

О ВЛИЯНИИ ТУННЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ НА КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Архипов В. И., Никитенко В. Р.

Рассматривается задача о квантовом выходе фотогенерации, определяемом вероятностью разделения близнецовой пары, с учетом дрейфа «близнецов» в собственном кулоновском поле, диффузии, захвата на локализованные состояния и туннельной рекомбинации близнецов. Получено уравнение для квантового выхода фотогенерации и найдено его решение в отсутствие внешнего электрического поля. Исследовано влияние различных механизмов туннельной рекомбинации на температурную зависимость квантового выхода в отсутствие внешнего электрического поля.

Как известно, онзагеровская модель близнецовой рекомбинации [1] первоначально была сформулирована без учета захвата носителей на локализованные состояния. Тем не менее температурные, полевые и спектральные зависимости квантового выхода фотогенерации носителей, полученные в рамках этой модели, нашли экспериментальное подтверждение как раз в тех материалах, где транспорт является прыжковым или контролируется захватом на локализованные состояния (халькогенидные стекла и аморфный селен [2], органические полупроводники [3, 4]). Позднее было показано, что решение уравнения Смолуховского с учетом локализации носителей действительно дает ту же величину квантового выхода, что и традиционная модель Онзагера [5].

Следует, однако, отметить, что упомянутые выше эксперименты были выполнены при достаточно высоких температурах, когда пренебрежимо мал вклад того канала рекомбинации, который характерен для неупорядоченных материалов — туннелирования из локализованного состояния к «близнецу». Этот механизм рекомбинации активно обсуждается в последние годы [6, 7], но проблема совместного анализа дрейфа в поле близнеца, диффузии, захвата на локализованные состояния и туннельной рекомбинации носителей до сих пор остается нерешенной, хотя именно такой анализ необходим для расчета квантового выхода фотогенерации в реальных неупорядоченных материалах в широком диапазоне температур. В настоящей работе предлагается модель, позволяющая вычислить квантовый выход фотогенерации с учетом всего комплекса перечисленных выше процессов, сопровождающих близнецовую рекомбинацию носителей.

Исходным пунктом предлагаемой модели является разделение локализованных состояний на ловушки, контролирующие зонный транспорт носителей либо служащие прыжковыми центрами, и «центры рекомбинации», захватившись на которые носители с преобладающей вероятностью туннелируют к своему близнецу. Такое разделение для неупорядоченных материалов оказывается возможным вследствие характерного для этих материалов широкого энергетического спектра локализованных состояний, а также экспоненциально сильной зависимости вероятности прыжка от энергии состояния и вероятности туннелирования от расстояния между центрами.

С учетом захвата носителей на рекомбинационные центры уравнение Смолуховского, описывающее кинетику близнецовой рекомбинации в неупорядоченных материалах [5], принимает вид

$$\partial f(\mathbf{r}, t)/\partial t - D_c \operatorname{div} [\operatorname{grad} f_c(\mathbf{r}, t) - (e/kT)(\mathbf{E}_0 - e\mathbf{r}/\epsilon r^3) f_c(\mathbf{r}, t)] = -RN_R(r) f_c(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

где f — функция распределения более подвижного носителя в паре близнецов, f_c — функция распределения делокализованных носителей, t — время, \mathbf{r} — радиус-вектор более подвижного носителя, отсчитываемый от неподвижного близнеца (либо от центра инерции пары, если подвижности близнецов близки), D_c — коэффициент диффузии делокализованных носителей, T — температура, k — постоянная Больцмана, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, N_R — концентрация рекомбинационных центров, R — константа рекомбинации, \mathbf{E}_0 — напряженность внешнего однородного электрического поля.

В режиме дисперсионного транспорта связь между функциями $f(\mathbf{r}, t)$ и $f_c(\mathbf{r}, t)$ определяется формулой [5]

$$f_c(\mathbf{r}, t) = (\partial/\partial t) [\tau(t) f(\mathbf{r}, t)], \quad (2)$$

где $\tau(t)$ — переменное время жизни носителей до захвата на «глубокие» ЛС:

$$[1/\tau(t)] = (1/\tau_0) \int_0^\infty d\mathcal{E} [g(\mathcal{E})/N_t] \exp[-(\nu_0 t) \exp(-\mathcal{E}/kT)], \quad (3)$$

