

FIZIKĀLĀ UN ĶĪMISKĀ KINĒTIKA

(IV) Daļiņu uzkrāšanās kinētika

B. Zapols, J. Kotomins, V. Kuzovkovs
/G. Zvejnieks/

1. Defektu veidi

Aplūkosim sistēmu ar patstāvīgu daļiņu avotu. Piemēram, cietvielu apstarošanas rezultātā, rodas punktveida **Frenkeļa defekti**:

- vakances v (□)

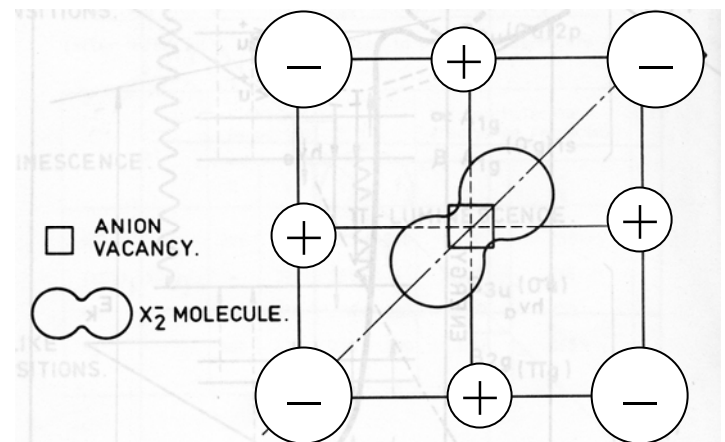
- starpmezglu atomi i

kuri parasti ir labi telpiski korelēti. Korelācija ir atkarīga no defektu radīšanas mehānisma un starojuma veida, e.g., rentgenstari, fotoni. Starpmezglu atomi, sadursmju rezultātā, var pārvietoties attālumā no $10-20a_0$ (a_0 -režģa konstante) metālos un tuvāko kaimiņu (NN) pozīcijām sārmezglu halogēnīdos.

Daudzos jonu kristālos (e.g. NaCl) Frenkeļa defekti ir:

F centri – anjonu vakance ar elektronu (◻),

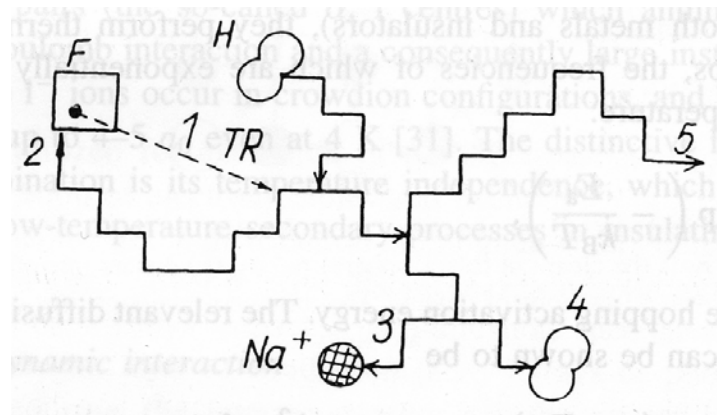
H centri – halogēnu (VII grupas galvenās apakšgrupas elementi: F, Cl, Br, I, At) starpmezglu atoms, kurš apvienojies ar režģa anjonu, veidojot X_2^- molekulu anjona vakancē.



2. Defektu rekombinācijas mehānismi

Defektu akumulāciju ierobežo to difūzija un rekombinācija:

1. spontāna korelēta rekombinācija tuviem centriem: $F + H \rightarrow 0$
2. tuneļrekombinācija: $F + H \rightarrow \alpha + I$, kur ($\alpha = F^+ =$ anjonu vakance v_a^+ , I – starpmezglu atoms)



Rekombinācijas rezultātā novēro defektu agregatizāciju!

