ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 7, № 1 (2003) с. 84–92

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 7, No. 1 (2003) p. 84–92

ЕНЕРҐЕТИЧНИЙ 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 екзоелектроної емісії радіяційно-опромінених широкозонних кристалів наведено результати розрахунку енерґетичних спектрів екзоелектронів, збуджених на F-центрах кристала CsBr. У дифузійній ізотропній моделі їх руху до поверхні розраховано ймовірність подолання поверхневого енерґетичного бар'єра та повну ймовірність емісії екзоелектронів. Виконано елементарні квантовомеханічні розрахунки енерґетичних 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 енерґетичного спектра емітованих екзоелектронів.

Ключові слова: екзоемісія, рекомбінаційна модель, енерґетичні спектри екзоелектронів.

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

ВСТУП

У низці праць установлено взаємозв'язок між термостимульованими процесами в аніонній підґратці опромінених кристалів, які ініціюють термоактивовані рекомбінації радіяційних дефектів, та екзоемісією електронів. Обґрунтовано також термоактиваційну оже-подібну рекомбінаційну модель релаксаційної екзоелектронної емісії (ЕЕЕ) радіяційно 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].

I. РЕКОМБІНАЦІЙНА МОДЕЛЬ ЕКЗОЕЛЕКТРОННОЇ ЕМІСІЇ

A. Термоактивовані рекомбінації в аніонній підґратці

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

В опромінених помірними дозами йонізуючих випромінювань при 295 К лужногалоїдних кристалах (ЛГК) відстані між комплементарними міжвузельними $H\left(i_a^0\right)$ і електронними $F\left(v_a^+e^-\right)$ 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 (інтерстиціялів). Вакансійні $F\left(v_a^+e^-\right)$-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 ≤ 10 імп./с [10]. Ідентифіковані в [6,8,10] $[H, F]$-рекомбінації в CsBr проходять зі "складанням" аніонних автолокалізованих екситонів (АЛЕ) $\left(e_{as}^0\right)$, оскільки енерґія ґратки CsBr з комплементарною F, H-парою аніонних дефектів, хоча й менша за її енерґію з вільним аніонним екситоном $\left(e_a^0\right)$, однак перевищує енерґію 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 фононним (безвипромінювальним) або випромінювальним каналом з відновленням реґулярного 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 ≤ 6.0 еВ [11] .

$$H\left(i_a^0\right) \longmapsto +F\left(v_a^+e^-\right)$$

$$\to i_a^0 \ldots i_a^0 e^- v_a^+ \to e_{as}^0 \xrightarrow{h\nu,\, \hbar\omega} R. \qquad (1)$$

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

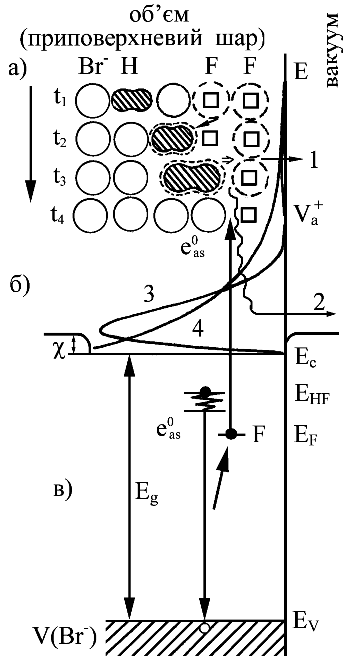

Рис. 1. "Просторово-часові"(а) та енерґетичні (б, в) модельні схеми рекомбінаційної оже-подібної екзоемісії електронів і термоактивовані рекомбінації дефектів в аніонній підґратці радіаційно-опромінених кристалів CsBr. а). Рекомбінаційні процеси, ініційовані міжвузельним атомом галогену i_a^0: рекомбінаційний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

