i + e_f \rightarrow e_{f1} + e_{f2} + h_f$ (см. рис. 31). Тем самым при прохождении этой энергии в результате поглощения фотона и последующего неупругого электронного рассеяния может быть создано два ЭВ вместо одного, что приводит в конечном итоге к увеличению числа испущенных фотонов. Эффект увеличения выхода люминесцентных квантов был назван эффектом «фотонного умножения».

Рис. 31. Схема элементарного процесса рассеяния электрона в случае параболических зон.

В такой схеме горячая дырка также может создать дополнительные электронные возбуждения. Пороговые дырочные и фотонные энергии для такого процесса равны

$$E_h(\mathbf{k}_i) - E_h^{th} = E_g \frac{m_e}{m_h} \frac{2m_h}{m_e}, \quad \hbar_h^{th} = 2E_g(1 - m_h/m_e).$$

В ионных кристаллах эффективная масса дырки m_h больше массы электрона m_e . Поэтому $\hbar_h^{th} > \hbar_e^{th}$. В общем случае

$$\hbar^{th} = 2E_g[1 - \min(m_e/m_h, m_h/m_e)].$$

Таким образом, для кристаллов с тяжелыми дырками (при $m_h > m_e$) порог равен $2E_g$, а для кристаллов с широкой валентной зоной (в которых $m_h < m_e$) порог в модели параболических законов дисперсии порядка $(3 - 4)E_g$.

11.2 Общая картина размножения электронных возбуждений

Уже отмечалось, что рассматриваемая модель носит лишь иллюстративный характер. Законы дисперсии в реальных кристаллах намного более сложные и состоят из целого набора ветвей. При этом задача детального рассмотрения многочисленных комбинаций законов сохранения становится громоздкой. В качестве примера такого подхода можно привести работу Тимофеева и Фока [43], где получены значения порогов для моделей зон, вытекающих из приближения сильной связи для кубического кристалла. При этом обнаружена анизотропия электронного порога размножения. Значение пороговой энергии в данном случае оказывается больше, чем (11.5). Более того, показано, что электроны, энергия которых существенно больше пороговой, но близка к потолку зоны сильной связи, теряют способность к неупругому рассеянию.

В кристаллах со сложными законами дисперсии электронов и дырок порог размножения приближается к $2E_g$, поскольку возрастает число комбинаций зон, участвующих в неупругом рассеянии. Сдвиг порога в более высокоэнергетичную область в модели параболических зон непосредственно связан с пространственной дисперсией, то есть зависимостью \sim от \mathbf{k} . Если \sim совсем не зависит от \mathbf{k} , пороговая энергия электрона совпадает с $2E_g$. В случае параболических зон порог поглощения виртуальных фотонов быстро растет с ростом \mathbf{k} . Для многодолинных полупроводников, для которых имеется несколько минимумов в законе дисперсии, минимальное значение энергии поглощения достигается для виртуальных фотонов с $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 = 0$. При этом порог размножения ЭВ должен быть много ближе к $2E_g$, чем это дается выражением (11.5). Кэйн [44] показал, что для кремния порог размножения практически совпадает с $2E_g$, а вероятность распада ЭВ (11.1), рассчитанная с учетом и без учета закона сохранения импульса, практически совпадают. Тем не менее в экспериментальных спектрах кристаллов с широкими валентными зонами начало проявления размножения ЭВ сдвинуто в сторону высоких энергий по сравнению с $2E_g$.

Для того, чтобы вычислить квантовый выход вторичного процесса, например, люминесценции, необходимо учесть все стадии переноса энергии, начиная от поглощения первичного фотона возбуждающего света и вплоть до испускания кванта люминесценции. Поглощаемый фотон создает ЭВ с набором

квантовых чисел: (i) импульсами и энергиями электронов и дырок в случае разделенных электронно-дырочных пар, (ii) импульсом и главным квантовым числом в случае создания экситона, (iii) электронными и фононными квантовыми числами для создания полярона и т.д. В любом описании процессов необходимо оставить только те квантовые числа, которые играют основную роль в каждом случае. Здесь будет рассматриваться только простейший случай разделенных $e - h$ пар, которые характеризуются только энергиями своих компонент. Такое приближение соответствует предположению, что энергетическая релаксация осуществляется медленнее, чем релаксация по импульсам.

В следующей главе будет подробно рассмотрена роль электронно-дырочных корреляций в паре, рожденной одним поглощенным фотоном. Там основное внимание будет уделяться влиянию «горячей» стадии релаксации на вероятность связывания электрона и дырки в экситон в случае наличия конкурирующих каналов рекомбинации, в частности, влиянию энергетического распределения вторичных ЭВ перед термализацией. Для этого необходимо исследовать это энергетическое распределение вторичных ЭВ после всех электронно-дырочных распадов как функцию энергий компонент первичной электронно-дырочной пары.

Прежде всего нарисуем энергетическую диаграмму распределения электронов и дырок по энергиям как функцию энергии падающих фотонов. На рис. 32 приведены разрешенные зоны в диэлектрике, для которого ширина валентной зоны E_v удовлетворяет неравенству $E_v > E_g$, а оставшаяся зона расположена на относительно большом расстоянии от валентной зоны. Можно предположить для иллюстративных целей, что плотности состояний постоянны в пределах разрешенных полос энергий. Будем последовательно описывать распределение электронов и дырок для различных энергий возбуждающих фотонов, начиная с малых энергий.

Разделенные электронно-дырочные пары могут создаваться фотонами, энергия которых $h\nu$ больше E_g . После поглощения фотона энергия электрона может попасть в интервал между E_g и $h\nu$ (напоминаем, что ноль энергии предполагается на потолке валентной зоны). При этом энергия дырки — от 0 до $h\nu - E_g$. На рис. 32 δ изображены зависимости средних энергий электронов и дырок перед стадией релаксации на фононах. В области $E_g < h\nu < E_g + E_v$ обе энергии

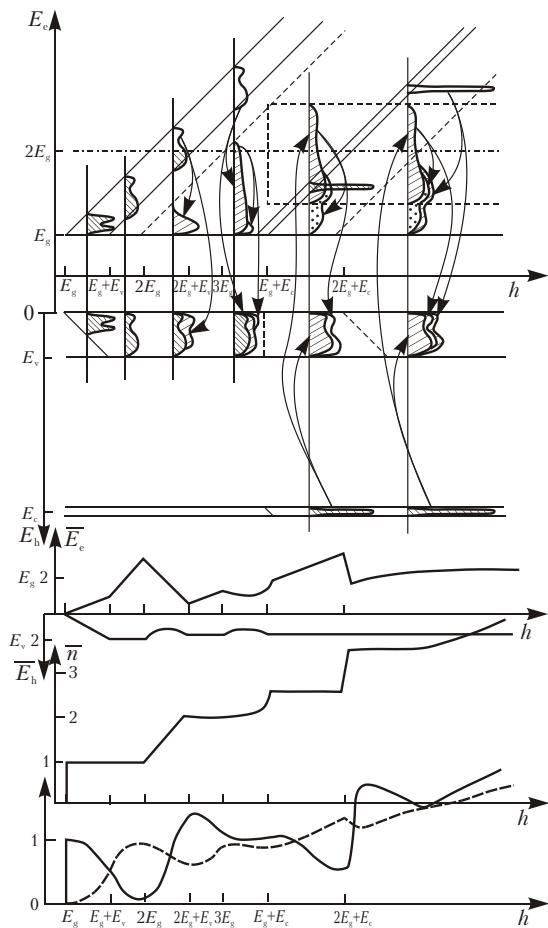


Рис. 32. Схема формирования квантового выхода в зависимости от энергии фотона с учетом размножения и Оже-процессов с остаточного уровня: *а* — диаграмма разрешенных по энергии состояний в твердом теле. Тонкие сплошные линии определяют области создания первичных электронных возбуждений. Штрихпунктирные — порог размножения для горячих электронов. Пунктирные — области вторичных электронов. Профили при различных энергиях падающих фотонов соответствуют плотностям электронов и дырок в зонах; *б* — Средняя энергия электронов и дырок после распада как функция энергии фотона; *в* — среднее число электронов, родившихся после поглощения одного фотона; *г* — квантовый выход экситонного канала (сплошная линия) и канала рекомбинации через центр (штриховая).

увеличиваются с ростом h . В следующей области $E_g < E_v < h < 2E_g$ дырки начинают равномерно заполнять всю ширину валентной зоны, при этом средняя энергия дырки становится постоянной. Электроны в этом случае уже не могут попадать на дно зоны проводимости, а их средняя энергия возрастает быстрее с ростом h , чем в предыдущей области.

Если h превышает $2E_g$, часть электронов приобретают энергию выше порога неупругого рассеяния $2E_g$. Такие электроны могут потерять энергию, испустив дополнительные ЭВ. Таким образом, на дне зоны проводимости и на потолке валентной зоны образуются вторичные частицы. Число таких вторичных частиц возрастает с ростом энергии фотона от $2E_g$ до $2E_g < E_v < h$ и достигает двух ЭВ на один фотон. Среднее число ЭВ на один фотон $\bar{n}(h)$ изображено на рис. 32в. В этой области средние энергии электронов и дырок уменьшаются благодаря низким энергиям вторичных ЭВ.

В предыдущем параграфе было показано, что возрастание средних энергий частиц приводит к росту средних расстояний между ними и, следовательно, уменьшению квантового выхода экситонного канала $_{ex}(h)$. Кроме того, этот квантовый выход пропорционален среднему числу ЭВ. Результат воздействия этих двух факторов схематично изображен на рис. 32д. Пунктирной линией изображен квантовый выход рекомбинационного канала $_{rec}(h)$. Сумма квантовых выходов этих каналов равна среднему числу возбуждений:

$$_{ex} + _{rec} = \bar{n}.$$

Процесс размножения ЭВ может быть неэффективным, если вероятность остыивания ЭВ за счет испускания оптических фононов больше вероятности неупругого электрон-электронного рассеяния. При этом электроны, теряя энергию, переходят в область ниже порога без создания новых ЭВ. Эта конкуренция каналов релаксации может сдвинуть проявление порога «фотонного умножения» в область более высоких энергий и делает квантовый выход более плавным.

В области $h > 3E_g$ некоторые вторичные электроны могут иметь энергию выше порога, при этом становится разрешенной следующая стадия размножения ЭВ. Возрастание числа ЭВ на этой стадии должно происходить более плавно, чем на предыдущих стадиях. Таким образом, квантовый выход становится линейной функцией в области энергий $(4-5)E_g$.

Здесь рассматривается неупругое рассеяние только горячих электронов, поскольку предполагается $E_v = E_g$. В противном случае горячие дырки также могут создавать дополнительные ЭВ. То же самое происходит, если учитывать оставные зоны. Процесс Оже-распада возможен только в случае $E_c = E_g$. Если $E_c < E_g$, релаксация таких оставных дырок может протекать только по каналу испускания фотонов (которые в этом случае называются фотонами кросслюминесценции, см. §12). Более подробный анализ показывает схожесть процессов размножения ЭВ в областях выше $2E_g$ и выше $E_g - E_c$ (см. ниже).

26.3 Кинетическое уравнение для случая сильно неупругого рассеяния возбуждений

Увеличение числа электронных возбуждений исследовалась рядом авторов (например, [44, 45]). В большинстве из этих работ описывалась ударная ионизация и электронная лавина в полупроводниках.

Общая теория эффекта размножения ЭВ может быть основана на кинетическом уравнении, приведенном в разделе I.3.4. Используя представление состояния n на языке элементарных возбуждений (см. (2.1)), можно записать квадрат матричного элемента в виде

$$\left| \begin{array}{c} nn \\ N_e \\ m_e \\ m_e \end{array} \right|^2_0 \quad \left| \begin{array}{cccc} N_e N_e & N_h N_h & N_{ex} N_{ex} & \cdots \\ i_{m_e}^e i_{m_e}^e & i_{m_h}^h i_{m_h}^h & i_{m_{ex}}^{ex} i_{m_{ex}}^{ex} & \cdots \\ k_e & 1 & 1 & \cdots \end{array} \right|_{k_e}^2 \quad (i)$$

$$\left| \begin{array}{c} N_h \\ k_h \\ k_h \end{array} \right|^2_1 \quad \left| \begin{array}{ccccc} N_{ex} \\ i_{k_h}^h i_{k_h}^h \\ \cdots \\ k_{ex} \\ k_{ex} \end{array} \right|^2_1 \quad \cdots \quad \cdots \quad (ii)$$

$$\left| \begin{array}{cccc} N_e & N_e & N_h & N_h \\ i_{m_e}^e i_{m_e}^e & i_{m_h}^h i_{m_h}^h & i_{m_{ex}}^{ex} i_{m_{ex}}^{ex} & \cdots \\ m_e & m_h & m_{ex} & \cdots \\ 1 & 1 & 1 & \cdots \end{array} \right|^2_0 \quad (ii)$$

$$N_e N_e \quad N_h N_h \quad N_{ex}, N_{ex} \quad 1 \cdots \left| \begin{array}{c} i_{N_{ex}}^{ex}, 0 \\ \end{array} \right|^2 \quad (iii)$$

$$N_e \quad \quad \quad N_h \quad \quad \quad N_{ex}$$

$$m_e \quad 1 \quad i_{m_e}^e i_{m_e}^e \quad m_h \quad 1 \quad i_{m_h}^h i_{m_h}^h \quad m_{ex} \quad 1 \quad i_{m_{ex}}^{ex} i_{m_{ex}}^{ex} \cdots$$

$$N_e \quad N_h \quad \quad \quad \left| \begin{array}{c} \\ \\ \\ k_e \quad 1 \quad k_h \quad 1 \end{array} \right|^2 \quad 0, i_{k_e}^e i_{k_h}^h$$

$$k_e \quad 1 \quad \quad \quad N_e \quad \quad \quad (iv)$$

$$m_e \quad 1 \quad i_{m_e}^e i_{m_e}^e \quad m_e \quad k_e \quad i_{m_e}^e i_{m_e}^e \quad 1$$

$$k_h \quad 1 \quad \quad \quad N_h \quad \quad \quad N_{ex}$$

$$m_h \quad 1 \quad i_{m_h}^h i_{m_h}^h \quad m_h \quad k_h \quad i_{m_h}^h i_{m_h}^h \quad 1 \quad m_{ex} \quad 1 \quad i_{m_{ex}}^{ex} i_{m_{ex}}^{ex} \cdots$$

$$N_{ex} \quad \quad \quad \left| \begin{array}{c} \\ \\ \\ k_{ex} \quad 1 \end{array} \right|^2 \quad 0, i_{k_{ex}}^{ex}$$

$$N_e \quad \quad \quad N_h \quad \quad \quad k_{ex} \quad 1 \quad \quad \quad N_{ex} \quad \quad \quad (v)$$

$$m_e \quad 1 \quad i_{m_e}^e i_{m_e}^e \quad m_h \quad 1 \quad i_{m_h}^h i_{m_h}^h \quad m_{ex} \quad 1 \quad i_{m_{ex}}^{ex} i_{m_{ex}}^{ex} \quad m_{ex} \quad k_{ex} \quad i_{m_{ex}}^{ex} i_{m_{ex}}^{ex} \quad 1 \cdots$$

$$\cdots \quad . \quad \quad \quad (11.6)$$

Члены (i) соответствуют переходам без изменения числа электронных возбуждений, член (ii) — с созданием дополнительной электронно-дырочной пары, член (iii) — с созданием дополнительного экситона, член (iv) — с аннигиляцией какой-то электронно-дырочной пары, а член (v) — с аннигиляцией экситона. При этом остальные возбуждения предполагаются неизменными. Это подчеркивается наличием -функций по всем квантовым числам частиц, не участвующих в процессе рассеяния. Точки “...” обозначают процессы, в которых участвуют возбуждения, отличные от электронов, дырок и экситонов.

Матричный элемент (11.6) необходимо подставить в кинетическое уравнение (I.3.48), которое дважды содержит квадрат матричного элемента. Тем самым допускается большое количество разнообразных комбинаций возбуждений в рассеянии. Эти процессы рассеяния могут быть подразделены на две группы: упругие и неупругие. Поскольку полная

энергия системы сохраняется, нельзя определить неупругие процессы как процессы с большим изменением энергии. Здесь неупругими процессами будут называться такие, которые не сохраняют числа ЭВ. Они соответствуют членам (ii)–(v) в матричном элементе (11.6). Здесь не включается в понятие неупругого процесса такие рассеяния, при которых одно возбуждение заменяется другим. Тем самым преобразование возбужденного состояния экситона в состояние разделенной электронно-дырочной пары рассматривается как упругий процесс.

Закон сохранения энергии требует, что рассеяние разрешено, если энергия одного ЭВ возрастает, а другого — убывает (что определяется присутствием двух частотно-зависимых -функций в (I.3.48)). Тем самым процессы одновременного создания или аннигиляции ЭВ не могут встречаться в кинетическом уравнении (такие комбинации могли бы содержать член (iv) в первом квадрате матричного элемента и член (v) — во втором). Как уже упоминалось выше, комбинации, содержащие одновременно члены из группы аннигиляции и группы рождения (например, комбинация, описывающая распад экситона с созданием электронно-дырочной пары) не должны рассматриваться как неупругие процессы. Такие процессы приводят, например, к эффекту Фано (см. раздел I.7.3). Таким образом, все интересующие нас глубоко неупругие процессы должны содержать член из группы (i) в квадрате одного из матричных элементов и член из любой другой группы — в квадрате другого матричного элемента.

Сопровождать члены типа (i) могут как члены из группы аннигиляции, так и группы рождения. Однако необходимо учесть, что релаксационный процесс должен увеличивать энтропию системы, то есть релаксационные процессы идут в основном с увеличением полного числа ЭВ. Это связано с полным числом состояний в системе с m возбуждениями. В разделе 2.1 было показано, что полное число состояний возрастает как $(N/Z)^m$ с ростом m , где N/Z для макроскопической системы порядка 10^{23} . Поэтому процессы с уменьшением числа ЭВ имеют пренебрежимо малую вероятность (за исключением процессов на рекомбинационной стадии релаксации). Тем самым будут рассматриваться только такие процессы, которые не уменьшают числа ЭВ при рассеянии. Такое предположение не препятствует рассмотрению рекомбинационной стадии,

поскольку при этом происходит испускание реальных фотонов или большого количества фононов.

Таким образом, единственными рассматриваемыми процессами глубоко неупругого рассеяния будут процессы, включающие в себя комбинацию из членов группы (i) из (11.6) с уменьшением энергии электронного возбуждения и членов, описывающих создание дополнительных возбуждений (из групп (ii) и (iii)).

Намного более удобно пользоваться не полными функциями распределения f_n , которые содержат все квантовые числа для всех ЭВ, а приведенными функциями, то есть одноэлектронными функциями распределения $f_e(i^e)$, однодырочными $f_h(i^h)$, одноэкситонными $f_{ex}(i^{ex})$ и, возможно, двухчастичными функциями (см. раздел 2.2). Кинетическое уравнение для этой системы функций представляет из себя незамкнутую цепочку уравнений, аналогично рассмотренным в разделах 5.2 и 10.2. Здесь мы выпишем конечную форму первых уравнений (типы возбуждений, отличных от электронов e , дырок h и экситонов ex , не будут рассматриваться):

$$f_e(i^e, t) / t = I_{ph}^e \{f_e(i^e, t)\} - 4 \int_0^V d \frac{d^3 k}{\mathbf{k}^4} \frac{1}{|\tilde{\gamma}(\mathbf{k}, \mathbf{k})|^2}$$

$$i^e \quad \hbar \quad E_e(i^e) - E_e(i^e) \quad \left| \begin{array}{c} i^e \\ i^e \end{array} \right|^2 \quad \int_{\mathbf{k}} f_e(i^e)$$

$$i^e \quad \hbar \quad E_e(i^e) - E_e(i^e) \quad \left| \begin{array}{c} i^e \\ i^e \end{array} \right|^2 \quad \int_{\mathbf{k}} f_e(i^e)$$

$$i^e_i^h \quad \hbar \quad E_e(i^e) - E_h(i^h) \quad \left| \begin{array}{c} i^e \\ i^e i^h, 0 \end{array} \right|^2 \quad \int_{\mathbf{k}}$$

$$i_1^{ex} \quad \hbar \quad E_{ex}(i_1^{ex}) \quad \left| \begin{array}{c} i_1^{ex} \\ i_1^{ex}, 0 \end{array} \right|^2 \quad \int_{\mathbf{k}}$$

$$i_1^e i^e \quad \hbar \quad E_e(i^e) - E_e(i_1^e) \quad \left| \begin{array}{c} i^e \\ i_1^e \end{array} \right|^2 \quad \int_{\mathbf{k}} f_e(i^e)$$

$$\begin{aligned}
& \left| \frac{\hbar}{i_1^h i^h} E_h(i^h) - E_h(i_1^h) \right|^2 f_h(i^h) \\
& \left| \frac{\hbar}{i_1^{ex} i^{ex}} E_{ex}(i^{ex}) - E_{ex}(i_1^{ex}) \right|^2 f_{ex}(i^{ex}) \\
& \left| \frac{\hbar}{i^{ex}} E_{ex}(i^{ex}) - E_h(i^h) \right|^2 f_{ex}(i^{ex}) \\
& \left| \frac{\hbar}{i^h} E_e(i^e) - E_h(i^h) \right|^2 f_h(i^h) \\
& d \left| \frac{I}{3\hbar cn(\)} \right|^2 f_h(i^h) \quad \left| \mathbf{D}_{i^e i^h, 0} \right|^2 \mathbf{0} \\
& I_{rec}^e \{f_e(i^e)\} \tag{11.7}
\end{aligned}$$

и аналогичные уравнения для других функций. Структура этих уравнений достаточно очевидна. Первый член представляет из себя интеграл столкновений из-за взаимодействия с фононами. Он может быть выписан, например, в приближении диффузии по энергии (3.15). Последний член в уравнении (11.7) описывает рекомбинацию электронов низких энергий с другими частицами (с дырками, дефектами и т.д.) и может быть записан в соответствии с уравнением (10.3). Предпоследний член описывает прямое создание горячих электронов возбуждающим излучением, интенсивность I которого зависит от частоты фотона и, возможно, от времени. В этом члене использовалось приближение (1.3.43).

Рассеяние описывается интегралом по i и \mathbf{k} в уравнении (11.7). Электрон с квантовыми числами i^e может потерять энергию (первая строчка в фигурных скобках) с возбуждением новой электронно-дырочной пары (третья строчка) или нового экситона (четвертая строчка). Новый электрон с квантовыми числами i^e может возникнуть, если в системе присутствовал электрон с более высокой энергией i^e (вторая строчка), который рассеялся с созданием какого-то нового возбуждения. Далее, электрон может быть создан как компонент новой электронно-дырочной пары (последняя, девятая строка в фигурных скобках) при рассеянии электрона (пятая строка),

дырки с квантовыми числами i^h (шестая строка), экситона с квантовыми числами i^{ex} (седьмая строка) или в результате аннигиляции экситона (восьмая строка). Поскольку здесь обсуждаются диэлектрики с относительно широкой запрещенной зоной, неупругое рассеяние экситона существенно лишь для оставных экситонов, которые рассеиваются в состояния экситонов валентной зоны (процесс Оже для оставного экситона с созданием электронно-дырочной пары).

Уравнения для остальных одночастичных функций распределения могут быть записаны по аналогии с уравнением (11.7). К сожалению, знания только одночастичных функций распределения недостаточно для вычисления квантового выхода вторичных процессов. В случае диффузионно-контролируемой электронно-дырочной рекомбинации, рассмотренной в §10, для расчета квантового выхода необходимо знать двухчастичную функцию распределения. Уравнения для этих функций могут быть записаны таким же образом. Ниже к этой проблеме еще вернемся.

Система кинетических уравнений (11.7) достаточно сложная и не может быть решена в общем случае. Произведем упрощение этой системы. Во-первых, пренебрежем экситонами и будем рассматривать только электроны и дырки. В качестве основного квантового числа оставим только энергию (например, в предположении быстрой релаксации по импульсам по сравнению с энергетической релаксацией). Для этого необходимо произвести суммирование по всем различным квантовым числам за исключением энергии. Эта процедура аналогична приведенной в разделе 3.3. Таким образом, функция распределения по энергии электронов

$$f_e(E, t) = \sum_{i^e} f_e(i^e) (E - E_e(i^e))$$

удовлетворяет уравнению

$$\frac{f_e(E, t)}{t} = \underbrace{\frac{1}{E} [S_e^E(E) f_e(E, t)]}_{VI} - \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty d^3k \frac{1}{|\gamma(\mathbf{k})|^2}$$

$$\underbrace{M_{\mathbf{k}}^{ee}(E, E - \hbar) g_e(E - \hbar) f_e(E)}_{\text{II}}$$

$$\underbrace{M_{\mathbf{k}}^{ee}(E - \hbar, E) g_e(E) f_e(E - \hbar)}_{\text{III}}$$

$$dE g_e(E) g_h(\hbar - E) M_{\mathbf{k}}^{eh}(E, \hbar - E) \\ g_e(E) g_h(\hbar - E) M_{\mathbf{k}}^{eh}(E, \hbar - E)$$

$$\underbrace{dE M_{\mathbf{k}}^{ee}(E, E - \hbar) g_e(E - \hbar) f_e(E)}_{\text{IV}}$$

$$\underbrace{dE M_{\mathbf{k}}^{hh}(E - \hbar, E) g_h(E - \hbar) f_h(E)}_{\text{V}}$$

$$\underbrace{d \frac{4^2}{n(\)c} I(\ , t) g_e(E) g_h(\hbar - E) M_{\mathbf{0}}^{eh}(E, \hbar - E)}_{\text{I}} . \quad (11.8)$$

В это уравнение включено взаимодействие не только через продольные фотоны, но и через обмен поперечными фотонами. Отдельные члены этого уравнения могут быть представлены в графическом виде (рис. 33). Последний член этого уравнения описывает создание электронно-дырочной пары при поглощении фотона (процесс (I) на рис. 33). Член (II) с отрицательным знаком описывает распад электрона с образованием нового электрона с меньшей энергией и электронно-дырочной пары. Член (III) описывает создание электрона после распада исходного, в то время как члены (IV) и (V) — создание электрона в составе электронно-дырочной пары при распаде электрона или дырки, соответственно. Первый член (VI) описывает остывание электрона с испусканием фононов. Скорость энергетической релаксации с испусканием фононов $S_{e(h)}^E(E)$ определена в разделе 3.3. Напоминаем, что начало отсчета энергии расположено на потолке валентной зоны,

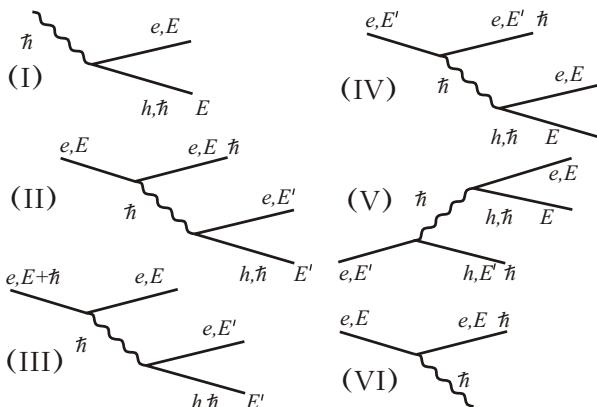


Рис. 33. Различные процессы, дающие вклад в кинетическое уравнение для функции распределения электронов.

