

УДК 621.373.826

ОБ ЭКСИТОННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ЭЛЕКТРОННО–ДЫРОЧНОЙ ПЛАЗМЕ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

В.И. Афонин

e-mail: afonin@five.ch70.chel.su

Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский НИИ технической физики
имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск, Россия

Статья поступила 22 мая 2004 г.

Согласно [1], механизм лазерного разрушения идеально чистых прозрачных твердых тел связывается с оптическим пробоем, обусловленным развитием процесса лавинной ударной ионизации. В работе [2] рассмотрение задачи о лавинном пробое прозрачных диэлектриков основывалось на элементарной теории взаимодействия электронов зоны проводимости с лазерным излучением (ЛИ). Это позволило учесть диффузионные и рекомбинационные процессы в электронно–дырочной плазме, оценить влияние пондеромоторной силы ЛИ и электрон–фононного взаимодействия на развитие электронной лавины, определить критерии пробоя твердых прозрачных диэлектриков. Было показано [3], что наряду с таким критерием пробоя как пороговая интенсивность лазерного излучения $q_{кр}$, следует рассматривать не менее важный критерий — характерное время $t_{кр}$ ввода в диэлектрик энергии, необходимой для его разрушения, по сути, поверхностную плотность энергии излучения $E_{кр}$. При этом выяснилось, что если оценка $q_{кр}$ удовлетворительно согласуется с экспериментальной величиной, то оценка $E_{кр}$ (в частности, $E_{кр} \sim 55$ Дж/см² для NaCl и CO₂– лазера при $q_{кр} \sim 30$ ГВт/см²) существенно отличается от экспериментальных значений [4], согласно которым порог оптического разрушения кристалла NaCl составляет $E_{кр} \sim 5 \dots 10$ Дж/см². Это и послужило основанием для более детального рассмотрения элементарных физических процессов, протекающих в электронно–дырочной плазме прозрачных диэлектриков, прежде всего рекомбинационных.

Как известно [5], в зависимости от механизма различают три вида рекомбинации: межзонную, через локальные центры и поверхностную. Межзонная рекомбинация осуществляется при переходе электрона из зоны проводимости в валентную зону и сопровождается аннигиляцией электрона и дырки. Межзонная рекомбинация играет основную роль в веществах с шириной запрещенной зоны порядка 0,2...0,3 эВ и меньше. Если ширина зоны более 0,5 эВ, то при наличии в кристалле дефектов, энергетические уровни которых лежат в запрещенной зоне, возможен процесс рекомбинации через локальные центры. В этом случае дефект решетки, способный захватить свободный электрон и/или дырку, называют рекомбинационной ловушкой. Для того чтобы дефект привел к рекомбинации (аннигиляции) пары электрон–дырка, он должен взаимодействовать как с зоной проводимости, так и с валентной зоной. Поверхностная рекомбинация происходит через поверхностные рекомбинационные ловушки. Наконец, возможна и экситонная рекомбинация, когда электрон и дырка образуют в качестве промежуточного состояния экситон.

Исходя из этого, можно считать, что в идеально чистых диэлектриках с широкой энергетической щелью экситонная рекомбинация должна играть основную роль. Представляется естественным, что в этом случае возможны процессы как фоторекомбинации, так и тройной рекомбинации, в ре-

зультате которых и образуются экситоны, а избыток энергии либо высвечивается, либо передается свободному носителю заряда. Соответственно такому представлению вычислим константу скорости экситонной рекомбинации, не рассматривая вопросы, связанные с собственно распадом экситона (ионизация, аннигиляция электрона со «своей» дыркой).

Для описания экситона существует два различных предельных приближения [6]. В модели Френкеля экситон рассматривается как сильно связанная система. При этом дырка, входящая в состав экситона, обычно принадлежит тому же атому, что и электрон. Поскольку энергия возбуждения электронов в отрицательных ионах меньше, чем в положительных, то в ионных кристаллах экситоны с наименьшими энергиями локализованы на отрицательных ионах. По существу, экситоны Френкеля представляют возбужденные состояния отрицательных ионов галогенов. При этом экситонные энергетические уровни должны располагаться в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости. Это следует из результатов исследования спектров поглощения электромагнитного излучения в ионных кристаллах, согласно которым экситонный пик поглощения находится на склоне кривой поглощения в области основной частоты [7]. Этой частоте соответствует энергия квантов, равная ширине запрещенной зоны E_0 .

В модели Мотта — Ванье экситон рассматривается как слабо связанная система, в которой расстояние между электроном и дыркой считается большим по сравнению с постоянной решетки. При этом собственные значения энергии E_n , являющиеся энергией связи экситона, расположены у дна зоны проводимости и образуют водородоподобную серию $E_n = -\mu e^4 2\hbar^{-2} \eta^{-2} n^{-2}$, где μ — приведенная масса электрона и дырки, e — заряд электрона, n — главное квантовое число, η — диэлектрическая проницаемость вещества.

