

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА  
ЛАТВИЙСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА им.П.СТУЧКИ

На правах рукописи

КОТОМИН Евгений Алексеевич

УДК 537.5:539.1.04:548.312.4

ТЕОРИЯ КОНТРОЛИРУЕМЫХ ТУННЕЛЬНОЙ ПЕРЕЗАРЯДКОЙ  
ПРОЦЕССОВ НАКОПЛЕНИЯ И РЕКОМБИНАЦИИ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ  
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

01.04.07 - физика твердого тела

Диссертация  
на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Рига - 1987

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	8
Глава I. ТУННЕЛЬНАЯ ПЕРЕЗАРЯДКА ДЕФЕКТОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ. КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИИ И НАКОПЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ.	
Литературный обзор . . . . .	18
I.1. Экспериментальные исследования туннельной перезарядки в полупроводниках, стеклах и растворах. . . . .	21
I.2. Экспериментальные исследования туннельной перезарядки в ионных кристаллах. . . . .	28
I.3. Теория элементарного акта туннельной перезарядки дефектов . . . . .	32
I.4. Теория диффузионно-контролируемых бимолекулярных реакций . . . . .	36
I.5. Теория накопления дефектов . . . . .	38
I.6. Заключение по главе I: задачи исследования . . . . .	54
Глава 2. УЧЕТ ТУННЕЛЬНОЙ ПЕРЕЗАРЯДКИ В КИНЕТИКЕ ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ. . . . .	56
2.1. Обобщенная кинетика бимолекулярных реакций с учетом многочастичных эффектов . . . . .	56
2.2. Кинетика квазистационарной диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации и эффективный радиус реакции . . . . .	60
2.3. Кинетика нестационарной диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации . . . . .	67
2.4. Кинетика рекомбинации пар пространственно	

коррелированных упруго взаимодействующих дефектов Френкеля в кристаллах . . . . .	71
2.5. Заключение по главе 2. . . . .	77
Глава 3. ВАРИАЦИОННЫЕ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОГО РАДИУСА РЕАКЦИИ С УЧЕТОМ ТУННЕЛЬНОЙ ПЕРЕЗАРЯДКИ И ДРУГИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ . . . . .	80
3.1. Вариационные оценки радиуса реакции сверху и снизу . . . . .	81
3.2. Эффект туннельной перезарядки и кулонов- ского взаимодействия . . . . .	83
3.3. Эффект туннельной перезарядки и упругого взаимодействия . . . . .	93
3.4. Заключение по главе 3. . . . .	98
Глава 4. КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ НЕПОДВИЖНЫХ ДЕФЕКТОВ ФРЕНКЕЛЯ, ОГРАНИЧЕННОГО ИХ ТУННЕЛЬНОЙ ПЕРЕЗАРЯДКОЙ . . . . .	100
4.1. Многочастичные эффекты в кинетике накоп- ления: аналитический подход. . . . .	100
4.2. Моделирование на ЭВМ процесса накопления, ограниченного туннельной перезарядкой дефектов . . . . .	113
4.3. Заключение по главе 4. . . . .	124
Глава 5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ ФРЕНКЕЛЯ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР ПОДВИЖНОСТИ МЕЖУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ. . . . .	126
5.1. Влияние туннельной перезарядки на темпе- ратурную зависимость эффективности накоп- ления. . . . .	126

5.2.	Влияние туннельной перезарядки на зависимость эффективности накопления от концентрации ловушек . . . . .	I32
5.3.	Влияние упругого взаимодействия на температурную зависимость эффективности накопления. . . . .	I35
5.4.	Заключение по главе 5 . . . . .	I40
Глава 6.	МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА ТУННЕЛЬНОЙ ПЕРЕЗАРЯДКИ ЭЛЕКТРОННЫХ И ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ . . . . .	I42
6.1.	Связь макро- и микроскопических подходов при исследовании туннельной перезарядки . . . . .	I42
6.2.	Модификация квантово-химического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием . . . . .	I46
6.3.	Результаты расчета электронной и пространственной структуры изолированных электронных и дырочных центров в щелочно-галлоидных кристаллах. . . . .	I52
6.4.	Методика и результаты расчетов характеристик пар близких дефектов и энергии радиационно-туннельного перехода . . . . .	I58
6.5.	Моделирование захвата автолокализованной дырки ионом активатора: термоактивированное туннелирование? . . . . .	I69

6.6. Заключение по главе 6 . . . . .	I77
7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ: ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ. . . . .	I79
ЛИТЕРАТУРА. . . . .	I84