энергия дырки положительна, как это показано на рис. 32. Матричные элементы определены в (3.13). Индексы ee обозначают, что оба состояния, участвующие в вычислении $M_{\mathbf{k}}^{ee}(E, E')$, являются электронными, а индексы eh обозначают, что первое состояние — электронное, а второе — дырочное.

Уравнение для функции распределения дырок может быть записано аналогично. В таких обозначениях коэффициент поглощения $(\)$ равен

$$(\) \frac{4}{n(\)c}^2 dE g_e(E) g_h(h - E) M_0^{eh}(E, h - E), \quad (11.9)$$

что проясняет смысл последнего члена в (11.8).

11.4 Размножение электронных возбуждений в кристаллах с узкой валентной зоной

Уравнения (11.8) довольно сложны. С тем, чтобы получить качественный результат, обсудим случай диэлектрика с бесконечно узкой валентной зоной, для которой плотность состояний может быть аппроксимирована -функцией: $g_h(E) = g_h^0(E)$. Остовые зоны здесь рассматриваться не будут. Таким образом, в данной модели за все размножение ответственны горячие электроны:

$$\begin{aligned}
& \frac{f_e(E,t)}{t} - \frac{1}{E} [S_e^E(E) f_e(E,t)] \\
& \int_0^E dE' T(E,E') g_e(E') g_e(E-E') f_e(E') \\
& T(E-E',E) - T(E-E',E) g_e(E) g_e(E) f_e(E-E') \\
& - \frac{4E}{nc\hbar} I(E/\hbar, t) g_e(E) g_h^0 M_{\mathbf{0}}^{eh}(E), \quad (11.10)
\end{aligned}$$

где

$$T(E,E') = \frac{1}{2^2 \hbar} d^3 k \frac{M_{\mathbf{0}}^{eh}(E') g_h^0}{|\tilde{\gamma}(E'/\hbar, \mathbf{k})|^2} M_{\mathbf{k}}^{ee}(E, E').$$

Последний член в (11.10) может быть переписан как $(E/\hbar) I(E/\hbar, t)$, если принять во внимание уравнение (11.9). Интеграл

$$W_e(E) = \int_{E_g}^{E+E_g} dE' T(E,E') g_e(E') g_e(E-E')$$

равен вероятности неупругого электрон-электронного рассеяния электрона с энергией E . Здесь и ниже при указании пределов интегрирования принято во внимание, что $g_e(E) = 0$ для $E < E_g$. Тем самым $W_e(E) = 0$ для $E < 2E_g$. Распределение вторичных электронов по их энергии E может быть записано в форме

$$Q(E, E) = T(E, E) - T(E, E-E) g_e(E-E) g_e(E)/W_e(E).$$

Эта функция отлична от нуля для $E_g < E < E_g$. Легко показать, что

$$Q(E, E) = 2.$$

Это соотношение показывает, что после неупругого рассеяния пары возникают две электронно-дырочные пары. С использованием этих соотношений уравнение (11.10) для стационарного возбуждения может быть переписано в виде

$$\frac{1}{E} S_e^E(E) f_e(E) - W_e(E) f_e(E) \\ \frac{dE}{E - E_g} Q(E, E) W_e(E) f_e(E) - (E/\hbar) I(E/\hbar). \quad (11.11)$$

Это интегро-дифференциальное уравнение может быть решено рекуррентным образом, поскольку интеграл зависит от функции распределения электронов от энергий E , которые как минимум на E_g больше энергии E . Тогда этот член может рассматриваться как неоднородный член в обыкновенном дифференциальном уравнении первого порядка.

Рассмотрим только монохроматическое возбуждение фотонами с энергией h . В этом случае последний член в уравнении (11.11) описывает появление первичных возбуждений с энергией E . Если $h < 2E_g$, то есть энергия фотона меньше пороговой энергии, этот член является единственным членом в правой части. Данное уравнение справедливо не при всех энергиях, а только при энергиях больше термической. На последнем этапе релаксации различные более медленные процессы (миграция, автолокализация, рекомбинация скоррелированных носителей и проч.) должны приниматься во внимание. Эти механизмы были в основном обсуждены в предыдущем параграфе, здесь же просто предположим, что квантовый выход люминесценции для $h < 2E_g$ зависит только от энергии h создаваемой электронно-дырочной пары. При этом не принимается во внимание способ создания такой пары (прямое поглощение поперечного фотона или создание пары за счет поглощения виртуального продольного фотона в процессе неупругого рассеяния). Таким образом, правая часть уравнения (11.11) для $E < 2E_g$ может быть записана как $G(E, h)I(h)$, где $G(E, E)$ — вероятность нахождения электрона с энергией $E < 2E_g$ после всех возможных актов неупругого рассеяния электрона с энергией E . Решение уравнения (11.11) (эта процедура аналогична приведенной в разделе (4.2) для электронного захвата за счет испускания LO-фононов) приводит к следующему рекуррентному соотношению [46]:

$$G(E, h) = (E - h), \quad E_g < h < 2E_g,$$

$$\begin{aligned}
G(E, h) &= (E - 2E_g) \exp \frac{\int_{2E_g}^h \frac{W_e(E) dE}{S_e^E(E)}}{S_e^E(E)} \\
&\quad \times \frac{\int_{E_g}^{E_g} G(E, E) dE}{\int_{E_g}^h Q(E, E) \frac{W_e(E) dE}{S_e^E(E)}} , \quad h > 2E_g . \quad (11.12)
\end{aligned}$$

Член, содержащий $(E - 2E_g)$, описывает частицы, которые поступают в область ниже порога неупругого распада за счет испускания фононов без неупругого электрон-электронного рассеяния. Экспонента описывает вероятность того, что электрон потеряет энергию, испустив фонон, но не испытав неупругое рассеяние. Для энергий многое больше порога этим процессом можно пренебречь, и уравнение (11.12) приобретает намного более простую форму:

$$G(E, h) = \frac{\int_{E_g}^{E_g} G(E, E) Q(E, h) dE}{\int_{E_g}^{E_g} G(E, E) dE} . \quad (11.13)$$

Квантовый выход (h) после возбуждения фотонами с энергией $h > 2E_g$ выражается через квантовый выход для энергий $E_g < h < 2E_g$:

$$(h) = \frac{\int_{E_g}^{2E_g} (E) G(E, h) dE}{\int_{E_g}^{2E_g} G(E, h) dE} .$$

Тем самым уравнение для квантового выхода (h) имеет ту же форму, что и уравнения (11.12) и (11.13), с заменой $G(E, h)$ на (h) . Рекуррентность этих уравнений для квантового выхода дает возможность предсказать квантовый выход вторичных процессов для энергий $h > 2E_g$, если для энергий $E_g < h < 2E_g$ он известен.

Общие свойства решения уравнения (11.12) могут быть иллюстрированы упрощенной моделью, когда плотность состояний аппроксимируется ступенчатой функцией:

$g_e(E) = g_e^0 (E - E_g)$, то есть константой g_e^0 выше щели E_g и нулем ниже щели. Более того, положим, что все матричные элементы не зависят от энергии: $T(E, E) = T_0$. При этом вероятность неупругого электронного рассеяния $W_e(E)$ становится линейной функцией энергии:

$$W_e(E) = T_0 g_e^{0^2} (E - 2E_g) (E - 2E_g).$$

Распределение вторичных частиц после однократного рассеяния становится прямоугольной функцией энергии первичной частицы E :

$$Q(E, E) = 2 (E - E_g) (E - E_g - E) / (E - 2E_g).$$

Поскольку испускание фононов существенно только для энергий, достаточно близких к порогу, можно считать скорость энергетической релаксации благодаря испусканию фононов постоянной. При этом первая экспонента в уравнении (11.12) приобретает вид

$$\exp(-h/(2E_g)^2) / (2E_g^2), \quad (11.14)$$

где $h = 2S_e^E / T_0 g_e^{0^2} E_g^2$. Физический смысл параметра h состоит в том, что вероятность покидания области выше порога размножения за счет спуска по энергии, сопровождаемого испусканием фононов, равна вероятности электрон-электронного рассеяния при энергии $2E_g - E_g$. Распределение вторичных возбуждений после всех возможных рассеяний для различных энергий возбуждающих фотонов, вычисленное с помощью уравнения (11.12), показано на рис. 34.

В области возбуждающих энергий ниже порога размножения $E_g < h = 2E_g$ вообще отсутствует электрон-электронное рассеяние, и распределение имеет вид -функции, показанной стрелкой на рис. 34а. После прохождения порога размножения часть частиц, доля которых дается выражением (11.14), пересекает порог за счет испускания фононов. Эти частицы изображены стрелкой при энергии $2E_g$. Оставшиеся частицы рассеиваются и распределяются равномерно в области от E_g до $h = E_g$ (рис. 34б). Когда некоторые из вторичных частиц попадают в область выше порога размножения, они могут создавать дополнительные низкоэнергетические электроны (рис. 34в). Для больших значений h функция

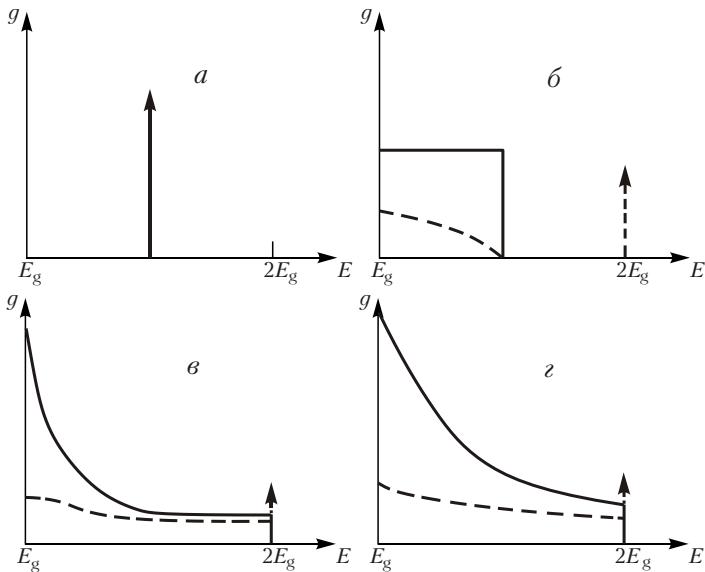


Рис. 34. Распределение электронов по энергиям непосредственно после неупругих электронно-дырочных столкновений в приближении узкой валентной зоны. Сплошные линии соответствуют , пунктир — 2. Энергии возбуждающих фотонов: $h /E_g = 1,5$ (а), 2,5 (б), 3,5 (в) и 5 (г).

распределения становится гладкой с существенным возрастанием доли низкоэнергетических электронов (рис. 34г).

Уравнение для функции распределения в этих упрощенных приближениях может быть решено аналитически. Здесь мы приведем решение только для бесфононного случая (11.13). Введем безразмерную энергию $x = E/E_g$. Квантовый выход при этом подчиняется уравнению

$$(x) = \frac{2}{x^2} \int_1^{x^{-1}} (x') dx', \quad x > 2,$$

где x — безразмерная энергия вторичных возбуждений. Применяя преобразование Лапласа

$$(t) = (x) e^{-(x-1)t} dx,$$

можно получить уравнение на функцию (t) :

$$\frac{d}{dt} (t) - 1 \frac{2e^{-t}}{t} = \frac{2}{2} \int_1^x e^{(x-1)t} (x) dx.$$

Решая это обыкновенное линейное дифференциальное уравнение и производя обратное преобразование Лапласа, можно получить выражение для квантового выхода (E) для всех энергий. Такому же уравнению подчиняется и функция распределения $G(y, x)$. Эти выражения для произвольных энергий очень громоздки, поэтому приведем лишь асимптотическое поведение при больших энергиях x :

$$G(y, x) \sim x e^{-2C} \int_0^x (2-y) e^{(2-y)} \left(1 - e^{2Ei(-y)} \right) dy.$$

Здесь $C = 0.5772\dots$ — постоянная Эйлера, а $Ei(x)$ — интегральная экспонента (6.4). Поскольку квантовый выход, равный

$$(x) = \int_1^x (y) G(y, x) dy, \quad x > 2, \quad (11.15)$$

пропорционален x для $x > 2$, энергетический выход $E(x) = (x)/x$ рентгенолюминесценции постоянен в этом приближении. Постоянный энергетический выход (то есть линейно растущий квантовый выход) быстро устанавливается: осцилляции энергетического выхода пропадают к энергиям $(4-5)E_g$. Уравнение (11.18) показывает, что в рамках данной модели энергетический выход рентгенолюминесценции интегральным образом связан с квантовым выходом в области от E_g до $2E_g$.

Средняя энергия, необходимая для создания одной электронно-дырочной пары, при этом равна

$$E_{eh} = E_g e^{2C} \int_0^1 \left(\frac{-1)e^{-1}}{2} \right) \left(1 - e^{2Ei(-1)} \right) d \approx 1,397 E_g.$$

Если учитывать испускание фононов, для случая постоянного квантового выхода $(h) = 0$ при энергиях $E_g < h < 2E_g$, можно получить таким же образом энергетический выход:

$$E(h) = (0.716 \quad 0.395)_0, \quad 1,$$

и он, естественно, уменьшается с ростом h . При этом энергия, требуемая для создания одной электронно-дырочной пары, может быть оценена как

$$E_{eh} = E_g (1.397 \quad 0.552).$$

Возрастание этой энергии с усилением вероятности испускания фононов связано с эффективным сдвигом порога размножения электронных возбуждений от энергии $2E_g$ к энергии порядка $2E_g + E_g$.

На рис. 35 показаны энергетические зависимости квантового выхода люминесценции для различных типов миграционных потерь для двух значений параметра электрон-фононного взаимодействия. «Экситонный» канал релаксации приводит к уменьшающемуся квантовому выходу в области от E_g до $2E_g$, в то время как «рекомбинационный» канал — к возрастающему квантовому выходу (подробнее см. раздел 10.3). Чем слабее электрон-фононное взаимодействие, тем резче структура (h) выше $2E_g$. При этом максимумы квантового выхода сдвигаются в область более низких энергий.

Глубина провала в области энергий выше $3E_g$ коррелирует с глубиной провала в области перед $2E_g$. Это связано с тем, что непосредственно после

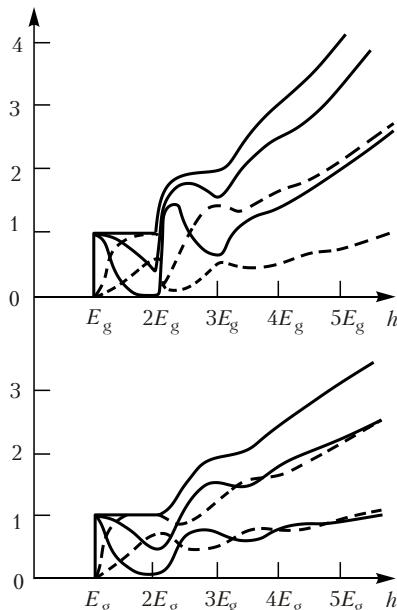


Рис. 35. Зависимость квантового выхода от энергии возбуждающих фотонов при различных поведениях квантового выхода от E_g до $2E_g$: падающем (сплошные кривые) и возрастающем (пунктирные кривые) с энергией квантовых выходов в случае слабого (а) ($\gamma = 0.1$) и сильного (б) ($\gamma = 0.7$) электрон-фононного взаимодействия.

порога $2E_g$ вторичные электроны имеют малые энергии, и поэтому недалеко расположены от соответствующей дырки. С ростом энергий возбуждающих квантов к $3E_g$ вторичные электроны равномерно распределяются по энергиям от E_g до $2E_g$ с соответствующим увеличением среднего расстояния l . Это приводит к уменьшению квантового выхода «экзитонного» канала люминесценции к энергиям $3E_g$, причем тем более глубокого, чем меньше квантовый выход ($2E_g$) по сравнению с (E_g).

Экспериментально измеренные спектры возбуждения люминесценции KI-Tl [47], MgO-Al [30] и BeO [48] представлены на рис. 36 в сравнении с модельными кривыми для различных степеней миграционных потерь. Спектр KI-Tl в целом ведет себя подобно кривой a : монотонно возрастающий спектр со ступенями при энергиях, кратных ширине запрещенной зоны E_g . Мелкомасштабная структура в основном связана за счет эффекта приповерхностных потерь (см. §9) с изменениями коэффициента поглощения. В дополнение к резкому возрастанию при энергии $2E_g$, в этом спектре имеется структура, связанная с оставными уровнями.

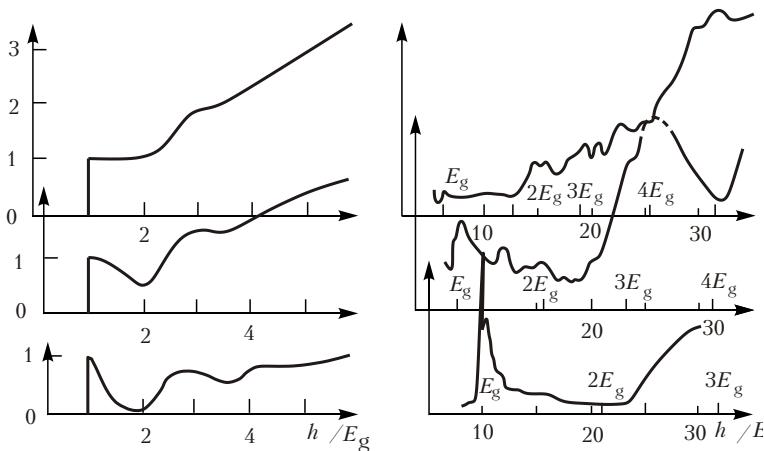


Рис. 36. Зависимость квантового выхода от энергии падающего света. $a - \sigma$ — Расчет при $w_e 3E_g E_g / w_{ph}\hbar = 4$, $E_0 = 10E_g$ (a); $E_0 = 0,8E_g$ (b) и $E_0 = 0,15E_g$ (c); $\vartheta - e$ — экспериментальные значения для квантового выхода люминесценции KI-Tl (ϑ) [47], MgO-Al (d) [30] и BeO (e) [48].

Кривая δ может быть проиллюстрирована спектром возбуждения MgO-Al (кривая δ). На фоне структуры, связанной с приповерхностными потерями, эффективность возбуждения люминесценции падает от 8 к 19 эВ и имеет второй провал при энергиях от 26 до 32 эВ. Последний четко подтверждает предлагаемую схему размножения ЭВ. Еще более глубокий провал за счет миграционных потерь наблюдается в спектре возбуждения BeO (кривая e), которая коррелирует с кривой δ . Характерную для этой кривой структуру имеют и квантовые выходы люминесценции CaWO₄ и BaWO₄ (рис. 37).

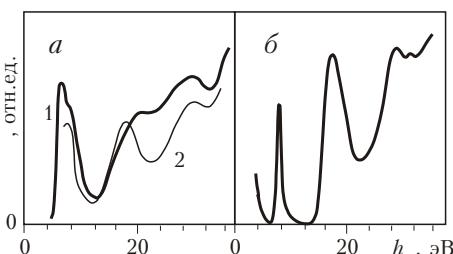


Рис. 37. Квантовый выход люминесценции CaWO₄ (а, 1 – эксперимент, 2 – моделирование) и BaWO₄ (б, эксперимент) [49].

Асимптотическое линейное поведение квантового выхода (то есть постоянство энергетического выхода) было показано на основе экспериментальных данных в работах [42, 50, 51].

Роль оставочных уровней может быть легко учтена в предлагаемой схеме. При высоких энергиях падающих фотонов возможно как прямое возбуждение оставочных уровней фотоном, так и возбуждение этих уровней высокоэнергетичными электронами. В результате распада соответствующих оставочных состояний появляются электронно-дырочные пары Оже, энергия которых равна энергии оставочного уровня относительно валентной зоны. Это должно приводить, в частности, к появлению структуры в квантовом выходе при энергиях фотонов $h = E_c - E_g$, подобной структуре в области $h = 2E_g$, за исключением постоянной составляющей:

$$(h) = (E_c) - (E_c). \quad (11.16)$$

Поскольку в большинстве случаев $E_c = E_g$, присутствие оставочных состояний не сильно влияет на энергию E_{el} . Это связано с тем, что после Оже-распада оставочной дырки создается электронное возбуждение достаточно большой энергии. В

случае $E_c - E_g$ изменяющаяся часть квантового выхода (11.16) относительно мала по сравнению с постоянным уровнем. В качестве примера влияния остаточного уровня спектр возбуждения собственной люминесценции NaCl [52] сравнивается с квантовым выходом, рассчитанным по данной модели (рис. 38).

11.5 Размножение электронных возбуждений с учетом дисперсии энергии дырки

Случай относительно широкой валентной зоны существенно сложнее. Квантовый выход во многом определяется миграционной стадией релаксации и, тем самым, пространственным электронно-дырочным распределением в начале этой стадии (см. подробнее §10). Расстояние разделения электронов и дырок l зависит как от энергии электрона E_e , так и от энергии дырки E_h . Эти энергии сильно коррелированы между собой (например, из-за наличия $(\hbar - E_e - E_h)$ в уравнениях для коэффициента поглощения). Тем самым необходимо вычислять по меньшей мере двухчастичную функцию распределения $f_{eh}(E_e, E_h)$. Уравнение для этой функции могут быть выписаны подобно уравнению для одночастичной функции распределения (11.8):

$$\frac{f_{eh}(E_e, E_h, t)}{t} = \frac{1}{E_e} [S_e^E(E_e) f_{eh}(E_e, E_h, t)]$$

$$\frac{1}{E_h} [S_h^E(E_h) f_{eh}(E_e, E_h, t)] = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} d^3 k \frac{1}{|\tilde{\gamma}(\mathbf{k})|^2}$$

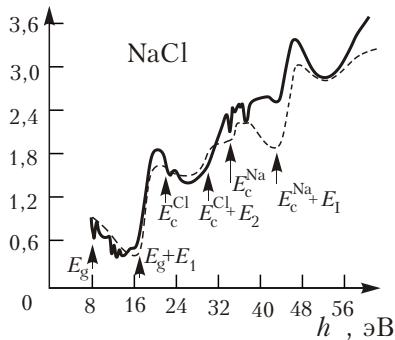


Рис. 38. Зависимость квантового выхода экситонной люминесценции NaCl при 4 К [52] от энергии фотона. Пунктиром изображены теоретические кривые, рассчитанные по приведенному здесь методу.

$$\begin{aligned}
& M_{\mathbf{k}}^{ee}(E_e, E_e - \hbar) g_e(E_e - \hbar) f_{eh}(E_e, E_h) \\
& M_{\mathbf{k}}^{hh}(E_h, E_h - \hbar) g_h(E_h - \hbar) f_{eh}(E_e, E_h) \\
& M_{\mathbf{k}}^{ee}(E_e - \hbar, E_e) g_e(E_e) f_{eh}(E_e - \hbar, E_h) \\
& M_{\mathbf{k}}^{hh}(E_h - \hbar, E_h) g_h(E_h) f_{eh}(E_e, E_h - \hbar) \\
& dE_e g_e(E_e) g_h(\hbar - E_e) M_{\mathbf{k}}^{eh}(E_e, \hbar - E_e) \\
& g_e(E_e) g_h(E_h) M_{\mathbf{k}}^{eh}(E_e, E_h) (\hbar - E_e - E_h) \\
& dE_e dE_h M_{\mathbf{k}}^{ee}(E_e, E_e - \hbar) g_e(E_e - \hbar) f_{eh}(E_e, E_h) \\
& dE_e dE_h M_{\mathbf{k}}^{hh}(E_h, E_h - \hbar) g_h(E_h - \hbar) f_{eh}(E_e, E_h) \\
& \frac{4^{-2}(E_e - E_h)}{\hbar n(\cdot)} I((E_e - E_h)/\hbar, t) \\
& g_e(E_e) g_h(E_h) M_{\mathbf{0}}^{eh}(E_e, E_h).
\end{aligned} \tag{11.17}$$

Функция распределения экситонов также может быть легко включена в уравнение (11.17), поскольку структура членов подобна структуре уравнения (11.7).

Уравнения такого типа решались численно в [53, 54] в различных упрощающих предположениях. Например, результаты моделирования $f_{eh}(E_e, E_h)$ показаны на рис. 39 для прямоугольных зон для электронов и дырок. Такое моделирование позволяет использовать как модельные, так и экспериментальные плотности состояний (примеры приведены на рис. 40).

Электрон-электронное рассеяние исследовалось большим числом авторов. Метод, приведенный выше, получил развитие в работах [55, 56]. В частности, в этих работах с использованием поляризационного приближения получены пороги для неупругого рассеяния с созданием экситонов, в том числе в кристаллах со сложным законом дисперсии (в приближении нескольких параболических законов дисперсии в зоне проводимости). Эланго и др. [57, 58] использовали моделирование по методу Монте-Карло для расчета энергии и пространственного распределения электронных возбуждений. По-видимому, этот метод является единственным,

который позволяет учесть все детали неупругого рассеяния электронных возбуждений.

11.6 Ударная ионизация и возбуждение дефектов

Неупругое рассеяние горячих электронов (дырок) может создавать возбужденные состояния не только основного кристалла, но и дефектов. Общее рассмотрение размножения электронных возбуждений, проведенное выше, пригодно и в этом случае. Диэлектрическая проницаемость $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})$ включает в себя вклад $\tilde{\epsilon}_2(\omega, \mathbf{k})$, связанный с возбуждением и ионизацией дефектов. Основную роль эти переходы играют при таких передаваемых энергиях $\hbar\omega$, которые попадают в область

прозрачности, поскольку $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})$ пропорционально концентрации дефектов n_c и может быть существенно только, если не попадает в область фундаментального поглощения.

