

УДК 535.37

ВЛИЯНИЕ ОДНОМЕРНОЙ ДИФФУЗИИ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ НА КИНЕТИКУ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

А. Н. Васильев, Б. Н. Яценко

(кафедра оптики и спектроскопии)

E-mail: dd_boris@rambler.ru

Работа посвящена исследованию влияния внешнего поля, обеспечивающего дрейф возбуждений, на выход и кинетику люминесценции в условиях приповерхностного тушения люминесценции. На основании решения нестационарного уравнения для концентрации возбуждений, определяются зависимости интенсивности объемной люминесценции и скорости приповерхностной рекомбинации от времени и внешнего поля. Выделены области существенно неэкспоненциального характера затухания скоростей рекомбинации.

Одним из основных механизмов потерь энергии при возбуждении широкозонных диэлектриков вакуумным ультрафиолетовым (ВУФ) и рентгеновским излучением является механизм приповерхностных потерь [1]. Эти потери возникают из-за безызлучательной гибели электронных возбуждений на поверхности кристалла. Приповерхностные потери наиболее ярко наблюдаются при возбуждении около края фундаментального поглощения кристалла [2] и в области краев поглощения верхних остовных уровней [3]. В работе [4] этим эффектом объясняется отрицательный скачок выхода люминесценции в области рентгеновского края поглощения.

Подробное теоретическое рассмотрение модели приповерхностных потерь проведено в работах [5–7]. В частности, в работе [7] показывается, что кинетика люминесценции при учете приповерхностных потерь будет существенно отличаться от экспоненциальной, и отличие этой кинетики от экспоненциальной целиком определяется параметром kL , где k — коэффициент поглощения, а L — диффузионная длина (т. е. среднее расстояние, на которое смещается частица за полное время жизни возбуждения). При этом квантовый выход стационарной люминесценции с ростом параметра kL будет падать пропорционально $(1 + kL)^{-1}$ [5, 7].

Следует отметить, что при рассмотрении этой модели не учитывался дрейф электронных возбуждений под действием внешних полей. Такими полями могут быть поля напряжений в приповерхностной области кристаллов, обеспечивающие направленный дрейф экситонов, или электрические поля, обеспечивающие дрейф электронов и дырок в разных направлениях. Электрические поля могут создаваться внешними источниками или возникать в случае зарядки кристалла из-за вылета фотоэлектронов, в плотных треках, возникающих после пролета тяжелых ионизирующих частиц и т. д. Необходимость учета влияния таких полей на выход и кинетику люминесценции в кристаллах подчеркивалась, например, в работе [1]. Это и определило тему настоящей работы.

Поверхностные эффекты можно описать, если предположить, наличие двух каналов рекомбинации электронных возбуждений — объемного и поверхностного. При этом в модели приповерхностного тушения предполагается, что все тушители являются стационарными дефектами, находящимися на поверхности кристалла (будем считать, что кристалл заполняет полупространство $x > 0$). Для простоты предположим, что концентрация тушителей намного больше, чем концентрация возбуждений. Это позволит пренебречь уменьшением концентрации тушителей со временем. Возбуждения, созданные мягкими рентгеновскими лучами, а особенно ВУФ-излучением, первоначально распределены довольно близко от поверхности из-за большого коэффициента поглощения. Поверхность ионных кристаллов содержит большое количество дефектов и тем самым может служить сильным тушителем люминесценции.

Как известно, при поглощении фотонов с энергией шире запрещенной зоны создаются электронно-дырочные возбуждения, причем в большинстве широкозонных кристаллов подвижность электронной компоненты много выше подвижности дырочной компоненты. В связи с этим можно считать, что дырки достаточно быстро локализуются или захватываются на дефекты, и электрическое поле будет в основном влиять на диффузию электронов. Рекомбинационный член в кинетических уравнениях для электронов будет состоять из суммы нелинейного члена, описывающего электронно-дырочную рекомбинацию, и линейного члена, описывающего захват на стационарные дефекты в объеме кристалла. Ниже мы будем предполагать, что концентрация дефектов будет много больше концентрации фотоиндуцированных носителей.

