

Вплив структури поверхні кристалів на спектри іонізаційно-стимульованої емісії

Показано, що ступінь неупорядкованості поверхні кристала істотно впливає на структуру енергетичних розподілів частинок, емітованих у результаті підпорогових механізмів. У реальному кристалі й, зокрема, на його поверхні час життя різних збуджених електронних станів характеризуються деяким розподілом із певним середнім значенням. Тому при моделюванні атомарних процесів, визначених релаксацією електронних збуджень, доцільно задавати деякий розподіл часів життя електронних збуджень.

Ключові слова: поверхня кристала, час життя збудженого стану, іонізаційно-стимульована емісія, енергетичні розподіли.

Постановка наукової проблеми та її значення. Останнім часом дослідження поверхні кристалів не втрачає актуальності, що зумовлено, насамперед, зменшенням розмірів електронних приладів, широким застосуванням тонкоплівкової та наноелектронних технологій. Властивості поверхні можуть бути суттєво відмінними від об'ємних властивостей речовини. Елементний склад поверхні, її електронна структура визначають механічні, хімічні, оптичні й інші властивості поверхні. Виникла потреба цілеспрямованого формування кристалічної поверхні з попередньо заданими властивостями. Для цього активно застосовуються технології з використанням фотонів, електронів, іонів. Тому існує зацікавленість у вивченні процесів взаємодії різних видів випромінювань із поверхнею твердого тіла, зокрема впливу випромінювань низької енергії, яке призводить до так званого підпорогового дефектоутворення [4, с. 6]. Незважаючи на велику кількість проведених досліджень, зокрема на поверхні лужно-галоїдних кристалів (ЛГК), у багатьох випадках ще не встановлено дійсні механізми виникнення структурних дефектів унаслідок релаксації електронних збуджень. Це пов'язано з тим, що елементарні акти вказаних процесів зумовлені складними електрон-гратковими взаємодіями, обчислення яких потребує подолання принципових труднощів.

Мета статті – знайти залежності між характерними параметрами потенціального рельєфу поверхні кристалів та формою енергетичних розподілів емітованих частинок унаслідок низькоенергетично-гоопромінення.

Завдання – отримати закономірності впливу неупорядкованості поверхні кристалів на іонізаційно-стимульовану емісію атомних частинок.

Матеріали й методи. Застосовано метод молекулярної динаміки з певною модифікацією, яка дає змогу проводити корегування потенціалу міжатомної взаємодії в процесі атомних зміщень під час емісії.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.
Проблема часу життя електронних збуджень в умовах поверхні ЛГК. Відомо, що при взаємодії атомних частинок і фотонів із поверхнею твердих тіл істотна частка їхньої енергії витрачається не на процеси пружного переміщення атомів кристала, а на збудження його електронної підсистеми [3; 5; 7]. Енергія цього збудження може забезпечити переміщення атома з вузла в міжвузлове положення, тобто виникнення точкового дефекту. Зазначена енергія значно менша деякої порогової енергії E_d , необхідної для зміщення атома в пружному ударі (10–100 еВ).

Як зазначалося раніше [2; 8; 10], при ефективній реалізації іонізаційного механізму підпорогового дефектоутворення, як правило, енергія кулонівської взаємодії E_c між зарядами, що виникли, перевищує енергії всіх інших взаємодій у решітці. При цьому визначальною є умова:

$$E_d^T \leq 1 E_c \geq \epsilon_d, \quad (1)$$

де E_d^i – енергія, необхідна для зміщення атома. За величиною E_d^i близька до енергії теплового механізму утворення дефекту E_d^T , у процесі якого під дією коливань решітки атом повільно долає мінімальний енергетичний бар'єр й опиняється в міжвузловому стані (потенційний зсув атома).

Водночас E_d^i залишається набагато меншою від порогової енергії E_d . Тому здійснюється очевидна нерівність:

$$E_d^T \leq E_d^i \leq E_d \quad (2)$$

На основі викладеного можна записати й відповідне співвідношення між величинами:

$$\tau_s \leq \tau_d \leq \tau_T \quad (3)$$

яке означає, що процес зміщення іона, здійснений за допомогою іонізаційного механізму (τ_d), протікає повільніше, порівняно з надпороговим ударним механізмом (τ_s), що і є причиною низькоенергетичного підпорогового утворення дефектів решітки.