Волновой вектор не сохраняется в процессах, связанных с переходами в дефектах. Таким образом, $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k})$ слабо зависит от \mathbf{k} , и мы будем пренебречь этой зависимостью. Если энергия ионизации дефекта равна E_I , добавка $\tilde{\epsilon}_2(\omega, \mathbf{k})$ отлична от нуля для $\hbar\omega = E_I$. Это означает, что

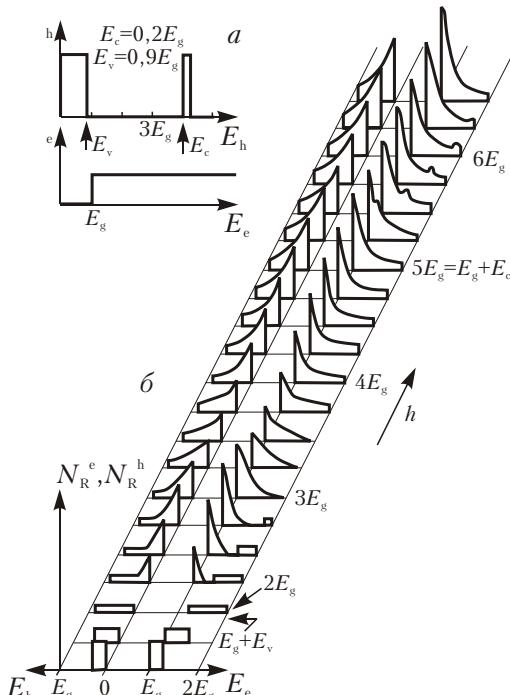


Рис. 39. Распределение электронов и дырок по энергии после поглощения фотонов различных энергий. Вверху на врезке изображены плотности состояний в валентной и оставшейся зонах и в зоне проводимости для этой модели [54].

уравнение (11.3) для пороговой энергии в случае ионизации дефекта имеет форму

$$E_e(\mathbf{k}_i) - E_e(\mathbf{k} - \mathbf{k}_f) - E_I = 0,$$

где \mathbf{k} — передаваемый волновой вектор. Тем самым порог неупругого электрон-электронного рассеяния с ионизацией дефекта равен

$$E_e^{th,d} = E_g - E_I$$

для любого закона дисперсии электрона. Порог ударного возбуждения дефекта таким же образом равен $E_g - E_d$, где E_d — энергия возбуждения дефекта. Поскольку для возбуждения дефекта пропорционально форме линии $G(\omega)$ (§I.13), в случае сильной электрон-фононной связи область порога может быть достаточно широкой.

Этот порог ударного возбуждения и ионизации дефектов в любом случае меньше порога размножения ЭВ основного кристалла. Тем не менее, этот эффект может проявляться в спектрах возбуждения люминесценции только для достаточно больших концентраций дефектов n_c . Это связано с возможностью остыивания горячих электронов на фононах и в связи с этим конкуренцией двух каналов горячей релаксации электрона.

Сдвиг порога «фотонного умножения» за счет ударной ионизации был обнаружен в работе [41].

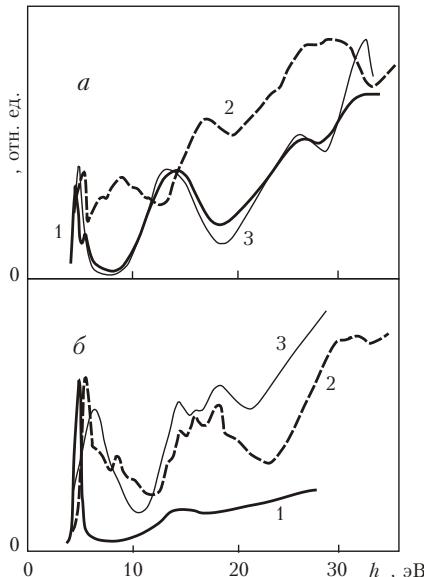


Рис. 40. Спектры возбуждения люминесценции для двух каналов передачи энергии в $\text{CaZrO}_3\text{-Eu}$ (а,1), $\text{CaZrO}_3\text{-Ti}$ (а,2), $\text{BaZrO}_3\text{-Eu}$ (б,1) и $\text{BaZrO}_3\text{-Ti}$ (б,2). Кривые (а,3) и (б,3) - результат моделирования квантового выхода [54,59]

§12 Кросслюминесценция

12.1 Общие свойства оставно-валентных переходов

Как выше уже отмечалось, оставные дырочные состояния могут быть заполнены электронами из более высоколежащих оставных или валентных состояний с испусканием поперечных или продольных фотонов. Первый случай соответствует флюоресценции, а второй — эффекту Оже, поскольку продольные фотоны могут быть только виртуальными и должны поглощаться с созданием новых электронных возбуждений. Вероятность радиационного распада пропорциональна z^3 , и поэтому значительна только для глубоких оставных состояний, когда излучаемый фотон является рентгеновским (рентгеновская флюоресценция). Этот тип люминесценции для умеренных энергий имеет очень низкий выход. Тем не менее, слабая люминесценция с энергией фотонов порядка 40 эВ наблюдалась в LiF [60]. Природа этой люминесценции связана с радиационным переходом электрона из заполненной валентной зоны на дырочное состояние в оставной зоне.

Как указывалось в разделе 5.1, вероятность процессов, в которых участвуют продольные фотоны (процесс Оже) пропорциональна интегралу перекрытия спектра свечения донора и спектра поглощения акцептора. Любые возбужденные состояния кристалла могут быть донорами, а любые состояния в окружающем кристалле могут служить акцепторами. Если спектр возможного свечения возбужденного состояния сильно перекрывается со спектром поглощения кристалла, эффект Оже становится сильным, и радиационные переходы происходят с малой вероятностью.

В большинстве кристаллов переходы электрона из валентной зоны в свободное состояние в оставной зоне имеют энергию выше порога фундаментального поглощения, поскольку верхние оставные зоны лежат достаточно глубоко. Поэтому

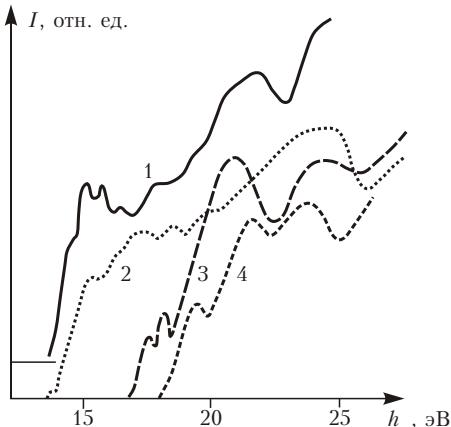


Рис. 41. Спектры возбуждения кросслюминесценции CsCl (1), CsF (2), RbF (3) и BaF_2 (4) для $T=100\text{K}$ [61].

квантовый выход такой люминесценции оказывается крайне малой (меньше 10^{-5}) и она практически не наблюдается.

Совсем другая ситуация возникает в некоторых бинарных (и более сложных) кристаллах с широкой запрещенной зоной (BaF_2 , CsF , CsCl , RbF , KMgF_3 и т.д.), в которых верхняя катионная оставная зона расположена достаточно близко к анионной валентной зоне.

Быстрая собственная люминесценция, возбуждаемая электронами или рентгеновскими лучами в BaF_2 [62], была интерпретирована как излучательная рекомбинация электрона из анионной валентной зоны с дыркой, находящейся на верхней катионной оставной зоне [63]. Эта люминесценция возникает только при возбуждении фотонами, которые могут ионизовать верхнюю оставную зону (рис. 41). Условия реализации данного механизма обсуждались в [63-67], где также приведены результаты наблюдения этого вида люминесценции и в некоторых других соединениях. Перенос заряда от одного иона к другому (например, в BaF_2 $5p\text{Ba}^+$ -электрон заполняет дырку в $2p\text{F}$ -зоне) позволил авторам [66, 67] назвать этот вид люминесценции кросслюминесценцией (КЛ). Такой тип люминесценции был найден в кристаллах, в которых расстояние по энергии между потолками двух упомянутых выше зон меньше ширины запрещенной зоны E_g , и поэтому процесс Оже запрещен законом сохранения энергии. Другие авторы [68, 69], которые исследовали спектры возбуждения этой люминесценции с использованием синхротронного излучения, подчеркнули этот факт и назвали такую люминесценцию как «Auger-free luminescence» (свободную от процессов Оже). Как было отмечено выше, этот тип люминесценции

может происходить только в том случае, когда вероятность переходов Оже много меньше, чем вероятность радиационных переходов. Это должно быть связано с отсутствием перекрытия спектров возможных радиационных переходов и спектра поглощения кристалла.

На рис. 42 представлены различные варианты перекрытия этих двух спектров:

- хорошие кросслюминесцентные кристаллы, спектры поглощения и люминесценции не перекрываются, Оже-распад запрещен, квантовый выход в области прямого создания оставшихся дырок $dir \sim 1$;
- плохие кросслюминесцентные кристаллы, поглощение и свечение слегка перекрыты урбаховским хвостом поглощения, проявляется температурное тушение, $dir \sim 10^2 - 10^4$;
- кристаллы без кросслюминесценции, поглощение и потенциальное свечение сильно перекрываются, разрешен Оже-распад, $dir \sim 10^{-6} - 10^{-5}$;
- кросслюминесцентные кристаллы с тушением за счет диполь-дипольного переноса на скоррелированные возбуждения, спектр свечения перекрыт с наведенным поглощением, $dir \ll 1$, неэкспоненциальное затухание.

Полосы свечения имеют достаточно сложную структуру. Тем не менее, время свечения и спектры возбуждения одинаковы для всех составляющих этой люминесценции. В BaF₂, CsF и многих других материалах отсутствует температурное

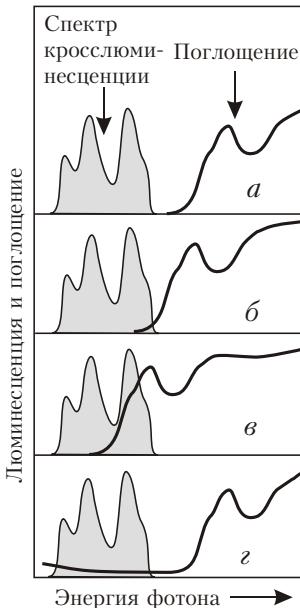


Рис. 42. Различные случаи перекрытия спектра поглощения кристалла и потенциально возможной кросслюминесценции (см. текст)

тушение этой люминесценции вплоть до достаточно высоких температур, в то время как в некоторых материалах, например, CsBr, монотонное уменьшение интенсивности наблюдается в широком диапазоне температур [64, 68, 69].

Спектр этой люминесценции достаточно широк и соответствует переходам из любых состояний валентной зоны в состояния на потолке оставной зоны. Энергия фотонов люминесценции заключена в пределах от $E_{\min} = E_{v2} - E_{c1}$ до $E_{\max} = E_{v1} - E_{c1}$, где E_{v1} и E_{v2} — энергии потолка и дна валентной зоны, E_{c1} — энергия потолка оставной зоны. КЛ может наблюдаться только при $E_{\max} = E_g$.

До настоящего времени не была развита детальная теория КЛ для случая, когда вероятность Оже-процессов сравнима с вероятностью радиационных переходов. Форма спектра люминесценции обсуждалась в [66, 67]. В [70] представлены результаты моделирования КЛ по методу Монте-Карло.

Это явление было рассмотрено с помощью одноэлектронной картины (см. §I.5). Электронно-дырочное представление также удобно для описания КЛ. В этом случае КЛ является излучательной релаксацией оставной дырки (ИРОД), когда дырка, испустив фотон, теряет энергию и переходит в валентную зону. При таком рассмотрении очевидно, что излучательный процесс происходит тогда, когда энергия дырки меньше порога размножения электронных возбуждений для дырки (см. §11). Напомним, что в этой картине энергия дырки в оставной зоне выше, чем в валентной.

Пороговая энергия фотонов, достаточная для возбуждения КЛ, соответствует энергии, достаточной для создания оставной дырки. Такая оставная дырка не может быть компонентом оставного (cationного) экситона. Оставные экситоны не могут приводить к возникновению КЛ. Это можно понять, если вспомнить, что благодаря эффекту Фано (раздел I.7.3) к волновой функции оставного экситона примешивается волновая функция пары из горячего электрона и дырки в валентной зоне. Поэтому оставные экситоны проводят часть своего времени в состоянии $e-h$ -пары, а типичное время обмена одного типа состояния на другое порядка $10^{-15} - 10^{-14}$ с (поскольку ширина линии поглощения оставного экситона не менее 0,1 эВ). Рассеяние горячего электрона и валентной дырки на фононах приводит к выходу пары из резонанса с оставным экситоном. Поэтому оставный экситон за время порядка $10^{-12} - 10^{-11}$ с (типичное время релаксации на фононах)

разрушается через электронно-дырочный канал, и в оставной зоне не остается никакой дырки.

Возбужденные состояния оставного экситона могут быть ионизованными. Если низкоэнергетичный электрон убегает от оставной дырки, может возникать КЛ. Поскольку вероятность «убегания» возрастает с ростом энергии электрона, квантовый выход КЛ также растет с ростом энергии возбуждающего фотона. Такое поведение квантового выхода подобно «рекомбинационному» каналу, который обсуждался в §10.

Объяснение спектра свечения кросслиюминесценции не является простой задачей. При возникновении оставной дырки возникает деформация решетки вокруг этой дырки, и эта деформация существует в том числе и на состояния валентной зоны. На этот эффект обратили внимание Котани и Тоядзава [71]. Проблемы, связанные с формированием спектра свечения, обсуждались в работах [72-74].

12.2 Кинетическое уравнение для оставных дырок

Здесь мы приведем описание явления кросслиюминесценции на основании общего кинетического уравнения, описывающего взаимодействие между ЭВ с учетом диэлектрической проницаемости кристалла [75]. Этот подход будет применен к описанию температурной зависимости КЛ. Для BaF_2 , CsF и ряда других кристаллов температурного тушения не наблюдается до достаточно высоких температур, в то время как для некоторых других кристаллов, в частности, CsBr , монотонное уменьшение интенсивности обнаружено в широкой температурной области. Заметим, что тушение отличается от чисто термоактивационного, описываемого формулой Мотта.

Рассмотрим зонную схему диэлектрика, оставная зона которого расположена вблизи от валентной зоны (рис. 43).

Если энергетическая разница между потолками этих двух зон E_{c1} и E_{v1} меньше, чем запрещенная зона E_g , у возбуждений (дырок) на потолке оставной зоны имеется только один путь релаксации — излучательная рекомбинация с электроном из валентной зоны. Вероятность такого излучательного процесса W_r порядка 10^9 с^{-1} и слабо зависит от энергии дырки (рис. 43б). С понижением энергии оставной дырки (ниже пунктирной линии в оставной зоне, соответствующей энергии $E_{v1} - E_g$) появляется возможность Оже-процессов с созданием дополнительного электронного возбуждения (например, электронно-дырочной пары). Вероятность полностью

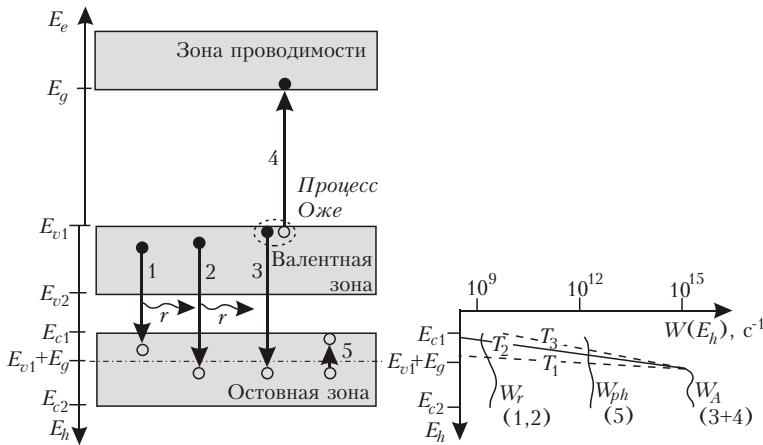


Рис. 43. (а) Зонная схема диэлектрика, в котором наблюдается кросслюминесценция. 1 — процесс кросслюминесценции, 2 — кросслюминесценция, конкурирующая с Оже-процессом (3), приводящим к созданию дополнительных возбуждений (4), 5 — всплытие дырки при термализации. (б) Зависимость вероятности различных процессов (W_A — Оже-процесс, W_{ph} — взаимодействие с фононами, W_r — излучение) от энергии оставной дырки. Вероятности показаны для различных температур ($0 \quad T_1 \quad T_2 \quad T_3$).

разрешенного Оже-процесса W_A должна быть в $(/a)^2$ раз больше W_r , то есть достигать 10^{15} с^{-1} ($-$ длина волны излучаемого фотона, a — межатомное расстояние). Естественно, что такое большое значение W_A не может быть достигнуто скачком, как только энергия оставной дырки пересекает уровень $E_{v1} - E_g$. $W_A(E)$ должно плавно возрастать в некотором диапазоне энергий вблизи данного уровня. При этом вероятности излучательного $W_r(E)$ и безизлучательного $W_A(E)$ процессов сравниваются не при энергии $E = E_{v1} - E_g$, а при меньшей энергии. Это значение энергии зависит от ряда факторов, в частности, от температуры (рис. 43б). Здесь будет проведена оценка конкуренции излучательного и Оже-каналов релаксации.

Оба эти процессы представляют из себя неупругое рассеяние оставной дырки, при котором дырка переходит из оставной зоны в валентную зону (электрон из заполненной валентной зоны переходит на место оставной дырки). Оже-процессы

отличаются от излучательных процессов по типу участвующего в этих процессах электромагнитного поля. Процессы Оже представляют из себя неупругое рассеяние электронных возбуждений с испусканием продольного (кулоновского) фотона, который затем гибнет с рождением нового электронного возбуждения, а излучательные процессы — неупругое рассеяние с испусканием поперечного фотона. Поперечные фотоны могут распространяться в кристалле в случае, если их энергия меньше ширины запрещенной зоны E_g , в то время как продольные фотоны ни при каких энергиях не могут распространяться по кристаллу (плазмоны не рассматриваются, поскольку их энергия значительно выше E_g) и для энергий, меньших E_g , могут быть только виртуальными. При больших энергиях продольные фотоны за время порядка 10^{-15} с распадаются в кристалле с созданием дополнительных электронных возбуждений, в результате чего вместо одной оставной дырки появляются, например, две дырки в валентной зоне и электрон в зоне проводимости, или дырка в валентной зоне и анионный экситон. Энергия последних меньше энергии первичных электронных возбуждений на величину, превышающую E_g . В связи с этим новых возбуждений в оставной зоне за счет Оже-распадов оставных дырок из той же зоны не появляется (в предположении $E_{c2} = E_{c1} = E_g$). Поэтому такие дырки создаются внешним по отношению к этой зоне образом и достаточно оценить только вероятности их распадов, не прослеживая продукты распада. При этом Оже-процессы и излучательные процессы могут быть описаны как электромагнитные процессы, различающиеся только типом фотона. Тем самым вероятность распада оставного возбуждения за счет взаимодействия с электронами валентной зоны может быть записана в поляризационном приближении (I.3.47), (11.8):

$$\frac{f_h(E)}{t_{ee}} \frac{1}{4^2} d \frac{d^3 k \operatorname{Im} \gamma(\omega, \mathbf{k})}{\gamma(\omega, \mathbf{k})} \frac{2}{c^2 \mathbf{k}^2 / \omega^2} M_{\mathbf{k}}^{hh}(E, E - \hbar\omega) g_h(E - \hbar\omega) f_h(E) [W_A(E) - W_r(E)] f_h(E), \quad (12.1)$$

где первый член в квадратной скобке соответствует Оже-процессам, а второй — излучательным. Применяемые здесь обозначения аналогичны использованным в уравнении (11.8). Интегрирование в (12.1) ограничено снизу частотой

продольного оптического фонона , что более детально обсуждается ниже. Если $f_h(E)$ описывает распределение дыров к верхней оставной зоне ($f_c - f_h(E)$, $E - E_{c1}$), то плотность состояний $g_h(E - \hbar)$ $g_v(E - \hbar)$ соответствует состояниям в валентной зоне, из которой электрон заполняет оставную дырку, а $M_{\mathbf{k}}^{hh}(E, E - \hbar)$ $M_{\mathbf{k}}^{cv}(E, E - \hbar)$ — соответствующий квадрат матричного элемента перехода. Из-за наличия $g_v(E - \hbar)$ в подынтегральном выражении верхний и нижний пределы интегрирования в действительности определяются потолком и дном валентной зоны. Поскольку $g_v(E - \hbar)$ отлично от нуля лишь при $E_{v1} < E - \hbar < E_{v2}$, то пределы интегрирования можно заменить на $(E - E_{v1})/\hbar$ и $(E - E_{v2})/\hbar$.

Интегрирование по \mathbf{k} в (12.1) проводится по зоне Брилюэна, то есть по области объемом порядка a^3 . Для излучательных процессов в области прозрачности (когда передаваемая энергия $\hbar - E_g$) вклад вносит только небольшая область вблизи $\mathbf{k} = 0$, поскольку в знаменателе присутствует большая величина — квадрат скорости света c^2 , и поэтому можно использовать приближение (1.3.43) для дроби в (12.1). Интеграл по \mathbf{k} может быть вычислен и вероятность испускания фотона в этом случае имеет вид

$$W_r(E) = \int_{(E - E_{v2})/\hbar}^{(E - E_{v1})/\hbar} d\omega \frac{\frac{3}{2}n(\omega)}{c^3} M_{\mathbf{0}}^{cv}(E, E - \hbar) g_v(E - \hbar), \quad (12.2)$$

Подынтегральное выражение в (12.2) дает спектр кросслюминесценции:

$$I_{CL}(\omega) = \frac{\frac{3}{2}n(\omega)}{c^3} dE M_{\mathbf{0}}^{cv}(E, E - \hbar) g_v(E - \hbar) f_c(E). \quad (12.3)$$

Он зависит от функции распределения оставных дырок f_c . Если дырки за счет термализации собираются на потолке оставной зоны ($f_c(E) \sim (E - E_{c1})$), интеграл в (12.3) мог бы быть снят, в результате чего мы получили бы

$$I_{CL}(\omega) \sim \frac{\frac{3}{2}n(\omega)}{c^3} M_{\mathbf{0}}^{cv}(E_{c1}, E_{c1} - \hbar) g_v(E_{c1} - \hbar). \quad (12.4)$$

Пропорциональность (12.4) плотности состояний валентной зоны позволяет связать I_{CL} с g_v . Тем не менее, это возможно

только в том случае, если можно пренебречь энергетической зависимостью $M_{\mathbf{0}}^{cv}$. Если оставное состояние является свободным зонным состоянием с определенным значением волновым вектором \mathbf{k}_c , излучательные переходы дырки могут происходить только в состояния валентной зоны с тем же волновым вектором $\mathbf{k}_v - \mathbf{k}_c$. Это приводит к резкой структуре $M_{\mathbf{0}}^{cv}$ в виде набора узких пиков (индекс **0** соответствует сохранению волнового вектора). В общем случае экспериментально такие пики не наблюдаются.

Для локализованных состояний оставной дырки средний квадрат матричных элементов $M_{\mathbf{0}}^{cv}$ становится намного более гладким, поскольку в образовании локализованного состояния принимают участие волновые вектора из значительной части зоны Бриллюэна. В таком случае спектр КЛ во многом будет определяться особенностями плотности состояний валентной зоны. По-видимому, в большинстве кристаллов переходы происходят из автолокализованных состояний оставной дырки [64, 69]. К сожалению, в этом вопросе нет окончательной ясности [72, 74]. Тоядзава [71, 76] также указывал на роль локализации оставной дырки и воздействующую на валентную дырку поляризацию, в результате чего в спектре КЛ может наблюдаться дополнительная структура в виде серии водородоподобных линий.

В этой области передаваемых энергий ($\hbar E_g$) $W_A = 0$ из-за отсутствия поглощения ($c^2 = 0$). Наличие c^2 в знаменателе (12.1) приводит также к соотношению $W_A/W_r \sim (\lambda/a)^2 = 1$ в области $\hbar E_g$, когда передаваемая энергия попадает в область фундаментального поглощения. В переходной области энергий испускаемых фотонов около границы области фундаментального поглощения на поведение диэлектрической проницаемости и, следовательно, W_A влияют сложные многофононные процессы, некоторые из которых будут рассмотрены ниже.

Выше обсуждались только сильно неупругие процессы с передачей энергии больше \hbar (см. нижний предел интеграла (12.1) по λ). В этой области передаваемых энергий неупругое рассеяние оставной дырки связано с взаимодействием с фононами и может быть аппроксимировано диффузией по энергии (см. (3.15)).

$$\frac{f_c(E)}{t} - \frac{f_c(E)}{t_{e-ph}} - \frac{D_{ph}(E) g_c(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}}{E} \frac{e^{\frac{E}{k_B T}}}{g_c(E)} f_c(E) = 0,$$

где g_c — плотность состояний в верхней оставной зоне. Коэффициент диффузии D_{ph} связан со скоростью энергетической релаксации за счет испускания фононов S_{ph} : $D_{ph} = k_B T S_{ph}$. Тем самым кинетическое уравнение на функцию распределения оставных дырок $f_c(E)$ может быть записано в форме

$$\frac{f_c(E)}{t} - \frac{f_c(E)}{t_{e-ph}} - \frac{f_c(E)}{t_{ee}} + iG(E, \hbar_{ex}) = 0. \quad (12.5)$$

Последний член описывает производство оставных дырок с энергией E в оставной зоне возбуждающим фотоном с энергией \hbar_{ex} , i — число фотонов, поглощаемых единицей объема в единицу времени, $G(E, \hbar_{ex})$ описывает распределение вторичных дырок по энергии E (см. раздел 11.4). Под действием ВУФ-излучения получаются первичные электронные возбуждения в оставной зоне; в случае рентгеновского или электронного возбуждения оставные дырки в рассматриваемой зоне являются вторичными возбуждениями после каскада Оже-процессов с глубоких оставных уровней.

12.3 Аппроксимация кинетического уравнения вблизи порога Оже-процессов

Особый интерес представляет область энергий, в которой вероятность Оже-процессов сравнима с вероятностью излучательных процессов. В этой области мнимая часть диэлектрической проницаемости ϵ_2 достаточно мала и можно использовать соотношение $\text{Im}(\epsilon_1/\epsilon_2) \approx \epsilon_2 / \epsilon_1$. При энергиях ниже порога фундаментального поглощения поведение ϵ_2 описывается во многих случаях с помощью правила Урбаха (I.15.6):

$$\epsilon_2 \sim \exp(-\hbar/E_0)/k_B T \quad \text{для } \hbar < E_0, \quad (12.6)$$

где \hbar лежит в пределах от 0.5 до 2, а E_0 приблизительно равна энергии анионного экситона E_{ex} .

Причин такого поведения довольно много: многофононные взаимодействия, неупорядоченность в кристаллах и т.д. Эти детали не будут здесь обсуждаться, правило Урбаха (12.6) будет использовано как полуэмпирический закон.

