

## ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР ТА ЙМОВІРНІСТЬ ВИХОДУ ЕКЗОЕЛЕКТРОНІВ У РЕКОМБІНАЦІЙНІЙ МОДЕЛІ ЕКЗОЕМІСІЇ

П. В. Галій, О. Я. Мельник

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
фізичний факультет, кафедра фізики напівпровідників  
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна*

(Отримано 4 березня 2002 р.; в остаточному вигляді — 20 вересня 2002 р.)

У межах рекомбінаційної моделі екзоелектронної емісії радіаційно-опромінених широкозонних кристалів наведено результати розрахунку енергетичних спектрів екзоелектронів, збуджених на  $F$ -центрах кристала CsBr. У дифузійній ізотропній моделі їх руху до поверхні розраховано ймовірність подолання поверхневого енергетичного бар'єра та повну ймовірність емісії екзоелектронів. Виконано елементарні квантовомеханічні розрахунки енергетичних спектрів народжених екзоелектронів та їхніх основних характеристик. На підставі збігу одержаних результатів з експериментальними даними зроблено висновок про значну роль тонкого приповерхневого шару у формуванні величини виходу та енергетичного спектра емітованих екзоелектронів.

**Ключові слова:** екзоемісія, рекомбінаційна модель, енергетичні спектри екзоелектронів.

PACS number(s): 46.25.Cc, 79.75+g, 82.56.Na

### ВСТУП

У низці праць встановлено взаємозв'язок між термостимульованими процесами в аніонній підґратці опромінених кристалів, які ініціюють термоактивовані рекомбінації радіаційних дефектів, та екзоемісією електронів. Обґрунтовано також термоактиваційну оже-подібну рекомбінаційну модель релаксаційної екзоелектронної емісії (ЕЕЕ) радіаційно опромінених кристалів [1, 2]. Однак розрахунки з перших принципів імовірності ЕЕЕ в оже-подібній або інших подібних релаксаційно-рекомбінаційних моделях майже не проводились. У літературі цій проблемі присвячено всього декілька праць [3–5].

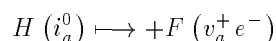
### І. РЕКОМБІНАЦІЙНА МОДЕЛЬ ЕКЗОЕЛЕКТРОННОЇ ЕМІСІЇ

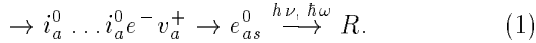
#### А. Термоактивовані рекомбінації в аніонній підґратці

В основу роботи покладено експериментальні результати дослідження термостимульованої екзоелектронної емісії (ТСЕЕ) кристалів CsBr, збуджених помірними дозами ( $D \leq 10^4$  Гр) ультрафіолету (УФ) ( $h\nu \leq 7$  еВ), який селективно утворює аніонні екситони Френкеля, що розпадаються на радіаційні дефекти в аніонній підґратці кристала [2, 5].

В опромінених помірними дозами йонізуючих випромінювань при 295 К лужногалогідних кристалах (ЛГК) відстані між комплементарними міжвузельними  $H$  ( $i_a^0$ ) і електронними  $F$  ( $v_a^+ e^-$ ) центрами забарвлення (ЦЗ) становлять  $\leq 10 \times a$  [6, 7] ( $a$  — постійна ґратки кристала;  $v_a^+ e^-$  — аніонна вакансія з

локалізованим біля неї електроном —  $F$ -центр) зі слабкою стабілізацією ґраткою  $i_a^0$  міжвузельних атомів галогену (інтерстиціалів). Вакансійні  $F$  ( $v_a^+ e^-$ )-центри є практично нерухомими в ґратці CsBr до температур 400–450 К, а їх термічний відпал — багатостадійний процес, остання стадія якого відбувається при 450–500 К. Проте незначне підвищення температури  $T > 295$  К спричиняє термоактивований дифузійно-контрольований потік  $i_a^0$ , делокалізованих із  $H$ -центрів, до поверхні та їх рекомбінацію з  $F$ -ЦЗ [6, 8, 9]. Зауважимо, однак, що релаксаційна ЕЕЕ спостерігається також відразу ж після припинення опромінення при кімнатній температурі (295 К) без термостимулювання, загасаючи до рівня  $\leq 10$  імп./с [10]. Ідентифіковані в [6, 8, 10]  $[H, F]$ -рекомбінації в CsBr проходять зі “складанням” аніонних автолокалізованих екситонів (АЛЕ) ( $e_{as}^0$ ), оскільки енергія ґратки CsBr з комплементарною  $F$ ,  $H$ -парою аніонних дефектів, хоча й менша за її енергію з вільним аніонним екситоном ( $e_a^0$ ), однак перевищує енергію ґратки з АЛЕ в найнижчому стані [7, 11]. “Складання” АЛЕ супроводжується їх автолокалізацією ( $\cong 10^{-12} \div 10^{-14}$  с) в місці розташування  $F$ -центра й анігіляцією, як уперше показано в [12], за фонним (безвипромінювальним) або випромінювальним каналом з відновленням регулярного вузла ґратки  $R$ . Анігілюючи за випромінювальним каналом, “зібраний” АЛЕ дає світіння з максимумом  $\cong 3.5$  еВ [12]. У [13] виміряно кількість тепла, яке виділяється в ґратці CsBr при відпалі однієї  $H, F$ -пари — 3.7 еВ, а з урахуванням тунельної перезарядки деякої частини пар, що беруть участь у рекомбінаційному відпалі, досягає значень  $\leq 6.0$  еВ [11].





При такій рекомбінації (1) з молекули-йона  $(\text{Br}_2^-)_{ai}^0$  в одному вузлі ( $H$ -ЦЗ) та  $F$ -центра утворюється віртуальний молекулярний АЛЕ  $e_{as}^0 \left( (\text{Br}_2^-)_{aa}^+ e^- \right)^0$  у двох аніонних вузлах, або атомарний АЛЕ  $e_{as}^0 \left( (\text{Br}^0)_a^+ e^- \right)$ , що анігілює з виділенням енергії й утворенням регулярного вузла ґратки  $R$  (рис. 1а).