Основное энергетическое состояние ($n=1$) экситона отстоит от потолка валентной зоны на расстоянии $E_0 = -\mu e^4 2\hbar^{-2} \eta^{-2} / 2$. Если принять $\mu = m/2$, где m — масса электрона, то $E_n = -2^{-1} \eta^{-2} Ry / n^2$, где $Ry = me^4 \hbar^{-2} / 2 = 13,6$ эВ — потенциал ионизации атома водорода. Если радиус экситона достаточно велик, то взаимодействие электрона и дырки с ионами решетки приводит к поляризации решетки, а покоящиеся электрон и дырка взаимодействуют по закону Кулона — $e^2 \eta_0^{-1} r^{-2}$, где $\eta = \eta_0$ — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла. Если радиус экситона мал, то тяжелые ионы решетки не успевают следить за движением электрона и дырки. В этом случае их взаимодействие также кулоновское, но с высокочастотной диэлектрической проницаемостью $\eta = \eta_\infty$.

Как отмечалось выше, водородоподобная модель экситона пригодна тогда, когда орбита электрона охватывает большое число узлов в кристалле. Это требование удовлетворяется, если диэлектрическая проницаемость достаточно высока. У ионных кристаллов $\eta_\infty \sim 2$, что в несколько раз меньше статической η_0 . Например, у NaCl статическая диэлектрическая проницаемость $\eta_0 = 5,62$; высокочастотная $\eta_\infty = 2,32$; постоянная решетки $A = 2,81 \cdot 10^{-8}$ см. Следовательно, радиус $r = 2\hbar n^2 \eta m^{-1} e^{-2}$ основного состояния экситона составляет $r_1 \sim 5,96 \cdot 10^{-8}$ см в статическом случае и $r_1 \sim 2,46 \cdot 10^{-8}$ см — в высокочастотном.

В общем случае зависимость диэлектрической проницаемости от расстояния между электроном и дыркой дается соотношением [8]

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0} + \left(\frac{1}{\eta_\infty} - \frac{1}{\eta_0} \right) \exp \left(-\frac{r}{r_0} \right),$$

где $r_0 = (\hbar / (2m\Omega))^{1/2}$, Ω — частота продольного оптического фонона. Тогда можно переписать соотношение $r_1 / \eta = 2a_0$, где $a_0 = \hbar m^{-1} e^{-2} = 0,53 \cdot 10^{-8}$ см — боровский радиус, в виде

$$r_1 \left[\eta_0^{-1} + \left(\eta_\infty^{-1} - \eta_0^{-1} \right) \exp \left(-\frac{r_1}{r_0} \right) \right] = 2a_0,$$

откуда (при $\Omega = 5,3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ для оптического фонона с энергией 0,038 эВ в кристалле NaCl) находим $r_1 \sim 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, что соответствует диэлектрической проницаемости кристалла $\eta \sim 2,72$. Отсюда следует, что данная модель экситона применима лишь для высоковозбужденных состояний ($n \gg 1$). Нижние состояния экситона, видимо, больше соответствуют модели Френкеля. Тем не менее, при вычислении константы скорости рекомбинации для кристалла NaCl в поле ЛИ будем основываться на водородоподобной модели экситона с $\eta \sim 2,72$, что оправдывается следующими соображениями.

По аналогии с процессом рекомбинации при тройных столкновениях в низкотемпературной водородной плазме [9], можно предположить, что и в электронно-дырочной плазме кристалла он начинается с захвата электрона дыркой и образования экситона в высоковозбужденном состоянии, которое затем снимается при столкновениях с электронами, фононами и при радиационных переходах. При этом в области, где расстояния между уровнями экситона $\Delta E_n < T, \varepsilon_0$, наиболее вероятны только столкновительные переходы между соседними уровнями, в области низких уровней (при $\Delta E_n > T, \varepsilon_0$) к ним добавляются и радиационные переходы. В конечном итоге энергия, выделяющаяся при рекомбинации, трансформируется в тепло (за исключением, может быть, излучения).

Исходя из диффузионной модели процесса рекомбинации в водородной плазме [9], уравнения диффузии для экситонов можно записать в виде

$$\frac{\partial N_n}{\partial t} = -\frac{\partial j_n}{\partial n},$$

$$j_n = -(\alpha_{n-1, n} N_e) \left[\frac{\partial N_n}{\partial n} + \left(\frac{\Delta E_n}{kT} - \frac{2}{n} \right) N_n \right],$$

где N_n — плотность экситонов в состоянии n , $\alpha_{n-1, n} = D N_e^{-1} (\Delta E_n)^{-2}$ — константа скорости перехода $(n-1) \rightarrow n$ в электронных ударах, $\Delta E_n \sim |dE_n/dn| = \eta^{-2} R y n^{-3}$ — расстояние между энергетическими уровнями экситона, $D = 2(2\pi)^{1/2} e^4 E_n N_e \ln \Lambda_1 / [3(mrT)^{1/2}]$ — коэффициент диффузии, $\ln \Lambda_1 \sim 1$ — «кулоновский логарифм», T — температура электронов, k — постоянная Больцмана.