Нужно подчеркнуть, что кинетическое уравнение (12.5) с интегралом столкновений (12.1) включает в себя все многочастичные эффекты из-за наличия феноменологической функции $\tilde{\gamma}(\ , \mathbf{k})$. Тем самым вероятность Оже-процессов W_A имеет зависящий от температуры T «хвост» в область, запрещенную по закону сохранения энергии в одночастичных процессах (рис. 43). Вероятность Оже-процесса $W_A(E)$ при энергиях ниже порога $E = E_{v1} - E_0$ будет определяться интегралом (12.1) (опускаем слабо зависящие от энергии множители):

$$W_A(E) \sim \int_{E_{v2}}^{E_{v1}} \exp[-(\hbar - E_0)/k_B T] d(\hbar) \\ k_B T^{-1} \exp[-(E - E_{v1} - E_0)/k_B T], \quad E < E_{v1} - E_0,$$

то есть имеет экспоненциальное поведение с той же константой γ , что и в правиле Урбаха.

С уменьшением энергии оствовой дырки (с приближением к потолку оствовой зоны) W_A вначале сравнивается со средней вероятностью термических процессов $W_{ph} = S_{ph}/k_B T$, а затем — с вероятностью радиационных W_r . Значения энергий, при которых наступает пересечение кривых на рис. 43, можно оценить с логарифмической точностью:

$$E_{A\ ph}(T) = E_{v1} - E_0 - k_B T^{-1} \ln(W_A^0/k_B T/S_{ph}), \quad (12.7) \\ E_{A\ r}(T) = E_{v1} - E_0 - k_B T^{-1} \ln(W_A^0/W_r).$$

Здесь $W_A^0 = W_A(E_{v1} - E_0)$. Из-за наличия в этих формулах больших логарифмов границы Оже-активных областей, в которых доминируют Оже-процессы, сильно зависят от температуры.

Качественную информацию о температурном поведении квантового выхода кросслюминесценции можно получить на основе простейшего приближения уравнения (12.5): приближения постоянных матричных элементов и постоянных плотностях состояний в оствовой и валентной зонах. В этом случае уравнение (12.5) значительно упрощается:

$$\frac{d}{dx} e^{-x} \frac{d}{dx} e^x N(x) = aN(x) - b e^{-x} N(x) - c(x) = 0. \quad (12.8)$$

Здесь введены безразмерные энергия $x = (E - E_{c1})/k_B T$ и параметры

$$\begin{aligned} a &= W_r(E_{c1})k_B T/S_{ph}, \\ b &= W_A(E_{c1})(k_B T)^2/S_{ph} \quad W_A^0 e^{-E/k_B T} (k_B T)^2/S_{ph}, \\ c(x) &= iG(E_{c1} - k_B T x, \hbar \omega_{ex})k_B T/S_{ph}, \\ N(x) &= f_c(E_{c1} - k_B T x), \end{aligned}$$

а $E_{v1} - E_0 - E_{c1}$ — энергетическое расстояние между потолком оставной зоны и энергетическим уровнем, при котором Оже-процессы становятся сильными (с вероятностью $W_A(E_{v1} - E_0) - W_A^0$ порядка 10^{15} с^{-1}).

12.4 Температурная зависимость кросслюминесценции

Уравнение (12.8) может быть решено с использованием модифицированных функций Бесселя. В случае не зависящего от энергии возбуждения (например, после рентгеновского облучения дырки распределены до релаксации равномерно по всей зоне) $c(x) = \text{const}$ и на один падающий фотон создается c дырок в оставной зоне шириной $E_c - E_{c2} - E_{c1}$ (G_c / E_c). В этих предположениях квантовый выход кросслюминесценции становится равным

$$\frac{8c}{3} \int_1^z \frac{dt}{t} t^{1/2} (t - 1)^{-1/2} \frac{d}{dz} \mathbf{I}_1(z) \mathbf{K}_1(z) \mathbf{K}_1(t),$$

где $z = 2b^{1/2}/\omega$, $\omega = (1 - 4a)^{1/2}/\tau$,

$$\frac{\omega \mathbf{I}_{-1}(z) - (1 - 4a)^{1/2} - 1 \mathbf{I}_1(z)}{\omega \mathbf{K}_{-1}(z) - (1 - 4a)^{1/2} - 1 \mathbf{K}_1(z)},$$

$\mathbf{I}_1, \mathbf{K}_1$ — модифицированные функции Бесселя первого и второго типов. Основной интерес представляет область $a < 1$, $z > 1$, поскольку только при этом соотношении параметров может быть достигнут значительный квантовый выход кросслюминесценции. Используя представление функций Бесселя через обобщенные гипергеометрические функции, можно получить следующий результат (возвращаясь к размерным величинам):

$$\frac{\frac{c}{E_c} - E/k_B T^{-1} \ln \frac{W_A^0 k_B T}{2 S_{ph} e^{(1/(1/\gamma))}}}{1 - \frac{W_A^0}{W_r} \frac{e^{-E/k_B T}}{(1-\gamma)} - \frac{(1-\gamma)}{2(1-\gamma)} \frac{W_A^0 k_B T}{S_{ph}}^{-\frac{1}{1-\gamma}} e^{-E/k_B T}}, \quad (12.9)$$

где $\Gamma(x)$ и $\gamma(x)$ — гамма-функция и ее логарифмическая производная. Для $\gamma = 1$ высокотемпературное поведение определяется членом с $\exp(-E/k_B T)$ в знаменателе, а для $\gamma = 1$ — членом с $\exp(-E/k_B T)$. В случае $\gamma = 1$ знаменатель (12.9) приобретает вид

$$1 - \frac{W_A^0}{W_r} e^{-\frac{E}{k_B T}} - E/k_B T \ln 3.172 \frac{W_A^0 k_B T}{S_{ph}}.$$

На рис. 44 показана температурная зависимость выхода кросслюминесценции для различных γ , отношений W_A^0/W_r и скоростей термической релаксации S_{ph} .

Термическое тушение кросслюминесценции связано с двумя факторами. Первый — термоактивированное тушение, описываемое экспонентами в знаменателе (12.9). Этот процесс связан с термоактивированным переходом дырки на такие энергетические уровни в оставной зоне, для которых вероятность Оже-распада довольно высока; энергия активации равна E для $\gamma = 1$ или E для $\gamma = 1$. С этим тушением связано резкое падение квантового выхода при высоких температурах, проявляющееся на рис. 44.

Второй фактор — уменьшение с ростом температуры числа дырок, которые могут убежать из Оже-активной области во время первичной термализации. Уменьшение числителя (12.9) с ростом $k_B T$ и описывает этот процесс. Числитель пропорционален расстоянию между потолком оставной зоны и границей $E_{A/ph}(T)$ (12.7), на которой сравниваются вероятности Оже-процесса и испускания фононов. Эта конкуренция двух процессов определяет наклон квантового выхода при низких и умеренных температурах. С ростом температуры Оже-активная область расширяется за счет урбахоподобного поведения вероятности Оже-процесса $W_A(E)$. Из рис. 44

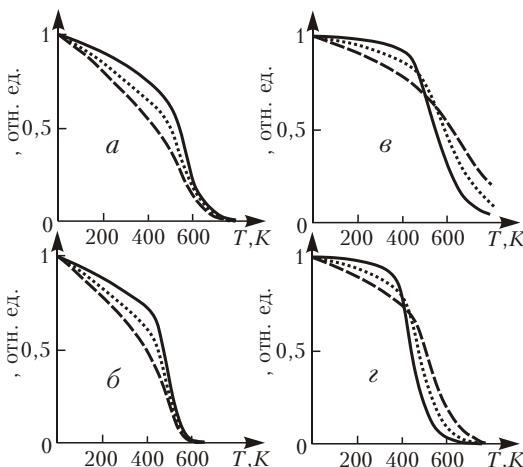


Рис. 44. Температурные зависимости квантового выхода кросслюминесценции (нормирован к выходу при $T = 0$) для следующих параметров: $W_A^0 = 10^{15} \text{ с}^{-1}$; $E = 0,75$ (а, б), 2 (в, г) эВ; $E = 1$ эВ (а, б), $0,5$ эВ (в, г); $W_r = 10^9 \text{ с}^{-1}$ (а, в), 10^8 с^{-1} (б, г); $S_{ph} = 10^{11} \text{ эВ/с}$ (сплошные кривые), 10^{10} эВ/с (пунктирные кривые), 10^9 эВ/с (штрих-пунктирные кривые).

видно, что этот наклон существенно зависит от скорости термической релаксации S_{ph} , поскольку с увеличением S_{ph} точка пересечения W_A и W_{ph} сдвигается к энергии E_0 , из которой начинается «веер» прямых, описывающих урбаховское поведение. Поскольку в числителе входит логарифм большого отношения $W_A k_B T / S_{ph}$, то даже для больших E (порядка 1 эВ) падение квантового выхода будет заметно при умеренных температурах.

Рассмотрение кинетики оставшихся дырок на основе полуфеноменологического кинетического уравнения в поляризационном приближении позволяет частично учесть многочастичные взаимодействия в кросслюминесценции. В качестве примера применения такого подхода рассмотрена задача о температурном тушении кросслюминесценции.

12.5 Температурное ускорение кросслюминесценции

Полезно отметить еще одну проблему в тушении КЛ: температурную зависимость времени затухания. Уменьшение

этого времени исследовалось в [77, 78]. Анализ двух перечисленных выше факторов, влияющих на квантовый выход, приводит к заключению, что только первый фактор может уменьшить это время. Более точный результат может быть получен из теоремы, которая может быть доказана путем применения преобразования Лапласа к кинетическому уравнению: если кинетика описывается уравнением, линейным по $f(t, E, \dots)$, а излучательный член имеет вид $W_r f$, то среднее время затухания люминесценции равно

$$\langle r \rangle = \ln (W_r)/W_r / W_r,$$

где (W_r) — квантовый выход стационарной люминесценции, записанный как функция параметра W_r . Тем самым ускорение кинетики люминесценции описывается формулой, знаменатель которой совпадает с знаменателем формулы (12.9), а числитель равен W_r^{-1} и не зависит от температуры. Разница в числителях для квантового выхода и для времени затухания указывает на то, что квантовый выход падает с ростом температуры быстрее, чем время затухания. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными, приведенными в [77].

Ряд авторов, исследовавших КЛ CsBr [64, 67, 70, 77, 78] приписывают температурное тушение люминесценции сужению запрещенной зоны $E_g(T)$ с ростом температуры. Этот эффект определяется различными способами, в частности, исследованиями температурного сдвига экситонного пика. Такой сдвиг E_g и урбаховский хвост в χ_2 имеют одну и ту же природу (многочастичные взаимодействия). В то же время зависимость $E_g(T)$ описывает поведение коэффициента поглощения вблизи экситонного пика (где коэффициент поглощения порядка $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-1}$), в то время как правило Урбаха описывает хвост (где коэффициент поглощения значительно меньше, $10^2 - 10^4 \text{ см}^{-1}$). Предыдущее рассмотрение показывает, что тушение определяется хвостами вероятностей Оже-процессов, а не значениями этих вероятностей в максимуме. Другим аргументом в пользу предлагаемого объяснения является то, что сдвиг урбаховского хвоста с температурой значительно больше, чем сдвиг запрещенной зоны. Более того, сдвиг запрещенной зоны уже включен в правило Урбаха (12.6) из-за отличия между E_0 и E_g (не зависящее от температуры значение E_0 больше, чем $E_g(T)$, а правило Урбаха справедливо только для области $\hbar(E_{ex}(T) - E_g(T))$).

Аналитически может быть решен только упрощенный случай постоянных плотностей состояний. Моделирование спектров возбуждения по методу Монте-Карло [70] показывает важность учета детальной структуры (например, спин-орбитальное расщепление) верхней оставной зоны.

12.6 Роль примесей в эффекте кросслюминесценции

Выше мы уже упоминали, что кросслюминесценция сильно тушится, если спектр свечения перекрывается со спектром фундаментального поглощения. Если КЛ разрешена, ее спектр попадает в область прозрачности. Но в этой области могут иметься полосы примесного поглощения. Здесь мы обсудим роль примесей и дефектов в возрастании вероятности Оже-процессов и тем самым в тушении КЛ.

Перечислим пять различных путей заполнения оставной дырки, достигшей потолка оставной зоны:

- i) излучательный переход, приводящий к испусканию фотона кросслюминесценции;
- ii) многофононный безызлучательный переход, вероятность которого пропорциональна $\exp(-E_{\min}/\hbar)$; этот путь проходит, возможно, через образование оставного полярона;
- iii) безызлучательный Оже-процесс, сопровождающийся ионизацией или возбуждением примеси в кристалле;
- iv) захват оставной дырки на глубоком примесном уровне (ионизация оставного электрона примесного атома);
- v) излучательный переход с переходом на место оставной дырки электрона с примеси.

Вторая из перечисленных возможностей приводит к тому, что красная граница спектра кросслюминесценции E_{\min} должна быть достаточно большой, в противном случае многофононные процессы потушат кросслюминесценцию. Возможность реализации трех последних случаев (iii–v) определяется природой примеси. Процесс типа (iii) реализуется, если примесь имеет заполненный уровень между валентной зоной и зоной проводимости и энергия его ионизации меньше E_{\max} . Четвертая возможность существенна в случае, если оставный уровень примеси расположен вблизи потолка оставной зоны. Для случая ионных кристаллов это может осуществляться для катионоподобных примесей, поскольку оставная зона имеет преимущественно катионный характер. Последняя (v) возможность реализуется в двух случаях:

- v-a) примесный уровень расположен вблизи дна валентной зоны;
- v-b) примесный уровень расположен вблизи потолка валентной зоны, однако энергия его возбуждения больше E_{\max} . Эти случаи могут соответствовать анионоподобным примесям. Рассмотрим более подробно последние три канала заполнения оставной дырки.

Если примесь имеет заполненный уровень внутри запрещенной зоны и энергия его возбуждения меньше E_{\max} , описание конкуренции между процессами (i) и (iii) аналогично описанию переноса энергии в люминесцирующих кристаллах в теории Ферстера-Декстера (см. §5). Эта теория описывает перенос энергии от возбужденного центра (донора по терминологии теории Ферстера-Декстера) к люминесцирующему центру (акцептору). Вероятность переноса такого рода оказывается пропорциональной $W_A \sim r^1 (R_0/R)^6$ в случае диполь-дипольного взаимодействия, где r — излучательное время жизни донора, R — расстояние между донором и акцептором, а R_0 — характерное расстояние, на котором вероятность излучательного распада равна вероятности диполь-дипольного переноса. R_0 пропорционально интегралу перекрытия спектра поглощения акцептора и спектра люминесценции донора. Это расстояние может достигать нескольких нанометров.

Случай кросслюминесценции отличается от обычного переноса Ферстера-Декстера природой доноров. Здесь донорами являются оставные дырки, излучательный распад приводит к испусканию фотона кросслюминесценции с заполнением оставной дырки электроном из валентной зоны. Все положения оставных дырок эквивалентны, поэтому они могут передвигаться по кристаллу. Движение таких дырок имеет в основном диффузионный характер с коэффициентом диффузии D . Полное время жизни оставной дырки меньше излучательного времени τ , из-за возможности Оже-рекомбинации в присутствии примеси (акцептора), поэтому расстояние, на которое дырка может передвинуться от места своего рождения, меньше $L = \sqrt{D} \tau$. Если это расстояние меньше, чем R_0 , дырки можно рассматривать как неподвижные частицы, и в этом случае существенных отличий от теории Ферстера-Декстера не будет и можно воспользоваться некоторыми результатами этой теории, приведенными в §5.

После короткого импульса возбуждающего излучения положения оставшихся дырок не коррелированы с положениями примесей. В этом случае теория Ферстера-Декстера дает временную зависимость концентрации дырок $n_h(t)$ в виде (5.25):

$$n_h(t) = n_h(0) \exp(-t/\tau) = n_i R_0^3 q \sqrt{t/\tau} , \quad (12.10)$$

где n_i — концентрация примесей, а q — численный множитель, в изотопном случае равный 7,4. Эта неэкспоненциальная зависимость от времени важна для малых времен.

Интегрируя (12.10) по времени в случае диполь-дипольного переноса, можно получить эффективность кросслюминесценции:

$$\Phi(z) = \int_0^\infty \Phi(t) dt = \frac{1}{2} \int_0^\infty \exp(-z\sqrt{t/\tau}) dt ,$$

где $z = n_i R_0^3 q$, $\Phi(z)$ — функция ошибок, а Φ_0 — эффективность кросслюминесценции в отсутствие примесей. Для малых z

$$\Phi_0(1 - 2^{-2} n_i R_0^3 / 3) , \quad n_i R_0^3 q \ll 1 , \quad (12.11)$$

то есть каждый примесный центр имеет «мертвый» объем порядка $2^{-2} R_0^3 / 3$. Эффективное расстояние взаимодействия R_0 может быть довольно большим, поэтому большие значения z могут быть достигнуты уже при малых концентрациях n_i . Если $n_i R_0^3 \gg 1$, сферы взаимодействия перекрываются, и эффективность кросслюминесценции оказывается равной

$$\Phi_0(1 - 2^{-2} / (n_i R_0^3 q)^2) . \quad (12.12)$$

При этом довольно малые концентрации примесей могут практически полностью потушить кросслюминесценцию, если их спектр поглощения перекрывается со спектром кросслюминесценции. В этом случае эффективное время кросслюминесценции намного меньше излучательного времени (субнаносекундная люминесценция, см. Уравнение (12.10)).

Если характер взаимодействия меняется (например, с диполь-дипольного на диполь-квадрупольный), зависимость эффективности кросслюминесценции (12.11) для малых z не меняется (за исключением изменения объема взаимодействия). Для случая перекрывающихся объемов взаимодействия (умеренные концентрации) показатель степени в (12.12)

изменяется (для диполь-квадрупольного переноса становится равной 8/3).

Если коэффициент диффузии оставных дырок D достаточно высок, необходимо рассматривать кинетику в приближении диффузионно-контролируемых реакций (см. §10). Поскольку вероятность ионизации примеси является довольно резкой функцией расстояния, может быть применено приближение «черной сферы» радиуса R_0 . Это приближение означает, что перенос не происходит на расстояниях $R > R_0$, а для $R < R_0$ вероятность переноса равна 1. В этом случае скорость переноса равна вероятности, с которой оставная дырка попадает в сферу радиуса R_0 вокруг примеси, то есть $4 \pi R_0^2 n_i$ на один примесный центр [16]. Объем взаимодействия модифицируется, и эффективность кросслюминесценции равна:

$$\frac{4 \pi R_0^2 n_i}{4 \pi R_0^2 n_i - 1} = \frac{1}{1 - 4 \pi R_0^2 n_i / 4 \pi R_0^2 n_i} = \frac{1}{1 - 4 D R_0 n_i} \text{ для}$$

Тем самым диффузия оставных дырок может сдвинуть порог тушения в сторону еще меньших концентраций $n_i = 1/(4 D R_0)$ (по сравнению с $n_i = 1/(2 \pi R_0^2 / 3)$ для случая без диффузии).

Аналогичное тушение люминесценции происходит, если в кристалле после облучения сохраняется некоторая концентрация электронов и дырок. Эти свободные частицы могут быть причиной наведенного поглощения, пропорционального интенсивности возбуждающего излучения. Возбуждающее излучение может приводить также к созданию короткоживущих дефектов. Оба эти случая аналогичны рассмотренным выше Оже-процессам с участием дефектов и могут приводить к довольно эффективному тушению. Поскольку спектр наведенного поглощения достаточно широк и перекрывается со спектром кросслюминесценции, значение эффективного радиуса взаимодействия R_0 может быть достаточно большим. В то же время кинетики будут определяться не только диполь-дипольным переносом, но и собственной кинетикой быстрых дефектов.

В треке альфа-частиц концентрация свободных электронов и быстрых дефектов может быть очень большой. Это может объяснить практически полное отсутствие кросслюминесценции при возбуждении альфа-частицами и тяжелыми ионами (см. §15).

Случай (iv) из приведенной выше классификации реализуется, если примеси образуют уровни над потолком оставной зоны. Имеются две возможности создания дырок на этих уровнях: прямая ионизация возбуждающим излучением (вероятность пропорциональна концентрации центров) и захват дырок из оставной зоны в процессе термализации. Первая возможность имеет относительно малую вероятность, поскольку ее вероятность пропорциональна концентрации примеси без каких-либо дополнительных больших множителей, в то время как вероятность захвата пропорциональна объему сферы захвата, которая может быть большой. Захват играет существенную роль в кинетике оставных дырок. Этот захват проявляется в сдвиге спектра кросслюминесценции как целого в сторону меньших энергий, поскольку при этом рекомбинация происходит не с дырками на потолке оставной зоны основного кристалла, а с дырками на примесных уровнях, находящихся над оставной зоной.

Процесс захвата на примесные оставные уровни является диффузионно-контролируемым, поэтому, согласно сказанному выше, вероятность захвата за время жизни оставной дырки равна $4 L^2 R_t n_i$, где R_t — радиус захвата. Для незаряженных примесей R_t порядка межатомного расстояния a . Для отрицательно заряженных примесей R_t порядка радиуса Онсагера $Ze^2 / k_B T$ — радиуса взаимодействия, при котором кинетическая энергия частицы равна потенциальной (Ze — эффективный заряд примеси, $-$ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость). Для таких примесей R_t может быть значительным. В связи с этим объем эффективного взаимодействия с примесью может быть довольно большим и даже для малых концентраций $n_i \sim 1/(4 L^2 R_t)$ каждая оставная дырка будет захвачена примесью. Данный эффект существенно зависит от коэффициента диффузии D , поэтому информация о диффузии оставных дырок может быть получена из исследования кросслюминесценции серии образцов с изменяющейся концентрацией примесей данного типа.

В работе [79] показано, что малые концентрации примеси (например, Cs в KCl и RbCl) приводят к появлению спектра кросслюминесценции, практически подобному чистому CsCl.

Последний (v) из перечисленных выше случаев приводит лишь к появлению дополнительных полос в кросслюминесценции со стороны низких энергий (в случае, когда

примесный уровень рядом с дном валентной зоны) или высоких энергий (примесный уровень над потолком валентной зоны). Но в этих случаях нет дополнительного увеличения области взаимодействия. Вероятность процесса, при котором примесный электрон заполняет оставшуюся дырку, определяется только перекрытием волновых функций и тем самым радиус взаимодействия порядка межатомного расстояния. Поэтому для малых концентраций существенных изменений спектра кросслюминесценции не происходит. Роль примеси сводится к модификации плотности состояний в валентной зоне.

Ряд результатов для твердых растворов $\text{CsCl}_{1-x}\text{Br}_x$ были представлены в [67]. Для малых концентраций Br обнаруживается дополнительная полоса около 6 эВ. Эта полоса связана с уровнем $4p\text{Br}$, расположенный над валентной зоной CsCl. Изменения спектра пропорциональны концентрации x в широком диапазоне x .

Сделанные выше замечания показывают различие во влиянии примесей на процесс кросслюминесценции. Необходимо подчеркнуть, что обсуждение касалось только кросслюминесценции. Поэтому термин «тушение» относился к уменьшению интенсивности именно этого типа люминесценции. В то же время примеси, перехватывающие возбуждение, могут по-своему люминесцировать. При этом общий квантовый выход может и не меняться. Тушение влияет на характерные для кросслюминесценции черты — широкий спектр и наносекундное время люминесценции.

На процесс тушения кросслюминесценции влияют не только дефекты, но и другие электронные возбуждения, в частности, создаваемые одновременно с оставшейся дыркой при поглощении высокоэнергетического фотона [80]. Более подробно такое взаимодействие описывается в параграфе 15.

§13 Неравновесное поглощение и горячая люминесценция

Кросслюминесценция, которая обсуждалась в предыдущем параграфе, является примером излучательного перехода без рекомбинации, то есть между двумя дырочными или двумя электронными состояниями. Переходы такого рода могут быть связаны как с люминесценцией, так и с поглощением. Рассмотрим вначале горячую люминесценцию, связанную с переходами электрона между различными ветвями зоны проводимости. Такие переходы происходят на фоне релаксации с испусканием фононов или с созданием вторичных электронно-дырочных пар. Единственным исключением является кросслюминесценция, для которой радиационные переходы являются единственным механизмом релаксации оставной дырки. Поэтому люминесценция, связанная с переходами электрона (дырки) между различными ветвями зоны проводимости (валентной зоны) должна иметь в общем случае низкий квантовый выход и может наблюдаться только в случае интенсивного возбуждения (например, электронным пучком).

Поскольку вероятность разрешенного электрон-электронного рассеяния много больше, чем вероятность испускания фононов, излучательные процессы имеют пренебрежимо малую вероятность в области, где по энергии разрешены электрон-электронные сильно неупругие процессы (на этот факт уже обращалось внимание в разделе I.7.2). Такое утверждение справедливо, если энергии переходов не относятся к рентгеновскому диапазону. В связи с этим мы будем обсуждать излучательные переходы только на фоне испускания фононов, то есть в области, в которой неупругое электрон-электронное рассеяние запрещено (то есть энергия электрона E предполагается ниже энергетического порога E_e^{th} , определенного в §11).

Уравнение для функции распределения электронов по энергии $f_e(E)$ может быть записано в форме (12.5), в которой опущены Оже-процессы:

$$\frac{f_e(E)}{t} = \frac{1}{E} S_e^E(E) f_e(E) - W_r(E) f_e(E) - \frac{1}{2c^3} d^3 n(\) M_0^{ee}(E, \hbar, E) g_e(E) f_e(E, \hbar) i G(E, \hbar_{ex}),$$

где вероятность радиационного перехода W_r равна

$$W_r(E) = \frac{1}{2c^3} d^3 n(\) M_0^{ee}(E, E, \hbar) g_e(E, \hbar)$$

(аналогично (12.2)).

Вероятность испускания фонона порядка 10^{12} с^{-1} , а испускания фотона — порядка 10^9 с^{-1} . Поэтому распределение $f_e(E)$ может быть определено из более простого уравнения

$$\frac{f_e(E)}{t} = \frac{1}{E} S_e^E(E) f_e(E) - i G(E, \hbar_{ex}). \quad (13.1)$$

Решение уравнения (13.1) может быть получено, например, с использованием преобразования Лапласа:

$$f_e(E, t) = \frac{1}{S_e^E(E)} \int_E^\infty dE' i(t) \frac{dE'}{E' S_e^E(E')} G(E', \hbar_{ex}) \quad (13.2)$$

(мы предполагаем, что только интенсивность $i(t)$ возбуждающего света может зависеть от времени, а его спектр не изменяется). Для стационарного случая и дляmonoэнергетического возбуждения электронов ($G(E, \hbar_{ex}) = G(E - E_0)$) решение уравнения (13.1) имеет особенно простой вид:

$$f_e(E) = i / S_e^E(E) \text{ при } E = E_0 \text{ и } f_e(E) = 0 \text{ при } E \neq E_0. \quad (13.3)$$

Решение (13.3) имеет ясный физический смысл — время пребывания электрона в состоянии с энергией E обратно пропорционально скорости релаксации по энергии.