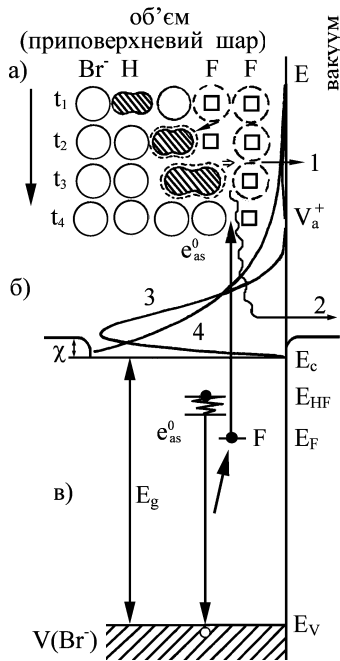


Рис. 1. “Просторово-часові” (а) та енергетичні (б, в) модельні схеми рекомбінаційної оже-подібної екзоemisії електронів і термоактивовані рекомбінації дефектів в аніонній підґратці радіаційно-опромінених кристалів CsBr. а). Рекомбінаційні процеси, ініційовані міжвузельним атомом галогену  $i_a^0$ ; рекомбінаційний оже-подібний процес типу  $[H, F] \rightarrow (F)$ .  $\text{Br}^-$  — аніон;  $v_a^+$  — аніонна вакансія;  $H (\text{Br}_2^-)_{ai}^0$  — міжвузельний центр;  $F (v_a^+ e^-)$  — електронний центр;  $e_{as}^0$  — автолокалізований екситон  $\left( (\text{Br}_2^-)_{aa}^+ e^- \right)^0$ ;  $t_n$  — час (розгортання термоактивованого рекомбінаційного процесу в часі). 1, 2 — емісія “гарячих” та частково термалізованих екзоелектронів відповідно. б). Розрахований один із енергетичних спектрів збуджених екзоелектронів в оже-подібних рекомбінаціях (3) та його апроксимація пронормованим експоненційним розподілом (4). в). Зонно-енергетична схема та оже-подібні електронні релаксації дефектів у кристалах CsBr:  $\chi$  — електронне споріднення;  $E_c$  — “дно” зони провідності;  $E_{NF}$  — енергетичні рівні віртуального автолокалізованого анігілюючого екситона, народженого  $[H, F]$ -рекомбінацією;  $E_F$  — енергетичні рівні електронів  $F$ -центрів в основному стані;  $E_g$  — ширина зони заборонених енергій кристала;  $E_v$  — “стеля” валентної зони  $V(\text{Br}^-)$ , утвореної аніонами  $\text{Br}^-$ .

### В. Оже-подібні електронні релаксації рекомбінації центрів

Вивільнена при  $[H, F]$ -рекомбінації й анігіляції АЛЕ енергія фотонним, фононним або оже-подібним каналом [14] може бути передана електронів найближче розміщеного  $F$ -ЦЗ. Ураховуючи, що електронне споріднення CsBr  $\chi = 0.1 \div 0.2$  eV [15], а рівні енергій  $F$ -центрів  $E_F$  знаходяться не нижче 1.8 – 2.0 eV від дна зони провідності, енергії  $[H, F]$ -рекомбінації є достатньо для йонізації  $F$ -ЦЗ за реабсорбційним ( $\cong 3.5$  eV) або оже-подібним механізмом закидання електрона в зону провідності й виходу у вакуум при певних умовах, які будуть розглянуті нижче. Оскільки швидкість термоактивованого переміщення таких “важких частинок”, як міжвузельні атоми  $i_a^0$ , що ініціюють електронні релаксації, невелика ( $10^7 \div 10^8$  см/с), а час життя віртуальних АЛЕ, утворених частинками в  $[H, F]$ -рекомбінаціях ( $10^{-13} \div 10^{-14}$  с), сумірний із часами електронних переходів, то виконуються умови адіабатичного наближення, які використовують у теорії оже-переходів. Це дозволяє говорити про оже-подібні електронні релаксації рекомбінаційних центрів, що рекомбінують, та оже-подібну рекомбінаційну модель ЕЕЕ (рис. 1).

У запропонованій статті розглянуто йонізацію близько розміщеного електронного  $F (v_a^+ e^-)$ -ЦЗ анігілюючим аніонним френкелівським екситоном, тобто народження вільного електрона в оже-подібному “тричастинковому” (тривіневому) релаксаційному рекомбінаційному екзопроцесі з виділенням енергії, достатньої для йонізації  $F (v_a^+ e^-)$ -центра. Тобто розглянуто процес типу



Тут у квадратних дужках  $[ ]$  — пара рекомбінуючих центрів, а у круглих  $( )$  — центр, що “одержує” енергію рекомбінації і внаслідок йонізації емітує електрон. Такі оже-подібні процеси можуть постачати в зону провідності вільні електрони з вищою енергією, аніж теплова, і максимальна її величина в CsBr при  $[H, F] \rightarrow (F)$  рекомбінаційних оже-процесах у межах грубих енергетичних оцінок може досягати значень  $E \leq E_g - 2E_F + E_i^k \cong 3.3$  eV, де  $E_i^k$  — кінетична енергія рухомого міжвузельного атома, яка близька до нуля у тричастинкових електронних процесах, що розглядаються (адіабатичне наближення).

Концентрації  $F$ - і  $H$ -ЦЗ, при яких рекомбінаційні безвипромінювальні оже-процеси конкурують з випромінювальними, становлять  $N_F > 10^{16}$  см $^{-3}$  [8,14]. Зверху ділянка  $N_F$  обмежується концентраціями центрів, при яких утворенням у зоні заборонених енергій вузьких енергетичних зон дефектів ще можна знехтувати  $N_F \leq 10^{20}$  см $^{-3}$ . Оцінки концентрацій радіаційних ЦЗ кристалів CsBr при УФ опроміненні ( $D \leq 10^4$  Гр) дають достатні для реалізації рекомбінаційного оже-подібного процесу концентрації центрів  $N_F \cong 10^{18} \div 10^{19}$  см $^{-3}$ .