Рассмотрим модель диффузионного переноса энергии во внешнем электрическом поле, действующем только на одну из компонент. Если ограничиться только сильным поверхностным тушением (бесконечная скорость гибели возбуждений) и считать внешнее электрическое поле однородным, то нестационарное одномерное уравнение для кон-

центрации электронных возбуждений $n(x, t)$, может быть записано в следующем виде:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \mu E \frac{\partial n}{\partial x} = -\frac{n}{\tau} \quad (1)$$

с граничными и начальными условиями:

$$\begin{aligned} n(0, t) = 0; \quad n(+\infty, t) = 0; \\ n(x, 0) = I_s \alpha k \exp(-kx), \end{aligned} \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии, τ — время жизни электронных возбуждений в объеме (которое может быть меньше характерного времени радиационной гибели τ_R), μ — подвижность электронного возбуждения. При этом E — проекция вектора напряженности внешнего электрического поля на ось x , k — коэффициент поглощения, I_s — поток фотонов, проходящих через поверхность кристалла, α — среднее число электронных возбуждений, рожденных одним поглощенным фотоном (при большой энергии фотона это число может превышать единицу). Первое из граничных условий (2) будет соответствовать бесконечной скорости рекомбинации в приповерхностной области.

Будем рассматривать релаксацию после δ -образного электронного возбуждения. В этом случае уравнение (1) с граничными и начальными условиями (2) может быть решено методом Фурье-преобразования по времени. Вводя Фурье-образ $\tilde{n}(x, \omega)$ как

$$\tilde{n}(x, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} n(x, t) \exp[-it\omega] dt \quad (3)$$

из уравнения (1) с начальными и граничными условиями (2), можно получить следующее уравнение для Фурье-образа $\tilde{n}(x, \omega)$:

$$\frac{\partial^2 \tilde{n}}{\partial x^2} + \left(\frac{\mu E}{D}\right) \frac{\partial \tilde{n}}{\partial x} - \left(\frac{1 + i\omega\tau}{D\tau}\right) \tilde{n} = -\frac{I_s \alpha k}{\sqrt{2\pi} D} \exp[-kx] \quad (4)$$

с граничными условиями:

$$\tilde{n}(0, \omega) = 0; \quad \tilde{n}(+\infty, \omega) = 0. \quad (5)$$

Решая это неоднородное дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных, получим следующее выражение для $\tilde{n}(x, \omega)$:

$$\tilde{n}(x, \omega) = \frac{I_s \alpha k}{\sqrt{2\pi} (k^2 D - \mu E k - (\tau^{-1} + i\omega))} \times \left(e^{-\lambda(\omega)x} - e^{-kx} \right), \quad (6)$$

где $\lambda(\omega)$ — один из корней характеристического уравнения для (4):

$$\lambda(\omega) = \left(\mu E + \sqrt{(\mu E)^2 + 4(\tau^{-1} + i\omega)} \right) / 2D, \quad (7)$$

удовлетворяющий соотношению $\text{Re } \lambda > 0$.

Фурье-образ интенсивности люминесценции $\tilde{I}_l(\omega)$ может быть получен интегрированием по всему пространству ($x > 0$) функции $\tilde{n}(x, \omega)$:

$$\tilde{I}_l(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{\tilde{n}(x, \omega)}{\tau_R} dx = \frac{I_s \alpha \tau}{\sqrt{2\pi} \tau_R (k\lambda(\omega)L^2 + 1 + i\omega\tau)}, \quad (8)$$

где введена диффузионная длина за полное время жизни $L = \sqrt{D\tau}$. Обратное преобразование этого образа к функции времени приводит к следующей зависимости люминесценции от времени:

$$\begin{aligned} I_l(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{I}_l(\omega) e^{it\omega} d\omega = \frac{I_s \alpha \eta}{\tau} \exp(-\gamma t_1) \times \\ \times [(1 - F) \exp((1 - 2F)t_1) \text{erfc}((1 - F)\sqrt{t_1}) - \\ - F \text{erfc}(F\sqrt{t_1})] (1 - 2F)^{-1}, \end{aligned} \quad (9)$$

где введены следующие обозначения: $\eta = \frac{\tau}{\tau_R} \leq 1$ — эффективность люминесценции, функция $\text{erfc}(x) = 1 - \Phi(x)$, $\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz$ — функция ошибок,

$t_1 = t/\tau_D$ — нормированное время, $\tau_D = (Dk^2)^{-1}$ — характерное время диффузионного расплывания пакета начальной ширины $1/k$, $\gamma = \tau_D/\tau$. Здесь также введен параметр $F = \frac{v_E}{v_D} = \frac{\tau_D}{\tau E} = \frac{\mu E}{2Dk}$, который представляет собой отношение характерной скорости направленного дрейфа электронных возбуждений под действием электрического поля $v_E = \mu E/2$ к характерной скорости диффузионного расплывания пакета $v_D = kD$. Величину F можно также трактовать, как отношение характерного времени диффузионного расплывания τ_D к характерному времени дрейфа электронных возбуждений τ_E (время, за которое электронное возбуждение дрейфует на расстояние $1/k$ под действием электрического поля).