Очевидно, що ефективність елементарного акту зміщення атома внаслідок підпорогового іонізаційного механізму визначається часом перебування цього атома в багаторазово іонізованому стані, який збігається з часом локалізації збудження τ_l . Саме τ_l визначає ймовірність появи дефекту при релаксації нерівноважної атомної конфігурації, що виникла в результаті електронних переходів. Для достовірного виходу атома з вузла решітки потрібно, щоб величина τ_l перевищувала час, потрібний для зсуву атома в міжвузля:

$$\tau_l \geq \tau_d \quad (4)$$

Очевидно, що час життя збудження на цьому вузлі τ_l менший, ніж повний час існування такого порушення:

$$\tau_l \leq \tau_i \quad (5)$$

Час τ_l складається з двох адитивних складників – часу τ_c , необхідного для створення іона з багаторазово іонізованої валентної оболонкою, і часу життя збудженого стану τ_i :

$$\tau_l = \tau_c + \tau_i \quad (6)$$

Найбільш вірогідним шляхом утворення таких станів є одноразова іонізація внутрішньої електронної оболонки атома з наступним Оже-переходом [7; 9; 10]. У цьому випадку τ_c – це час Оже-каскаду, який становить $\approx 10^{-16}$ с

Слід урахувати, що атом з іонізованою валентною оболонкою в кристалі існує менший час, порівняно з часом життя стану з іонізованою глибокою оболонкою. Це пов'язано з тим, що вільний електрон не може безпосередньо прорекомбінувати з діркою на К-оболонці [4].

Отже, у реальних кристалах залежно від наявних у конкретному випадку каналів релаксації для однакових електронних збуджень можливі різні значення часу життя цих збуджень. На величину τ_l впливають різні фактори: первинний рівень збудження, структура електронних рівнів самого атома або іона тощо. Крім того, при виникненні дірки на деякому електронному рівні можлива її рекомбінація як за рахунок переходу всередині атома, так і за рахунок тунельного переходу між сусідніми атомами.

Ще одним джерелом розподілу значень часу життя збуджених станів є сама поверхня, тому що в цих умовах стають можливими тунельні переходи електронів між адсорбованими атомами.

Отже, при дослідженні радіаційно-стимульованих процесів потрібно враховувати певний розподіл значень часу життя збуджених станів, що відповідає реальним процесам дефектоутворення, зокрема в разі підпорогових механізмів зміщення атомів. Цю обставину враховано через уведення розподілу значень часу життя електронних збуджень в алгоритм квантово-хімічного моделювання атомних зміщень на поверхні іонних кристалів [2; 3; 7; 8].

Конкретні значення часів життя електронних збуджень задавалися на основі аналізу теоретичних та експериментальних робіт [4; 8]. Низку значень наведено в таблиці 1.

Вплив структури поверхні на спектри емісії

Оскільки поверхня кристала являє собою неупорядковану фазу, то, очевидно, випадковий характер потенціальної енергії поверхневих атомів призводить до формування потенціального рельєфу випадкової форми.

У разі іонних поверхонь у зв'язку з переважанням кулонівського взаємодії випадковий потенційний рельєф завжди позначається на поведінці електронів.

Значення часу життя електронних збуджених станів у деяких ЛГК

LiCl		LiBr		LiI	
τ_2, c	τ_3, c	τ_2, c	τ_3, c	τ_2, c	τ_3, c
$5 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{-12}$	10^{-15}	10^{-12}
10^{-14}	10^{-12}	10^{-14}	10^{-11}	$2,5 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{-12}$
$2,5 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-15}$	10^{-11}
KCl		NaI		KI	
τ_2, c	τ_3, c	τ_2, c	τ_3, c	τ_2, c	τ_3, c
$2,5 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10^{-15}	10^{-11}	$5 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$
$5 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10^{-14}	$5 \cdot 10^{-11}$
10^{-14}	$7,5 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$

Уведемо для реальної поверхні іонного кристала випадкову функцію, яка описує потенційний рельєф $U(x, y)$. Очевидно, імовірність того, що в будь-якій точці простору функція $U(x, y)$ має значення, що належить малому інтервалу від U_1 до $U_1 + \Delta U$, дорівнює $f(U_1)\Delta U$.