Рекомбінаційний оже-подібний процес  $[H, F] \rightarrow (F)$ , наведений вище, для спрощення теоретичного розгляду можна розбити на два етапи, як у [5]: на першому — внаслідок  $[H, F]$ -рекомбінації утворюється віртуальний (час життя  $10^{-13} \div 10^{-14}$  с) АЛЕ, який, анігілюючи, (другий етап) йонізує електронний  $F(v_a^+ e^-)$ -центр:

$$H(i_a^0) \mapsto +F(v_a^+ e^-) \rightarrow i_a^0 \dots i_a^0 e^- v_a^+ \rightarrow e_{as}^0 \quad (3)$$

$$e_{as}^0 \mapsto +F(v_a^+ e^-) \rightarrow \alpha(v_a^+) + e^{-*} \uparrow \quad (4)$$

У статті розглянуто другий етап елементарного акту ЕЕЕ, точніше, його завершальну стадію — народження екзоелектрона в глибині кристала. Що стосується руху екзоелектронів у приповерхневому шарі кристала до поверхні та подолання ними поверхневого енергетичного бар'єра  $\chi$  (електронного споріднення), то тут використана ізотропна дифузійна модель [16]. Зауважимо, що екзоелектронами називатимемо всі електрони, що народилися в результаті екзореакції, а не лише емітовані з кристала і створюючі струм екзоемісії. З чисто енергетичних міркувань, для того, щоб народжений екзоелектрон міг емітувати за межі кристала, йому необхідна щонайменше енергія  $E \geq \chi$ , де  $\chi$  — електронне споріднення кристала (для CsBr  $\chi \cong 0.11$  еВ).

## II. РОЗРАХУНКИ

### A. Йонізація $F$ -центра анігілюючим екситоном

При розгляді другого етапу рекомбінаційної оже-подібної ЕЕЕ (реакція 4) завдання зводиться до знаходження ймовірності йонізації  $F$ -центра анігілюючим екситоном, тобто народження екзоелектрона за рахунок енергії, що виділилася при анігіляції екситона (ймовірності переходу електрона  $F(v_a^+ e^-)$ -центра у вільний стан — зону провідності чи у вакуум при певних умовах, наведених нижче). Оскільки енергія екситона накопичена в електронній підсистемі, передача її триває протягом часу, що є близьким до характерних часів електронних переходів, тобто практично миттєво ( $10^{-13} \div 10^{-14}$  с). Це дозволяє вважати миттєвим збудження, що спричиняє перехід електрона  $F$ -центра у вільний стан. При цьому хвильова функція електрона  $F(v_a^+ e^-)$ -центра в основному стані має такий вигляд [17]:

$$\varphi_F(r) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{7\pi}} (1 + \alpha r) e^{-\alpha r}, \quad (5)$$

де  $\alpha$  — параметр, що залежить від конкретного кристала. У [17] наведено формулу для його розрахунку, куди входять діелектрична проникність кристала, ефективна маса електрона  $F$ -центра, показник заломлення на плато дисперсії та константи типу сталої Планка, тобто  $\alpha$  розраховується з експериментально встановлених характеристик кристала.

Для хлориду натрію  $\alpha$  становить  $2.14 \text{ \AA}^{-1}$ , а для CsBr, за нашими розрахунками, —  $0.499 \text{ \AA}^{-1}$ . Зауважимо, що в такому вигляді хвильову функцію електрона  $F$ -центра брали лише у [18], в подальших роботах [5,19], виходячи з експериментально встановленої анізотропії явища ЕЕЕ, для NaCl її вибирали у вигляді лінійної комбінації атомних функцій  $s$ -станів найближчих до вакансії галогену  $v_a^+$  шести йонів  $\text{Na}^+$ . Пам'ятаючи про те, що ґратка NaCl є гранецентрованою з трьома, а CsBr об'ємоцентрованою з двома нееквівалентними напрямками, наш вибір стає зрозумілим — анізотропія для броміду цезію повинна бути менш помітною, ніж для хлориду натрію, тому вибір хвильової функції електрона  $F$ -центра у сферично-симетричному вигляді не повинен суттєво вплинути на результати. Однак слід зауважити, що при розгляді  $F(v_a^+ e^-)$ -центра в наближенні сильного зв'язку вважають, що хвильова функція електрона  $F(v_a^+ e^-)$ -центра відповідає випадкові, коли заряд електрона рівномірно розподілений по восьми найближчих йонах  $\text{Cs}_c^+$  — катіонах першої координаційної сфери й аніонна вакансія  $v_a^+$  розміщена в її центрі (об'ємоцентрована ґратка).

Хвильову функцію вільного електрона  $e^- \uparrow$ , одержаного внаслідок йонізації  $F(v_a^+ e^-)$ -центра (реакція 4), вибирали у вигляді [18]:

$$\varphi_{\text{free}}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \begin{cases} c_f (\exp(\mathbf{k}\mathbf{r}) - \exp(i\mathbf{k}(2\mathbf{a} - \mathbf{r}))), & r \leq a, \\ 0, & r > a, \end{cases} \quad (6)$$

де  $c_f$  — стала нормування.