На основе формулы (9) нетрудно также получить зависимость от времени потока частиц, гибнущих на поверхности $x = 0$:

$$\begin{aligned} S(t_1) = \frac{I_s \alpha \exp(-\gamma t_1 - F^2 t_1)}{\tau_D \sqrt{\pi} \sqrt{t_1}} [1 + \exp((F - 1)^2 t_1) \times \\ \times (F - 1) \sqrt{\pi t_1} (1 + \Phi((F - 1)\sqrt{t_1}))]. \end{aligned} \quad (10)$$

В начальной области формула (10) будет иметь бесконечную производную, связанную с тем, что мы предположили бесконечную скорость гибели возбуждений на поверхности (первое из граничных условий (2)). Учет конечности скорости гибели приводит к быстрому экспоненциальному спаду в начальной области.

Асимптотики кинетики (9) на малых временах ($t_1 \ll 1$) будут иметь корневую особенность:

$$I_l(t_1) \approx \frac{I_s \alpha \eta}{\tau} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t_1} + (1 - F - \gamma)t_1 + \dots \right). \quad (11)$$

Асимптотики на больших временах будут определяться величиной параметра F . Так, например, если $F < 0$, то кинетика на больших временах приближается к экспоненциальной с постоянной времени, характерной для случая отсутствия тушения:

$$I_l(t_1) \approx \frac{I_s \alpha \eta}{\tau} \exp(-\gamma t_1) \left(\left[\frac{-2F}{1-2F} \right] + \dots \right) \quad (12)$$

при $-F\sqrt{t_1} \gg 1$.

Если $0 < F < 1$, то

$$I_l(t_1) \approx \frac{I_s \alpha \eta}{\tau} \exp(-\gamma t_1) \times \left(\frac{t_1^{-3/2}}{2\sqrt{\pi}F^2(1-F)^2} \exp(-F^2 t_1) + \dots \right) \quad (13)$$

при $(1-F)\sqrt{t_1} \gg 1$.

Если $F > 1$, то

$$I_l(t_1) \approx \frac{I_s \alpha \eta}{\tau} \exp(-\gamma t_1) \times \left(\frac{2(1-F)}{1-2F} \exp((1-2F)t_1) + \dots \right) \quad (14)$$

при $(F-1)\sqrt{t_1} \gg 1$.

Будем рассматривать отрицательно заряженные электронные возбуждения, которым соответствует значение $\mu > 0$. Из формул (9) и (10) получим зависимость от времени потока частиц, гибнущих на поверхности $x = 0$, представленную на рис. 1, а и кинетики люминесценции, представленные на рис. 1, б.

Из рис. 1, б видно, что при $F < 0$ (т.е. $E < 0$) затухание люминесценции происходит медленнее, чем при $F = 0$ (электрическое поле $E = 0$). Причем этот эффект проявляется тем сильнее, чем больше по модулю значение F (для случая отрицательных полей). При достаточно больших отрицательных полях $|F| \gg 1$, интенсивность люминесценции на больших временах определяется только полным объемом временем жизни $I_l(t) \sim e^{-\gamma t_1}$ в соответствии с формулой (12). Этот эффект можно объяснить тем, что в случае $E < 0$, электрическое поле смещает отрицательно заряженные электронные возбуждения вправо от плоскости $x = 0$, не допуская их выхода на поверхность, где они гибнут безызлучательно.

При $F > 0$ (т.е. $E > 0$) затухание люминесценции происходит существенно быстрее, чем при $F = 0$. Этот эффект опять-таки усиливается с ростом F . Быстрое затухание люминесценции при $E > 0$ можно объяснить тем, что такое электрическое поле смещает отрицательно заряженные электронные возбуждения влево, стимулируя безызлучательную гибель электронных возбуждений на поверхности кристалла.

Наличие дополнительного электрического поля ведет также к изменению квантового выхода стационарной люминесценции. При учете электрического