2. Defektu rekombinācijas mehānismi

(1) Ar defektu difūziju saistītā rekombinācija

Piem. $F+H \rightarrow 0$

Vispārīgā gadījumā $A+B \rightarrow 0$

Sākot no 20-30 K temperatūrām (gan metāliem, gan izolatoriem), starpmezglu atomi (e.g. H centri) un joni kļūst mobili.

Tie veic *termiski aktivētu migrāciju*:

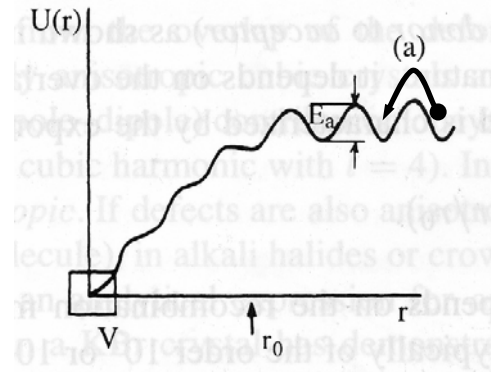
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

Melnās sfēras modelis: komplementāru defektu (v, i) momentāna izžušana notiek, ja tie nokļūst vai tiek radīti melnās sfēras rekombinācijas rādiusā r_0 . Metāliem $r_0 \sim 3-5 a_0$, bet sārmezglu metāliem $r_0 \sim NN$, taču pusvadītājos rekombinācijas rādiuss var būt ļoti liels.

Fenomenoloģiski var uzrakstīt rekombinācijas varbūtību laika vienībā:

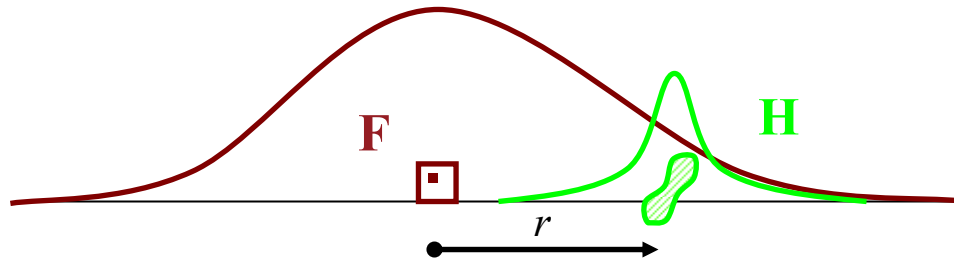
$$\sigma(r) = \sigma_0 \theta(r_0 - r), \quad \sigma_0 \rightarrow \infty$$

kur $\theta(x)$ ir Hevisaida pakāpju funkcija.



2. Defektu rekombinācijas mehānismi

(2) *Spontānā elektronu tunelēšanās* no elektronu centra uz tā cauruma partneri (pusvadītājos – elektrona tunelēšanās no donora uz akceptoru). Šai rekombinācijai ir kvantu mehānikas daba. Tā ir atkarīga no defektu viļņu funkciju pārklāšanās lieluma:



$$\sigma(r) = \sigma_0 \exp(-r/r_0)$$

kur σ_0 ir atkarīgs no rekombinācijas mehānisma. Tipiskas vērtības ir $10^7 - 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Rekombinācijas parametrs r_0 ir puse no elektrona centra viļņu funkcijas Bora rādiusa, e.g., 1-2 Å – jonu kristālos; 20 Å – pusvadītājos

Tunelrekombinācija nav atkarīga no temperatūras!!!

3. Daudzdaļiņu efekti pie defektu uzkrāšanās

Pierakstīsim vienādojumus no pirmiem principiem gadījumam, kad daļiņas ir nekustīgas (zemas temperatūras), sk. vien. (3.2-3) II daļā:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{m,m'}}{\partial t} = & p \sum_{i=1}^m \rho_{m-1,m'}(\{\mathbf{r}\}_m^i; \{\mathbf{r}'\}_{m'}; t) + p \sum_{j=1}^{m'} \rho_{m,m'-1}(\{\mathbf{r}\}_m; \{\mathbf{r}'\}_{m'}^j; t) + p \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{m'} f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|) \rho_{m-1,m'-1}(\{\mathbf{r}\}_m^i; \{\mathbf{r}'\}_{m'}^j; t) - \\ & - \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{m'} \sigma(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|) \rho_{m,m'} - \sum_{i=1}^m \int \sigma(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_{m'+1}|) \rho_{m,m'+1} d\mathbf{r}'_{m'+1} - \sum_{j=1}^{m'} \int \sigma(|\mathbf{r}_{m+1} - \mathbf{r}'_j|) \rho_{m+1,m'} d\mathbf{r}_{m+1} \quad (3.1) \end{aligned}$$