Така форма хвильової функції вільного електрона зумовлена припущенням про те, що протягом переходу " $F \rightarrow \text{free}$ " електрон не встигає далеко відійти від аніонної вакансії, з якою він утворював  $F(v_a^+ e^-)$ -центр, і є локалізований у ділянці простору з лінійним розміром  $a$  (сфері радіусом  $a$ ). Враховуючи все сказане, згідно з [20], амплітуда ймовірності переходу " $F \rightarrow \text{free}$ " виглядає так:

$$M_{F \rightarrow \text{free}} = \int \varphi_{\text{free}}^*(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \varphi_F(r) d^3r, \quad (7)$$

а результат інтегрування такий:

$$M_{F \rightarrow \text{free}}(k, a) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{7}} \left( \frac{2a^3}{3} - \frac{1}{k} \int_0^a \frac{\sin(2k(r-a))}{r-a} r^2 dr \right)^{-1/2}$$

$$\times \left( \frac{2}{k} \int_0^a r (1 + \alpha r) e^{-\alpha r} \left( \sin kr - r \frac{\sin(2a-r)k}{2a-r} \right) dr \right) \quad (8)$$

Отже, для густини ймовірности

$$W_{F \rightarrow \text{free}}(k, a) = \frac{4\alpha^3}{7k^2} \left\{ \frac{2a^3}{3} - \frac{1}{k} \int_0^a \frac{\sin(2k(r-a))}{r-a} r^2 dr \right\}^{-1} \\ \times \left( \int_0^a r (1 + \alpha r) e^{-\alpha r} \left( \sin kr - r \frac{\sin(2a-r)k}{2a-r} \right) dr \right)^2 \quad (9)$$

і при переході до змінних  $(E, a)$ , де  $E$  — енергія в еВ, вона набуває вигляду:

$$W_{F \rightarrow \text{free}}(E, a) = \frac{2\alpha^3 \hbar^2}{7mqE} \left\{ \frac{2a^3}{3} - \frac{\hbar}{\sqrt{2mqE}} \int_0^a \frac{\sin\left(2\frac{\sqrt{2mqE}}{\hbar}(r-a)\right)}{r-a} r^2 dr \right\}^{-1} \\ \times \left( \int_0^a r (1 + \alpha r) e^{-\alpha r} \left( \sin\left(\frac{\sqrt{2mqE}}{\hbar}r\right) - r \frac{\sin\left((2a-r)\frac{\sqrt{2mqE}}{\hbar}\right)}{2a-r} \right) dr \right)^2, \quad (10)$$

тут  $m$  — ефективна маса електрона,  $q$  — його заряд. Перейдімо до визначення параметра  $a$ . У статті [18] його вибирали, виходячи з умови найліпшого збігу розрахованих параметрів енергетичного спектра електронів з результатами експерименту. Такий вибір означає, що розрахований спектр *a priori* є енергетичним спектром емітованих екзоелектронів, хоча насправді отримується він для народжених екзоелектронів у кристалі. Тому в нашій статті цей параметр визначаємо з такої умови: нехай  $a$  — лінійний розмір ділянки, в якій електрон  $F$ -центра перебуває з ймовірністю  $p = 0.5; 0.75; 0.99$ , тобто в ділянці, сумірній з постійною ґратки кристала (перша —  $3.65 \text{ \AA}$ , друга —  $4.29 \text{ \AA}$  координаційні сфери). Такі оцінки слушні, коли нагадати, що в центрі об'ємочентрованої елементарної комірки кристала CsBr може знаходитись аніонна вакансія  $F(v_a^+e^-)$ -центра, а заряд електрона  $e^-$  рівномірно розподілений на восьми найближчих йонах  $\text{Cs}_c^+$  — катіонах першої координаційної сфери. У цьому випадку отримаємо три розв'язки рівняння

$$W(a) = p, \quad (11)$$

де

$$W(a) = \int_0^a \omega(r) d^3r = \int_0^a \varphi_F(r) \varphi_F^*(r) d^3r \quad (12)$$

$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^a r^2 (1 + \alpha r)^2 e^{-2\alpha r} \frac{\alpha^3}{7\pi} dr \\ = 1 - \left( 1 + 2a\alpha + 2a^2\alpha^2 + \frac{8}{7}a^3\alpha^3 + \frac{2}{7}a^4\alpha^4 \right) e^{-2a\alpha}.$$

Розв'язки рівняння (11) наведено у таблиці 1:

Ймовірність "локалізації" $p$	0.5	0.75	0.99
Зона "локалізації" $a$ , $\text{ \AA}$	3.951	5.53	10.83

Таблиця 1. Зони "локалізації" вільних екзоелектронів у ділянці екзоемісійно активних центрів.

Розгляньмо отримані енергетичні спектри вільних екзоелектронів для різних значень параметра  $a$  (рис. 2). Нас цікавлять "просторові" ділянки, сумірні з першою координаційною сферою, або сталою ґратки, і електрони зони провідности (народжені вільні екзоелектрони) з енергіями, більшими за висоту поверхневого бар'єра  $\chi$  (0.11 еВ), тому що тільки вони можуть бути емітованими. Оскільки стала ґратки CsBr становить  $4.29 \text{ \AA}$ , а при  $p = 0.99$  для зони "локалізації" електрона отримано вдвічі більше значення, то енергетичний розподіл при  $a = 10.83 \text{ \AA}$  відповідає

випадкові, коли у вільний стан (зону провідності) переходить уже збуджений електрон  $F$ -центра. Особливістю одержаних енергетичних спектрів екзоелектронів, збуджених в оже-подібних процесах, є відсутність строго фіксованих енергій збуджених електронів  $E \cong E_{HF} - E_F$ , що зумовлено неперервністю енергетичного спектра  $E_{HF}$  анігілюючих автолокалізованих екситонів, що йонізують  $F$ -центри (рис. 1в).

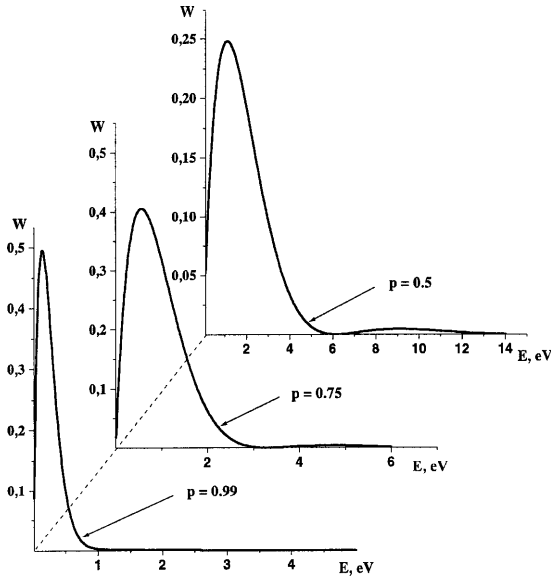


Рис. 2. Розраховані енергетичні спектри збуджених екзоелектронів для різних значень параметра  $p$  (0.5; 0.75; 0.99) або ж “ділянок локалізації” збуджених екзоелектронів.