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДКТР	- диффузионно-контролируемая туннельная рекомбинация
РТП	- радиационно-туннельный переход (электрона)
ТЛ	- туннельная люминесценция
ТП	- туннельная перезарядка (дефектов)
ТСЛ	- термостимулированная люминесценция
ЩГК	- щелочно-галогидные кристаллы
ЭН	- эффективность накопления (дефектов)
$a$	- половина боровского радиуса волновой функции дефекта
$e^-, e^+$	- электрон (дырка)
$C$	- макроскопическая концентрация дефектов
$D$	- коэффициент взаимной диффузии
$E_a$	- энергия активации диффузии
$F$	- центр: электрон в анионной вакансии
$i^0$	- межузельный атом
$H$	- центр - $(X_2^-)_a$ - квазимолекула, занимающая один анионный узел
$K_0$	- квазистационарная константа реакции
$t$	- время
$T$	- температура
$r$	- расстояние между дефектами
$R_0$	- радиус аннигиляции дефектов (черной сферы)
$R_{eff}$	- эффективный радиус рекомбинации
$R_e$	- равновесное расстояние между ядрами в молекуле

- $v_a$  - анионная вакансия  
 $V_K$  - центр -  $(X_2)_{aa}^-$  молекула, занимающая два анионных узла  
 $X^-$  - ион галоида  
 $X(r)$  - парная корреляционная функция однотипных дефектов  
 $Y(r)$  - то же разнотипных дефектов  
 $\eta$  - эффективность накопления дефектов под действием радиации  
 $W_0$  - предэкспоненциальный фактор в вероятности туннельной перезарядки

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальные проблемы. Туннелирование частиц (перенос сквозь потенциальный барьер) является одним из самых распространенных явлений во всех областях физики. Конкретное проявление этого явления определяется природой барьера. Туннелирование наблюдается в космической физике при выходе массы из черной дыры, в ядерной физике — при  $\alpha$ -распаде ядер и в термоядерных реакциях, в атомной физике — при туннельной ионизации атомов в сильном электрическом поле, резонансной перезарядке ионов на атомах, спиновом обмене при столкновении атомов. В настоящее время хорошо изучено туннелирование атомов водорода и дейтерия в элементарных актах химических реакций в газовой, жидкой и твердой фазе /1,2/.

Особо важным с фундаментальной и прикладной точек зрения является туннелирование электронов в твердых телах /2,3/. Примерами являются холодная эмиссия электронов из металлов в электрическом поле (Фаулер, Нордгейм), туннелирование в системе металл-изолятор-металл и эффект Джозефсона /4/, межзонное туннелирование в полупроводниках (Зинер, Франц и Келдыш). Большой класс туннельных явлений представляет миграция электронов по примесным состояниям в легированных полупроводниках и диэлектриках /5/.

Упомянутые туннельные явления широко используются в науке и технике /3,4/: в лазерах, туннельных диодах, в "туннельном" микроскопе с разрешением атомного масштаба /6/, при прецизионном измерении слабых магнитных полей, в высокочувствительных детекторах, усилителях и других приборах СВЧ и далекого ИК диа-

пазона. Туннельная спектроскопия стала одним из лучших методов исследования колебательных спектров молекул в конденсированных средах.

Важную роль в твердых телах играют реакции, контролируемые туннельной перезарядкой (ТП) пространственно хорошо разделенных электронно-дырочных (донорно-акцепторных) пар точечных дефектов. ТП наблюдается практически во всех типах облученных радиацией неметаллических твердых телах - в диэлектриках, полупроводниках /2,3,7,8/, в биологических системах (например, в процессе фотосинтеза /9/), стеклах и замороженных растворах /2/. При низких температурах туннельные реакции являются доминирующими и во многом определяют радиационные, оптические, механические свойства твердых тел.

Фундаментальной проблемой радиационной физики твердого тела является исследование процессов образования дефектов под действием радиации, физико-химических свойств этих дефектов и эффективности их рекомбинации, определение обусловленной ею радиационной чувствительности материалов. Подобные исследования представляют не только чисто научный, но и практический интерес в связи с потребностями ядерной энергетики в новых радиационно-стойких материалах, создание эффективных сцинтилляторов и дозиметров ядерного излучения, оптических запоминающих сред. Хотя ТП многих дефектов в диэлектрических кристаллах хорошо изучена экспериментально (лучше всего в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК)), не выяснена роль ее в процессах образования радиационных дефектов, в кинетике их накопления под действием радиации, влияние туннельных процессов на зависимость эффективности накопления от таких факторов, как температура облучения и концентрация

примеси. В случае ШГК к началу работы не был ясен микромеханизм и сама возможность ТП первичных радиационных дефектов Френкеля — F и H центров, определяющей кинетику вторичных реакций между дефектами и тем самым эффективность их накопления.