kur $\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \sigma(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ ir A un B daļiņu rekombinācijas ātrums punktos \mathbf{r} un \mathbf{r}' , p – daļiņu rašanās ātrums tilpuma un laika vienībā, $\{\mathbf{r}\}_m^i$ – nozīmē, ka $\{\mathbf{r}\}_m$ kopā ir izlaists vektors \mathbf{r}_i , $f(r)$ – pāru sākotnējais sadalījums, kas normalizēts:

$$\int f(r) d\mathbf{r} = 1$$

3. Daudzdaļiņu efekti pie defektu uzkrāšanās

Ja rekombinācijai izvēlamies melnās sfēras modeli:

$$\sigma(r) = \sigma_0 \theta(r_0 - r), \quad \sigma_0 \rightarrow \infty$$

tad Kirkvuda superpozīcijas tuvinājumā

$$\rho_{2,1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1; t) \Rightarrow n_A^2(t) n_B(t) X_A(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, t) Y(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|, t) Y(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1|, t) \quad (3.2)$$

gadījumā, kad (i) $f(r) = 0$ un (ii) aplūkojam \mathbf{r}_i : $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i| < r_0$ ($\Rightarrow \rho_{2,1} \equiv 0$), no vien. (3.1) var iegūt:

$$u(t) = u_0 (1 - \exp(-2pv_0t)) \quad (3.3)$$

kur $u(t)$ bezdimensionālā koncentrācija ($u(t) = n(t) v_0$), v_0 – rekombinācijas sfēras tilpums (3D: $v_0 = 4/3\pi r_0^3$), $u_0 = 1/2$ ir piesātinājuma koncentrācija.

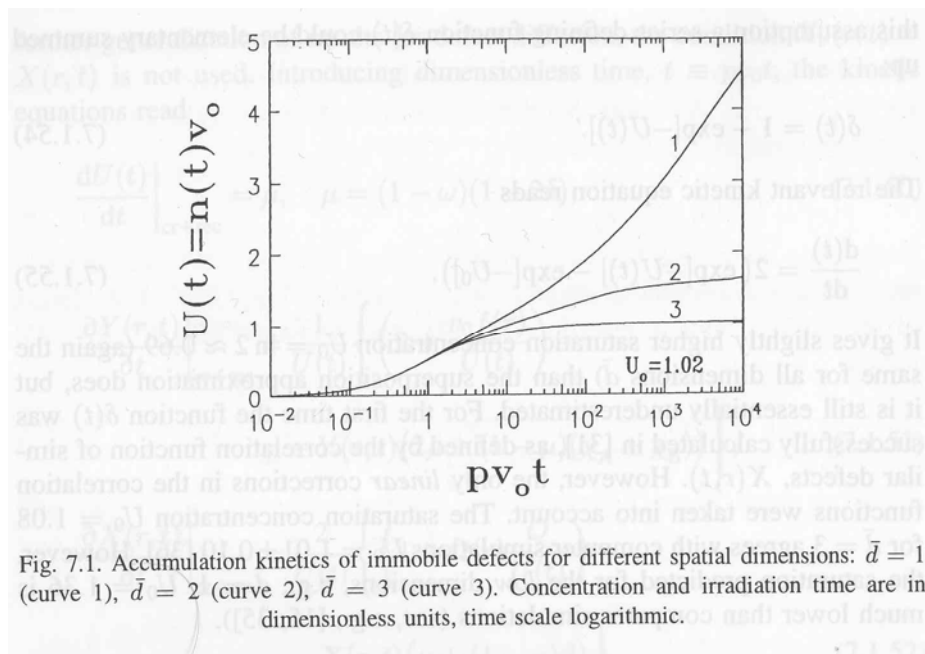
- No (3.3) redzams, ka akumulācijas kinētika ir atkarīga no dozas $d = pt$, bet nevis no defektu radīšanas ātruma p .
- Maksimālā piesātinājuma koncentrācija nekorelētiem pāriem ($f(r) = 0$) $u_0 \leq 0.5$.