Деякі характеристики цих енергетичних спектрів демонструє таблиця 2. Для спрощення подальших розрахунків та одержання простих аналітичних співвідношень енергетичний спектр вільних екзоелектронів у зоні провідності можна з незначною похибкою апроксимувати експоненційним розподілом (рис. 1б, крива 4).

$p$	$W_{tot}^*$	$W_{tot}$	$\langle E^* \rangle$ , eB	$E_{most\ prob.}$ , eB	$\langle E \rangle$ , eB
0.5	0.64	0.32	2.00	1.12	2.01
0.75	0.53	0.26	1.01	0.56	1.03
0.99	0.17	0.07	0.26	0.14	0.31

Таблиця 2. Характеристики збуджених на  $F$ -центрах екзоелектронів.

Тут

$$W_{tot}^* = \int_0^{\infty} W_{F \rightarrow free}(E) dE, \quad (13)$$

$$W_{tot} = \frac{1}{2} \int_{\chi}^{\infty} W_{F \rightarrow free}(E) dE, \quad (14)$$

— повна ймовірність народження вільного екзоелектрона (13) та ймовірність народження вільного екзоелектрона, здатного подолати поверхневий енергетичний бар'єр ( $E \geq \chi$ ) (14) (коефіцієнт 1/2 пояснюється тим, що лише половина народжених екзоелектронів має імпульс, спрямований до поверхні — ізотропна модель(рис. 3));

$$\langle E^* \rangle = \frac{\int_0^{\infty} E W_{F \rightarrow free}(E) dE}{\int_0^{\infty} W_{F \rightarrow free}(E) dE}, \quad (15)$$

$$\langle E \rangle = \frac{\int_{\chi}^{\infty} E W_{F \rightarrow free}(E) dE}{\int_{\chi}^{\infty} W_{F \rightarrow free}(E) dE}, \quad (16)$$

— середня енергія народжених вільних екзоелектронів (15) та середня енергія вільних екзоелектронів, здатних подолати поверхневий енергетичний бар'єр (16);  $E_{most\ prob.}$  — найбільш ймовірна енергія екзоелектронів.

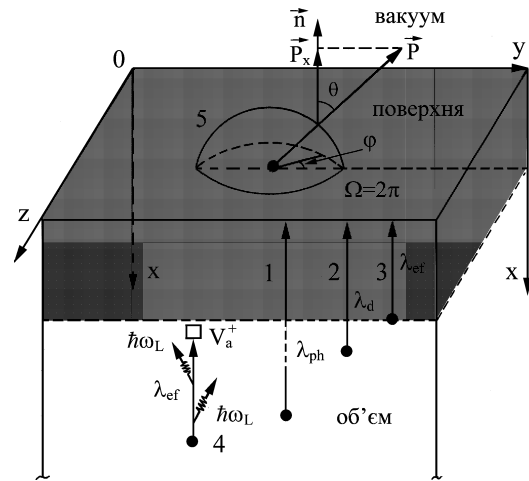


Рис. 3. Екзоемісійно-активний приповерхневий шар (скін-шар) кристала та дифузійна ізотропна модель руху збуджених екзоелектронів до емітуючої поверхні: 1 —  $\lambda_{ph}$  довжина загасання електронів при їх розсіянні на  $LO$ -фононах; 2 —  $\lambda_d$  довжина загасання електронів при розсіянні на нейтральних та заряджених дефектах кристала; 3, 4 —  $\lambda_{eff}$  ефективна глибина зони виходу екзоелектронів при їх розсіянні на  $LO$ -фононах та дефектах; 5 — рух збудженого на глибині  $\lambda_{eff}$  екзоелектрона у верхній півсфері ( $\Omega = 2\pi$ ) — в напрямку до поверхні та подолання ним поверхневого енергетичного бар'єра ( $\mathbf{p}$  — імпульс електрона,  $p_x$  — проекція імпульсу на нормаль  $\mathbf{n}$  до поверхні).

Наявність другого максимуму ( $E_{\text{most prob.}} = 9$  еВ,  $p = 0.5$ ;  $E_{\text{most prob.}} = 5.5$  еВ,  $p = 0.75$ ) на енергетичних спектрах збуджених екзоелектронів можна спробувати пояснити, припустивши, що відбулася одночасна анігіляція кількох просторово близьких екситонів. Оскільки така ситуація є малоімовірною, частка екзоелектронів, народжених у результаті такого збігу, становить лише 0.0005.

### В. Подолання поверхневого бар'єра та повна ймовірність емісії екзоелектронів

Вище згадувалось, що типовий енергетичний розподіл екзоелектронів у зоні провідності, відповідно до енергетичного спектра народжених в оже-подібних рекомбінаційних процесах (рис. 2), можна подати у вигляді “максвелівського хвоста”, що експоненційно спадає (рис. 16).

Стани народжених електронів  $N$  можна просто описати енергетично-імпульсним співвідношенням, зобразивши його як функцію енергетично-кутового розподілу:

$$\frac{\partial^2 N}{\partial E \partial \Omega} = f(E, \Omega). \quad (17)$$

Зрозуміло, що для електронів, збуджених на екзоемісійно активних центрах і енергетично спроможних перейти в зону провідності, кінетична енергія вимірюється від дна зони провідності вгору. Їхню кінетичну енергію  $E$  і кут  $\theta$  між імпульсом  $\mathbf{p}$  та нормаллю до поверхні  $\mathbf{n}$  при досягненні ними поверхні й емітуванні (рис. 3) можна просто пов'язати через умову подолання поверхневого енергетичного бар'єра  $\chi$ :

$$E_x = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{p^2 \times \cos^2 \theta}{2m} \quad (18)$$

або

$$E \cos^2 \theta \geq \chi. \quad (19)$$

Умова (19) є умовою подолання поверхневого енергетичного бар'єра  $\chi$  електронами при досягненні ними поверхні з кінетичною енергією  $E$  і під кутом  $\theta$  ( $\theta$  — кут між напрямком імпульсу електрона з енергією  $E$  і нормаллю до емітуючої поверхні кристала).