В. Оже-подібні електронні релаксації рекомбінації центрів

Вивільнена при $[H,F]$-рекомбінації й анігіляції АЛЕ енерґія фотонним, фононним або оже-подібним каналом [14] може бути передана електронові найближче розміщеного F-ЦЗ. Ураховуючи, що електронне спорідненя CsBr $\chi = 0.1 \div 0.2$ еВ [15], а рівні енерґій F-центрів E_F знаходяться не нижче $1.8 - 2.0$ еВ від дна зони провідности, енерґії $[H,F]$-рекомбінації є достатньо для йонізації F-ЦЗ за реабсорбційним ($\cong 3.5$ еВ) або оже-подібним механізмом закидання електрона в зону провідности 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 адіябатичного 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 $F\left(v_a^+ e^-\right)$-ЦЗ анігілюючим аніонним френкелівським екситоном, тобто народження вільного електрона в оже-подібному "тричастинковому" (трирівневому) релаксаційному рекомбінаційному екзопроцесі з виділенням енерґії, достатньої для йонізації $F\left(v_a^+ e^-\right)$-центра. Тобто розглянуто процес типу

$$[H,\, F] \to (F)\,. \qquad (2)$$

Тут у квадратних дужках [ ] — пара рекомбінуючих центрів, а у круглих () — центр, що "одержує" енерґію рекомбінації і внаслідок йонізації емітує електрон. Такі оже-подібні процеси можуть постачати в зону провідности вільні електрони з вищою енерґією, аніж теплова, і максимальна її величина в CsBr при $[H,\, F] \to (F)$ рекомбінаційних оже-процесах у межах грубих енерґетичних оцінок може досягати значень $E \le E_g - 2E_F + E_i^k \cong 3.3$ еВ, де E_i^k — кінетична енерґія рухомого міжвузельного атома, яка близька до нуля у тричастинкових електронних процесах, що розглядаються (адіябатичне 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 енерґій вузьких енерґетичних зон дефектів ще можна знехтувати $N_F \le 10^{20}$ см$^{-3}$. Оцінки концентрацій радіаційних ЦЗ кристалів CsBr при УФ опроміненні ($D \le 10^4$ Ґр) дають достатні для реалізації рекомбінаційного оже-подібного процесу концентрації центрів $N_F \cong> 10^{18} \div 10^{19}$ см$^{-3}$.

Рекомбінаційний оже-подібний процес $[H, F] \to (F)$, 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 $F\left(v_a^+ e^-\right)$-центр:

$$H\left(i_a^0\right) \longmapsto +F\left(v_a^+ e^-\right) \to i_a^0 \ldots i_a^0 e^- v_a^+ \to e_{as}^0 \tag{3}$$

$$e_{as}^0 \longmapsto +F\left(v_a^+ e^-\right) \to \alpha\left(v_a^+\right) + e^{-^*} \uparrow . \tag{4}$$

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 енерґетичного бар'єра χ (електронного спорідньення), 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 енерґетичних міркувань, для того, щоб народжений екзоелектрон міг емітувати за межі кристала, йому необхідна щонайменше енерґія $E \geq \chi$, де χ — електронне спорідднення кристала (для CsBr $\chi \cong 0.11$ еВ).

II. РОЗРАХУНКИ

А. Йонізація F-центра анігілюючим екситоном

При розгляді другого етапу рекомбінаційної оже-подібної ЕЕЕ (реакція 4) завдання зводиться до знаходження ймовірности йонізації F-центра анігілюючим екситоном, тобто народження екзоелектрона за рахунок енерґії, що виділилася при анігіляції екситона (ймовірности переходу електрона $F\left(v_a^+ e^-\right)$-центра у вільний стан — зону провідности чи у вакуум при певних умовах, наведених нижче). Оскільки енерґія 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 $F\left(v_a^+ e^-\right)$-центра в основному стані має такий вигляд [17]:

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

де α — 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 α розраховується з експериментально встановлених характеристик кристала.

Для хлориду натрію α становить 2.14 Å^{-1}, а для CsBr, за нашими розрахунками, — 0.499 Å^{-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 Na_c^+. Пам'ятаючи про те, що ґратка NaCl є гранецентрованою з трьома, а CsBr об'ємоцентрованою з двома нееквівалентними напрямами, наш вибір стає зрозумілим — анізотропія для броміду цезію повинна бути менш помітною, ніж для хлориду натрію, тому вибір хвильової функції електрона F-центра у сферичносиметричному вигляді не повинен суттєво вплинути на результати. Однак слід зауважити, що при розгляді $F\left(v_a^+ e^-\right)$-центра в наближенні сильного зв'язку вважають, що хвильова функція електрона $F\left(v_a^+ e^-\right)$-центра відповідає випадкові, коли заряд електрона рівномірно розподілений по восьми найближчих йонах 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 $F\left(v_a^+ e^{-^*}\right)$-центра (реакція 4), вибирали у вигляді [18]:

$$\varphi_{\text{free}}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \begin{cases} c_f\left(\exp(\mathbf{kr}) - \exp\left(i\mathbf{k}\left(2\mathbf{a} - \mathbf{r}\right)\right)\right), & r \leq a, \\ 0, & r < a, \end{cases} \tag{6}$$

де c_f — стала нормування.