Спектр свечения, протекающего на фоне фононной релаксации, может быть записан аналогично (12.3):

$$I(\omega, t) = \frac{3n(\omega)}{2c^3} dE M_{\mathbf{0}}^{ee}(E, E - \hbar\omega) g_e(E - \hbar\omega) f_e(E, t).$$

В соответствии с (13.3) интенсивность горячей люминесценции в стационарном случае равна

$$I(\omega, t) = i \frac{3n(\omega)}{2c^3} dE M_{\mathbf{0}}^{ee}(E, E - \hbar\omega) g_e(E - \hbar\omega) / S_e^E(E).$$

Аналогичное выражение было получено [81, 82].

В разделе 3.4 среднее значение квадрата матричного элемента $M_{\mathbf{k}}^{ee}$ оценивалось (см. (3.17)) для параболического зеркала дисперсии электронов. Легко видеть, что для $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ $M_{\mathbf{0}}^{ee}(E, E') = 0$, если $E' < E$. Это справедливо для всех зон, состоящих из одной ветви. Прямые переходы с $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ могут происходить только в том случае, когда в зоне проводимости имеются несколько ветвей, и энергия таких переходов равна разности энергий между этими ветвями:

$$M_{\mathbf{0}}^{ee}(E, E') g_e(E) g_e(E')$$

$$\frac{1}{3(2\pi)^3} \int_{fi} d^3k |\mathbf{d}_{fi}(\mathbf{k})|^2 (E - E_i(\mathbf{k})) (E - E_f(\mathbf{k})), \quad (13.5)$$

где матричный элемент дипольного момента $\mathbf{d}_{fi}(\mathbf{k})$ определен в разделе I.5.1 с использованием функций Блоха.

Из уравнения (13.4) следует, что люминесценция возникает в основном из таких состояний, в которых низка скорость фононной релаксации $S_e^E(E)$. В первую очередь к таким состояниям относятся минимумы ветвей, для которых перенос электрона на другие ветви может происходить только при поглощении или испускании фононов с большими импульсами. Наиболее предпочтительным случаем для наблюдения такой горячей люминесценции является наличие зазоров (или глубоких провалов) в плотности состояний, над которыми скорость релаксации при взаимодействии с фононами оказывается минимальной. В случае, если ширина щели $E \sim 2 - 5\hbar\omega_{max}$ (ω_{max} — максимальная частота фононов), только многофононные процессы являются существенными для релаксации, и поэтому для состояний над щелью $S_e^E(E)$ имеет очень низкие значения. В таком случае горячая

люминесценция происходит в основном из таких состояний. При дальнейшем увеличении ширины щели мы переходим опять к случаю кросслиюминесценции (§12), для которого в кинетическом уравнении уже нельзя пренебречь излучательными процессами, а для описания релаксации на фонах необходимо использовать дрейфовое приближение (3.15).

Такая люминесценция имеет очень короткое время. Если предполагать импульсное возбуждение, $i(t) \sim \delta(t)$, люминесценция оказывается сдвинутой по времени по отношению к возбуждению (см. (13.2)) на время

$$t = \frac{E_0}{E} dE / S_e^E(E),$$

которое порядка 10^{-12} с. Ширина распределения по времени испускания таких квантов того же порядка или меньше, как это обсуждалось для случая испускания LO фононов в разделе 3.2 (порядка $\sqrt{D_{LO}^t}$). Поэтому горячая люминесценция является крайне быстрой. Квантовый выход этой люминесценции также крайне мал, и она может наблюдаться только при интенсивном возбуждении (см., например, [83]).

Те же матричные элементы определяют горячее поглощение, то есть поглощение на свободных электронах в зоне проводимости (или на свободных дырках в валентной зоне), которые были созданы в этих зонах во время предшествующего облучения кристалла. В соответствии с (I.5.1) и (13.5) добавка к диэлектрической проницаемости за счет свободных электронов равна

$$\frac{e}{2}(\epsilon, t) = 4\pi^2 dEM_{\mathbf{0}}^{ee}(E, E - \hbar) g_e(E - \hbar) f_e(E, t),$$

и аналогичное выражение может быть записано для свободных дырок. В этом поглощении основную роль играют термализованные электроны (дырки). Таким образом, время существования такого поглощения равно времени жизни термализованных состояний. Поскольку добавка к диэлектрической проницаемости мала, такое наведенное поглощение может наблюдаваться только в области прозрачности кристалла в специальной геометрии эксперимента под интенсивным возбуждением [84]. Очевидно, что спектр горячей люминесценции отличается от спектра неравновесного поглощения. Тем не

менее, некоторые сингулярности обоих спектров могут совпадать, поскольку они определяются одним и тем же матричным элементом внутризонного перехода $M_{\mathbf{0}}^{ee}$.

Для низких энергий фотонов в поглощении возникает дополнительная бесструктурная добавка. Эта добавка является поглощением Друде, возникающим благодаря рассеянию свободных электронов на фононах, примесях и т.д. (в связи с чем волновой вектор перестает быть хорошим квантовым числом). Такой тип поглощения связан с поглощением в металлах и полупроводниках (см., например, [5]), а его интенсивность падает с ростом энергии возбуждающего фотона как

². Такие переходы могут происходить в зонах, состоящих из одной ветви, и никак не связаны с переходами между ветвей.

Кроме того, наблюдается поглощение света электронами и дырками, захваченными на ловушки, метастабильными дефектами (например, F-центрами) и т.д. Поскольку время жизни таких возбужденных состояний много больше времени жизни для свободных электронов, электроны уже находятся в состоянии термического равновесия (Больцмановское распределение по энергии). Тем самым поглощение на такого рода возбужденных состояниях ничем не отличается от случая стабильных дефектов и поэтому здесь не будет рассматриваться.

§ 14 Фотоэмиссия электронов из твердых тел

Важная информация о спектре энергии в твердых телах могут быть получены из исследования фотоэлектронной эмиссии. Подробное описание фотоэмиссии имеется в большом числе книг (см., например, [85-87] и др.). Здесь мы рассмотрим только основные свойства этого интересного явления.

14.1 Трехступенчатая модель фотоэмиссии

Рассмотрим более подробно процесс фотоэлектронной эмиссии. Для начала опишем трехступенчатый процесс эмиссии электронов — модель, которая в силу своей простоты довольно широко используется. При этом, как и в случае возбуждения люминесценции, в качестве отдельного этапа выделяется поглощение света веществом с рождением высокоэнергетического электрона. Вторым шагом является выход электрона на поверхность. Только часть электронов может достичь поверхности. Электроны могут погибнуть в объеме, не достигнув поверхности, потеряв свою энергию в актах рассеяния. На поверхность кристалла выходят электроны двух групп. Электроны из первой группы не испытывают никаких процессов рассеяния, в то время как электроны второй группы достигают поверхности после нескольких актов рассеяния на фононах, электронах, плазмонах и т.д. Этот этап во многом определяет общую эффективность фотоэмиссии. Наконец, последний этап — преодоление потенциального барьера между твердым телом и вакуумом и вылет электрона в вакуум, где его можно зарегистрировать. Вылетающие электроны имеют различную энергию и направление, поэтому, анализируя энергию и угол вылета электрона из твердого тела, можно получить ценную информацию о начальном этапе возбуждения и первых стадиях релаксации в твердом теле. Рассмотрим кратко каждый из этих этапов.

Поток фотонов возбуждающего света на расстоянии x от поверхности равен $Ie^{-(\frac{\hbar}{E})x}$ (предполагается, что свет падает перпендикулярно поверхности), где I — поток фотонов на образец. Вероятность $P(E, \mathbf{k}, \hbar)$ создания первичного электрона с энергией E и импульсом $\hbar\mathbf{k}$ после поглощения фотона с энергией \hbar может быть получена из соотношений (I.1.17) и (I.5.1), в которых для этого должно быть опущено суммирование по волновому вектору:

$$P(E, \mathbf{k}, \hbar) = \frac{1}{2} \frac{n(\mathbf{k})}{n_f(\mathbf{k})} \left| \mathbf{e} \mathbf{d}_{fi}(\mathbf{k}) \right|^2 [1 - f(E)] f(E - \hbar \\ (\hbar - E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})) (E - E_f(\mathbf{k})).$$

После поглощения фотона образуются электроны с набором импульсов $\hbar\mathbf{k}$ и энергиями $E_f(\mathbf{k})$, соответствующих этим импульсам.

Вероятность того, что электрон на своем пути до поверхности не будет рассеян, зависит от энергии электрона и от импульса и равна $\exp(-l_x(E, \mathbf{k})/k_x)$, где $l_x(E, \mathbf{k}) = (E)|\mathbf{E}(\mathbf{k})|/k_x$ определяется временем жизни (E) относительно рассеяния любого типа и групповой скоростью электрона в направлении к границе. Для изотропной системы $l_x(E, \mathbf{k}) = l(E)k_x/k = l(E)\cos\theta$, где $l(E)$ — средняя длина пробега электрона, а θ — угол между направлением движения электрона и нормалью к поверхности. Тогда число электронов, пришедших из точки x на поверхность без рассеяния, составит

$$I P(E, \mathbf{k}, \hbar) \exp[-(\hbar)x/l_x(E, \mathbf{k})]. \quad (14.1)$$

На третьей стадии происходит переход через поверхностный барьер. Этот барьер часто представляется скачком потенциала, равным работе выхода из закона фотоэмиссии Эйнштейна (равно энергии электронного сродства к кристаллу). Если поверхность кристалла идеальна, то при переходе поверхности сохраняется параллельная поверхности компонента импульса $\mathbf{k}_{||}$ (или, в крайнем случае, меняется на целое число обратных векторов поверхностной решетки). Поэтому энергию на преодоление потенциального барьера можно черпать лишь из направленного к поверхности движения электрона. Энергия электрона за барьером (в вакууме) равна

$$E = \frac{\hbar^2 k_{||}^2}{2m_e} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e},$$

где $k_{||}$ — направленный вдоль нормали к поверхности импульс в вакууме. Из закона сохранения энергии следует

$$E = E_e(\mathbf{k}). \quad (14.2)$$

Это уравнение определяет $k_{||}$ и тем самым угол испускания как функцию импульса \mathbf{k} внутри образца. Естественно, что решить уравнение возможно не при всех начальных импульсах \mathbf{k} . Если энергия электрона $E_e(\mathbf{k})$ достаточно высока, для закона дисперсии электрона в кристалле применимо приближение почти свободных электронов с эффективной массой, равной массе свободного электрона. Уравнение (14.2) тем самым определяет конус волновых векторов \mathbf{k} , внутри которого возможен выход за потенциальный барьер. Угол раскрытия конуса вылета θ_{\max} увеличивается с ростом энергии электрона в зоне проводимости $E_e(\mathbf{k})$:

$$\cos^2 \theta_{\max} = E_e.$$

Интегрирование по всем направлениям движения электронов в образце дает полную вероятность прохождения через барьер

$$T(E_e) = [1 - \sqrt{1/E_e}] / 2, \quad (14.3)$$

которая равна нулю при энергии отсечки $E_e = 0$ и возрастает до половины для больших энергий (оставшаяся половина улетает в направлении от поверхности). В общем случае эта вероятность зависит не только от энергии E_e , но также и от волнового вектора \mathbf{k} .

Собирая все множители и интегрируя (14.1) по x , можно получить квантовый выход фотоэмиссии

$$(E, \mathbf{k}) = T(E, \mathbf{k}) \frac{l_x(E)}{1 - (E)l_x(E)} P(E, \mathbf{k}, \hbar), \quad (14.4)$$

в которой коэффициенты описывают третий, второй и первый этапы, соответственно. Энергия электрона вне кристалла E связана с энергией электрона в кристалле E соотношением (14.4), а направление \mathbf{k} в изотропном случае определяется

через направление движения и энергию электрона внутри кристалла соотношением

$$\cos^2 \frac{E \cos^2}{E}.$$

Таким образом, энергия и направление движения электрона в вакууме однозначным образом связаны с энергией и направлением движения электрона в кристалле. Эта связь дает принципиальную возможность непосредственно измерять законы дисперсии электрона в кристалле. Это привело к развитию целого направления фотоэлектронной спектроскопии — фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением.

Измерение угловой зависимости вылетающих электронов является достаточно сложной задачей. Тем самым большая часть экспериментов проводится без такого анализа, и вместо этого анализатором собираются все электроны с определенной энергией. Вероятность создания электронов с произвольным волновым вектором и определенной энергией может быть записана в виде

$$P(E, \hbar) \sim d^3k (E - E_f(\mathbf{k})) (\hbar - E - E_i(\mathbf{k})) \sim \\ \sim M_0^{eh}(E, \hbar - E). \quad (14.5)$$

Здесь матричный элемент дипольного момента предполагается постоянным.

Квантовый выход (14.4) зависит от двух переменных: E и \hbar . Наиболее информативные измерения должны проводиться с независимым сканированием по этим энергиям. К сожалению, такие эксперименты требуют большого времени. Поэтому разработано два более простых метода изучения фотоэлектронного спектра. Если фиксировать энергию E и менять энергию фотона, то такие спектры называются спектрами постоянного конечного состояния. Если же фиксировать постоянной разницу $\hbar - E$, меняя с изменением энергии фотона и энергию наблюдаемых электронов, то такие спектры называются спектрами постоянного начального состояния, в чем легко убедиться из рассмотрения первой функции в (14.5).

Формулы для $P(E, \hbar)$ резко упрощаются в том случае аморфных твердых тел, когда при поглощении фотона не выполняется закон сохранения импульса. При этом импульсы

начального и конечного состояний уже не совпадают, и необходимо суммировать как по \mathbf{k}_i , так и по \mathbf{k}_f :

$$P(E, \hbar) \sim d^3 k_f (E - E_f(\mathbf{k}_f)) d^3 k_i (\hbar - E - E_i(\mathbf{k}_i)) \sim \\ \sim g_f(E) g_i(E - \hbar),$$

где g — соответствующая плотность состояний в зонах. В таком случае спектроскопия постоянного конечного состояния даст информацию о плотности состояний заполненных зон, а спектроскопия постоянного начального состояния — плотность состояний свободных зон.

Два первых множителя в уравнении (14.4) также должны быть усреднены по углам в конусе вылета. Это приводит к замене первых двух множителей на

$$\frac{1}{2} \frac{1}{(\hbar)} \int_0^{\pi} \frac{1}{\sqrt{1 - E}} \frac{1}{2} \frac{1}{l^2} \ln \frac{1}{1 - l \sqrt{1 - E}},$$

что равно $T(E)/(\hbar)$ в случае $l = 1$ и $l(E)(1 - E)/4$ в противоположном случае $l = 1$. Здесь $T(E)$ определяется формулой (14.3). Поскольку E в большинстве экспериментов много больше работы выхода ϕ , эти множители оказываются достаточно плавными.

Наконец, в ряде случаев не производится анализа даже энергии вылетевших электронов. Все электроны просто собираются коллектором. Интегрирование квантового выхода по E дает вероятность испускания электронов, взвешенную с множителем (14.3). Если все электроны имеют большую энергию, $E \gg \phi$, интегрирование $P(E, \hbar)$ по E дает (\hbar) . В таком случае квантовый выход пропорционален

$$\frac{(\hbar)L}{1 - (\hbar)L}. \quad (14.6)$$

Эта формула аналогична формуле для поверхностной люминесценции (см. раздел 9.1). Однако смысл L отличается от принятого для поверхностной люминесценции, где $L = (D)^{1/2}$ описывало полную длину диффузии элементарных возбуждений с коэффициентом диффузии D за все время жизни τ . Здесь же L означает среднюю длину свободного пробега горячего электрона, если интервал энергии собираемых электронов не очень большой. Если этот интервал распространяется

на все энергии, то L является длиной диффузии за время остыивания электрона до энергий ниже работы выхода . В таком случае уравнение (14.6) является приближенным.

Если анализатор собирает преимущественно низкоэнергетические электроны, то множитель (14.3) вносит существенные изменения в энергетический спектр электронов при их прохождении через поверхность кристалла. Поскольку этот множитель равен нулю для $E = 0$, этот тип фотоэмиссии является хорошим индикатором наличия относительно горячих электронов в стационарном распределении электронов. Это может быть важно, например, при исследовании эффекта размножения электронных возбуждений. Выше первого порога неупругого электрон-электронного рассеяния в зоне проводимости появляются низкоэнергетические электроны (см., например, рис. 34б). Такие электроны имеют энергию меньше и тем самым не могут принимать участие в фотоэмиссии. Поэтому в спектре интегральной фотоэмиссии наблюдается провал. Однако при этом наблюдается рост числа электронных возбуждений, что приводит к росту квантового выхода люминесценции.

Сочетание быстро падающего с ростом энергии фотонов выхода фотоэмиссии с одновременным быстрым возрастанием люминесценции позволяет довольно определенно устанавливать границу размножения электронных возбуждений. Такую ситуацию можно проиллюстрировать на примере MgO [88] (см. рис. 46). Таким способом можно определить границу эффективного начала размножения

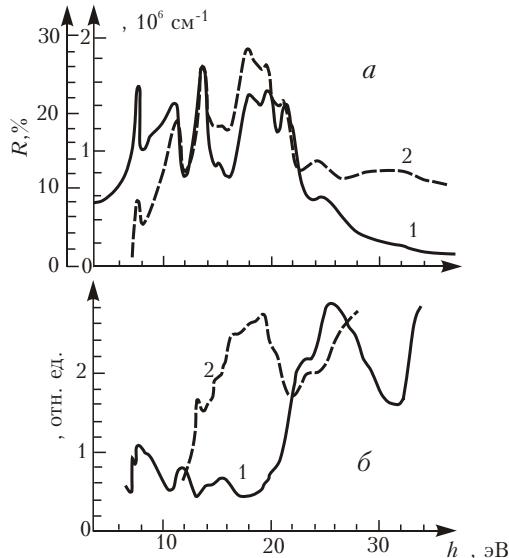


Рис. 46. Спектры отражения (а, 1), поглощения (а, 2), возбуждения люминесценции (б, 1) и фотоэмиссии (б, 2) монокристалла $MgO-Al$ [88].

электронно-дырочных пар в MgO была оценена равной 19,5 эВ. При дальнейшем росте энергии квантов возбуждающего света начинается подъем фотоэмиссии, поскольку продукты распада первичного возбуждения уже опять могут покидать кристалл (их энергия становится выше поверхностного барьера). На этом этапе в спектре вылетевших из кристалла электронов должны появляться медленные электроны. Тем самым фотоэмиссия дает ценную информацию для интерпретации эффектов рассеяния электронов в твердом теле.

14.2 Средняя длина свободного пробега высокоэнергетичных электронов

Эффекты рассеяния наиболее ярко проявляются в энергетическом спектре вылетающих электронов. Выше уже отмечалось, что эти спектры несут в себе информацию о плотности состояний свободных и заполненных зон. Неупругое рассеяние электронов также вносит вклад в формирование измеряемого спектра энергий. Лучше всего это видно в случае возбуждения из узких остовных зон. В этом случае структура полностью определяется эффектами рассеяния.

Рассеяние на фонах приводит к уширению электронной линии в спектре энергий. Это рассеяние уширяет как начальные, так и конечные состояния. Поскольку остовные дырки достаточно хорошо локализованы, они сильно взаимодействуют с поляризационными фононами. Тем самым уширение имеет гауссову форму и с ростом температуры растет как $T^{1/2}$.

Процесс Оже приводит к лорентцеву уширению линии испускания из-за конечного времени жизни остовного состояния. Это уширение относительно мало (порядка или меньше 1 эВ) и важно для не очень тяжелых атомов. Ширина глубоких остовных состояний тяжелых атомов определяется излучательными процессами. Процессы Оже приводят не только к уширению формы линии, но и к появлению Оже-электронов. Их энергия во многих случаях значительно отличается от энергии первичных электронов. Исследование Оже-электронов привело к развитию целого направления в электронной спектроскопии — Оже-спектроскопии. Этой методикой обычно исследуются глубокие остовные уровни и переходы электронов на них из валентной зоны.

Четкое различие между фотоэлектронной спектроскопией и Оже-спектроскопией можно провести лишь в рентгеновской

фотоэлектронной спектроскопии (РЭС) (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). В области ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) (Ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) энергия Оже-электронов попадает в область, которую могут занимать как первичные электроны, так и электроны, претерпевшие рассеяние. Тем самым в области УФЭС Оже-электроны не так просто отделить от вторичных электронов. Основным отличием является слабая зависимость спектра Оже-электронов от энергии возбуждающего фотона.

Неупругое электрон-электронное рассеяние горячих электроов на электронах валентной зоны приводит к появлению у основной линии «хвоста» вторичных электронов с меньшей энергией и дополнительного фона совсем низкоэнергетических электронов (процессы неупругого электрон-электронного рассеяния были описаны в §11). В диэлектриках этот хвост отделен от основной линии на энергию порядка ширины запрещенной зоны. В металлах процесс неупругого электрон-электронного рассеяния не имеет порога, и хвост начинается непосредственно от основной линии. Для модели свободных электронов этот хвост со стороны низких энергий характеризуется степенной зависимостью от энергии.

Вычислим среднюю длину свободного пробега электронов с относительно высокой энергией. Кинетическое уравнение для таких электронов может быть записано аналогично тому, как это делалось при обсуждении релаксации на фононах (§3). Если термическая энергия меньше, чем типичная энергия потерь, время жизни можно оценить из уравнения (3.14):

$$\frac{1}{(E)} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dE' d^3k \operatorname{Im} \frac{1}{\gamma(E', \mathbf{k})} M_{\mathbf{k}}^{ee}(E, E') g_e(E') ,$$

где средний квадрат матричного элемента может быть выписан для параболического закона дисперсии свободных электронов в виде (3.17). Средняя длина свободного пробега определяется из соотношения

$$l(E) = v(E) \langle (2E/m)^{1/2} \rangle (E) ,$$

где v — скорость электрона. Тем самым длина свободного пробега равна

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{l(E)} \int_0^{\frac{e^2 m}{\hbar E}} d \int_0^{\frac{dk}{k}} \operatorname{Im} \frac{1}{\gamma(\cdot, k)} \\
& \hbar \int_{\hbar^{-1} \sqrt{2m}}^{\hbar k \sqrt{\frac{2E}{m}}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \hbar \int_{\hbar^{-1} \sqrt{2m}}^{\hbar k \sqrt{\frac{2E}{m}}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\
& \frac{e^2 m}{\hbar E} \int_0^{\hbar^{-1} \sqrt{2m}} \operatorname{Im} \frac{dk}{k} \ln \frac{\sqrt{E - \hbar}}{\sqrt{E + \hbar}} . \quad (14.7)
\end{aligned}$$

Если пренебречь пространственной дисперсией диэлектрической проницаемости, интеграл по k может быть вычислен:

$$\frac{1}{l(E)} \int_0^{\frac{e^2 m}{\hbar E}} d \operatorname{Im} \frac{1}{\gamma(\cdot)} \ln \frac{\sqrt{E - \hbar}}{\sqrt{E + \hbar}} .$$

Верхний предел интегрирования по d равен E/\hbar , поскольку для больших частот интеграл по k равен нулю (у свободных электронов нет состояний с отрицательной энергией).

Потери энергии электрона на единицу длины пути dE/dx могут быть вычислены таким же образом. Формула для скорости потерь энергии подобна (14.7) за исключением появления дополнительного множителя в подынтегральном выражении — энергии излучаемых продольных фотонов \hbar :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e^2 m}{E} \int_0^{E/\hbar} d \operatorname{Im} \frac{1}{\gamma(\cdot)} \ln \frac{\sqrt{E - \hbar}}{\sqrt{E + \hbar}} . \quad (14.8)$$

Коэффициент перед интегралом может быть записан через боровский радиус ($a_B = \hbar^2/m e^2 = 0,05$ нм) как $\hbar^2/a_B E$. Для больших энергий E логарифм можно вынести за знак интеграла, и для упрощения можно воспользоваться правилом сумм для функции потерь энергии (см. раздел I.1.3):

$$\frac{dE}{dx} = \frac{2 e^4 n(E)}{E} \ln \frac{4E}{\hbar} = \frac{\hbar^2}{2a_B E} \frac{2}{pl} \ln \frac{4E}{\hbar} . \quad (14.9)$$

Здесь $n(E)$ — концентрация электронов, которые могут быть возбуждены из валентной зоны и оставшихся зон электроном с энергией E (то есть концентрация таких электронов, энергия

связи которых меньше E), ω_{pl} — плазменная частота, соответствующая этой концентрации, а $\hbar\gamma$ — средняя величина потерь энергии. Таким образом, энергетические потери увеличиваются каждый раз, когда энергия частицы превышает энергию края рентгеновского поглощения. Эта формула известна как формула Бете для потерь энергии быстрой частицей.

В диэлектриках функция потерь энергии $\text{Im}(\frac{1}{\gamma}())$ имеет явную структуру. Она отлична от нуля в области поглощения на LO -фононах (3.1):

$$\text{Im}(\frac{1}{\gamma}()) \quad _{LO} (\quad _{LO})/2 \quad , \quad \max , \quad (14.10)$$

и в области фундаментального поглощения $\hbar\gamma = E_g$. В последней области функция потерь энергии возрастает (см., например, рис. I.4г) и достигает максимума вблизи плазменной частоты ω_{pl} . Тем самым в качестве грубого приближения для описания интегральных потерь быстрой частицы ($E \gg \omega_{pl}$), когда подробная структура потерь несущественна, можно использовать плазмонное приближение для функции потерь энергии:

$$\text{Im}(\frac{1}{\gamma}()) \quad _{pl} (\quad _{pl})/2, \quad E_g \ll \hbar\gamma \ll E_c . \quad (14.11)$$

Подстановка уравнений (14.10) и (14.11) в (14.8) дает

$$\frac{1}{l(E)} = \frac{1}{a_B} F(E/\hbar\gamma_{LO}) - \frac{1}{a_B} F(E/\hbar\gamma_{pl}) , \quad (14.12)$$

где

$$F(x) = \frac{1}{2x} \ln \frac{\sqrt{x} + \sqrt{x-1}}{\sqrt{x} - \sqrt{x-1}} \quad (x > 1) .$$

Функция $F(x)$ равна нулю для $x = 1$ и имеет асимптотическое поведение

$$F(x) \approx \sqrt{x-1} \quad \text{для } x \gg 1 \text{ и } x \ll 1 ,$$

$$F(x) \approx (2x)^{-1} \ln(4x) \quad \text{для } x \approx 1 .$$

Максимум $F(x)$ равен 0,45 и достигается в точке $x = 1,72$. Эта кривая изображена на рис. 47.