Максимальний кут виходу електронів

$$\cos \theta_{\text{max}} = \left( \frac{\chi}{E} \right)^{1/2}. \quad (20)$$

Ймовірність емісії народжених електронів  $P$ , тобто подолання ними поверхневого енергетичного бар'єра  $\chi$ , може бути розрахована шляхом інтегрування функції (17) за енергіями та кутами в дозволених межах:

$$P = \int_{\chi}^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_{\text{max}}} \frac{\partial^2 N}{\partial E \partial \Omega} \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, dE. \quad (21)$$

Оскільки розгляд ведеться в ізотропній моделі, то енергетично-кутовий розподіл  $f(E, \Omega)$  можна подати як  $f(E, \Omega) = f(E) \times f(\Omega)$  і апроксимувати його добутком “кутової частини”  $f(\Omega) = 1/2\pi$  (верхня півсфера, рис. 3) та експоненційним  $f(E)$  енергетичним розподілом із середньою енергією  $\langle E \rangle$ , розрахованою з виразу істинного енергетичного спектра народжених екзоелектронів (9) — “максвелівським хвостом” (див рис. 16; криві 3 та 4):

$$\frac{\partial^2 N}{\partial E \partial \Omega} = f(E, \Omega) = \frac{1}{2\pi} \times \frac{1}{\langle E \rangle} \exp\left(-\frac{E}{\langle E \rangle}\right), \quad (22)$$

який можна підставити в попереднє рівняння і, проінтегрувавши, отримати прийнятний аналітичний вираз

$$\begin{aligned} P &= \int_{\chi}^{\infty} \left(1 - \sqrt{\frac{\chi}{E}}\right) \frac{1}{\langle E \rangle} \exp\left(-\frac{E}{\langle E \rangle}\right) dE \\ &= \exp\left(-\frac{\chi}{\langle E \rangle}\right) - \sqrt{\pi \frac{\chi}{\langle E \rangle}} \left[1 - \text{erf} \sqrt{\frac{\chi}{\langle E \rangle}}\right], \end{aligned} \quad (23)$$

де erf — Гауссова функція помилок, а  $P$  — ймовірність подолання поверхневого енергетичного бар'єра  $\chi$  електронами, що досягли поверхні з “середнім значенням енергії  $\langle E \rangle$ ” (16).

Якщо вважати, що для енергій екзоелектронів у зоні провідності справедливо  $\langle E \rangle \cong 2.01$  еВ (табл. 2), а, згідно з [15], для CsBr електронне споріднення  $\chi = 0.11$  еВ, тоді, відповідно до (23),  $P = 0.64$  (див. рис. 4). Результати модельних розрахунків ймовірності подолання поверхневого бар'єра  $P(\chi, \langle E \rangle)$  для CsBr наведені на рис. 4, з якого видно, що вона більша для екзоелектронів з більшою енергією (“гарячих” екзоелектронів) і в тих точках поверхні, де  $\chi$  менше.

Однак, зрозуміло, що повна ймовірність акту екзоемісії залежить також і від ймовірності досягнення поверхні вільними екзоелектронами в певній, цілком окресленій товщі приповерхневого шару і дорівнює

$$P = P \times P(x), \quad (24)$$

де  $P(x)$  можна означити

$$P(x) = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{\text{eff}}}\right) \quad (25)$$

— ймовірність того, що електрон, народжений на глибині  $x$ , досягне поверхні. Множник  $\frac{1}{2}$  позначає ймовірність початку руху вгору у верхній півсфері  $2\pi$  (до поверхні) для електронів, народжених на межі

ефективної глибини зони виходу екзоелектронів  $\lambda_{\text{eff}}$ , (рис. 3) імовірність досягти поверхню якої для них рівна  $\frac{1}{e}$  відповідно.

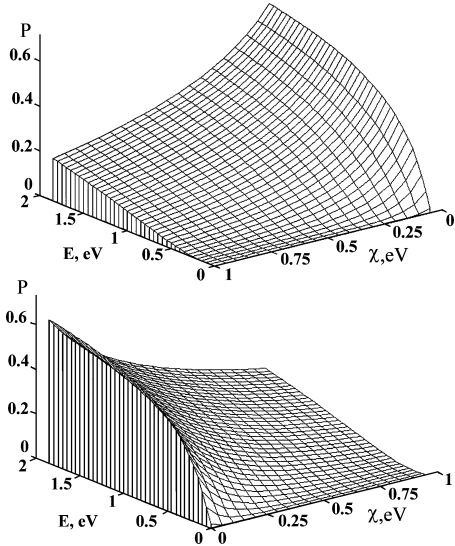


Рис. 4. Імовірності подолання народженими екзоелектронами поверхневого бар'єра залежно від їхніх енергій у зоні провідності та енергетичної висоти бар'єра в різних точках емітуючої поверхні.

З експериментальних результатів [6] відомо, що струм екзоемісії з поверхні зразка CsBr становить приблизно  $10^4 \div 10^5$  ел./с·см<sup>2</sup>. Тоді кількість збуджених на  $F$ -центрах екзоелектронів у зону провідності, враховуючи їх повну ймовірність виходу  $P_0 \cong 0.10 \div 0.12$ , наведену нижче, не перевищує  $10^6 \div 10^9$  ел./с·см<sup>2</sup>. Відповідно, значно меншими будуть їх квазірівноважні концентрації в зоні провідності, якщо про такі можна говорити. Тоді, згідно з [26], так звані парні електрон-електронні взаємодії екзоелектронів у зоні провідності при їх русі до поверхні відсутні взагалі, оскільки вони починають проявлятися при квазірівноважних концентраціях електронів у зоні провідності, що перевищують  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Тому електрон-електронні взаємодії при русі екзоелектронів до поверхні та подоланні ними поверхневого енергетичного бар'єра не розглядаються взагалі.