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

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

а результат інтеґрування такий:

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

$$\times\left(\frac{2}{k}\int\limits_0^a r\,(1+\alpha r)\,e^{-\alpha r}\left(\sin kr - r\frac{\sin\left(2a-r\right)k}{2a-r}\right)dr\right) \tag{8}$$

Отже, для густини ймовірности

$$W_{F\to\mathrm{free}}\left(k,a\right) = \frac{4}{7}\frac{\alpha^3}{k^2}\left\{\frac{2a^3}{3}-\frac{1}{k}\int\limits_0^a\frac{\sin\left(2k\left(r-a\right)\right)}{r-a}\,r^2dr\right\}^{-1}$$

$$\times\left(\int\limits_0^a r\,(1+\alpha r)\,e^{-\alpha r}\left(\sin kr - r\frac{\sin\left(2a-r\right)k}{2a-r}\right)dr\right)^2 \tag{9}$$

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

$$W_{F\to\mathrm{free}}\left(E,a\right) = \frac{2}{7}\frac{\alpha^3\hbar^2}{mqE}\left\{\frac{2a^3}{3}-\frac{\hbar}{\sqrt{2mqE}}\int\limits_0^a\frac{\sin\left(2\frac{\sqrt{2mqE}}{\hbar}\left(r-a\right)\right)}{r-a}\,r^2dr\right\}^{-1}$$

$$\times\left(\int\limits_0^a r\,(1+\alpha r)\,e^{-\alpha r}\left(\sin\left(\frac{\sqrt{2mqE}}{\hbar}r\right) - r\frac{\sin\left(\left(2a-r\right)\frac{\sqrt{2mqE}}{\hbar}\right)}{2a-r}\right)dr\right)^2, \tag{10}$$

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 енерґетичного спектра електронів з результатами експерименту. Такий вибір означає, що розрахований спектр *a priori* є енерґетичним 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 імовірністю $p = 0.5; 0.75; 0.99$, тобто в ділянці, сумірній з постійною ґратки кристала (перша — 3.65 Å, друга — 4.29 Å координаційні сфери). Такі оцінки слушні, коли нагадати, що в центрі об'ємоцентрованої елементарної комірки кристала CsBr може знаходитись аніонна вакансія $F\left(v_a^+e^-\right)$-центра, а заряд електрона e^- рівномірно розподілений на восьми найближчих йонах Cs_c^+ — катіонах першої координаційної сфери. У цьому випадку отримаємо три розв'язки рівняння

$$W\left(a\right)=p, \tag{11}$$

де

$$W\left(a\right)=\int\limits_0^a\omega\left(r\right)d^3r=\int\limits_0^a\varphi_F\left(r\right)\varphi_F^*\left(r\right)d^3r \tag{12}$$

$$=\int\limits_0^{2\pi}d\varphi\int\limits_0^{\pi}\sin\theta\,d\theta\int\limits_0^a r^2\left(1+\alpha r\right)^2e^{-2\alpha r}\frac{\alpha^3}{7\pi}\,dr$$

$$=1-\left(1+2\,a\alpha+2\,a^2\alpha^2+\frac{8}{7}\,a^3\alpha^3+\frac{2}{7}\,a^4\alpha^4\right)e^{-2a\alpha}.$$

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

Імовірність "локалізації" p	0.5	0.75	0.99
Зона "локалізації" a, Å	3.951	5.53	10.83

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

Розгляньмо отримані енерґетичні 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 енерґіями, більшими за висоту поверхневого бар'єра χ (0.11 еВ), тому що тільки вони можуть бути емітованими. Оскільки стала ґратки CsBr становить 4.29 Å, а при $p = 0.99$ для зони "локалізації" електрона отримано вдвічі більше значення, то енерґетичний розподіл при $a = 10.83$ Å відповідає випадкові, коли у вільний стан (зону провідности) переходить уже збуджений електрон F-центра. Особливістю одержаних енерґетичних спектрів екзоелектронів, збуджених в оже-подібних процесах, є відсутність строго фіксованих енерґій збуджених електронів $E \cong E_{HF} - E_F$, що зумовлено неперервністю енерґетичного спектра E_{HF} анігілюючих автолокалізованих екситонів, що йонізують F-центри (рис. 1в).