Функцію $U(x, y)$ можна побудувати так, що її середнє значення у всіх точках площини дорівнює нулю. Для цього використовуємо випадкові числа, симетрично розподілені відносно нуля. Можна припустити, що функція $U(x, y)$ є розподілом Гауса :

$$f(U) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} e^{-U^2/2\delta^2} \quad (7)$$

Як уже відзначено, ефективність атомної емісії залежить від часу локалізації електронних збуджень τ_l для випадку, коли час їхнього життя $\tau_i > \tau_l$. Час τ_l визначається ймовірністю тунелювання:

$$w_t \sim e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{(U-E)a}}, \quad (8)$$

або

$$w_t \sim e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{V}a}, \quad (8.1)$$

де V – висота бар'єра для даного електронного збудження.

Можна також увести ефективну висоту бар'єра V^* так, що

$$e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{V}a} = e^{-V^*}. \quad (9)$$

Очевидно, що розподіл (7) обумовлює і відповідний розподіл $\varphi(w_t)$:

$$\varphi(w_t) \sim e^{-f(V^*)}. \quad (10)$$

Оскільки

$$\tau_l \sim w_t^{-1}, \quad (10.1)$$

то можна записати розподіл емітованих часток за енергіями $\varphi(\epsilon)$. Для поверхонь з однаковим ступенем неупорядкованості цей розподіл буде однаковим і визначатиметься випадковими каналами рекомбінації електронних збуджень. Для поверхонь із суттєво різними функціями $f(V^*)$ повинні спостерігатись істотно різні $\varphi(\epsilon)$.

Якщо покласти $\epsilon \varphi(\epsilon) \cong e^{-\frac{[\ln\sqrt{\epsilon}]^2}{\delta^2}} (a(\tau_l)\tau_l)^2$, де $a(\tau_l)$ – прискорення, $a(\tau_l) \approx const$, та можна записати в явному вигляді розподіл $\varphi(\epsilon)$. Із (7), (9) і (10.1) випливає

$$V^* = \ln \tau_l. \quad (11)$$

$$\phi(\varepsilon) \cong e^{-\frac{[\ln \sqrt{\varepsilon}]^2}{\delta^2}} \quad (12)$$

Очевидно, $\varepsilon > Ed > 1$.

Вираз (12) показує, що розподіл за енергіями обумовлений неоднорідністю потенційного рельєфу поверхні, є досить суттєвим. Розподіл $\phi(\varepsilon)$ залежить від величини δ , що характеризує неоднорідність поверхні. Коли розподіл за висотою бар'єрів невеликий (для досить однорідної поверхні), розподіл за енергіями різко зменшується.

У роботі [9] експериментально отримано криві затримки струму іонів Li^+ , що десорбується з поверхні вольфраму, укритого моноатомною плівкою кремнію, у результаті бомбардування поверхні низькоенергетичними електронами з енергією $E \sim 300$ eV. Із рис.1 видно, що при підвищенні концентрації напиленого лужного металу розподіл за енергіями емітованих іонів Li^+ помітно зменшується. Ступінь покриття підкладки θ атомами лужного металу визначає ступінь неоднорідності поверхні: чим більше θ , тим більш однорідна поверхня й тим менша величина δ , яка характеризує неоднорідність поверхні.

Отже, наведені результати експерименту узгоджуються з висновком про те, що вид енергетичних розподілів емітованих у результаті підпорогових механізмів частинок істотно визначається ступенем неоднорідності поверхні. Залежність величини ΔE (середня напівширина енергетичних розподілів) від δ показано на рис. 2.