Приближение (14.11) нарушается при энергиях $E \sim \hbar\gamma_{pl}$. Поскольку функция потерь энергии имеет порог при $\hbar\gamma = E_g$,

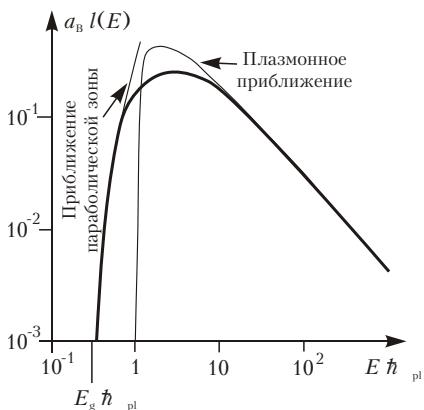


Рис. 47. Зависимость обратной длины свободного пробега электрона от энергии.

дисперсии электронов и дырок. Интегрирование вблизи порога дает

$$l^{-1}(E) \sim (E - E_e^{th})^2, \quad (14.13)$$

где энергия порога E_e^{th} равна $E_g(2m_e - m_h)/(m_e + m_h)$ для параболических законов дисперсии валентной зоны и зоны проводимости (обратим внимание на то, что в данном разделе энергия отсчитывается от дна зоны проводимости, а не от потолка валентной зоны, как это делалось в §11; поэтому выражения для порогов отличаются на E_g). Учет возможности образования экситона в процессе неупругого электрон-электронного рассеяния уменьшает среднюю длину пробега вблизи соответствующей пороговой энергии по сравнению с (14.13). Поскольку максимум кривой близок к плазмонной частоте, формула (14.12) справедлива только в области достаточно больших энергий (рис. 47).

Подробное сравнение различных результатов для металлического Al и диэлектрического Al_2O_3 было проведено в [89]. В работе [90] приведен обзор экспериментальных результатов для длины выхода электронов из твердых тел.

Приближение (14.12) нарушается также вблизи энергии остовных уровней. В этой области используются различные

порог $l^{-1}(E)$ в соответствии с (14.7) должен быть меньше \hbar_{pl} и приближается к E_g , но не достигает этой величины. Этот порог соответствует порогу неупругого электрон-электронного рассеяния E_e^{th} и больше E_g . Причина такого различия состоит в том, что нельзя пренебречь дисперсией функции потерь энергии, и в области порога необходимо учитывать дисперсию, связанную с параболическими законами

полуэмпирические приближения. Одним из наиболее широко используемых приближений является формула Лотца [91].

Подынтегральное выражение в формуле (14.8) пропорционально вероятности того, что электрон теряет энергию \hbar на длине пути dx . Если электрон проходит конечное расстояние в кристалле, он может испытать несколько актов неупругого электрон-электронного рассеяния. Такое многократное рассеяние может существенно понизить энергию первичного электрона. Задача описания прохождения высокоэнергичных электронов сквозь среду достаточно сложная. Необходимо учитывать изменение угла направления движения, различную величину потери энергии в каждом акте и т.д. Все эти факторы приводят к интегро-дифференциальному уравнению по переменным \mathbf{r} и E (или \mathbf{r} и \mathbf{k}). Опишем здесь простейший случай - потери энергии достаточно энергичных электронов в металлах, в которых плазмонный пик в функции потерь энергии явно выражен. При этом можно предполагать, что быстрый электрон может испускать только плазмоны. Поскольку энергия электрона предполагается большой, вероятность его испускания слабо зависит от энергии. По этой же причине в каждом акте рассеяния электрон слабо изменяет направление своего движения при каждом рассеянии. Тем самым можно рассматривать одномерное движение электрона. Поскольку вероятность испускания не зависит от энергии, процесс является марковским. Для такого процесса вероятность P_n испускания n плазмонов на длине пути x равна

$$P_n = e^{-Q} Q^n / n!, \quad Q = x/l,$$

то есть описывается распределением Пуассона. Тем самым спектр энергии электронов представляет собой набор узких пиков

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n (E - E_0 - n\hbar_{pl}),$$

где E_0 — начальная энергия электрона. Если учитывать дисперсию электронов, пики расширяются и при больших n перекрываются. Такое пуассоновское распределение сателлитов наблюдалось в экспериментах по прохождению быстрых частиц через фольги, а также в рентгеновской и Оже-спектроскопии.

Основные эксперименты по фотоэмиссии сделаны на металлах и полупроводниках. Это связано, в частности, с проблемой зарядки образца. Вылетающие электроны оставляют положительный заряд на поверхности кристалла, который не компенсируется из-за малой проводимости кристалла. Естественно, что такая зарядка искажает проявления внешнего фотоэффекта. Для устранения этого явления обычно применяется один из двух способов. В первом случае кристалл дополнительно облучают потоком медленных электронов. Этот метод сложен тем, что таким образом легко вызвать перекомпенсацию заряда и зарядить поверхность отрицательно. Во втором способе поверхность кристалла покрывается тонкой (атомарной) пленкой металла (например, золота). Однако при этом поверхностные эффекты, естественно, искажаются.

Все предыдущие рассуждения касались трехступенчатой модели электронных процессов в фотоэмиссии. В настоящее время достаточно широко используется одноступенчатая модель, в которой все три ступени рассматриваются на языке одной функции Грина перехода из состояния фотона в состояние вылетевшего электрона. Такая постановка задачи имеет особую ценность в случае очень малых глубин вылета фотоэлектронов L , когда в формировании фотоэмиссии участвует несколько атомных слоев. Такое рассмотрение близко к используемому в методе дифракции электронов низких энергий (Low Energy Electron Diffraction, LEED). В случае больших L формулы, описывающие вероятность вылета электрона в одноступенчатой модели, распадаются на три множителя, соответствующие различным ступеням трехступенчатого описания.

§15 Возбуждение вторичных процессов ионизирующим излучением

15.1 Взаимодействие твердых тел с ионизирующим излучением

Быстрый электрон, -частица, тяжелый ион или другая ионизирующая частица при прохождении через кристалл теряет энергию на его возбуждение. Поглощение нейтральной частицы (рентгеновского фотона, -кванта, нейтрана и т.д.) приводит к образованию заряженной частицы (быстрого электрона или иона) который также возбуждает кристалл. При таком высокоэнергетическом возбуждении в результате процессов рассеяния образуется большое число возбуждений. Поскольку энергия таких частиц измеряется мегаэлектронвольтами, число вторичных возбуждений на частицу может составлять 10^5 и более.

Линейные потери энергии для быстрой частицы сильно зависят от ее энергии. Потери энергии нерелятивистского электрона описываются формулой (14.9) и уменьшаются с ростом энергии частицы. Тем самым плотность вторичных электронных возбуждений оказывается высокой только для электронов с относительно небольшими энергиями.

Эти потери энергии существенно зависят от массы ионизующей частицы. Поскольку ионизация производится зарядом, движущимся со скоростью v , энергия E в формуле (14.9) в нерелятивистском пределе должна быть заменена на mE/M , где M — масса частицы, а m — масса свободного электрона. Если заряд частицы Ze отличается от заряда электрона, линейные потери энергии примерно в ZM/m раз больше, чем потери энергии электрона с той же энергией (отношением масс в аргументе логарифма можно пренебречь). Таким образом, плотность вторичных возбуждений после прохождения -частицы примерно в 10^4 раз больше, чем при прохождении электрона с той же энергией. Это, в частности, означает, что длина

пробега частицы до остановки (когда энергия теряется до нуля) примерно в такое же число раз меньше, чем длина пробега электрона.

В результате релаксации энергии вторичных возбуждений может возникать люминесценция. Если эта люминесценция достаточно быстрая, все возбуждения после ионизации кристалла быстрой частицей могут успеть прорекомбинировать до того, как следующая частица влетит в кристалл. Этот процесс известен как сцинтилляция, когда в результате попадания каждой частицы в кристалл возникает импульс люминесценции. В §11 упоминалось, что энергетический выход люминесценции для высокоэнергетического возбуждения постоянен. Этот выход не может быть больше E_g/E_{eh} , где — квантовый выход люминесценции для одного электронного возбуждения, а E_{eh} — средняя энергия создания электронно-дырочной пары ($E_{eh} = 2E_g$ для широкозонных диэлектриков и $E_{eh} = (3/4)E_g$ для полупроводников). Тем самым интенсивность сцинтилляций дает информацию об энергии ионизирующей частицы. Число фотонов люминесценции, создаваемых быстрой частицей, порядка E/E_{eh} . Поскольку флуктуации этого числа вокруг порядка $1/2$, энергетическое разрешение не может быть лучше, чем $(E_{eh}/E)^{1/2}$.

Свойства люминесценции при высокоэнергетическом возбуждении должны быть такими же, что и при возбуждении в области фундаментального поглощения. Однако некоторые отличия наблюдаются. Мы обсудим проявление этих различий на примере кинетики люминесценции.

Очень часто затухание люминесценции после импульсного возбуждения фотоном высокой энергии не может быть представлено в виде простого закона: имеется неэкспоненциальная начальная стадия и одноэкспоненциальный «хвост», характерное время которого равно или порядка радиационного времени r центра свечения. Кинетика такого типа обнаруживалась в свечении автолокализованных экситонов [92, 93], кросслюминесценции из-за оставенно-валентных переходов при возбуждении рентгеновским излучением [94] или ВУФ-фотоном [95], и некоторых видов собственной и примесной люминесценции (например, в CeF_3 , [96, 97]), т.е. в случаях, когда простые модели процесса предсказывают одноэкспоненциальное затухание.

Неэкспоненциальное затухание люминесценции обычно связано с переносом энергии на центры любого типа, если плотность таких тушителей достаточно велика. Так, кинетика люминесценции, возбуждаемой электронным пучком мощного ускорителя [92] связывается с высокой плотностью вторичных электронных возбуждений (которых производится больше чем 10^{21} ($e^- h$ пар)/импульс/ см^3), которая создается из-за перекрытия треков различных электронов. Эта плотность приводит к безызлучательной релаксации электронных возбуждений на начальной стадии затухания. Ускорение кинетики люминесценции триплетных экситонов, возбуждаемых в органических кристаллах -частицами, также связывается с плотностными эффектами [98, 99].

Похожие особенности кривых затухания кросслюминесценции ионных кристаллов наблюдались при возбуждении рентгеновским синхротронным излучением [28]. Поток рентгеновских фотонов при возбуждении излучением вигглера ВЭПП-3 составляет порядка 10^9 квантов/ $\text{см}^2/\text{банч}$, т.е. около 10^{16} квантов/ $\text{см}^2/\text{с}$, создает 10^{14} пар/ $\text{см}^2/\text{импульс}$, что существенно меньше, чем средняя объемная плотность ЭВ под действием электронного возбуждения [92] или чем плотность в треке -частицы. Тем не менее мы предполагаем, что неэкспоненциальное затухание после импульса высокоэнергетических фотонов низкой интенсивности имеет ту же плотностную природу. Релаксация ЭВ, созданных одним рентгеновским фотоном в твердом теле, приводит к образованию области с высокой локальной плотностью вторичных ЭВ, и поэтому необходимо принимать во внимание взаимодействие между этими частицами. Таким образом, тушение может быть связано с изменениями пространственной корреляции частиц со временем.

Другим случаем, когда возбуждения и тушители находятся близко друг от друга, является случай малой глубины поглощения света, то есть области фундаментального поглощения. Поверхность большинства кристаллов имеет большое количество дефектов и поверхностных уровней. В ВУФ-области спектра коэффициент поглощения достигает значений порядка 10^6 см^{-1} , и возбуждения возникают в непосредственной близости от поверхности. Кинетика кросслюминесценции, возбуждаемой в этом диапазоне, может быть качественно интерпретирована с учетом поверхностного тушения [80, 95].

Более детальное исследование плотностных эффектов было выполнено в работах [34, 100, 101].

15.2 Размеры возбужденной области

Общая схема процессов, происходящих при взаимодействии быстрых частиц с веществом, изображена на рис. 48. Приведем некоторые типичные расстояния, определяющие рассматриваемые процессы. Характерное для основных процессов переноса расстояние R_0 лежит в интервале от 1 до 10 нм, в то время как диффузионная длина для термализованных ЭВ за время их жизни достигает значений от 10 до 100 нм. Тем самым основное внимание должно уделяться механизмам релаксации, приводящим к пространственному распределению возбуждений с приведенными выше масштабами. Основными такими параметрами являются длина поглощения и длина свободного пробега горячих (нетермализованных) возбуждений. Для различных энергий возбуждения их относительная роль изменяется.

Коэффициент поглощения в области фундаментального поглощения чрезвычайно высок, порядка 10^6 см^{-1} для фотонов с энергией h в интервале $E_g < h < 3E_g$, где E_g — ширина запрещенной зоны, и уменьшается до значений от 10^5 до

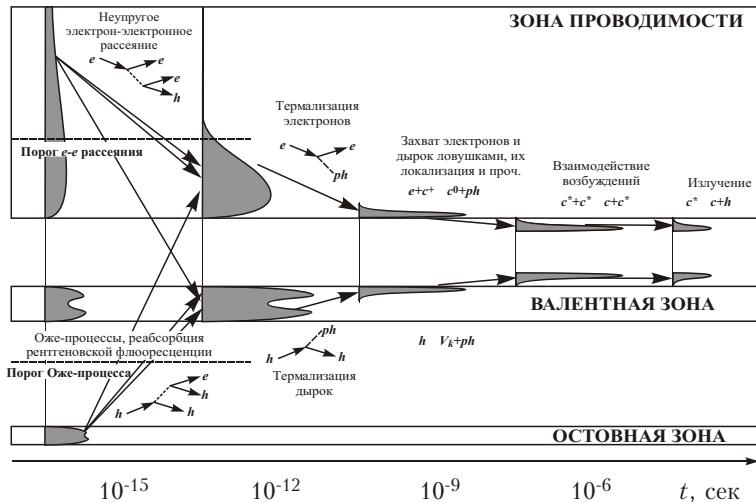


Рис. 48. Общая схема процессов в кристалле с простой зонной структурой, в зависимости от времени (от 10^{-15} до 10^{-6} сек).

10^4 см⁻¹ для мягкого рентгена. Тем самым среднее расстояние от возбуждения до поверхности порядка 10 нм для ВУФ-области и от 100 до 1000 нм для области мягкого рентгена. Распределение возбуждений непосредственно после поглощения фотона описывается функцией e^{-x} .

Поглощение фотона с энергией, достаточной для внутренней фотоионизации атомов кристалла (для диэлектриков эта энергия лежит в области ВУФ и рентгеновского диапазона) приводит к созданию дырки в валентной или оставных зонах и электрона в зоне проводимости (рис. 49). Оже-распад первичной оставной дырки приводит к созданию нескольких ЭВ в области от одной до двух постоянных решетки (порядка 1 нм). Релаксация первичного и вторичных электронов характеризуется существенно большими пространственными масштабами (порядка 10 нм).

Эволюция возбужденной области кристалла, созданной после поглощения ВУФ или рентгеновского кванта или быстрой частицей, может быть подразделена на несколько этапов. Первый этап, на котором происходит неупругое электрон-электронное рассеяние, имеет характерные времена порядка 10^{-15} с и приводит к созданию различных вторичных электронных возбуждений. Число таких возбуждений ограничено отношением энергии фотона к средней энергии создания одного электронного возбуждения, примерно равной $E_{eh} \sim (1,5 - 3)E_g$ для кристаллов с большой шириной запрещенной зоны [23, 35]. Пространственное распределение возбуждений, формируемое на этой стадии, определяется средней длиной свободного пробега по отношению к электрон-электронному рассеянию. Эта длина является немонотонной функцией энергии электрона, имеющей минимум порядка 1 нм для энергий электрона порядка 100 эВ [89]. Как для больших, так и для меньших энергий эта характерная длина возрастает и становится порядка 1 нм как для электронов с энергией порядка 1 КэВ, так и для электронов с энергией слегка выше порога неупругих электрон-электронных соударений. Такая зависимость длины от энергии приводит к существенно неоднородному пространственному распределению, для которого характерны «островки» с большой плотностью ЭВ, размер которых порядка 1–5 нм. Похожее распределение получается и после Оже-распада оставных дырок. При ионизации твердого тела относительно высокоэнергетичными электронами и дырками такие области могут быть как

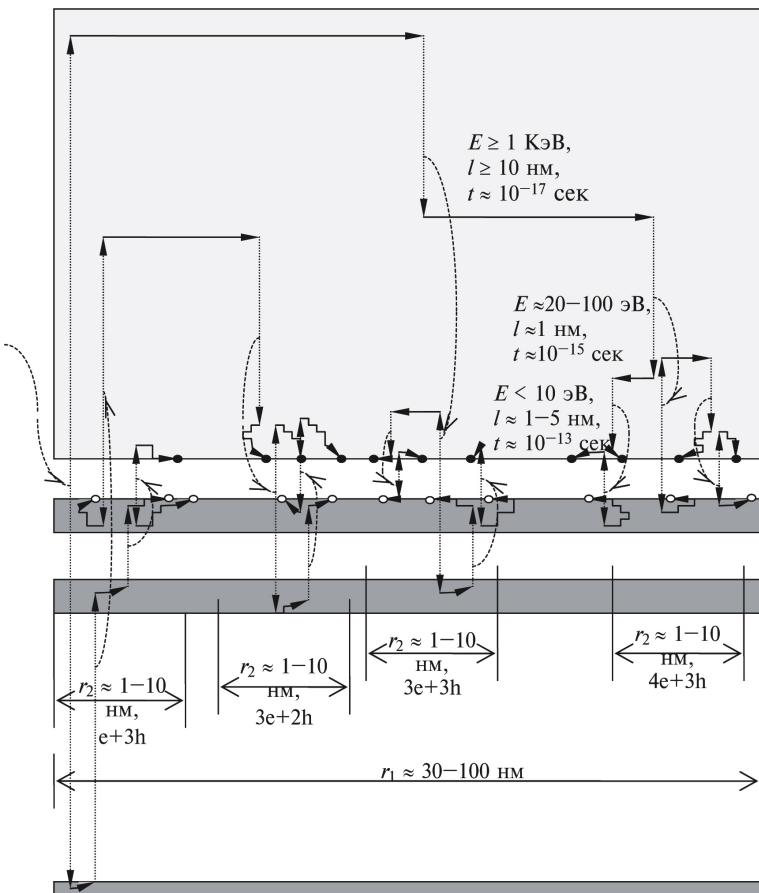


Рис. 49. Схема формирования пространственного распределения электронных возбуждений фотоном высокой энергии. Пунктирные изогнутые стрелки соответствуют взаимодействию через обмен продольными фотонами, вертикальные пунктирные стрелки показывают создание электронно-дырочных пар (двунаправленные стрелки) или переходы с изменением состояния электрона или дырки (однонаправленные стрелки), ломаные линии соответствуют релаксации на фононах. Тёмные кружки показывают положения электронов, а светлые — дырок по окончании термализации. Цифры указывают на характерные энергетические, пространственные и временные масштабы элементарных актов релаксации, а также на характерные размеры и состав результирующих кластеров возбуждений.

достаточно хорошо изолированы друг от друга (при этом расстояния между ними больше их типичного размера), так и перекрываться, что получается в случае возбуждения тяжелыми ионами, которые создают преимущественно относительно низкоэнергетичные вторичные ЭВ. Для оценки таких пространственных распределений полезно использовать метод Монте-Карло [58].

Следующий этап эволюции возбужденной области состоит в термализации ЭВ, которая характеризуется временами порядка 10^{-12} с и расстояниями от 1 до 5 нм [23, 32, 35, 58, 102, 103]. Энергия порядка $E_{eh} - E_g \sim (0,5 - 2)E_g$ на одно возбуждение высвобождается в виде фононов. Относительный нагрев, создаваемый при термализации одного ЭВ в области с характерными размерами порядка 20 нм за время порядка 10^{-10} с, составляет около 0,1 К и может оказаться существенным только при возбуждении высокой интенсивности.

Третья стадия характеризуется временами порядка 10^{-9} с и контролируется рекомбинационными процессами. В ионных кристаллах вероятность рекомбинации электрона и дырки с образованием экситона больше, чем вероятность радиационной рекомбинации. Безызлучательная рекомбинация экситона или автолокализованной дырки с электроном иногда приводит к созданию дефектов. Излучательная рекомбинация может являться следствием аннигиляции экситона или переходами с участием локальных уровней в запрещенной зоне, образованных примесями или собственными дефектами. На стадии рекомбинации могут происходить не только элементарные рекомбинационные процессы, но и более сложные, связанные с взаимодействием ЭВ в обсуждавшемся выше «кластере» возбуждений (биэкситоны, экситоны, захваченные дыркой или радиационным дефектом и т.д.). Взаимодействие ЭВ может проявляться и на более ранней стадии релаксации ($t = 10^{-12}$ с) в виде дефектообразования из-за электростатической нестабильности [104, 105].

Чтобы описать пространственную корреляцию ЭВ, необходимо использовать многочастичные корреляционные функции. В возбужденной области, созданной фотоном, могут возникать сильные корреляции ЭВ. Поскольку число этих возбуждений может быть значительно, требуются существенные упрощения. Здесь мы ограничимся парными корреляционными функциями. Далее, могут быть выписаны кинетические уравнения для концентраций ЭВ различных типов (число

этих уравнений совпадает с числом m типов ЭВ) и $m(m - 1)/2$ уравнений для парных корреляционных функций [33, 35, 38, 94, 106]. Точные многочастичные корреляционные функции могут быть приведены к парным корреляционным функциям с помощью какого-нибудь суперпозиционного приближения, например, приближения Кирквуда [11, 39]. Применимость этого приближения ограничена тем, что она не очень сильной начальной корреляции, но для настоящего рассмотрения она представляется приемлемой. Более того, система уравнений может быть сведена к рассмотрению только корреляционных функций непосредственно реагирующих частиц. Это частично может быть оправдано для относительно короткоживущих ЭВ, для которых эффектами самоорганизации [107] можно пренебречь. Некоторые случаи нетривиальных четырехчастичных корреляционных функций описывались ранее [108].

15.3 Система уравнений для возбужденной области

Конкретная структура возбужденной области и типы участвующих в ее формировании ЭВ, естественно, зависят от вещества. Некоторые выводы, однако, могут быть сделаны исходя из достаточно общих предположений.

Для простоты рассмотрим возбужденную область, состоящую только из двух различных типов возбуждений. Обозначим их концентрации как $n(\mathbf{r}, t)$ и $c(\mathbf{r}, t)$. Предположим, что излучательный процесс связан с гибелю возбуждений n -типа (например, оставных дырок в случае оставно-валентных переходов) с характерным радиационным временем порядка τ . Второй тип возбуждений представляет из себя тушитель (например, быстрый радиационный дефект). В принципе n и c могут обозначать один и тот же тип ЭВ.

Функции $n(\mathbf{r}, t)$ и $c(\mathbf{r}, t)$ являются средними концентрациями возбуждений, но они не содержат информации об их корреляциях. С тем, чтобы учесть пространственную корреляцию ЭВ, введем корреляционную функцию $g_{nc}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_c; t)$. Простейшее кинетическое уравнение, описывающее релаксацию после возбуждения -образным импульсом, может быть записано следующим образом [13, 33, 35, 106]:

$$\frac{n}{t} D_n \frac{\partial^2 n}{\partial \mathbf{r}^2} - \frac{n}{r} \frac{\partial n}{\partial r} - \frac{n c}{r} d^3 r K |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| g_{nc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t), \quad (15.1)$$

$$\frac{c}{t} D_c \frac{\frac{2}{r} c}{\mathbf{r}^2} - \frac{c}{r} \frac{n c}{r} d^3 r K |\mathbf{r} - \mathbf{r}| g_{nc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}; t), \quad (15.2)$$

$$\frac{g_{nc}}{t} D_n \frac{\frac{2}{r} g_{nc}}{\mathbf{r}_n^2} - D_c \frac{\frac{2}{r} g_{nc}}{\mathbf{r}_c^2} - \frac{K |\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_c|}{r} g_{nc}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_c; t). \quad (15.3)$$

Здесь c — характерное время жизни тушителей, D_n и D_c — коэффициенты диффузии для возбуждений n - и c -типов. Функция $K(r)$ определяет вероятность переноса энергии от возбуждения n -типа к возбуждению c -типа, разделенных расстоянием r . Такой перенос приводит к их аннигиляции. В наших предположениях это вероятность прямой рекомбинации этих ЭВ.

В уравнениях (15.1)–(15.3) нет членов, соответствующих созданию ЭВ, поскольку мы рассматриваем только кинетику затухания после -образного (в масштабе радиационного времени r) импульса, создающего ЭВ. Тем самым уравнения (15.1)–(15.3) представляют из себя задачу с начальными условиями $n(\mathbf{r}, 0)$, $c(\mathbf{r}, 0)$, $g_{nc}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_c; 0)$, определяемыми на предыдущих стадиях релаксации.

Интенсивность люминесценции $I_{\text{lum}}(t)$ обычно связана с концентрацией центров люминесценции $n(\mathbf{r}, t)$:

$$I_{\text{lum}}(t) = \frac{n(\mathbf{r}, t)}{r} d^3 r.$$

Интенсивность люминесценции $I_{\text{lum}}(t)$ после короткого импульса возбуждения обычно представляется в виде суммы или интеграла от экспоненциальных функций. Этот вид представления имеет очевидный физический смысл, если имеется набор центров люминесценции, каждый из которых имеет одиноэкспоненциальную кинетику, но их времена жизни распределены по некоторому закону.

Такая физическая картина не является единственной. Если все центры имеют одинаковую природу, более естественно использовать другое представление кинетики, используя так называемые скорости реакций. Можно ввести скорости реакций [16] $w(t)$ или мгновенное время затухания $\tau(t)$ (см., например, [94]) с помощью уравнения

$$w(t) = \frac{1}{\tau(t)} = \frac{d(\ln I_{\text{lum}}(t))}{dt}. \quad (30.4)$$

Если скорость реакции не зависит от концентрации, и, следовательно, от \mathbf{r} , можно записать следующее уравнение

$$dn(\mathbf{r},t)/dt = w(t) n(\mathbf{r},t),$$

имеющее решением

$$n(\mathbf{r},t) = n(\mathbf{r},0) \exp \left(- \int_0^t w(t') dt' \right).$$

Такое представление удобно для теоретического анализа процессов затухания, поскольку для различных независимых процессов тушения отдельные скорости реакций являются слагаемыми $w(t)$. Например, если имеется излучательная гибель, характеризующаяся временем τ_r , и безызлучательная гибель со скоростью реакции $w_Q(t)$, то полная скорость w равна

$$w(t) = \frac{1}{\tau_r} + w_Q(t).$$

Тушение может иметь несколько причин. Тем не менее, одним из наиболее распространенных случаев является взаимодействие между центрами люминесценции и центром тушения, например, стабильными или радиационно-индуцированными дефектами, или поверхностными дефектами. Часто $w_Q(t)$ может быть факторизована:

$$w_Q(t) = (t) c(t) \quad (15.5)$$

где $c(t)$ — концентрация тушителей (для случая самотушения $c = n$), а (t) — скорость бимолекулярной реакции. Эта скорость может зависеть от времени, если распределение и корреляция ЭВ зависят от времени.