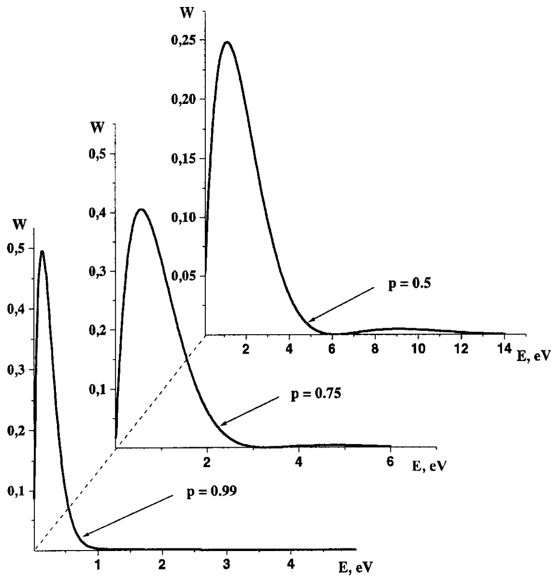

Рис. 2. Розраховані енерґетичні спектри збуджених екзоелектронів для різних значень параметра p (0.5; 0.75; 0.99) або ж "ділянок локалізації" збуджених екзоелектронів.

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

p	W^*_{tot}	W_{tot}	$\langle E^* \rangle$, eB	$E_{\text{most prob.}}$, 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

$$W^*_{\text{tot}} = \int_0^\infty W_{F\to\text{free}}(E)\, dE, \tag{13}$$

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

— повна ймовірність народження вільного екзоелектрона (13) та ймовірність народження вільного екзоелектрона, здатного подолати поверхневий енерґетичний 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));

$$\langle E^* \rangle = \frac{\int_0^\infty E W_{F\to\text{free}}(E)\; dE}{\int_0^\infty W_{F\to\text{free}}(E)\; dE}, \tag{15}$$

$$\langle E \rangle = \frac{\int_\chi^\infty E W_{F\to\text{free}}(E)\; dE}{\int_\chi^\infty W_{F\to\text{free}}(E)\; dE}, \tag{16}$$

— середня енерґія народжених вільних екзоелектронів (15) та середня енерґія вільних екзоелектронів, здатних подолати поверхневий енерґетичний бар'єр (16); $E_{\text{most prob.}}$ — найбільш імовірна енерґія екзоелектронів.

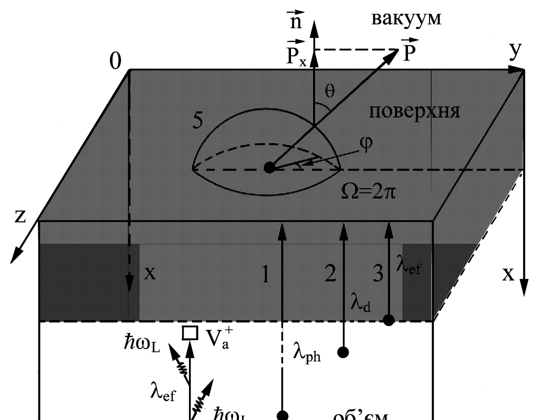

Рис. 3. Екзоемісійно-активний приповерхневий шар (скін-шар) кристала та дифузійна ізотропна модель руху збуджених екзоелектронів до емітуючої поверхні: 1 — λ_{ph} довжина загасання електронів при їх розсіянні на LO-фононах; 2 — λ_{d} довжина загасання електронів при розсіянні на нейтральних та заряджених дефектах кристала; 3, 4 — λ_{eff} ефективна глибина зони виходу екзоелектронів при їх розсіянні на LO-фононах та дефектах; 5 — рух збудженого на глибині λ_{eff} екзоелектрона у верхній півсфері ($\Omega = 2\pi$) — в напрямку до поверхні та подолання ним поверхневого енерґетичного бар'єра ($\mathbf{p}$ — імпульс електрона, p_x — проєкція 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 енерґетичних спектрах збуджених екзоелектронів можна спробувати пояснити, припустивши, що відбулася одночасна анігіляція кількох просторово близьких екситонів. Оскільки така ситуація є малоймовірною, 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 енерґетичний розподіл екзоелектронів у зоні провідности, відповідно до енерґетичного спектра народжених в оже-подібних рекомбінаційних процесах (рис. 2), можна подати у вигляді "максвелівського хвоста", що експоненційно спадає (рис. 1б).