\Rightarrow Superpozīcijas tuvinājums dod sliktākus rezultātus nekā identisku daļiņu korelācijas neievērošana ($X_A \equiv 1$), $u_0 = \ln 2 \approx 0.69$.

3. Daudzdaļiņu efekti pie defektu uzkrāšanās

Vienādojumu (3.1) var atrisināt skaitliski vispārīgākā gadījumā:

- Kirkvuda superpozīcijas tuvinājumā (ievērojot arī korelācijas pie $r > r_0$)
- ar melnās rekombinācijas sfēras modeli
- nekorelētai daļiņu radīšanai $f(r) = 0$



Iegūstam:

$$1D: u(t) \propto t^\alpha, \quad \alpha \approx 0.20$$

$$2D: u(t) \propto \ln t$$

$$3D: u(t) = 1.02$$

3. Daudzdaļiņu efekti pie defektu uzkrāšanās

Stacionārās korelācijas funkcijas 3D gadījumā:

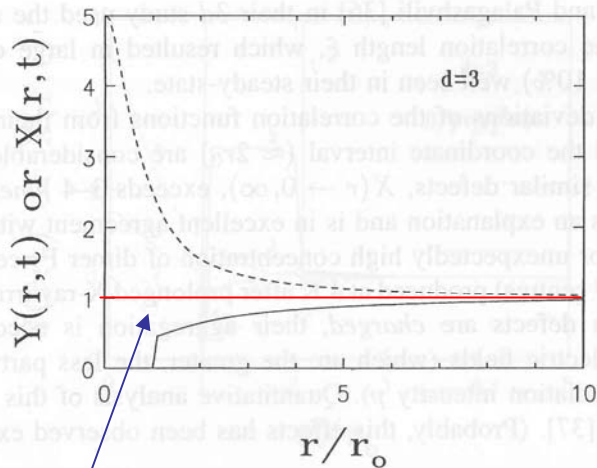


Fig. 7.2. The stationary ($t \rightarrow \infty$) joint correlation functions for $\bar{d} = 3$. Full curve is for dissimilar defects, $Y(r, \infty)$, broken line is for similar defects, $X(r, \infty)$.

Puasona sadalījums.

Vienādojumu (3.3) nevar izmantot 3D gadījumā!

Korelācijas funkcijas 1D gadījumā atkarība no laika:

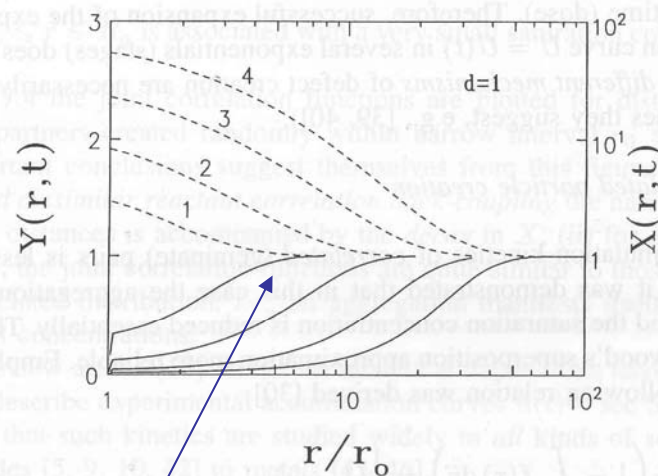


Fig. 7.3. The time development of the joint correlation functions for $\bar{d} = 1$. Curves 1 to 4: $p v_0 t = 10, 10^2, 10^3$ and 10^4 respectively. Full curves are $Y(r, t)$, broken curves are $X(r, t)$ (in the logarithmic inits). Note that the correlation length $\xi(t)$ infinitely increases in time thus indicating *macroscopic* defect segregation.