### С. Розрахунок ефективної глибини зони виходу екзоелектронів

Розрахунок ефективної глибини зони виходу екзоелектронів  $\lambda_{\text{eff}}$ , збуджених у зону провідності, з урахуванням їхнього енергетичного спектра та процесів розсіяння на поздовжніх оптичних  $LO$ -фононах і заряджених центрах є складною задачею, що стане предметом наших подальших досліджень. Тут намагаємось спростити задачу, ввівши  $P(x)$  та зробивши

оцінки  $\lambda_{\text{eff}}$  як товщини приповерхневого шару, з якого можлива емісія з достатньою ймовірністю  $\frac{1}{e}$ .

Відомо, що взаємодія низькоенергетичних електронів з акустичними фононами є пружною та ізотропною, хоча для деяких твердих тіл при наявності температурних градієнтів (односторонній нагрів) у вузькому інтервалі низьких температур може спостерігатися ефект "фононного захоплення" з транспортним дрейфом електронів. Для йонних кристалів при енергії електронів 2–3 еВ поляризаційна взаємодія (взаємодія з оптичними фононами) переважає деформаційну (взаємодію з акустичними фононами) [25]. За наведеним у [25] співвідношенням між деформаційною та поляризаційною взаємодіями, для таких електронів ми зробили оцінку й отримали, що для кристала CsBr поляризаційна взаємодія у 500 раз сильніша за деформаційну. Тому в розглянутій дифузійній ізотропній моделі руху екзоелектронів до поверхні було знехтувано розсіянням на акустичних фононах як ізотропним і таким, що відбувається пружно, без енергетичних утрат. Оскільки, згідно зі співвідношенням Ліддана–Сакса–Теллера, для CsBr максимальна частота поздовжньої  $LO$ -вітки оптичних коливань у 1.6 раза перевищує частоту поперечної  $TO$ -вітки, то в подальших розрахунках братимемо до уваги лише втрати при розсіюванні на поздовжніх оптичних  $LO$ -фононах, детально розглянуті в [22].

За один акт розсіяння на  $LO$ -фононах електрон у середньому втрачає енергію [16,21]

$$\overline{\Delta E}(T) = \frac{\hbar\omega_L}{2n(T) + 1}, \quad (26)$$

де  $n(T) = \left(e^{\frac{\hbar\omega_L}{kT}} - 1\right)^{-1}$  залежність кількості фононів з енергією  $\hbar\omega_L$  від температури  $T$ , а  $\omega_L$  — гранична (хвильовий вектор  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ ) частота  $LO$ -коливань ґратки, яка для CsBr становить  $1.87 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup> [16], та  $k$  — стала Больцмана. Вираз для глибини зони виходу (глибини загасання)  $\lambda_{\text{ph}}$  електрона з енергією  $\langle E \rangle = 2.01$  еВ при ізотропному розсіянні на  $LO$ -фононах (рис. 3), без урахування розсіяння на центрах забарвлення, отримано в [16]:

$$\lambda_{\text{ph}}(\langle E \rangle) = \lambda(\langle E \rangle) \sqrt{\frac{\langle E \rangle}{\hbar\omega_L}} \left[ \frac{\exp \frac{\hbar\omega_L}{kT} + 1}{\exp \frac{\hbar\omega_L}{kT} - 1} \right]^{1/2}, \quad (27)$$

де  $\lambda(\langle E \rangle)$  — довжина вільного пробігу екзоелектрона з енергією  $\langle E \rangle$  при його розсіянні на  $LO$ -фононах, розрахована для CsBr в [22]. Розрахунки за (27) при кімнатній температурі та  $\langle E \rangle = 2.01$  еВ дають  $\lambda_{\text{ph}} = 81$  нм.

Розглядаючи розсіяння на центрах (заряджених та нейтральних дефектах) з концентрацією  $N_d \leq N_F \cong 10^{18}$  см<sup>-3</sup>,  $\lambda_d \leq 3 \times 10^4 \times N_d^{-0.18}$  [23], де  $\lambda_d$  в нм, а  $N_d$  в см<sup>-3</sup>, для глибини зони виходу екзоелектронів при їх розсіянні на дефектах отримали  $\lambda_d \leq 17.3 \div 17.5$  нм. Оскільки розсіяння екзоелектронів, що рухаються до

поверхні, йде двома паралельним каналами (спостерігаються два паралельні процеси розсіяння) — на  $LO$ -фононах ( $\lambda_{ph}$ ) та дефектах ( $\lambda_d$ ), (рис. 3), то ефективну глибину зони виходу екзоелектронів  $\lambda_{eff}$  можна оцінювати за таким співвідношенням:

$$\frac{1}{\lambda_{eff}} = \frac{1}{\lambda_{ph}} + \frac{1}{\lambda_d}. \quad (28)$$

З виразу (28) для ефективної глибини зони виходу отримано  $\lambda_{eff} = 14$  нм. Відповідно до (24) та (25), повна ймовірність акту емісії екзоелектрона, народженого на поверхні (при  $x = 0$ ), дорівнюватиме  $P_0^s = \frac{1}{2} \times P$  і буде добутком двох ймовірностей: почати ним рух уверх/у глибину від поверхні —  $\frac{1}{2}$  та подолати поверхневий енергетичний бар'єр —  $P$ . Числове значення  $P_0^s$  для CsBr становить 0.32. Остаточна ймовірність виходу електронів, утворених на глибині  $x = \lambda_{eff} = 14$  нм, дорівнюватиме відповідно  $P_0 = P \times P(\lambda_{eff}) = 0.64 \times 1/2 \times \exp(-1) \cong 0.12$ . Майже

така ж ймовірність виходу  $P_0 \cong 0.10$  повільних вторинних електронів отримана експериментально в [24] для тонких шарів CsBr.