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

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

Зрозуміло, що для електронів, збуджених на екзоемісійно активних центрах і енерґетично спроможних перейти в зону провідности, кінетична енерґія вимірюється від дна зони провідности вверх. Їхню кінетичну енерґію E і кут θ 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 енерґетичного бар'єра χ :

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

або

$$E\cos^2\theta \geq \chi\,. \tag{19}$$

Умова (19) є умовою подолання поверхневого енерґетичного бар'єра χ електронами при досягненні ними поверхні з кінетичною енерґією E і під кутом θ (θ — кут між напрямком імпульсу електрона з енерґією E і нормаллю до емітуючої поверхні кристала).

Максимальний кут виходу електронів

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

Імовірність емісії народжених електронів P, тобто подолання ними поверхневого енерґетичного бар'єра χ, може бути розрахована шляхом інтеґрування функції (17) за енерґіями та кутами в дозволених межах:

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

Оскільки розгляд ведеться в ізотропній моделі, то енерґетично-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 $f(E)$ енерґетичним розподілом із середньою енерґією $\langle E \rangle$, розрахованою з виразу істинного енерґетичного спектра народжених екзоелектронів (9) — "максвелівським хвостом" (див рис. 1б; криві 3 та 4):

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

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

$$P = \int_\chi^\infty \left(1 - \sqrt{\frac{\chi}{E}}\right) \frac{1}{\langle E \rangle} \exp\left(-\frac{E}{\langle E \rangle}\right) dE$$

$$= \exp\left(-\frac{\chi}{\langle E \rangle}\right) - \sqrt{\pi\frac{\chi}{\langle E \rangle}} \left[1 - erf\sqrt{\frac{\chi}{\langle E \rangle}}\right], \tag{23}$$

де erf — Ґауссова функція помилок, а P — імовірність подолання поверхневого енерґетичного бар'єра χ електронами, що досягли поверхні з "середнім значенням енерґії $\langle E \rangle$" (16).

Якщо вважати, що для енерґій екзоелектронів у зоні провідности справедливо $\langle E \rangle \cong 2.01$ еВ (табл. 2), а, згідно з [15], для CsBr електронне спорідження $\chi = 0.11$ еВ, тоді, відповідно до (23), $P = 0.64$ (див. рис. 4). Результати модельних розрахунків імовірности 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 енерґією ("гарячих" екзоелектронів) і в тих точках поверхні, де χ менше.

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

$$P = P \times P(x), \tag{24}$$

де $P(x)$ можна означити

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

— імовірність того, що електрон, народжений на глибині x, досягне поверхні. Множник $\frac{1}{2}$ позначає ймовірність початку руху вгору у верхній півсфері 2π (до поверхні) для електронів, народжених на межі ефективної глибини зони виходу екзоелектронів λ_{eff}, (рис. 3) імовірність досягти поверхню якої для них рівна $\frac{1}{e}$ відповідно.

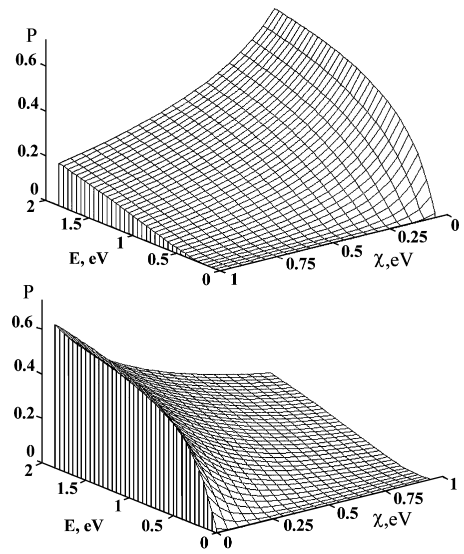

Рис. 4. Імовірності подолання народженими екзоелектронами поверхневого бар'єра залежно від їхніх енерґій у зоні провідности та енерґетичної висоти бар'єра в різних точках емітуючої поверхні.

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

C. Розрахунок ефективної глибини зони виходу екзоелектронів

Розрахунок ефективної глибини зони виходу екзоелектронів λ_{eff}, збуджених у зону провідности, з урахуванням їхнього енерґетичного 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 λ_{eff} як товщини приповерхневого шару, з якого можлива емісія з достатньою ймовірністю $\frac{1}{e}$.