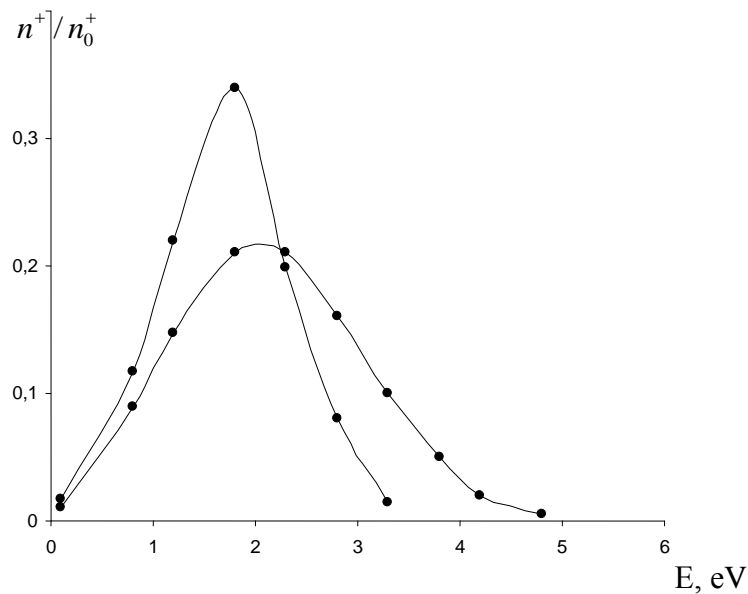


Рис. 1. Криві затримки струму іонів Li^+ , що десорбується з поверхні вольфраму, укритого моноатомною плівкою кремнію

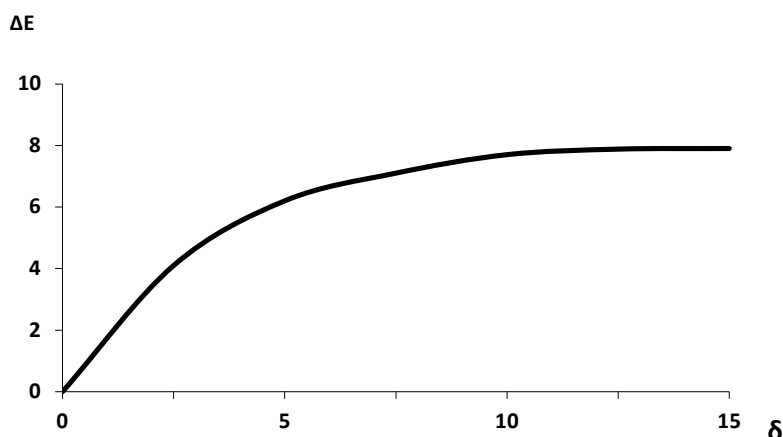


Рис. 2. Залежність середньої напівширини енергетичних розподілів ΔE від ступеня неоднорідності поверхні δ

Висновки та перспективи подальшого дослідження. Реальні умови на поверхні лужно-галоїдних кристалів призводять до виникнення певного розподілу часів життя електронних збуджень, що доцільно враховувати в алгоритмі квантово-хімічного моделювання атомних зміщень на поверхні кристалів.

Знайдено залежність між характерними параметрами потенціального рельєфу поверхні та формою енергетичних розподілів атомів, що емітують.

Це надає можливість використовувати вказані енергетичні розподіли для одержання інформації про ступінь неупорядкованості поверхні.

Джерела та літератури

1. Агеев В. Н. Десорбция, стимулированная электронными возбуждениями / В. Н. Агеев, О. П. Бурмистрова, Ю. А. Кузнецов // Успехи физических наук. – 1989. – 32 (7). – С. 588–604.
2. Britavskaya E. P. Radiation-Induced Defects in the ionic solid surfaces / E. P. Britavskaya // Computer Modelling and new technologies. – 2012. – Vol.15.– №3. – P. 64.
3. Britavskaya E. P. The model of photo stimulated structure transformations in amorphous materials / E. P. Britavskaya, G. D. Urum, V. V. Chislov // Photoelectronics. – 1996. – P. 44–46.
4. Computer simulation of catalytic systems / C. R. Catlow, L. Ackerman [et al.] // Proc. Intern. Conf. «Computer Modelling of Electronic and Atomic Processes in Solids» Poland. – Wroclaw, 1997. – P. 5–30.
5. Defect creation via hot carriers recombination or decay of cation excitons in NaCl and MgO at 6-12 K / A. Lushchik, A. Baimakhanuly, A. Kotlov [et al.] // Science & Research Jobs, DOI. – 2010. – 15816.
6. Mechanisms of subthreshold atomic emission from solids surface / A. E. Kiv, M. A. Elango, E. P. Britavskaya, I. G. Zakharchenko // Nucl. Instrum. & Methods. – 1994. – B. 90. – P. 257–260.
7. New mechanisms of radiation defect creation in space conditions / E. P. Britavskaya, V. V. Chislov, V. I. Shakhovtsov [et al.] // NATO ASI Series-3. High Technology. – 1996. – V. 22. – P. 1–5.
8. Shakhovtsov V. I. Dozymetry of low intensive laser radiation on the basis of subthreshold mechanisms of radiation-induced defect creation / V. I. Shakhovtsov, E. P. Britavskaya, G. D. Urum // Proc. of Polish-Ukrainian Seminar on optoelectronics metrology. – 1994. – P. 51–54.
9. Stimulated desorption of alkali metal ions and atoms: Local surface field relaxation / V. N. Ageev, Yu. A. Kuznetsov, B. V. Yakshinskiia, T. E. Madey // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1999. – V. 101. – P. 69–72.
10. Stulen R. H. Desorption Induced by Electronic Transition DIET-III / R. H. Stulen, M. L. Knotek. – Berlin : Springer. – Verlag, 1988. – P. 76–82.