\mathcal{E} — энергия локализованного состояния, $g(\mathcal{E})$ — энергетический спектр локализованных состояний, N_t — полная плотность ловушек, ν_0 — частота попыток освобождения, τ_0 — время жизни делокализованных носителей до захвата на ловушки. Заметим, что в уравнении (1) $R = (1/N_t \tau_0)$, так как рекомбинационные центры также являются ловушками и константа R характеризует сечение захвата на ловушки. Подставляя (2) в (1) и интегрируя по времени, получим «дисперсионное» уравнение Смолуховского с учетом туннельной рекомбинации

$$f(\mathbf{r}, t) - D_c \tau(t) \operatorname{div} \{ \operatorname{grad} f(\mathbf{r}, t) - (e/kT)(\mathbf{E}_0 - e\mathbf{r}/\epsilon r^3) f(\mathbf{r}, t) \} + R \tau(t) N_R(r) f(\mathbf{r}, t) = f(\mathbf{r}, 0). \quad (4)$$

Функция распределения непосредственно после термализации «горячих» близнецов, рожденных импульсом генерации $f(\mathbf{r}, 0)$, представляет собой δ -функцию Дирака, соответствующую начальному положению подвижного близнеца в точке с радиусом-вектором $\mathbf{r}_0 = (r_0, \theta_0, \vartheta_0)$:

$$f(\mathbf{r}, 0) = (1/r_0^2) \delta(r - r_0) \delta(\mu - \mu_0) \delta(\vartheta - \vartheta_0) \equiv \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0), \quad (5)$$

где $\mu = \cos \theta$, $\mu_0 = \cos \theta_0$; θ , θ_0 и ϑ , ϑ_0 — соответственно полярный и азимутальный углы сферической системы координат и их начальные значения. Полагая (без ограничения общности), что каждый поглощенный квант возбуждающего излучения рождает одну близнецовую пару, приходим к заключению, что квантовый выход фотогенерации η представляет собой вероятность полного разделения близнецовой пары. Эта вероятность определяется равенством

$$\eta = -\lim_{r \rightarrow \infty} D_c \int_0^\infty dt \oint dS [\operatorname{grad} f_c(\mathbf{r}, t) - (e/kT)(\mathbf{E}_0 - e\mathbf{r}/\epsilon r^3) f_c(\mathbf{r}, t)], \quad (6)$$

где интегрирование производится по сферической поверхности радиуса r . Вводя обозначение $\varphi(\mathbf{r}) = \lim_{t \rightarrow \infty} [\tau(t) f(\mathbf{r}, t)]$ и используя соотношение (2), равенство (6) нетрудно преобразовать к форме, не содержащей времени,

$$\eta = -D_c \lim_{r \rightarrow \infty} \oint dS [\operatorname{grad} \varphi(\mathbf{r}) - (e/kT)(\mathbf{E}_0 - e\mathbf{r}/\epsilon r^3) \varphi(\mathbf{r})]. \quad (7)$$

Переходя в (4) к пределу $t \rightarrow \infty$, с учетом начального условия (5) получаем следующее уравнение для функции φ :

$$D_c \operatorname{div} [\operatorname{grad} \varphi(\mathbf{r}) - (e/kT)(\mathbf{E}_0 - e\mathbf{r}/\epsilon r^3) \varphi(\mathbf{r})] - RN_R(r) \varphi(\mathbf{r}) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (8)$$

Уравнение (8) может быть записано в самосопряженной форме

$$D_c \operatorname{div} \{ \exp [-W(\mathbf{r})/kT] \operatorname{grad} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \} - RN_R(r) \exp [-W(\mathbf{r})/kT] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0), \quad (9)$$

где $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = \exp [W(\mathbf{r})/kT] \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$, $W(\mathbf{r}) = -eE_0 r \cos \theta - e^2/\varepsilon r$. Используя свойство симметрии функции Грина (9) $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ и равенство (7), нетрудно получить, следуя Онзагеру [1], уравнение для квантового выхода η как функции координат $r_0, \theta_0, \vartheta_0$

$$D_c \operatorname{div}_0 [\operatorname{grad}_0 \eta(r_0) + (\varepsilon/kT)(E_0 - \varepsilon r_0/\varepsilon r_0^2) \eta(r_0)] - RN_R(r_0) \eta(r_0) = 0, \quad (10)$$

где $\operatorname{div}_0, \operatorname{grad}_0$ — операции дивергенции и градиента в пространстве переменных $(r_0, \theta_0, \vartheta_0)$. Уравнение (10) и очевидные граничные условия

$$\eta(a, \theta_0, \vartheta_0) = 0, \quad \eta(\infty, \theta_0, \vartheta_0) = 1, \quad (11)$$

где a — радиус рекомбинации, представляют собой краевую задачу для вычисления квантового выхода фотогенерации с учетом туннельного механизма рекомбинации носителей.