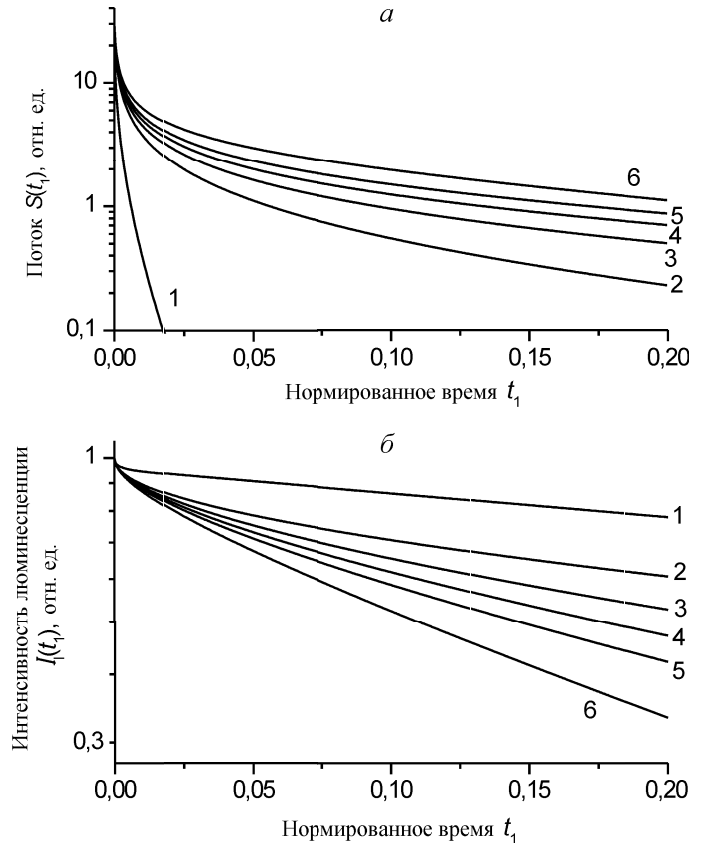


Рис. 1. Зависимость от нормированного времени t_1 потока частиц $S(t_1)$, гибнущих на поверхности $x = 0$, нормированного на $I_s \alpha / \tau_D$ (верхний рисунок), и интенсивности люминесценции $I_l(t_1)$, нормированной на $I_s \alpha \eta / \tau$ (нижний рисунок) для случая $\gamma \equiv \tau_D / \tau = 1$. Для кривых 1-6 параметры F равны $-10, -1, 0, 0.6, 1.1$ и 2 соответственно

поля квантовый выход люминесценции будет иметь вид:

$$\eta_{lum} = \frac{\alpha \eta}{1 + kL^*}, \quad (15)$$

где $L^* = L \left(FkL + \sqrt{(FkL)^2 + 1} \right)$ — эффективная диффузионная длина. В случае больших полей $F \gg 1$, асимптотика для L^* будет зависеть от знака F . Так при $F > 0$ $L^* \approx L(2FkL + \dots)$, а при $F < 0$ $L^* \approx L((2|F|kL)^{-1} + \dots)$. Таким образом, внешнее электрическое поле может увеличивать или уменьшать квантовый выход люминесценции, изменяя эффективную диффузионную длину.

Уравнения, аналогичные уравнениям (1), (2), возникают и в ряде других случаев, в частности, при переносе модели «черной сферы» диффузионно-контролируемой рекомбинации на одномерный случай (цепочку) в поле, направленном вдоль цепочки. При этом начальное пространственное распределение одних зарядов относительно других (член с $e^{-k|x|}$) может формироваться не за счет коэффициента поглощения света в веществе, а за счет разлета компонент электронно-дырочной пары на этапе термализации (в этом случае $1/k$ — средняя длина разлета). Границы «черной сферы» $x = \pm R$ при этом аналогичны рассмотренной выше границе

кристалла. Однако в этом случае нужно в качестве решения взять сумму приведенных выше решений для положительного и отрицательного поля (что соответствует положительной и отрицательной полуосям). Следует подчеркнуть, что уравнение (1) будет удовлетворительно описывать эти процессы при условии отсутствия гибели электронных возбуждений за пределами «черной сферы», т. е. $\tau, \tau_R \rightarrow \infty$, и в случае достаточно больших полей $E > \frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R_0}$, где e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость кристалла, ϵ_0 — электрическая постоянная, $R_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT}$ — радиус Онсагера, k — постоянная Больцмана, T — температура. Численные оценки приводят к следующим ограничениям на значения полей для типичных диэлектрических кристаллов: для комнатной температуры $T = 293$ К $E > 6 \times 10^5$ В/м, а для температуры $T = 3$ К $E > 70$ В/м. В этом случае излучательная гибель электронных возбуждений будет происходить не на всем пространстве цепочки, а лишь на границе «черной сферы». Резюмируя сказанное, можно получить следующее выражение для интенсивности люминесценции в случае диффузионно-контролируемой рекомбинации на одномерной цепочке в поле (оно может быть получено из формулы (10), если суммировать потоки справа и слева от центра рекомбинации в пределе $\gamma \rightarrow 0$):

$$I_l(t_1) = \frac{I_s \alpha}{\tau_D} \frac{e^{-kR}}{2} \frac{e^{-F^2 t_1}}{\sqrt{\pi} \sqrt{t_1}} \times \left[2 + \sqrt{\pi} \sqrt{t_1} \left((-1 + F) e^{(1-F)^2 t_1} \operatorname{erfc}((1-F)\sqrt{t_1}) - (1 + F) e^{(1+F)^2 t_1} \operatorname{erfc}((1+F)\sqrt{t_1}) \right) \right]. \quad (16)$$

Кинетики люминесценции, получаемые в соответствии с формулой (16), представлены на рис. 2.