Makroskopiska defektu segregācija!

4. Daļiņu sākotnējā korelācija

Korelētu pāru radīšana vājina agregatizācijas efektus un piesātinājuma koncentrāciju u_0 . Vienādojums (3.3) paliek spēkā

$$u(t) = u_0(1 - \exp(-2pv_0t)) \quad (4.1)$$

bet piesātinājuma koncentrāciju nosaka:

$$u_0 = \frac{1}{2} \left(1 - \int_{v_0} f(r) dr \right) \quad (4.2)$$

Ja Frenkeļa pāri tiek vienmērīgi radīti gadījuma pēc intervālā: $r_0 \leq r \leq R_g$, tad:

- (i) Y maksimums ir saistīts ar X minimumu (sk. attēlu), jo korelācijas ir saistītas
- (ii) lielu dozu gadījumā korelācijas izzūd.

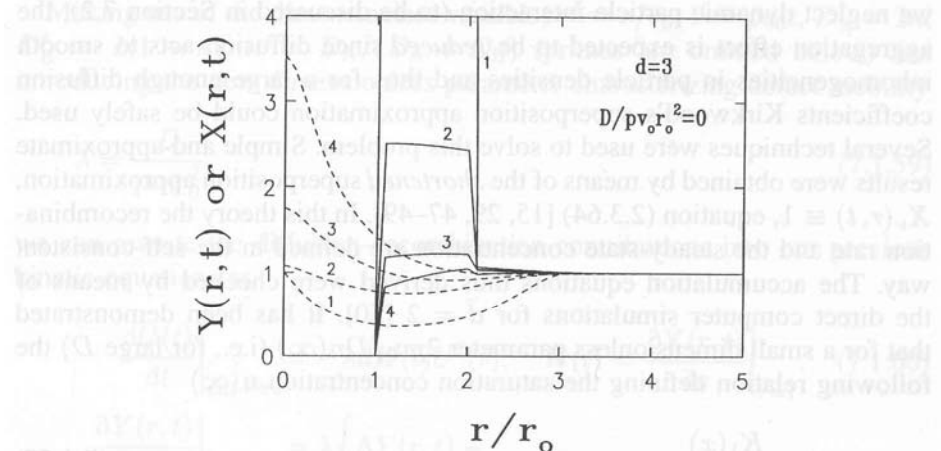


Fig. 7.4. The joint correlation functions for $\bar{d} = 3$ and the initially correlated immobile geminate pairs (random AB distribution within the narrow interval of relative distances $[r_0, 2r_0]$). Curves 1 to 4 correspond to the dimensionless times $10^{-2}, 10^{-1}, 10^0, 10^1$ respectively.

4. Daļiņu difūzijas ievērošana

Paaugstinoties temperatūrai daļiņas kļūst mobilas.

Var sagaidīt, ka difūzija samazinās agregatizācijas efektus un pie lieliem D varēs izmantot superpozīcijas tuvinājumu.