В отсутствие внешнего поля ($E_0 = 0$) уравнение (10) имеет следующий вид:

$$d^2 \eta(x_0)/dx_0^2 + [d\eta(x_0)/dx_0] [(2/x_0) - (1/x_0^2)] - n_R(x_0) \eta(x_0) = 0, \quad (12)$$

где введены обозначения

$$n_R(x_0) = [e^4 R / (\varepsilon kT)^2 D_c] N_R(x_0), \quad x_0 = (\varepsilon kT / e^2) r_0. \quad (13)$$

Влияние туннельной рекомбинации в уравнении (12) отражается функцией $n_R(x)$, тесно связанной с концентрацией рекомбинационных центров $N_R(r)$ [см. равенство (13)]. Перейдем теперь к вычислению этой функции.

Локализованное состояние является рекомбинационным центром, если к моменту t_h , когда вероятность прыжка приближается к единице: $t_h = (1/\nu_0) \times \exp(2\gamma r)$, носитель находится на «глубокой ловушке». Используя соотношение $\tau(t) = \tau_0 [N_i/N_d(t)]$ [8], где $N_d(t)$ — концентрация глубоких ловушек, получаем следующее выражение для концентрации рекомбинационных центров:

$$N_R(r) = N_d [t_h(r)] = N_d \{ \tau_0 / \tau [t_h(r)] \}. \quad (14)$$

В рамках простой модели многократного захвата, в которой учитываются только прыжки носителей через делокализованные состояния, нетрудно получить, используя (14) и (3), следующее выражение для плотности рекомбинационных центров:

$$N_R(r) = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \exp \{ -\exp [2\gamma r - (\varepsilon/kT)] \}. \quad (15)$$

Частотные факторы делокализации и прыжков к близицу считаются для простоты равными, учет их различия не представляет принципиальной трудности.

В работе [8] показано, что уравнение (4) применимо для описания дисперсионного транспорта и в том случае, когда имеют место как надбарьерные (через делокализованные состояния), так и подбарьерные прыжки носителей. Учет последних сводится лишь к изменению функции $\tau(t)$, которая принимает вид

$$\begin{aligned} [1/\tau(t)] = (1/\tau_0) & \int_0^\infty d\varepsilon [g(\varepsilon)/N_d] \exp \left\{ -\nu_0 t \exp(-\varepsilon/kT) - \right. \\ & - 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \left(\int_0^\varepsilon d\varepsilon' g(\varepsilon') \{ 1 - \exp[-\nu_0 t \exp[-(\varepsilon - \varepsilon')/kT]] \exp(-2\gamma r) \} + \right. \\ & \left. \left. + \int_\varepsilon^\infty d\varepsilon' g(\varepsilon') \{ 1 - \exp[-\nu_0 t \exp(-2\gamma r)] \} \right) \right\}. \quad (16) \end{aligned}$$

Отличие функции $\tau(t)$ от введенной ранее [см. (3)] связано с тем, что часть локализованных состояний, являющихся глубокими ловушками относительно прыжков в делокализованные состояния, переходит в группу «прыжковых центров», благодаря тому что захваченные на них носители могут совершить туннельный прыжок на близкое состояние. Следовательно, учет возможности надбарьерных прыжков между соседними ловушками приводит к уменьшению плотности рекомбинационных центров $N_R(r)$, которая теперь определяется выражением

$$N_R(r) = \int_0^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) \exp \left\{ -\exp [2\gamma r - (\varepsilon/kT)] - 4\pi \int_0^{\infty} dr' r'^2 \left(\int_0^{\varepsilon} d\varepsilon' g(\varepsilon') \times \right. \right. \\ \times \{ 1 - \exp [-\exp (2\gamma (r - r') - [(\varepsilon - \varepsilon')/kT])] \} + \\ \left. \left. + \int_{\varepsilon}^{\infty} d\varepsilon' g(\varepsilon') \{ 1 - \exp [-\exp (2\gamma (r - r'))] \} \right) \right\}. \quad (17)$$

При выводе зависимостей (15) и (17) мы считали, что основным каналом туннельной рекомбинации являются прыжки, длина которых равна расстоянию