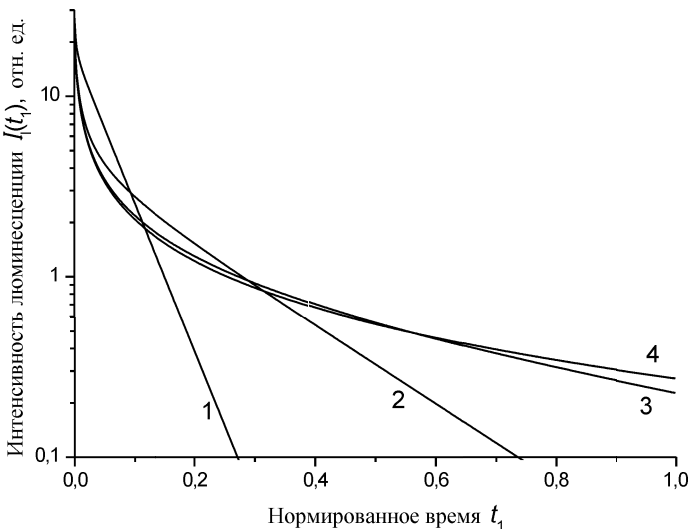


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции $I_l(t_1)$ в случае диффузионно-контролируемой рекомбинации на одномерной цепочке в электрическом поле, нормированной на $I_s \alpha / \tau_D$, от времени t_1 . Кривые 1–4 соответствуют $F = \pm 10, \pm 3, \pm 1, 0$

Из рис. 2 и формулы (16) видно, что кинетика люминесценции в случае диффузионно-контролируемой рекомбинации на одномерной цепочке в поле определяется абсолютным значением параметра F (ввиду симметрии задачи). На малых временах ($t_1 \ll 1$) кинетика люминесценции резко спадает:

$$I_l(t_1) = \frac{I_s \alpha}{\tau_D} \frac{e^{-kR}}{2} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi} \sqrt{t_1}} - 2 + \frac{2(2 + F^2) \sqrt{t_1}}{\sqrt{\pi}} \right).$$

Скорость затухания люминесценции на малых временах (после завершения начального скачка) для больших значений параметра F меньше, чем для малых F , из-за мощного потока частиц на одну из границ «черной сферы», обусловленного электрическим полем. На больших временах этот поток ослабевает из-за уменьшения числа электронных возбуждений, и скорость затухания люминесценции тем выше, чем больше абсолютное значения параметра F , т. е. возрастает с ростом электрического поля E .

Таким образом, внешнее электрическое поле может существенно изменить кинетику рекомбинации в эффекте приповерхностных потерь. Оно может усиливать или ослаблять затухание люминесценции, а также увеличивать или уменьшать квантовый выход люминесценции. Кинетика люминесценции и квантовый выход будут целиком определяться значениями безразмерных параметров γ и F . Согласно [7], значение параметра kL в ионных кристаллах (при возбуждении излучением, находящимся в диапазоне от ВУФ до мягкого рентгена) может меняться в диапазоне от 10 до 0.1. Поэтому в случае диффузии электронов в ионном кристалле электрическое поле может уже существенно влиять на выход и кинетику люминесценции при $E \geq 5 \cdot 10^4$ В/м.

Литература

1. Бельский А.Н. Локализация и взаимодействие электронных возбуждений, создаваемых рентгеновским синхротронным излучением в неорганических сцинтилляторах: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2000.
2. Ackermann Ch., Brodmann R., Hahn U. et al. // Phys. Stat. Solidi (b). 1976. **74**. P. 579.
3. Elango M.A., Pruulmann J., Zhurakovskii A.P. // Phys. Stat. Solidi (b). 1983. **115**. P. 399.
4. Rogalev A., Goulon J. // J. de Physique. 1997. **7**. P. 565.
5. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М., 1990.
6. Васильев А.Н., Михайлин В.В. Введение в спектроскопию твердого тела. М., 1987.
7. Васильев А.Н. Релаксация электронных возбуждений, создаваемых ВУФ и рентгеновскими фотонами в широкозонных диэлектриках: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1995.

Поступила в редакцию
31.01.03