## ВИСНОВКИ

Результати розрахунків дозволяють стверджувати, що механізм рекомбінації радіаційних дефектів і відповідно їх оже-подібні електронні релаксації можуть бути механізмом генерації екзоелектронів у радіаційно опромінених кристалах CsBr.

Оскільки отримана ефективна глибина зони виходу екзоелектронів  $\lambda_{eff}$  становить  $\cong 14$  нм, внесок “глибоких” екзоелектронів, збуджених у глибині кристала на відстанях  $x > \lambda_{eff}$  від поверхні, не є суттєвим у кінцевому струмі екзоемісії.

Мала глибина виходу екзоелектронів зумовлює високу ефективність методу екзоелектронної емісії для спектроскопії дефектів поверхні та тонких приповерхневих шарів, радіаційної скін-дозиметрії.

- 
- [1] X. Ф. Кяэembre, доктор. дисерт., Тарту (1990).
- [2] V. Ziraps, V. Graveris, I. Kruminis, *Proceedings of the 12th International Symposium on Exoemission and its Applications*, (Polanica-Zdroj, Poland, 1997), p. 89.
- [3] Е. И. Толыго, К. Б. Толыго, М. К. Шейнкман, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **30**, 1901 (1966).
- [4] V. S. Kortov, V. P. Shifrin, *Phys. Status Solidi (a)* **25**, 377 (1974).
- [5] M. M. Merkin, A. A. Tsertsvadze, *Phys. Status Solidi (b)* **140**, 73 (1987).
- [6] П. В. Галий, Т. М. Ненчук, О. В. Цветкова, А. М. Продивус, Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз. **33**, 94 (2000).
- [7] Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик, *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах* (Наука, Москва, 1989).
- [8] П. В. Галий, Н. А. Цаль, *Физ. тверд. тела* **27**, 3192 (1985).
- [9] П. В. Галий, М. І. Лосик, *Укр. фіз. журн.* **43**, 200 (1998).
- [10] П. В. Галий, В. П. Савчин, *Укр. фіз. журн.* **36**, 1737 (1991).
- [11] Ч. Б. Лущик, Е. А. Васильченко, И. Х. Либлик, Л. Ч. Лущик, Н. Е. Лущик, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **46**, 343 (1982).
- [12] Ю. М. Александров, Е. А. Васильченко, Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик и др., *Физ. тверд. тела* **24**, 740 (1982).
- [13] P. Schrey, R. Balzer, H. Peisl, *Phys. Status Solidi (b)* **85**, 533 (1978).
- [14] P. V. Galiy, *Proceedings of the 17th Karpacz Seminar on Exoemission and Related Phenomena*, (Turawa, Poland, 1996), p. 15.
- [15] Г. А. Михальченко, Труды кафедры ядерной физики и кафедры радиационной химии (Ленинград: ЛТИ) **1**, 2 (1971).
- [16] П. В. Галий, И. З. Гудь, Н. А. Цаль, *Укр. фіз. журн.* **29**, 265 (1984).
- [17] С. И. Пекар, *Исследования по электронной теории кристаллов* (Гостехиздат, Москва, 1951).
- [18] A. V. Gerasimov, M. M. Merkin, A. A. Tsertsvadze, *Phys. Status Solidi (b)* **120**, 711 (1983).
- [19] A. V. Gerasimov, M. M. Merkin, A. A. Tsertsvadze, *Phys. Status Solidi (b)* **128**, 693 (1985).
- [20] І. О. Вакарчук, *Квантова механіка* (ЛДУ ім. І. Франка, Львів, 1998).
- [21] H.-J. Fitting, *Kristal und Technik*, **15**, 193 (1980).
- [22] J. Llaser, E. L. Garwin, *J. Appl. Phys.* **40**, 2766 (1969).
- [23] В. А. Борисов, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **43**, 2659 (1979).
- [24] П. В. Галий, Н. А. Цаль, И. П. Антонив, *Укр. фіз. журн.* **30**, 1055 (1985).
- [25] М. А. Эланго, *Элементарные неупругие радиационные процессы* (Наука, Москва, 1988).
- [26] А. И. Адронов, В. Л. Борисов, В. Н. Лепешинская, С. В. Малышев, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **35**, 225 (1971).



**EXOELECTRON ENERGY SPECTRUM AND ESCAPE PROBABILITY IN THE  
RECOMBINATIONAL MODEL OF THE EXOELECTRON EMISSION**

P. V. Galiy, O. Ya. Mel'nyk

*Ivan Franko National University of Lviv, Department for Semiconductors Physics  
50 Drahomanov Str., Lviv, UA-79005, Ukraine*

Exoelectron emission model was developed within the frame of the bulk thermo-activated radiative defects recombination and band-energetic Auger-like mechanisms for the wide-band-gap caesium bromide insulating crystal case due to peculiarities of its structure. The model is based on the assumption of the exciton annihilation energy being the source of the exoemission phenomenon. Wave function for the  $F$ -center electron, to simplify the calculation, was chosen in the form designed by Pekar. Matrix element of electron transition from trapped ( $F$ -center) into free (exoelectron) state was attained. The elementary quantum-mechanical calculations were executed to obtain exoelectron energy spectra and their characteristics. The derived results correlate with the experimental ones.

The exoelectron emission probability has been calculated on the basis of the assumption of the isotropic angular distribution of the excited electrons and its exponential energy distribution with the same average energy  $\langle E \rangle$ . The exoelectrons effective escape depth zone under their isotropy dissipation on  $LO$ -phonons and defects scattering is estimated.

Due to the correspondence of theoretically calculated to experimental spectra, there was made a conclusion about crucial role of the near-surface layers in the resulting exoelectron energy spectra formation.