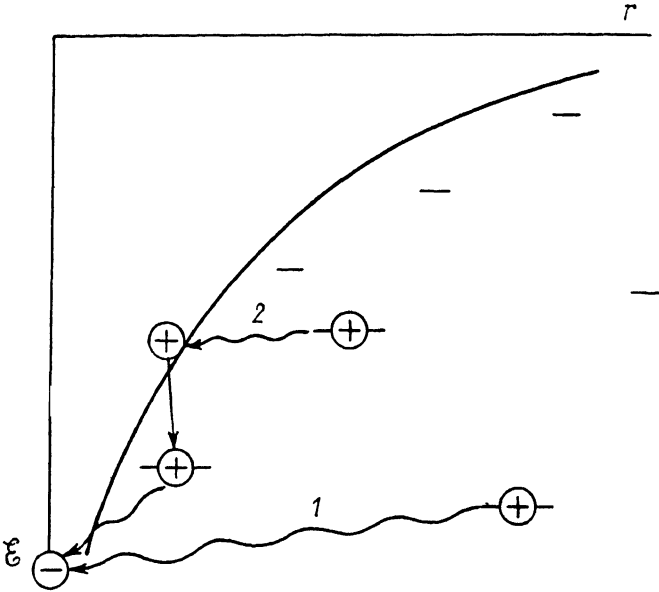


Рис. 1. Туннелирование локализованных носителей непосредственно к близнецу (1) и в зону делокализованных состояний с последующей рекомбинацией (2).

между близнецами (рис. 1). Однако носитель, захваченный на ловушку, может совершить прыжок в направлении своего близнеца и оказаться в делокализованном состоянии (рис. 1), причем вследствие изгиба «края зоны» в кулоновском поле длина такого прыжка r_h оказывается меньше расстояния между близнецами. Предполагая, что прыжок носителя в сторону близнеца с преобладающей вероятностью приводит к их рекомбинации, и принимая во внимание эффективное уменьшение длины прыжка в кулоновском поле, получим следующее выражение для плотности центров рекомбинации:

$$N_R(r) = \int_0^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) \exp \left\{ -\exp [2\gamma r_h(r, \varepsilon) - (\varepsilon/kT)] - [4\pi \int_0^{\infty} dr' r'^2 \times \right. \\ \times \left(\int_0^{\varepsilon} d\varepsilon' g(\varepsilon') \{ 1 - \exp [-\exp (2\gamma [r_h(r, \varepsilon) - r'] - [(\varepsilon - \varepsilon')/kT])] \} + \right. \\ \left. \left. + \int_{\varepsilon}^{\infty} d\varepsilon' g(\varepsilon') \{ 1 - \exp [-\exp (2\gamma [r_h(r, \varepsilon) - r'])] \} \right) \right\}, \quad (18)$$

где $r_h(r, \mathcal{E}) = [\varepsilon \mathcal{E} r^2 / (e^2 + \varepsilon \mathcal{E} r)]$ — длина прыжка до края зоны делокализованных состояний. В рамках модели, учитывающей только надбарьерные прыжки носителей, формула (18) заметно упрощается:

$$N_R(r) = \int_0^{\infty} d\mathcal{E} g(\mathcal{E}) \exp\{-\exp[2\gamma r_h(r, \mathcal{E}) - (\mathcal{E}/kT)]\}. \quad (19)$$

Результаты вычисления температурной зависимости квантового выхода фотогенерации приведены на рис. 2. Расчеты выполнялись для случая экспоненциального распределения локализованных состояний по энергии $g(\mathcal{E}) = (N_i/\mathcal{E}_0) \exp(-\mathcal{E}/\mathcal{E}_0)$. Из приведенных рисунков следует, что туннельная рекомбинация заметно уменьшает величину квантового выхода фотогенерации, и это уменьшение оказывается наиболее существенным при последовательном учете влияния кулоновского поля близнецов на их туннельную рекомбинацию.

Уравнение (8) допускает аналитическое решение в отсутствие электрического поля и кулоновского взаимодействия близнецов для экспоненциального энергетического спектра локализованных состояний с учетом прыжков носителей непосредственно к своим близнецам. Это решение приводит к следующему выражению для квантового выхода:

$$\eta(r_0, \alpha) = (1/\gamma r_0) \{ K_0 [\beta \alpha^{-3/2} \exp(-\gamma \alpha r_0)] - K_0 (\beta \alpha^{-3/2}) I_0 [\beta \alpha^{-3/2} \exp(-\gamma \alpha r_0)] / I_0 (\beta \alpha^{-3/2}) \}, \quad (20)$$