В стационарном случае $j_n = \text{const}$ линейное уравнение, следующее из уравнений диффузии, легко интегрируется, так что

$$N_n = -\frac{j_n}{N_e} n^2 \exp \frac{E_n}{kT} \int_{n_0}^n \frac{\exp(-E_n/kT) dn}{n^2 \alpha_{n-1, n}}$$

где n_0 — постоянная интегрирования. Согласно [9], в области небольших значений n интеграл быстро сходится и практически не зависит от конкретного выбора n_0 . Тем самым снимается вопрос об описании экситона при $n \sim 1$. Если воспользоваться условием в области больших значений n , где устанавливается равновесие Саха-Больцмана:

$$N_n = -n^2 \exp \left(\frac{E_n}{kT} \right) \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} N_e N_p$$

при $n \rightarrow \infty$, то из предыдущего следует выражение для потока

$$-j_n = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} N_e^2 N_p \left[\int_{n_0 \sim 1}^{\infty} \frac{\exp(-E_n/kT) dn}{n^2 \alpha_{n-1,n}} \right]^{-1} = b N_e^2 N_p,$$

где N_p — плотность дырок, b — константа скорости рекомбинации. Подставляя сюда E_n , $\alpha_{n-1,n}$, ΔE_n , D и переходя к переменной $x=1/n$, нетрудно вычислить константу скорости рекомбинации электронов и дырок в экситоны при тройных столкновениях

$$b = \frac{b_r}{2^{3/2} \eta^3},$$

где $b_r = 5,42 \cdot 10^{-26} \langle E \rangle^{-9/2}$ — константа скорости рекомбинации водородного иона [9] при средней энергии электрона $\langle E \rangle \ll Ry$.

Подчеркнем, что акты рекомбинации приводят в конечном итоге к образованию экситонов в основном состоянии. Поскольку в случае NaCl энергия экситона в основном состоянии составляет $J \sim 0,92$ эВ и намного превышает энергию кванта излучения CO_2 - лазера ($\omega \hbar = 0,136$ эВ), то однофотонную ионизацию экситона можно не учитывать.

Как отмечалось, экситонная рекомбинация сопровождается выделением энергии. Для того чтобы произошел захват электрона дыркой с образованием высоковозбужденного состояния экситона, необходимо, чтобы электрон, пролетая мимо дырки, передал другому электрону выделяющуюся при захвате потенциальную энергию, которую можно приближенно считать равной его тепловой энергии. Трансформация этой энергии в тепло кристалла происходит при последующем электрон-фононном взаимодействии. Кроме того, кристалл нагревается и в процессе деэxcитации экситона в столкновениях с тепловыми электронами и оптическими фононами. Таким образом, для оценки мощности энергии, выделяющейся при рекомбинации, можно воспользоваться соотношением W_r (эВ/с) $\sim b N_e^2 (\langle E \rangle + J_0)$, где $\langle E \rangle$ — энергия рекомбинирующего электрона.

Заключение

По сравнению с константой скорости рекомбинации водородных ионов константа скорости экситонной рекомбинации уменьшается на фактор $k_1 = \left(2^{3/2} \eta^3 \right)^{-1}$, (η — диэлектрическая проницаемость). Мощность рекомбинационного нагрева составляет величину $\sim b N_e^2 (\langle E \rangle + J_0)$.

Список литературы

1. Маненков А.А., Прохоров А.М. Лазерное разрушение прозрачных твердых тел // УФН, 1986. Т. 148. Вып. 1. С. 179—211.
2. Афонин В.И. Элементарная теория лазерного пробоя прозрачных твердых тел // Известия Челябинского Научного Центра, 2003. Вып. 1. С. 14—20.
3. Афонин В.И. О критериях лазерного разрушения прозрачных твердых тел // Известия Челябинского Научного Центра, 2003. Вып. 1. С. 21—26.
4. Иванов В.В., Михайлов Ю.А., Осетров С.М. и др. Поверхностная лучевая прочность оптических и лазерных стекол для пикосекундных импульсов // Квантовая электроника, 1995. Т. 22. № 6. С. 589—592.
5. Шалимова К.В. Физика полупроводников // М.: Энергия, 1976. 416 с.
6. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела // М.: Наука, 1978. 792 с.
7. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела // М.: Мир, 1969. 558 с.
8. Давыдов А.С. Физика твердого тела // М.: Наука, 1976. 640 с.
9. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений // М.: Наука, 1966. 688 с.