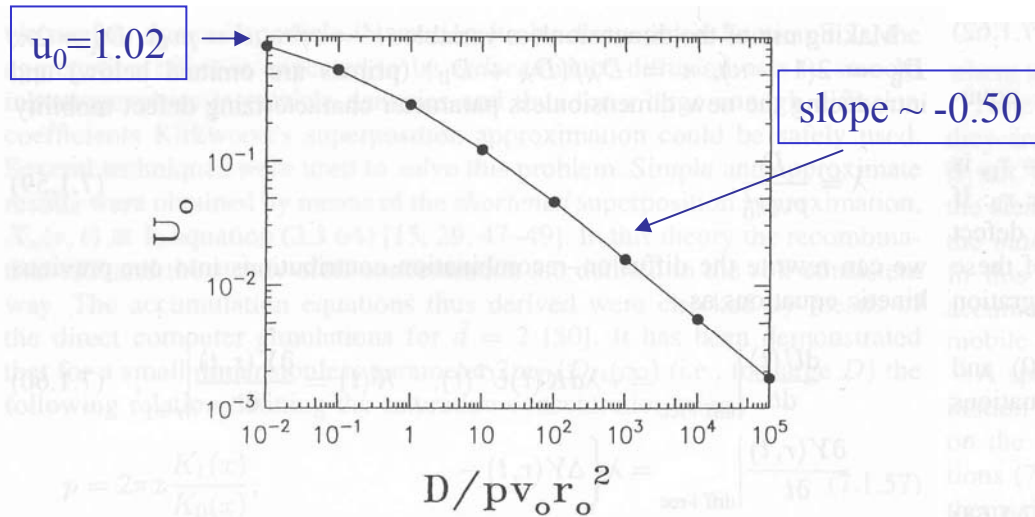


Fig. 7.5. Dependence of the saturation concentration ($\bar{d} = 3$, $D_A = D_B$) upon the dimensionless generation-recombination parameter $\lambda = D / (p v_0 r_0^2)$ (in double logarithmic units).
As $\lambda \rightarrow \infty$, $U_0 \propto \lambda^{-1/2}$.

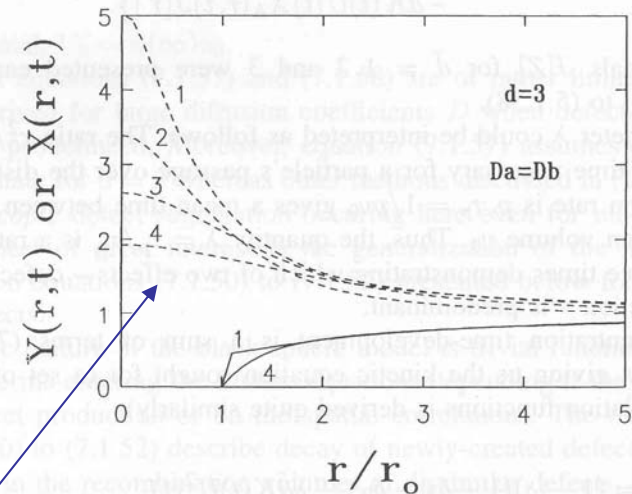


Fig. 7.6. The stationary joint correlation functions as a function of the parameter λ . Curves 1 to 4 correspond to $\lambda = 0; 10^{-1}; 1$ and 10 , respectively. $\bar{d} = 3$.

Difūzija samazina mikroskopisko defektu segregāciju

4. Daļiņu difūzijas ievērošana

Radot korelētus daļiņu pārus intervālā: $r_0 \leq r \leq R_g$:

Bez daļiņu difūzijas:

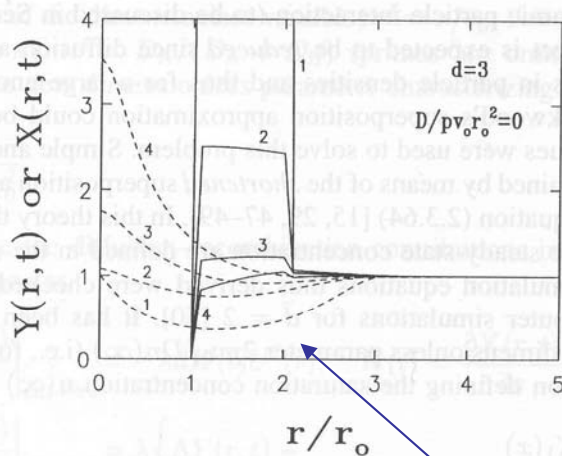


Fig. 7.4. The joint correlation functions for $\bar{d} = 3$ and the initially correlated immobile geminate pairs (random AB distribution within the narrow interval of relative distances $[r_0, 2r_0]$). Curves 1 to 4 correspond to the dimensionless times $10^{-2}, 10^{-1}, 10^0, 10^1$ respectively.