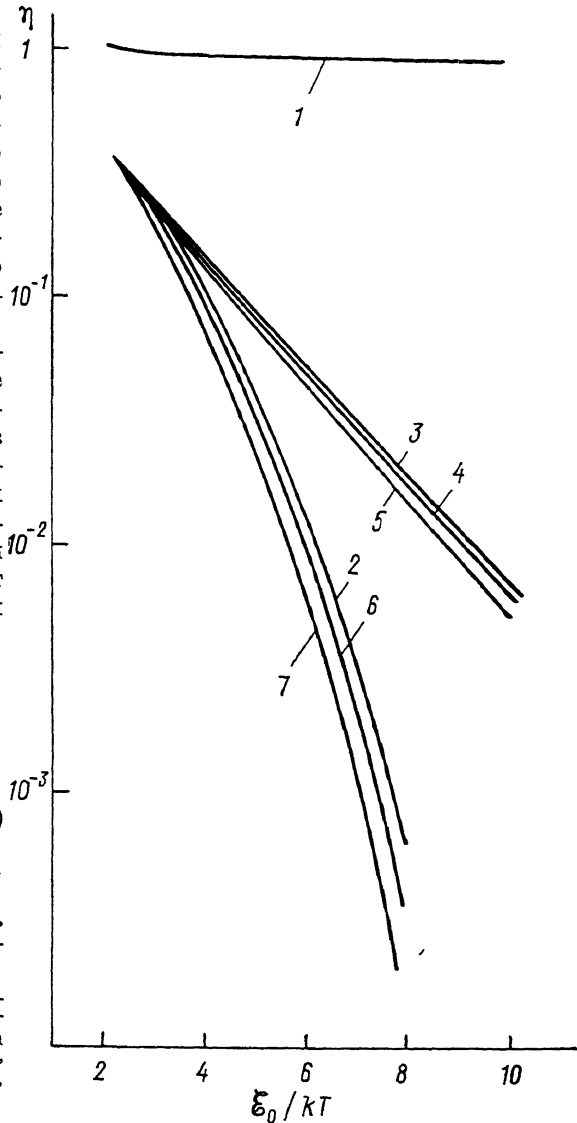


Рис. 2. Температурная зависимость квантового выхода фотогенерации в отсутствие внешнего поля.

В скобках указаны номера формул, определяющих вид функции $N_R(r)$ в каждом конкретном случае: 1 — (17), 2 — (15) без учета кулоновского поля, 3 — $N_R=0$, 4 — (17), 5 — (18), 6 — (15), 7 — (19). ($\varepsilon \mathcal{E}_0 / 2\gamma e^2 = 0.1$, $(e\mu_c \tau_0 N_i / \varepsilon) = 1$, $(N_i / \gamma^2) = 0.1$, $(N_i \tau_0^2) = 100$).

где $\alpha = (kT/\mathcal{E}_0)$ — дисперсионный параметр, $\beta = \sqrt{e/\mu_c \gamma^2 \mathcal{E}_0}$, K_0 , I_0 — функции Бесселя мнимого аргумента, где μ_c — подвижность.

Заметим, что для экспоненциального спектра $g(\mathcal{E})$ функция $N_R(r)$, определяемая формулой (15), является экспоненциальной функцией координаты:

$$N_R(r) \approx N_i \exp[-2\gamma (kT/\mathcal{E}_0) r], \quad (21)$$

которая с точностью до множителей совпадает с вероятностью туннелирования в единицу времени сквозь барьер толщиной r . Вследствие этого результат (20) в предельном случае $\alpha \rightarrow 1$ переходит в известное выражение для квантового

выхода, полученное в работах [9, 10]. На рис. 2 приведена также температурная зависимость квантового выхода (кривая I) с учетом туннельных прыжков носителей между локализованными состояниями [т. е. для случая, когда функция $N_R(r)$ определяется формулой (17)].

Список литературы

- [1] Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. N 8. P. 554—557.
- [2] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. 662 с.
- [3] Тютнев А. П., Ванников А. В., Мингалеев Г. С. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. М., 1989. 190 с.
- [4] Lochner K., Reimer V., Bässler H. // Phys. St. Sol. (b). 1976. V. 76. P. 533—540.
- [5] Архипов В. И., Нижитенко В. Р., Руденко А. И. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 6. С. 1125—1132.
- [6] Барановский С. Д., Карпов В. Г., Шкловский Б. И. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. В. 3. С. 278—282.
- [7] Барановский С. Д., Фрише Х., Левин Е. И., Рузин И. М., Шкловский Б. И. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96. В. 4 (10). С. 1362—1379.
- [8] Архипов В. И. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 8. С. 1450—1453.
- [9] Берлин Ю. А. // ДАН СССР. 1975. Т. 223. В. 9. С. 1387—1390.
- [10] Hong K. M., Noolandi J., Street R. A. // Phys. Rev. 1980. V. B23. N 6. P. 2967—2976.

Московский
инженерно-физический институт

Получена 20.04.1990
Принята к печати 18.06.1990