15.4 Кинетика рекомбинации первоначально скоррелированных возбуждений

Если глубина проникновения света ¹ больше, чем размеры возбужденной области, распределение первичных возбуждений в масштабе последней можно считать однородным, и $g_{nc}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_c; t) = g(r, t) (\mathbf{r} = \mathbf{r}_n = \mathbf{r}_c)$, и g предполагается изотропной). Тем самым система уравнений (15.1)–(15.3) может быть упрощена:

$$\frac{n}{t} - \frac{n}{r} - \frac{nc}{r} K(r) g(r,t) d^3 r, \quad (15.6)$$

$$\frac{c}{t} - \frac{c}{r} - \frac{nc}{r} K(r) g(r,t) d^3 r, \quad (15.7)$$

$$\frac{g}{t} - D \frac{\partial^2 g}{\partial r^2} - \frac{1}{r} K(r) g(r,t), \quad (15.8)$$

D — полный коэффициент диффузии ($D = D_c + D_n$).

Скорость бимолекулярной рекомбинации (t), определенная уравнением (15.5) равна

$$(t) - \frac{1}{r} K(r) g(r,t) d^3 r$$

для системы уравнений (15.6)–(15.8).

Предположим, что N фотонов — импульса поглощаются объемом V . Начальные концентрации могут быть записаны в виде

$$n(0) = n I_v, \quad c(0) = c I_v, \quad (15.9)$$

где $I_v = N/V$, а n, c — средние числа ЭВ типов n и c , соответственно, созданных одним фотоном. Для фотона с энергией h сумма этих средних чисел меньше или равна полному числу возбуждений h/E_{eh} .

Начальное значение корреляционной функции определяется всеми процессами, описанными в разделе 15.2. Например, можно показать, что если n - и c -возбуждения создаются близкими парами со средним расстоянием r_1 между ними, а среднее расстояние между этими парами равно r_2 (разделение возбуждений на пары возможно только в случае $r_2 > r_1$), начальные условия для g имеют вид

$$g(r,0) = \frac{1}{I_v^{3/2}} \frac{e^{-(r/r_1)^2}}{n c r_1^3} - \frac{1}{n c} \frac{e^{-(r/r_2)^2}}{r_2^3} - \frac{1}{N}, \quad (15.10)$$

где — число близких n — c пар ($n c$). Интеграл от $g(r,0)$ по V равен V .

Два последних члена в (15.10) описывают нескоррелированные n — c пары с компонентами, созданными различными

фотонами. Если $N = 1$, т.е. только один фотон поглотился во всем объеме, этот член исчезает. Если число фотонов, поглощенных за импульс, много больше единицы, $N \gg 1$, этот стохастический член становится равным единице.

Член в квадратных скобках происходит из генетически связанных пар. Присутствие двух гауссианов с разными масштабами (r_1 и r_2) отражает сложную структуру возбужденной области. Пары, скоррелированные на близком расстоянии, играют ощущимую роль только в случае $\langle n_c \rangle / r_1^3 \gg \langle n_c \rangle / r_2^3$. В противоположном случае важны только крупномасштабные корреляции. Эти два типа генетически корреляций важны только в том случае, если первый член в (15.10) больше, чем стохастический член, то есть в случае относительно слабого возбуждения, когда возбужденные области не перекрываются:

$$I_v = \frac{1}{\langle n_c \rangle r_1^3}, \quad I_v = \frac{1}{\langle n_c \rangle r_2^3}.$$

В действительности возбужденные области могут иметь достаточно сложную структуру, поэтому может быть не два, а большее число масштабов. В этом случае структура начальной корреляционной функции может быть получена только путем моделирования методом Монте-Карло (см., например, [58, 102]).

Ниже мы будем рассматривать только упрощенный случай корреляционной функции, которая характеризуется только одним радиусом r_0 :

$$g(r,0) = \frac{1}{r_0^{3/2} r_0^3} e^{-\langle r/r_0 \rangle^2}, \quad (15.11)$$

где присутствует только генетический член (поскольку предполагается, что $I_v = r_0^{-3}$).

Если диффузией ЭВ за времена порядка r можно пренебречь, $(D_r \ll r_0^2)$, то уравнение (15.8) может быть проинтегрировано:

$$g(r,t) = g(r,0) \exp(-tK(r)/r). \quad (15.12)$$

В результате получим систему двух уравнений для n и c , одно из которых (для n) представлено ниже:

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} = -\frac{1}{r} \frac{c(t)}{r} d^3 r K(r) g(r,0) \exp(-tK(r)/r). \quad (15.13)$$

Уравнение для $c(t)$ может быть выписано аналогично. Система двух уравнений может быть сведена к одному уравнению (15.13), если кинетика $c(t)$ известна.

Для короткоживущих дефектов ($\frac{c}{r}$) второй член в правой части уравнения (15.7) может быть опущен, и

$$c(t) = c(0) \exp(-t/\tau_c)$$

вне (15.8) может быть проинтегрировано:

В противоположном случае почти стационарных дефектов ($\frac{c}{r}$) концентрация c может рассматриваться как постоянная (второй член в правой части (15.7) опять может быть опущен).

В обоих случаях интегрирование (15.13) по времени дает:

$$\ln n(t) - \ln n(0) = t/\tau_r$$

$$c(0) = d^3 r \frac{K(r)}{K(r) - r/\tau_c} g(r,0) \left(1 - \exp(-t/\tau_c - tK(r)/r) \right).$$

Во всех случаях тушение люминесценции может быть описано с использованием функции $Q(t)$:

$$n(t) = n(0) \exp(-t/\tau_r) Q(t), \quad (15.14)$$

где $Q(t)$ связана с функцией тушения

$$J(\tau) = d^3 r \frac{K(r)}{K(r) - r/\tau_c} I_v g(r,0) \left(1 - e^{-1 - K(r)\tau_c/r} \right) \quad (15.15)$$

формулой

$$Q(t) = \exp(-\tau_c J(t/\tau_c)).$$

Параметры τ_c и I_v определены в уравнении (15.9), и мы включаем I_v в (15.15) из-за обратной зависимости генетической части $g(r,0)$ от I_v (см. уравнения (15.10), (15.11)). Переменная J является безразмерным временем t/τ_c . Из уравнения (15.15) видно, что $J(0) = 0$ и

$$J(\tau) = d^3 r \frac{K(r)}{K(r) - r/\tau_c} I_v g(r,0) - 1,$$

последнее неравенство следует из нормировки корреляционной функции (15.11) или (15.10). Поведение $n(t)$ на больших временах становится экспоненциальным, и множитель тушения равен $Q(\cdot) = \exp(-cJ(\cdot))$. Интегральное тушение люминесценции Q_{int} равно

$$Q_{\text{int}} = \frac{-c}{r} \exp(-cJ(\cdot)) = \frac{-c}{r} d , \quad (15.16)$$

а среднее время люминесценции, определяемое как

$$\frac{m}{0} \frac{n(t)t dt}{n(t) dt} \Bigg|_0^2 ,$$

равно

$$\frac{m}{0} \frac{-c}{r} \exp(-cJ(\cdot)) = \frac{-c}{r} d . \quad (15.17)$$

Функция $K(r)$ определяется конкретным механизмом взаимодействия ЭВ, например, для туннельного механизма $K(r) \sim \exp(-r/R_0)$, где R_0 порядка постоянной решетки, а для диполь-дипольного взаимодействия $K(r) \sim (R_0/r)^6$, где R_0 – характеристическое расстояние порядка 5–10 нм, при котором вероятность переноса порядка вероятности излучательной рекомбинации. Для прямой рекомбинации может быть использовано приближение черной сферы захвата. Для нейтральных возбуждений этот радиус снова порядка постоянной решетки, в то время как для противоположно заряженных – порядка радиуса Онсагера 5–10 нм [94]. $K(r)$ предполагается очень большим внутри сферы и равно нулю снаружи. В любом случае $K(r)$ является достаточно резкой функцией, характеризующейся расстояниями меньше или порядка размеров возбужденной области.

Рассмотрим случай диполь-дипольного переноса энергии от ЭВ к дефектам более детально. В этом случае (15.15) может быть переписано в виде

$$J(\) = d^3 r \frac{(R_0/r)^6}{(R_0/r)^6 - r/c} I_v g(r,0) \frac{1-e^{-\frac{(R_0/r)^6}{r}}}{r} \\ \frac{4 R_0^3}{3} \sqrt{\frac{-c}{r}} \int_0^1 \frac{z^2 dz}{1-z^6} \frac{1-e^{-z^6}}{I_v g(zR_0) \frac{-c}{r}} \Big|^{1/6}, \quad (15.18)$$

Из последнего соотношения легко видеть, что для нескоррелированных ЭВ и стационарных дефектов ($g(r,0)$ не зависит от r и равно единице, $\frac{-c}{r}$) кинетика люминесценции совпадает со случаем простого диполь-дипольного переноса, т.е. является неэкспоненциальной с корневой особенностью [8, 10]:

$$n(t) = n(0) \exp \left(-t/\tau_c \right) c(0) q \sqrt{t/\tau_c}, \quad (15.19)$$

где q порядка единицы. Для диполь-квадрупольного переноса показатель степени меняется с $1/2$ на $3/8$, для квадруполь-квадрупольного переноса — на $3/10$, а для туннелирования кинетика становится гиперболической.

Время t выступает в роли пробного параметра для корреляционной функции $g(r,0)$, поскольку основной вклад в интеграл (15.18) возникает от области $r \approx 1$. Это может быть объяснено образованием обедненной области вокруг ЭВ (в соответствии с (15.12) $g(r,t)$ обращается в ноль при $K(r)t/\tau_c \approx 1$, то есть для диполь-дипольного переноса при $r \approx R_0(t/\tau_c)^{1/6}$). Эта обедненная область должна рассматриваться статистически, что означает, что ко времени t происходит перенос энергии от ЭВ к дефекту, расположенному на приведенном выше расстоянии, в результате чего такие пары выходят из игры.

Функция $J(\)$, которая определяет кинетику затухания начальной корреляции (15.12), является функцией только одного параметра $(R_0/r_0)^6 - c/r$:

$$J(\) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 \frac{x^2 dx}{x^6 - c/r} \frac{1-e^{-x^6}}{e^{-x^2}} \quad (15.20)$$

(в случае (15.10) J является суммой двух таких скобок с соответствующими весами). Функция тушения $J(\)$ для

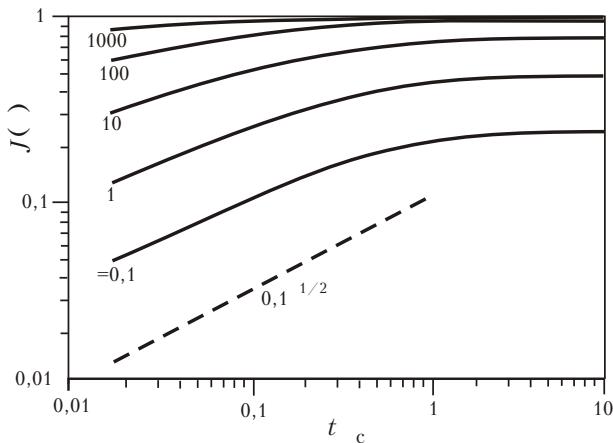


Рис. 50. Зависимость функции тушения $J()$ от безразмерного времени t_c для различных значений параметра $(R_0/r_0)^6 t_c / r$, указанных около кривых. Асимптотическое поведение $J() \sim \sqrt{t_c}$ для нескоррелированных тушителей показано штрих-пунктирной линией.

различных значений изображены на рис. 50 в логарифмических координатах. Для малых времен $(R_0/r_0)^6 t_c / r \ll 1$ кривая, описываемая (15.20), подобна (15.19), то есть на коротких временах в кинетике затухания появляется корневая особенность (асимптотическое поведение $J() \sim \sqrt{t_c}$ показано штрих-пунктирной кривой). На больших временах ($t_c \gg 1$) функция тушения $J()$ достигает асимптотического значения, равного единице, для очень больших и уменьшается с уменьшением t_c . Тем самым асимптотика (15.14) будет иметь вид

$$n(t) = n(0) \exp(-t_c J()), \quad (15.21)$$

то есть имеет вид однокомпонентальной функции. Вообще говоря, интеграл в (15.20) определяется только параметром $(R_0/r_0)^6 t_c / r$, так что для вычисления этой функции для различных r_0 необходимо просто изменить масштаб времени. В соответствии с уравнением (15.21), для больших времен число излучающих центров уменьшается в $e^{-cJ()}$ раз, где c — число скоррелированных дефектов c -типа proximity от

одного ЭВ n -типа. Тем самым $J(\cdot)$ равно доле тушителей, действительно вовлеченных в процесс тушения. Можно показать, что для малых r_0 практически во всем временном диапазоне кинетика определяется соотношением (15.21), т.е. такие дефекты уменьшают выход люминесценции в $e^{-cJ(\cdot)}$ раз. Увеличение r_0 приводит к уменьшению тушения и, соответственно, отклонения кинетики от экспоненциального закона в широком интервале времен.

Для случая короткоживущих дефектов ($c \ll r$) начальная концентрация $g(r,0)$ в подынтегральной функции умножается на множитель $\frac{K(r)}{K(r) - r/c}$, который равен единице для $K(r) \gg r/c$ и падает до нуля в противоположном случае. Тем самым для быстрых радиационных дефектов на кинетику люминесценции может влиять только короткомасштабное поведение $g(r,0)$ на расстояниях r не больше чем $R_0(c/r)^{1/6}$.

Если $(R_0/r_0)^6 \gg r/c$, то есть для долгоживущих тушителей ($c \gg r$), интеграл $J(t/c)$ в (15.20) заменяется на интеграл $\tilde{J}(t/r)$, определяемый как

$$\tilde{J}(\cdot) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^2 dx \cdot 1/e^{-(R_0/r_0)x^6} e^{-x^2}.$$

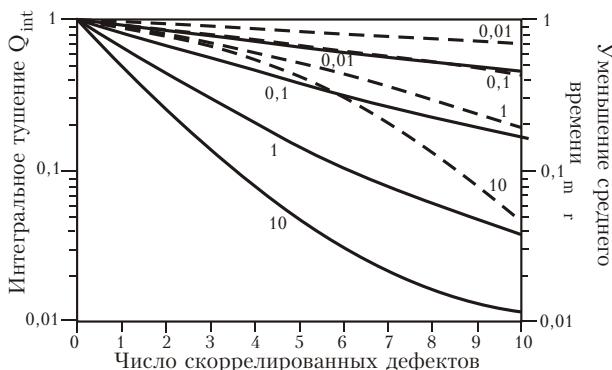


Рис. 51. Зависимость интегрального тушения Q_{int} (сплошная линия) и уменьшения среднего времени m/r (пунктир) от числа скоррелированных тушителей c для случая долгоживущих тушителей c , параметры $(R_0/r_0)^6$ приведены рядом с кривыми.

Для этого случая $\tilde{J}()$ 1. Интегральное тушение люминесценции Q_{int} определяемое соотношением (15.16) и уменьшение среднего времени $_m / _r$ (15.17) показаны на рис. 51 как функция числа $_c$ тушителей, окружающих центр люминесценции. Легко видеть, что что интегральная интенсивность люминесценции с ростом $_c$ падает быстрее, чем среднее время люминесценции. Кинетика достаточно медленно приближается к своей асимптотике. Интеграл в (15.20) на больших временах уменьшается как

$$\exp \left(-\frac{4}{3} \sqrt[3]{3} \frac{R_0^6}{r_0^6} \frac{t^{1/4}}{r} \right)$$

для $_c$, поэтому неэкспоненциальностью такого типа пре-небречь нельзя.

В ограниченном временном интервале, что чаще всего соответствует реальным измерениям кинетики затухания свечения, существенно неэкспоненциальная кривая может выглядеть как двухэкспонентная. Рис. 52а показывает свертку кинетики, полученной по формулам (15.14) и (15.20), с формой импульса возбуждения от накопительного кольца, который в свою очередь является сверткой гауссиана и лоренциана. Этот случай использовался для моделирования кинетики кросслюминесценции CsCl, измеренной при разных температурах при рентгеновском возбуждении из вигглера, смонтированном на накопительном кольце ВЭПП-ЗМ ИЯФ СО РАН. Экспериментальные кривые были получены с использованием диссектора [109]. Рис. 52б изображает отклик, соответствующий -образному возбуждению.

Свертка с одноэкспонентной кривой с оцененным радиационным временем $_r$ также приведена на рисунке (кривая 1). Уменьшение параметра $_c$ с температурой показывает, как изменяется пространственная корреляция в возбужденной области. Точность подгоняемых параметров ограничена широкой аппаратной функцией.

Очевидно, что кривые после свертки с достаточно широкой аппаратной функцией могут успешно быть аппроксимированы суммой двух экспонент, но такой подгонке достаточно трудно найти адекватной физическое объяснение.

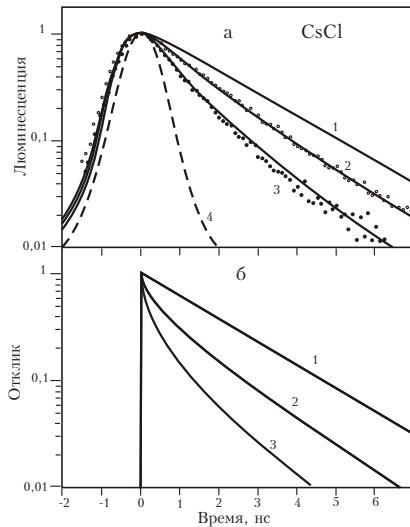


Рис. 52. (а) Затухание кросслюминесценции CsCl (245 нм), возбуждаемой излучением из вигглера, экспериментальные кривые (точки) для 400 К (2) и комнатной температуры (3) и подгоночные кривые (сплошные) с использованием модели долгоживущих дефектов для значений параметров $(R_0/r_0)^6 = 0.1$, $r = 20$ нс, $c = 0$ (кривая 1, одноэкспоненциальное затухание), 3,5 (2) и 7,5 (3). Профиль возбуждающего излучения показан точечной линией (4). (б) Затухание после -образного импульса возбуждения для тех же параметров, которые использовались для подгонки на верхней части рисунка. Интегралы под кривыми образуют пропорцию 1:0,50:0,255

На рисунке 53 представлена скорость реакции и соответствующее мгновенное время (t) для тех же параметров. Время затухания (t), которое может быть измерено из кинетики в ограниченном временном интервале с использованием приближенной подгонки одноэкспонентной функцией, существенно меньше, чем радиационное время r .

В противоположном случае 1 , т.е. $(R_0/r_0)^6 / r / c$ выражение для $J(x)$ может быть упрощено путем разложения $\exp(-x^2)$ в ряд (подынтегральное выражение (15.20) быстро спадает до нуля для $x \gg 1$):

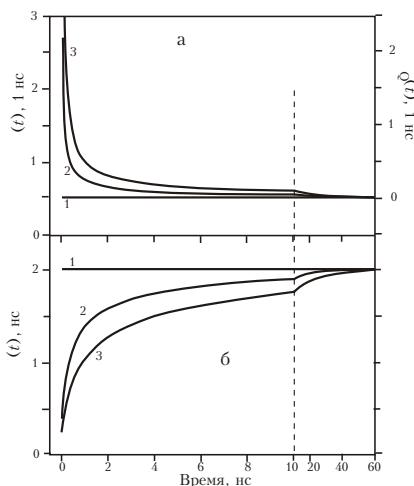


Рис. 53. (а) Скорость реакции $w(t) = \frac{1}{r} w_Q(t)$ для моделирования, представленного на предыдущем рисунке (параметры и нумерация кривых совпадают). (б) Мгновенное время высвечивания $(t) = w^{-1}(t)$ для тех же случаев.

$$\tilde{J}(x) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^1 \frac{dx}{1-x^2} (1 - \exp(-x^2))$$

$$= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dz \int_0^1 dx \exp(-(1-x^2)z) = \frac{2\sqrt{\pi}}{3} (\sqrt{z}) ,$$

где $J(x)$ — функция ошибок. Фактор тушения $Q(t)$ тем самым зависит от $\sqrt{c} (R_0/r_0)^3 \sqrt{c/r}$:

$$Q(t) = \exp \left(-\frac{2\sqrt{c}}{3} \sqrt{\frac{t}{r}} \right) .$$

Для этого случая $\tilde{J}(1) = 2\sqrt{\pi}/3 = 1$, и фактор тушения $Q(1) = e^{-\sqrt{c}/3}$ на временах, больших чем c , определяется числом тушителей в сфере с радиусом порядка $R_0(\sqrt{c/r})^{1/6}$. Это означает, что только соответствующая часть возможных тушителей действительно участвуют в процессе тушения.

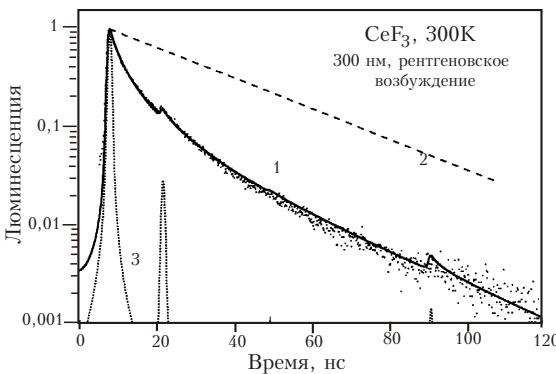


Рис. 54. Затухание собственной люминесценции CeF₃ (300 нм), возбуждаемой рентгеновским излучением вигглера при комнатной температуре (точки), соответствующая подгонка с использованием модели тушения на тех же возбуждениях (кривая 1), $(R_0/r_0)^3 = 25$, $r_c = 28$ нс, и соответствующее одноэкспоненциальное затухание (2). Острая кривая (3) изображает профиль возбуждения в однобанчевом режиме накопительного кольца (наблюдаются следы возбуждения от паразитных электронных струек).

Этот случай иллюстрируется кинетикой собственной люминесценции CeF₃ (рис. 54), для которой самотушение представляется достаточно оправданной моделью. При этом $c \ll r$, и кривая подогнана с использованием только двух параметров (r_c и $(R_0/r_0)^3$). Успешная подгонка с таким небольшим количеством подгоночных параметров позволяет подкрепить уверенность в справедливости предложенной модели.

В случаях, когда учет диффузии ЭВ и дефектов оказывается существенным, система уравнений (15.6)–(15.8) также приводит к неэкспоненциальному кинетике, в которой можно выделить несколько частей. На начальном этапе гибель ЭВ связана с рекомбинацией пар возбуждений внутри сферы захвата. Доля таких пар определяется отношением объемов сферы радиуса R_0 к сфере корреляционного радиуса r_0 . Скорость гибели на этой стадии, а тем самым и кинетика люминесценции, определяется вероятностью захвата внутри сферы захвата. Следующий, более медленный этап, определяется диффузионным приходом ЭВ в сферу захвата (характерные

времена порядка r_0^2/D). Кинетика этого процесса также неэкспоненциальна и имеет корневую особенность $\ln n(t)$ на малых временах [110]:

$$(t) \sim 4 DR_0 \sim 1 - \frac{R_0}{\sqrt{Dt}} , \quad (15.22)$$

и только после этого становится экспоненциальной с радиационным временем τ_r . Такой диффузионно-контролируемый процесс [13, 16, 106] также может приводить к тушению люминесценции. Аналогичный процесс диффузии с выходом ЭВ на поверхность и их рекомбинацией на последней подробно рассмотрен выше (сравни уравнения (15.22) и (9.6)).

§16 Рассеяние света твердыми телами

В §1 было проведено разделение вторичных процессов в соответствии с характерными временами и сдвигом энергии между первичным и вторичных фотонами. Процессы, протекающие за времена меньше 10^{-15} с и сохраняющие энергию фотона, отвечают за отражение и преломление света. Процессы, типичные времена которых более 10^{-10} с и которые заканчиваются испусканием фотона с достаточно большим сдвигом по энергии, описывают люминесценцию. Между этими двумя группами процессов находится еще одна группа интересных явлений — рассеяние света с незначительным изменением энергии фотона. В данном разделе кратко рассмотрим именно эту группу.

При обсуждении гамильтониана взаимодействия в разделе I.3.1 мы оставляли только член в (I.3.2), линейный по отношению к вектор-потенциалу $\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Здесь мы также будем принимать во внимание квадратичный член. Тем самым гамильтониан взаимодействия будет состоять из двух членов:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = \sum_i \frac{e_i}{m_i} \hat{\mathcal{P}}_i (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) d^3 r + \frac{e_i^2}{2m_i} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{A}^2(\mathbf{r}, t) d^3 r = \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}^{(1)} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}^{(2)}. \quad (16.1)$$

Во всех предыдущих параграфах мы обсуждали взаимодействие света с твердыми телами, используя теорию возмущений первого порядка и рассматривая только линейный член гамильтониана (16.1). Поэтому широко использовалось преобразование Фурье поля фотонов по времени и пространству (I.1.1), (I.1.2). Нелинейный член в (16.1) приводит к перемешиванию различных фурье-компонент вектор-потенциала, то есть к процессам рассеяния света веществом.