Ievērojot daļiņu difūziju:

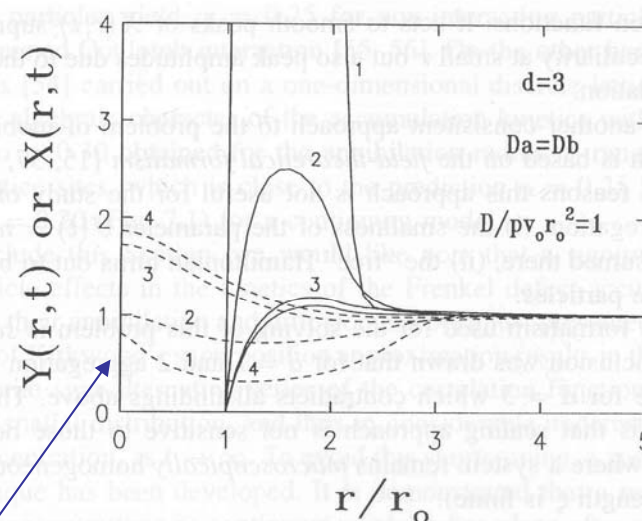


Fig. 7.7. Same as Fig. 7.4 but with $\lambda = 1$.

Difūzija samazina mikroskopisko defektu segregāciju arī korelētu defektu pāru radīšanas gadījumā

5. Tunelrekombinācija un dinamiskā mijiedarbība

Definēsim uzkrāšanās efektivitāti η : stabilo defektu koncentrācija (kad apstarošana beigusies) / doza (visu radīto defektu koncentrācija)

Eksperimentāli novēro:

(i) Arēniusa likumu sārmzemju metālos:
(E^* ir efektīvā akumulācijas enerģija)

$$\eta \propto \exp\left(-\frac{E^*}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

(ii) metālos

$$\eta \propto 1 - cT^{-1/3} \quad (5.2)$$

Uzkrāšanās efektivitātes atkarību no temperatūras nosaka:

(i) tunelēšanās

(ii) Frenkeļa defektu elastiskā mijiedarbība

5. Tunelrekombinācija un dinamiskā mijiedarbība

(i) Tunelēšanās process

H – centru lokalizēšanās uz cita H centra attālumā R_L nosaka varbūtība:

$$\omega(\infty) = D \int_0^{\infty} dt \int_S \nabla Y(r, t) dS = 4\pi D R_L^2 \int_0^{\infty} \left. \frac{\partial}{\partial r} Y(r, t) \right|_{R_L} dt \quad (5.1)$$

kur Y ir vien. (5.2) atrisinājums:

$$\frac{\partial Y(r, t)}{\partial t} = D \nabla^2 Y(r, t) - \sigma(r) Y(r, t) \quad (5.2)$$

Vienādojuma (5.1) atrisinājums ir:

$$\omega(\infty) = \frac{4\pi \int_0^{R_L} r^2 f(r) Y(r) dr}{1 - R_S / R_L} \quad (5.3)$$

kur stiprās tunelrekombinācijas rādiuss ir:

$$R_S = r_0 \ln \left(\frac{\sigma_0 r_0^2}{D} \right) \quad (5.4)$$

5. Tunelrekombinācija un dinamiskā mijiedarbība

No vien. (5.3) ar sākotnējo daļiņu sadalījumu

$$f(r) \sim \frac{\exp(-r/l)}{4\pi r} \quad (5.5)$$

kur vidējais attālums starp pāriem ir $2l$, zemās temperatūrās iegūstam:

$$\omega(\infty) \sim D^{r_0/l} \sim \exp(-E_a r_0 / k_B T l) = \exp(-E^* / k_B T) \quad (5.6)$$

t.i., izpildās Arēniusa likumsakarība. Tā kā $r_0 < l$, tad $E^* < E_a$, kas sakrīt ar eksperimentāliem novērojumiem.