Бритавакская Елена. Влияние структуры поверхности кристаллов на спектры ионизационно-стимулированной эмиссии. Показано, что степень неупорядоченности поверхности кристалла существенно влияет на структуру энергетических распределений частиц, эмитированных в результате подпороговых механизмов. В реальном кристалле и, в частности, на его поверхности времена жизни различных возбужденных электронных состояний характеризуются некоторым распределением с определенным средним значением.

Поэтому при моделировании атомарных процессов, определяемых релаксацией электронных возбуждений, целесообразно задавать некоторое распределение времен жизни электронных возбуждений.

Ключевые слова: поверхность кристалла, время жизни возбужденного состояния, ионизационно-стимулированная эмиссия, энергетические распределения.

Britavskaya Olena. The Influence of the Ionic Solid Surface Structure on the Ionization-Stimulated Emission Spectra. It is shown that the degree of disorder in the crystal surface significantly affects structure of the energy distribution of particles that are emitted due to the subthreshold mechanisms. On the real crystalsurface the different lifetimes of the excited electronic states are characterized by a certain distribution with a certain mean value. Therefore, the modeling of atomic processes defined by the relaxation of electronic excitations, it is advisable to specify a distribution of lifetimes of electronic excitations.

Key words: crystal surface, lifetimes of the excited electronic states, ionization-stimulated emission, energy distribution.

Стаття надійшла до редколегії
03.01.2013 р.

УДК 621.315.592

Георгій Давидюк,
Галина Мирончук,
Оксана Замуруєва,
Ганна Шаварова

Утворення хвостів щільності електронних станів біля країв зон в опромінених швидкими нейтронами монокристалах

У дефектних (опромінених) монокристалах CdS у забороненій зоні власні оптичні переходи з дефіцитом енергії фотонів здійснюються переходами електронів і зі стелі, заповненої електронами валентної зони, через квантове тунелювання під горби потенціального рельєфу зони провідності. Менша ефективна маса електронів, порівняно з такою ж для дірок, сприяє більшій ефективності квантових переходів у хвості зони провідності, ніж це характерно для рельєфу валентної зони. Визначено протяжність хвостів щільності станів в опромінених швидкими нейтронами монокристалах CdS .

Ключові слова: напівпровідники, нейтронна радіація, дефекти, рівень Фермі, хвости щільності.

Постановка наукової проблеми та її значення. Пошук і дослідження нових дешевих радіаційно стійких матеріалів електронної техніки з використанням як моделі дефектних напівпровідників нейтронно опромінених монокристалів CdS – актуальна проблеми сьогодення.

Мета роботи – дослідити параметри хвостів електронних станів, утворених статичними дефектами в опромінених кристалах CdS , **завдання** – установити протяжність хвостів електронних станів, зумовлених статичними дефектами в забороненій зоні кристала CdS .

Матеріали й методи. У дослідженні використано вирощені зі спеціально очищеного порошку методом зонної сублимації в атмосфері інертного газу під тиском 180 атм. монокристали CdS . Отримані зразки для покращення їхнього стехіометричного складу та зняття ростових напруг відпалювали в атмосфері сірки. Вирощування монокристалів CdS здійснювали в Інституті монокристалів НАН України (м. Харків). Для збільшення дефектності окремі одержані таким способом монокристали опромінювали нейтронами в атомному реакторі ВВР-М Інституту ядерних досліджень НАН України (м. Київ).

Для здійснення вимірювань виготовляли зразки із середньої частини злитка у вигляді плоскопаралельних пластинок завтовшки 0,1–0,06 мм із поверхнями оптичної якості або тонкі