Рассеяние фотона с частотой ω_1 и волновым вектором \mathbf{k}_1 в состояние фотона с частотой ω_2 и волновым вектором \mathbf{k}_2 описывается дифференциальным сечением рассеяния $d^2/d\Omega d\omega_2$, где Ω — сферический угол, который образует волновой вектор \mathbf{k}_2 по отношению к исходному \mathbf{k}_1 (абсолютные значения \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 связаны с ω_1 и ω_2 законом дисперсии фотонов (I.1.15)). При использовании теории возмущений подобное рассеяние может быть описано только такими членами ряда, которые нелинейны по отношению к \mathbf{A} . В матричном элементе взаимодействия имеются два члена, пропорциональные \mathbf{A}^2 : член первого порядка теории возмущений от $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}^{(2)}$ и член второго порядка от $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}^{(1)}$. Можно показать (см., например, [111-113]), что дифференциальное сечение рассеяния света электронной подсистемой $(e_i \quad e, m_i \quad m)$ может быть записано как

$$\frac{d^2}{d\Omega d\omega_2} = \frac{2}{r_0^2} \left| \mathbf{e}_2 \cdot \mathcal{M}_{fi} \cdot \mathbf{e}_1 \right|^2 \frac{E_f - E_i}{\hbar} f(E_i) [1 - f(E_f)],$$

где $r_0 = e^2/mc$ — классический радиус электрона, \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 — вектора поляризации первичного и рассеянного фотонов. Тензор \mathcal{M}_{fi} равен

$$(\mathcal{M}_{fi})_{kl} = e^{-1} \langle f | \mathbf{p}_k | i \rangle_{kl} m^{-1} \sum_n \frac{\langle f | p_k(\mathbf{k}_2) | n \rangle \langle n | p_l(-\mathbf{k}_1) | i \rangle}{E_n - E_i - \hbar \omega_1} \\ \frac{\langle f | p_l(-\mathbf{k}_1) | n \rangle \langle n | p_k(\mathbf{k}_2) | i \rangle}{E_n - E_i - \hbar \omega_2}, \quad (16.2)$$

где $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ — передаваемый вектор, а $\hbar \omega_1 = \hbar \omega_2$. Рассеяние передает системе энергию $\hbar \omega$ и момент $\hbar \mathbf{k}$ (\mathbf{k} может иметь как положительный, так и отрицательный знаки). $\mathbf{p}(\mathbf{k})$ в матричном элементе (16.2) является пространственной фурье-компонентой от плотности заряда, а $\mathbf{p}(\mathbf{k})$ — фурье-компонентой импульса системы.

Два члена в матричном элементе (16.2) связаны с двумя частями гамильтонiana взаимодействия (16.1), $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}^{(2)}$ и $\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}^{(1)}$, соответственно. Эти два члена имеют различную зависимость от частоты. Первый зависит только от разности частот ω , в то

время как второй — от каждой из частот ω_1 и ω_2 по отдельности. Тем самым рассеяние имеет две компоненты: фоновую, которая не изменяется с одновременным сдвигом ω_1 и ω_2 (за исключением слабо меняющегося множителя r_0^2 / ϵ_1), и резонансную компоненту.

Рассмотрим вначале нерезонансный член. Если частота падающего света лежит в области слабого поглощения или в области прозрачности, резонансный член можно опустить. Поэтому дифференциальное сечение рассеяния может быть записано в виде

$$\frac{d^2}{d\omega_1 d\omega_2} = \frac{2}{\epsilon_1} r_0^2 (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2)^2 S(\omega, \mathbf{k}), \quad (16.3)$$

где

$$S(\omega, \mathbf{k}) = e^{-2} \sum_{fi} \left| \langle f | \mathbf{e}_k | i \rangle \right|^2 = \frac{E_f - E_i}{\hbar} f(E_i) [1 - f(E_f)] \frac{1}{2 e^2} \int dt e^{i\omega t} \langle \mathbf{e}_k(t) | \mathbf{e}_k(0) \rangle$$

называется динамическим структурным фактором. Применение флюктуационно-диссипационной теоремы для флюктуаций $S(\omega, \mathbf{k})$ дает

$$S(\omega, \mathbf{k}) = \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{4 \epsilon_1^2 e^2} \frac{1}{1 - \exp(-\hbar \omega / k_B T)} \text{Im} \frac{1}{\gamma(\omega, \mathbf{k})} \quad (16.4)$$

(аналогично флюктуациям электрического поля (I.3.40); нулевые колебания не включаются в $S(\omega, \mathbf{k})$).

Поскольку $\gamma(\omega, \mathbf{k})$ является нечетной функцией ω , из (16.4) можно легко показать, что

$$S(\omega, \mathbf{k}) = e^{-\hbar \omega / k_B T} S(-\omega, \mathbf{k}).$$

С учетом этого соотношения и выражения (16.3), видно, что антистоксова компонента комбинационного рассеяния ($\omega_1 = 0$, т.е. $\omega_2 = \omega_1$) в $\exp(-\hbar \omega / k_B T)$ раз слабее, чем стоксова компонента ($\omega_1 = 0$, т.е. $\omega_2 = -\omega_1$). Особенности и поляризационные свойства данного вида рассеяния одинаковы для стоксовой и антистоксовой компонент.

Нерезонансное комбинационное рассеяние позволяет измерять функцию потерь энергии $\text{Im}(\sim^1(\omega, \mathbf{k}))$. Для рассеяния ВУФ-фотонов возможно исследовать только узкую область \mathbf{k} (поскольку $|\mathbf{k}| \ll \omega_1/c \ll \omega/a$ в ВУФ-области энергий), в то время как комбинационное рассеяние рентгеновских лучей позволяет расширить область изменения \mathbf{k} .

Если частота падающего света находится в резонансе с переходом между двумя состояниями в диэлектрике, второй член в (16.2) начинает играть основную роль. Таким образом, рассеяние света связано с виртуальным поглощением кванта света и испусканием рассеянного фотона с переходом в некоторое новое конечное состояние. Тем самым резонансное рассеяние также позволяет исследовать низкоэнергетичные возбуждения в системе. Этот процесс является переходным процессом к обычной люминесценции. При сильном взаимодействии в системе такое рассеяние может содержать члены, связанные с несколькими промежуточными переходами (например, двух- или многофононные процессы). Поэтому ω и \mathbf{k} могут быть комбинациями частот и волновых векторов элементарных возбуждений (например, ...). Поскольку матричные элементы для резонансного и нерезонансного рассеяний отличаются друг от друга, наблюдение резонансного комбинационного рассеяния дает дополнительную информацию о симметрии и структуре промежуточных состояний.

В результате комбинационного рассеяния часто возникает малый сдвиг частоты по отношению к первичной частоте фотона ω_1 . Поэтому для таких исследований должны использоваться узкие линии источников света и вторичные монохроматоры с высоким разрешением. Лазеры являются наиболее применимыми источниками.

Когда энергия фотона $\hbar\omega_1$ находится в области далекого рентгена, электроны, взаимодействующие со светом, могут рассматриваться как свободные. При этом рассеяние превращается в хорошо изученное комптоновское рассеяние.

Литература

1. Ильмас Э.Р., Лийдья Г.Г., Лущик Ч.Б., Оптика и спектроскопия, т. 18, с. 453, 631 (1965)
2. Келдыш Л.В., УФН, т. 100, с. 514 (1970)
3. Гантмахер В.Ф., Левинсон И.В. Рассеяние носителей заряда в металлах и полупроводниках. М.: Наука, 1984
4. Sparks M., Mills D.L., Warren W. et al, Phys. Rev. v. B24, p. 3519 (1981)
5. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г., Физика полупроводников. М.: Наука, 1977
6. Либшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979
7. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. т. 1, 2. М.: Мир, 1978
8. Forster Th. Ann. Physik, v. 2, p. 55 (1948)
9. Dexter D.L., J. Chem. Phys., v. 21, p. 836 (1953)
10. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978
11. Kirkwood J.G., J. Chem. Phys., v. 3, p. 300 (1935)
12. Kuzovkov V., Kotomin E., J. Phys. C, v. 13, p. 499 (1980)
13. Kuzovkov V., Kotomin E., phys. stat. sol. (b), v. 105, p. 789 (1981)
14. Kuzovkov V., Kotomin E., phys. stat. sol. (b), v. 108, p. 37 (1981)
15. Фок М. В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М., Наука, 1964
16. Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966
17. Belsky A.N., Kl'mov S.M., Mikhailin V.V., Vasil'ev A.N. et al, *Influence of stoichiometry on the optical properties of lead tungstate crystals*, Chem. Phys. Lett., v. 277, p. 65-70 (1997)
18. Ackermann Ch., Brodmann R., Hahn U., Suzuki A., Zimmerer G., phys. stat. sol (b), v. 74, p. 579 (1976)
19. Elango M.A., Kadchenko V.N., Saar A.M.E., Zhurakovskii A.P., J. Lumin., v. 14, p. 375 (1976)
20. Elango M.A., Pruulmann J., Zhurakovskii A.P. phys. stat. sol. (b), v. 115, p. 399 (1983)
21. Brodmann R., Hahn U., Zimmerer G., Haensel R., Nielsen U., in Proc. of 4-th Intern. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (Hamburg), 1974
22. Elango M.A., Pruulmann J., Zhurakovskii A.P., phys. stat. sol. (b), v. 115, p. 399 (1983)
23. Эланго М.А., Элементарные неупругие радиационные процессы. М.: Наука, 1985
24. Жураковский А.П., ФТТ, 1981. т. 23. с. 296-298 (1981)
25. Бельский А.Н., Васильев А.Н., Каменских И.А., Михайлин В.В., Рыбаков Б.В., Терехин М.А., Исследование возбуждения люминесценции сульфидов и сульфатов Ca, Sr и Ba синхротронным излучением накопителя "Сибирь-1". Вопросы атомной науки и техники, серия Общая и ядерная физика, вып.4(37), с.52 (1986)

26. Bianconi A., Jackson D., Monahan K. Phys. Rev. B, v. 17, p. 2021 (1978)
27. Goulon J., Tola P., Brochon J.C., Lemonnier M., Dexpert Grys J., Guillard R. in EXAFS and Near Edge Structure III, Proc. Int. Conf., Springer-Verlag, N.Y., 1984
28. Бельский А.Н., Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, М., Физический факультет МГУ, 2000
29. Васильев А.Н., Яценко Б.Н., *Влияние одномерной диффузии во внешнем электрическом поле на кинетику люминесценции*, Вестник Московского Университета. Серия 3. Физика, Астрономия, 2003, №5, стр. 28–31
30. Александров Ю.М., Васильев А.Н., Колобанов В.Н., Лущик Ч.Б., Маарос А.А., Махов В.Н., Михайллин В.В., Сырейчикова Т.И., Якименко М.Н., *Исследование спектров возбуждения люминесценции окиси магния в области 5–28 эВ*, Труды ИФ АН ЭССР, т. 53, с. 31–48, Тарту, 1982
31. Алькер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А., Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галоидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979
32. Васильев А.Н., Михайллин В.В., Овчинникова И.В., Изв. АН СССР, сер. физ., т. 49, с. 2044 (1985)
33. Васильев А.Н., Михайллин В.В., Овчинникова И.В., *Влияние электронно-дырочных корреляций на люминесценцию кристаллофосфора с ловушками*, Вестн. Моск. ун-та, сер. 3, Физика, Астрономия, т. 28, с. 50–54 (1987)
34. Vasil'ev A.N., *From luminescence non-linearity to scintillation non-proportionality*, IEEE Transactions on Nuclear Science, 55, pp. 1054–1061 (2008)
35. Васильев А.Н., Михайллин В.В., Введение в спектроскопию твердого тела, М.: изд. Моск. ун-та, 1987, 192 с.
36. Зельдович Я.Б., Овчинников А.А., ЖЭТФ, т. 74, с. 1588 (1978)
37. Mikhailov A.S., Phys. Lett., v. 85A, p. 214, 427 (1981)
38. Закис Ю.Р., Канторович Л.Н., Котомин Е.А., Кузовков В.Н., Тале И.А., Шлюгер А.Л., Модели процессов в твердых телах с широкой запрещенной зоной с дефектами. Рига: Зинатне, 1991
39. Балеску Р., Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, т. 1, 1978
40. Абакумов В.Н., Перель В.И., Яссивич И.Н., ФТП, т. 12, с. 3 (1978)
41. Lushchik Ch. B., Ilmas E. R., Savikhina T. I., Proc. Intern. Conf. on Luminescence, Budapest, 1966, p. 99–104
42. Ильмас Э.Р., Лущик Ч.Б., Труды ИФ АН ЭССР, т. 34, с. 5, Тарту, 1966
43. Тимофеев Ю.П., Фок М.В., ФТТ, т. 32, с. 1721 (1990)
44. Kane E.O., Phys. Rev., v. 159, p. 624 (1967)
45. Ueno N., Sugita K., Seki K., Inokuchi H., Phys. Rev. B, v. 34, p. 6386 (1986)
46. Васильев А.Н., Михайллин В.В., *Роль релаксации на фононах в каскадном процессе размножения рожденных рентгеновским квантом электронных возбуждений*, Изв. АН СССР, сер. физ., т. 50, с. 537–541 (1986)
47. Ivanov S.N., Mikhailin V.V., Vasil'ev A.N., *General features of luminescence excitation spectra of alkali halide crystals in the photon mul-*

- tiplication region*, Abstracts of International Conference on Luminescence, West Berlin, 1981.
48. Александров Ю.М., Колобанов В.Н., Махов В.Н., Михайлин В.В., Сырейщикова Т.И., Якименко М.Н., Письма в ЖТФ, т. 7, с. 343 (1981)
 49. Васильев А.Н., диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Москва, физический факультет МГУ, 1995.
 50. Гурвич А.М., Михайлин В.В., Мелешкин Б.Н., Катомина Р.В., ЖПС, т. 23, с. 158 (1975)
 51. Gurvich A.M., Gutan V.B., Meleshkin B.N., Mikhailin V.V., Mikhalev A.A., Tombak M.I., J. Luminesc., v. 15, p. 187 (1977)
 52. Beaumont J.H., Bourdillon A.J., Kabler M.N., J. Phys. C, v. 9, p. 2961 (1976)
 53. Kamenskikh I.A., Mikhailin V.V., Spinkov I.N., Vasil'ev A.N., *High-energy excitation of luminescence of crystals with oxyanions*, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A, v. 282, p. 599-606 (1989)
 54. Belskiy A.N., Kamenskikh I.A., Mikhailin V.V., Spinkov I.N., Vasil'ev A.N., *Electronic excitations in crystals with complex oxyanions*, Physica Scripta, v. 41, p. 530-536 (1990)
 55. Vasil'ev A. N., *Polarization approximation for electron cascade in insulators after high-energy excitation*, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B, v. 107, pp. 165-171 (1996)
 56. Vasil'ev A.N., Fang Y. and Mikhailin V.V., *Impact Production of Secondary Electronic Excitations in Insulators: Multiple-Parabolic-Branch Band Model*. Phys. Rev. B, v. 60, p. 5340-5347 (1999)
 57. Elango M.A., Kikas A., Nommiste E., Prulmann J., Saar A., phys. stat. sol. (b), v. 114, p. 487 (1982)
 58. Kikas A., Elango M., phys. stat. sol. (b), v. 130, p. 211 (1985)
 59. Каменских И.А. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва, Физический факультет МГУ, 1985.
 60. Эланго М.А., Майсте А.А., Саар А.М., Письма в ЖЭТФ, т. 18, с. 167 (1973)
 61. Makarov V.N., Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A, v. 308, p. 187 (1991)
 62. Ершов Н.Н., Захаров Н.Г., Родный П.А., Опт. и спектр., т. 54, с. 89-93 (1982)
 63. Александров Ю.М., Махов В.Н., Родный П.А., Сырейщикова Т.И., Якименко М.Н., ФТТ, т. 26, с. 2865-2867 (1984)
 64. Александров Ю.М., Куусманн И.Л., Либлек П.Х., Лущик Ч.Б., Махов В.Н., Сырейщикова Т.И., Якименко М.Н. ФТТ, т. 29, с. 1026-1029 (1987)
 65. Shi Chao-shu, Kloiber T., Zimmerer G., *Spectral luminescence properties of BaF₂ crystals*, J. Lumin., v. 40&41, p. 189-190 (1988)
 66. Валбис Я.А., Рачко З.А., Янсонс Я.Л., *Коротковолновая ультрафиолетовая люминесценция BaF₂, обусловленная перекрестными переходами*, Письма в ЖЭТФ. т. 42, с. 140-142 (1985)
 67. Jansons J.L., Krumins V.J., Rachko Z.A., Valbis J.A., *Luminescence due to radiative transition between valence band and upper core band in ionic crystals*, phys. stat. sol. (b), v. 144, p. 835-844 (1987)
 68. Kubota S., Kanai N., Ruan J. (Gen), phys. stat. sol. (b), v. 139, p. 635-639 (1987)

69. Itoh M., Hashimoto S., Sakuragi S., Kubota S., Solid State Commun. v. 65, p. 523-526 (1988)
70. Kikas A., Elango M., Solid State Commun., v. 76, p. 1313 (1990)
71. Kayanuma Y., Kotani A., *Lattice Relaxation in Auger Decay-Free Core Luminescence*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v. 79, pp. 219-222 (1996)
72. Belsky A. N., Kamenskikh I. A., Mikhailin V. V., Vasil'ev A. N., *Crossluminescence in ionic crystals*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena v. 79, p. 111-116, 1996
73. Kamenskikh I.A., Mikhailin V.V., Munro I.H., Shaw D.A., Shpinkov I.N., Vasil'ev A.N., *Decay of core holes in cesium chloride studied by the luminescence spectroscopy*, Journal of Luminescence, v. 72-74, p. 930-932, 1997
74. Васильев А.Н., Баум О.И., *Спектры кросслюминесценции в приближении сильной связи*. Вестник Московского университета, Серия 3. Физика, астрономия. 1999, №3, 69-71
75. Davoli I., Mikhailin V.V., Stizza S., Vasil'ev A.N., *Urbach effects in the kinetics of core holes for excitation of cross-luminescence*, J. of Lumin., v. 51, p. 275-282 (1992)
76. Toyozawa Y., in Proc. 10th Taniguchi Symp. Core Level Spectroscop. in Condensed Systems (Springer), p. 231 (1988)
77. Kubota S., Hashimoto S., Itoh M. et al., UVSOR Activity Report 1988, Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan, p. 54 (1989)
78. Itoh M., Kubota S., Ruan J. (Gen), Hashimoto S., Rev. Solid State Sci., v. 4, p. 467 (1990)
79. Hashimoto S., Kubota S. and Ruan (Gen) J., UVSOR Activity report 1990, Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan, p. 123 (1991)
80. Terekhin M.A., Vasil'ev A.N., Kamada M., Nakamura E., Kubota S., *Effect of quenching processes on decay of fast luminescence from barium fluoride excited by UUV synchrotron radiation*, Phys. Rev. B, v. 52, pp. 3117-3121 (1995)
81. Вайсбурд Д.И., Вопр. атомной науки и техники, т. 3, с. 103 (1984)
82. Вайсбурд Д.И., Семин Б.Н., Таванов Э.Г. и др., Высокоэнергетическая электроника твердого тела. Новосибирск: Наука, 1982. 226 с.
83. Deich R., Karklina M. and Nagli L. Sol. State Commun., v. 71, p. 859 (1989)
84. Алукер Э.Д., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., Чернов С.А. Быстрые радиационно-индущиванные процессы в щелочногалоидных кристаллах. Рига: Зиннате, 1987. 183 с.
85. Rabalais J.W. Principles of Ultraviolet Photoemission Spectroscopy. New York: John Wiley and Sons, 1977
86. Fiermans L., Vennik J., Dekeyser W., editors. Electron and Ion Spectroscopy of Solids. New York-London: Plenum Press, 1978
87. Siegbahn K., Nordling K., Fahlman A. et al. ESCA - atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy. Uppsala: Amavist and Wiksells, 1967
88. Васильев А.Н., Колобанов В.Н., Куусманн И.Л., Лущик Ч.Б., Михайлин В.В., *Размножение электронных возбуждений в кристаллах MgO*, ФТТ, т. 27, с. 2696-2702 (1985)
89. Ritchie R.H., Tung C.J., Anderson V.E., Ashley J.C., Radiat. Research, v. 64, p. 181 (1975)
90. Brundle C.R., Surf. Sci., v. 48, p. 99 (1975)
91. Lotz V. Z. Phys.. v. 206, p. 205 (1967); v. 232, p. 101 (1970)

92. Aluker E.D., Chernov S.A., Gavrilov V.V., Rad. Effects, v. 89, p. 205 (1985)
93. Пустоваров В.А., Зинин Э.И., Рогалев А.Л., Шульгин Б.В., Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, т. 5, с. 54 (1990)
94. Васильев А.Н., *Использование поляризационного приближения для описания размножения электронных возбуждений в диэлектриках*, Международная конференция по люминесценции. 22-24 ноября 1994, Москва, ФИАН, 1994. с. 219.
95. Kubota S., MacDonald M., Munro I.H., J. Lumin., v. 48&49, p. 589 (1991)
96. Anderson D.F., Nucl. Instr. Meth. A., v. 287, p. 606 (1990)
97. Pedrini C., Moine B., Bouttet D., Belsky A.N., Mikhailin V.V., Vasil'ev A.N., Zinin E.I., *Time-resolved luminescence of CeF₃ crystals excited by X-ray synchrotron radiation*, Chem. Phys. Lett., v. 206, p. 470-474 (1993)
98. Klein C., Molec. Cryst., v. 47, p. 39 (1978)
99. Жевандров Н.Д., Оптическая анизотропия и перенос энергии в молекулярных кристаллах. М.: Наука, 1987
100. Bizarri G., Moses W.W., Singh J., Vasil'ev A.N., Williams R.T., *The role of different linear and non-linear channels of relaxation in scintillator non-proportionality*, J. Lumin., v. 129, p. 1790–1793 (2009)
101. Kirm M., Nagirnyi V., Feldbach E., De Grazia M., Carre B., Merdji H., Guizard S., Geoffroy G., Gaudin J., Fedorov N., Martin P., Vasil'ev A., Belsky A., *Exciton-exciton interactions in CdWO₄ irradiated by intense femtosecond vacuum ultraviolet pulses*, Phys. Rev. B, v. 79, p. 233103 (2009)
102. Ausmees A., Elango M., Kikas A., Pruulmann J., phys. stat. sol. (b), v. 137, p. 495 (1986)
103. Sparks M., Mills D.L., Warren R., Holstein T., Maradudin A.A., Sham L.J., Loh E., King F., Phys. Rev. B, v. 24, p. 3519 (1981)
104. Эланго М.А., Труды ИФА АН ЭССР, Тагру, т. 35, с. 28 (1970)
105. Varley J.H.O., J. Phys. Chem. Solids, v. 23, p. 985 (1962)
106. Kotomin E.A., Kuzovkov V.N., Chem. Phys., v. 79, p. 479 (1983)
107. Kuzovkov V.N., Kotomin E.A., Rep. Progr. Phys., v. 51, p. 1479 (1988)
108. Васильев А.Н., Михайлин В.В., Овчинникова И.В., Тезисы VII Всесоюзной конференции по физике ВУФ излучения, Рига, 1986, с. 45.
109. Zinin E.I., Nucl. Instrum. Methods, v. 208, p. 439 (1983)
110. Waite T.R., Phys. Rev., v. 107, p. 463, 471 (1957)
111. Heitler W. The quantum theory of radiation, Oxford: Clarendon Press, 1954
112. Cardona M, Light Scattering in Solids, Berlin-New York-Heidelberg: Springer-Verlag, 1975
113. Kotani A., Toyozawa Y., in Synchrotron Radiation: Techniques and Applications. Ed. by Kunz C., Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, p. 169, 1979

Оглавление

Предисловие	3
1. Вторичные процессы в диэлектрических кристаллах	4
1.1 Общая картина	4
1.2 Общие особенности исследования вторичных процессов	10
1.3 Феноменологические факторы, влияющие на формирование квантового выхода вторичных процессов	15
2. Спектр возбуждений в диэлектриках	19
2.1 Многочастичные возбуждения	19
2.2 Функции распределения	26
3. Миграция заряженных возбуждений	29
3.1 Рассеяние электронов и дырок на фононах	29
3.2 Охлаждение горячих возбуждений за счет испускания оптических фононов	35
3.3 Кинетическое уравнение в приближении дрейфа по энергии	38
3.4 Пространственная диффузия зонных возбуждений	45
3.5 Пространственная диффузия локализованных возбуждений	48
4. Захват электронов	52
4.1 Захват на заряженные дефекты путем испускания акустических фононов	52
4.2 Захват с учетом оптических фононов	58
5. Миграция нейтральных электронных возбуждений	65
5.1 Элементарный акт диполь-дипольного переноса	65
5.2 Кинетические уравнения для системы доноров и акцепторов	74
5.3 Кинетика диполь-дипольного переноса	82
6. Реабсорбция люминесценции	85
7. Модель однородного возбуждения кристалла	90
7.1 Возбуждение дефектов в при наличии ловушек	90
7.2 Кинетика первого порядка	94
7.3 Кинетика второго порядка	96
7.4 Инфракрасная стимуляция	98
7.5 Межзонное возбуждение	99
8. Термостимулированная люминесценция	104
9. Приповерхностное тушение люминесценции	111
9.1 Диффузионный механизм поверхностного тушения	111
9.2 Тушение люминесценции из-за диффузии к поверхности	117
9.3 Тушение люминесценции из-за радиационного переноса на поверхность	118
9.4 Неоднородное распределение примесей	120

9.5	Раздельная диффузия электронов и дырок	122
9.6	Зависимость квантового выхода от коэффициента поглощения в нелинейном случае без диффузии	124
10.	Рекомбинация скоррелированных возбуждений	125
10.1	Пространственное разделение горячих электронов и дырок	125
10.2	Кинетическое уравнение на стадии рекомбинации	128
10.3	Экситонный и рекомбинационный каналы люминесценции	131
10.4	Рекомбинация скоррелированных частиц в присутствии ловушек	134
11.	Размножение электронных возбуждений	137
11.1	Случай параболического закона дисперсии энергии электронов и дырок	137
11.2	Общая картина размножения электронных возбуждений	141
11.3	Кинетическое уравнение для случая сильно неупругого рассеяния возбуждений	145
11.4	Размножение электронных возбуждений в кристаллах с узкой валентной зоной	152
11.5	Размножение электронных возбуждений с учетом дисперсии энергии дырки	162
11.6	Ударная ионизация и возбуждение дефектов	164
12.	Кросслюминесценция	166
12.1	Общие свойства остоявно-валентных переходов	166
12.2	Кинетическое уравнение для остоявных дырок	170
12.3	Аппроксимация кинетического уравнения вблизи порога Оже-процессов	175
12.4	Температурная зависимость кросслюминесценции	177
12.5	Температурное ускорение кросслюминесценции	179
12.6	Роль примесей в эффекте кросслюминесценции	181
13.	Неравновесное поглощение и горячая люминесценция	187
14.	Фотоэмиссия электронов из твердых тел	192
14.1	Трехступенчатая модель фотоэмиссии	192
14.2	Средняя длина свободного пробега высокогенергетических электронов	198
15.	Возбуждение вторичных процессов ионизирующим излучением	205
15.1	Взаимодействие твердых тел с ионизирующим излучением	205
15.2	Размеры возбужденной области	208
15.3	Система уравнений для возбужденной области	212
15.4	Кинетика рекомбинации первоначально скоррелированных возбуждений	214
16.	Рассеяние света твердыми телами	227
Литература		232

Учебное пособие

Андрей Николаевич Васильев
Виталий Васильевич Михайлин

Введение в спектроскопию диэлектриков, часть II. Вторичные
процессы

Работа поступила в ОНТИ 06.12.2010

Тираж экз.