Відомо, що взаємодія низькоенерґетичних електронів з акустичними фононами є пружною та ізотропною, хоча для деяких твердих тіл при наявності температурних ґрадієнтів (односторонній нагрів) у вузькому інтервалі низьких температур може спостерігатися ефект “фононного захоплення” з транспортним дрейфом електронів. Для йонних кристалів при енерґії 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 енерґетичних 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 енерґію [16,21]

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

де $n\,(T) = \left(e^{\frac{\hbar\omega_L}{kT}} - 1\right)^{-1}$ залежність кількости фононів з енерґією $\hbar\omega_L$ від температури T, а ω_L — гранична (хвильовий вектор $\mathbf{k} \to 0$) частота LO-коливань ґратки, яка для CsBr становить $1.87\cdot10^{13}$ с$^{-1}$ [16], та k — стала Больцмана. Вираз для глибини зони виходу (глибини загасання) λ_{ph} електрона з енерґією $\langle E\rangle = 2.01$ еВ при ізотропному розсіянні на LO-фононах (рис. 3), без урахування розсіяння на центрах забарвлення, отримано в [16]:

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

де $\lambda\left(\langle E\rangle\right)$ — довжина вільного пробігу екзоелектрона з енерґією $\langle E\rangle$ 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 $N_{\text{d}} \le N_F \cong 10^{18}$ см$^{-3}$, $\lambda_{\text{d}} \le 3\times10^4\times N_{\text{d}}^{-0.18}$ [23], де λ_{d} в нм, а N_{d} в см$^{-3}$, для глибини зони виходу екзоелектронів при їх розсіянні на дефектах отримали $\lambda_{\text{d}} \le 17.3 \div 17.5$ нм. Оскільки розсіяння екзоелектронів, що рухаються до поверхні, йде двома паралельним каналами (спостерігаються два паралельні процеси розсіяння) — на LO-фононах (λ_{ph}) та дефектах (λ_{d}), (рис. 3), то ефективну глибину зони виходу екзоелектронів λ_{eff} можна оцінювати за таким співвідношенням:

$$\frac{1}{\lambda_{\mathrm{eff}}} = \frac{1}{\lambda_{\mathrm{ph}}} + \frac{1}{\lambda_{\mathrm{d}}}. \tag{28}$$

З виразу (28) для ефективної глибини зони виходу отримано $\lambda_{\mathrm{eff}} = 14$ 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 імовірностей: почати ним рух уверх/у глибину від поверхні — $\frac{1}{2}$ та подолати поверхневий енерґетичний бар'єр — P. Числове значення P_0^s для CsBr становить 0.32. Остаточна ймовірність виходу електронів, утворених на глибині $x = \lambda_{\mathrm{eff}} = 14$ нм, дорівнюватиме відповідно $P_0 = P \times P(\lambda_{\mathrm{eff}}) = 0.64 \times 1/2 \times \exp(-1) \cong 0.12$. Майже така ж імовірність 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 радіяційних дефектів і відповідно їх оже-подібні електронні релаксації можуть бути механізмом ґенерації екзоелектронів у радіяційно опромінених кристалах CsBr.

Оскільки отримана ефективна глибина зони виходу екзоелектронів λ_{eff} становить $\cong 14$ нм, внесок "глибоких" екзоелектронів, збуджених у глибині кристала на відстанях $x > \lambda_{\mathrm{eff}}$ 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, радіяційної скін-дозиметрії.

[1] Х. Ф. Кяэмбре, доктор. дисерт., Тарту (1990).

[2] V. Ziraps, V. Graveris, I. Krumins, *Proceedings of the 12th International Symposium on Exoemission and its Applications*, (Polanica-Zdroj, Poland, 1997), p. 89.

[3] Е. И. Толпыго, К. Б. Толпыго, 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. Галій, 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. Галій, М. І. Лосик, Укр. фіз. журн. **43**, 200 (1998).

[10] П. В. Галий, В. П. Савчин, Укр. физ. 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. физ. журн. **29**, 265 (1984).

[17] С. И. Пекар, *Исследования по электронной теории кристаллов* (Гостехиздат, Москва, 1951).

[18] A. B. Gerasimov, M. M. Merkin, A. A. Tsertsvadze, Phys. Status Solidi (b) **120**, 711 (1983).

[19] A. B. 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. Llacer, 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. физ. 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.