Kvalitatīvi šis modelis izskaidro efektīvās uzkrāšanās pieaugumu, palielinoties temperatūrai, hidrogenizētam silīcijam Si:H.

Taču F-centru aprēķini KBr ar $r_0 \approx 0.5\text{Å}$ noved pie kvantitatīvām atšķirībām starp eksperimentu un teoriju.

5. Tuneļrekombinācija un dinamiskā mijiedarbība

(i) Elastiskā mijiedarbība

Līdzīgi kā tuneļrekombinācijas gadījumā, aplūkosim H – centra satveršanu slazdos, kad tas attālinās no komplementāra F – centra. Elastisko mijiedarbību starp H un F – centriem var novērtēt no augšas, ja pieņem, ka tā ir izotropa:

$$U(r) = \frac{A_{el}}{r^3} \quad (5.7)$$

Tad iegūstam pāra izdzīvošanas varbūtību:

$$\omega(\infty) = 4\pi \int_{R_0}^{R_L} r f(r) \exp(\Psi/2) Y_{el}(r) dr \quad (5.8)$$

$$Y_{el}(r) = \exp(-|g|/2r^3) \left[r \exp(|g|/r^3) - R_{el} \Phi(1,4/3, |g|/r^3) \right] \quad (5.9)$$

$$\Psi = U/k_B T, \quad g = A_{el}/k_B T < 0 \quad (5.10)$$

kur Φ ir deģenerēta hiperģeometriskā funkcija, bet

$$R_{el} = \frac{r_0 \exp(|g|/r_0^3)}{\Phi(1,4/3, |g|/r_0^3)} \quad (5.11)$$

Šinī gadījumā efektīvā uzkrāšanās nav atkarīga no D pie jebkuriem sākuma nosacījumiem!

5. Tunelrekombinācija un dinamiskā mijiedarbība

Ja visi F-H pāri tiek radīti vienādā attālumā l , tad no vien. (5.8) iegūst

$$\omega(\infty) = 1 - \frac{r_0 \exp(-|g|/l^3) \Phi(1,4/3, |g|/l^3)}{l \exp(-|g|/r_0^3) \Phi(1,4/3, |g|/r_0^3)} \quad (5.12)$$

(I) No (5.12) seko, ka **vājās mijiedarbības** gadījumā (augsta temperatūra un/vai labi atdalīti pāri) $2r_0^3 \leq g \leq l^3/2$, iegūstam metālu fizikā izmantoto sakarību:

$$\omega(\infty) \approx 1 - \frac{1.12}{l} \left(\frac{A_{el}}{k_B T} \right)^{1/3} \quad (5.13)$$

(II) **Stiprās mijiedarbības** gadījumā (zema temperatūra un/vai tuvi pāri) iegūstam Arēniusa likumsakarību:

$$\omega(\infty) \approx \frac{l^2 \exp(-|g|/l^3)}{\Gamma(1/3) |g|^{2/3}} \quad (5.14)$$

kur E^* ir vienāda ar elastiskās mijiedarbības enerģiju.

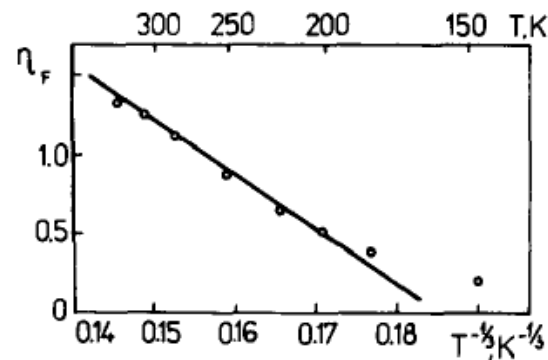


Fig. 1. Temperature dependence of the efficiency of F centre accumulation plotted in coordinates N_F vs $T^{-1/3}$. $\eta_F \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$ is the concentration of F centres, formed in KBr:Na by electron pulses of $2 \mu\text{sec}$ duration [26].