Решение этих задач требует, с одной стороны, теоретического анализа влияния туннельного переноса электрона на макроскопическую кинетику реакций в диэлектрических кристаллах с дефектами и, с другой стороны, установления связи характеристик ТП с электронной и пространственной структурой реальных радиационных дефектов. До сих пор в теории дефектов малого радиуса в кристаллах рассчитывались характеристики одиночных (невзаимодействующих) и, как правило, модельных дефектов. Тем более отсутствовала методика учета взаимодействия и расчета спектрально-кинетических характеристик ТП пар близких электронно-дырочных дефектов. Поэтому разработка и реализация единого подхода к исследованию кинетики накопления и рекомбинации, контролируемых туннельным переносом электрона между радиационными дефектами в диэлектрических кристаллах, представляется нам своевременной.

Цель работы. Теоретически исследовать роль туннельной перезарядки радиационных дефектов в кинетике их накопления и диффузионно-контролируемой рекомбинации в ионных кристаллах. Проанализировать многочастичные эффекты в этой кинетике, обусловленные туннельной перезарядкой. С этой целью вывести систему зацепленных кинетических уравнений для парных корреляционных функций однотипных (A-A, B-B) и разнотипных (A-B, B-A) дефектов (реагентов) и развить на ее основе последовательную теорию накопления и бимолекулярной ( $A + B \rightarrow O$ ) рекомбинации дефектов в диэлектрических твер-

дых телах с туннельной перезарядкой. Создать методику квантово-химических расчетов микроскопических (спектрально-кинетических) характеристик элементарного акта туннельной перезарядки дефектов и связать их с исследуемой макроскопической кинетикой.

Научная новизна. Развита последовательная феноменологическая теория кинетики диффузионно-контролируемой рекомбинации дефектов в диэлектрических твердых телах и жидкостях с учетом дистанционной ТП, аннигиляции, кулоновского и упругого взаимодействия. Установлена существенная роль туннельного переноса электрона во многих вторичных процессах накопления и отжига (рекомбинации) дефектов в ионных кристаллах.

Впервые показано, что с помощью методов квантовой химии твердого тела можно успешно рассчитать спектрально-кинетические характеристики ТП пар близких электронно-дырочных дефектов в диэлектриках и использовать их для предсказания макроскопической кинетики, а также исследовать элементарный акт процессов (напр., захвата подвижных дырок ионами активатора).

Доказано, что ТП F центров с H центрами в ШГК с г.ц.к. решеткой осуществляется преимущественно безызлучательным путем. Получены параметры ТП, использованные в феноменологической кинетике. Оценена энергия радиационно-туннельных переходов электрона в парах  $\{F, H\}$ ,  $\{F, V_k\}$  центров.

Практическая ценность работы состоит в применимости разработанного общего подхода к широкому классу задач радиационной физики и химии диэлектрических твердых тел. Методика квантово-химического расчета спектрально-кинетических характеристик эле-

ментарного акта ТП радиационных и других дефектов применима к любым точечным дефектам малого радиуса в неметаллических кристаллах, а развитая теория диффузионно-контролируемых туннельных реакций — для описания процессов во многих диэлектрических твердых телах и жидкостях.

Предложена методика корректной обработки экспериментальных данных по отжигу пространственно сильно коррелированных взаимодействующих дефектов Френкеля и кинетике их накопления под действием радиации, применимая к кристаллам любой природы. Выработаны несколько критериев проявления ТП по экспериментальной кинетике накопления и отжига дефектов. Результаты проведенных исследований используются при интерпретации экспериментальных данных в области радиационной физики ионных кристаллов в НИИ физики твердого тела ЛГУ им. П. Стучки, в Институте физики АН ЭССР (г. Тарту).

#### Защищаемые положения.

1. Феноменологическая теория диффузионно-контролируемых реакций в диэлектрических твердых телах, учитывающая туннельную перезарядку, аннигиляцию, кулоновское и упругое взаимодействие дефектов (реагентов).
2. Определяющая роль туннельной перезарядки дефектов Френкеля в кинетике накопления и сильно выраженной кластеризации однотипных не взаимодействующих дефектов в диэлектрических кристаллах.
3. Туннельная перезарядка и упругое взаимодействие первичных дефектов Френкеля — основные факторы, определяющие зависимость их накопления в ионных кристаллах

от температуры и концентрации ловушек межузельных атомов.

4. Безызлучательный характер туннельной перезарядки первичных дефектов Френкеля - F, H центров и захвата подвижных автолокализованных дырок ионами активатора в щелочно-галогидных кристаллах с г.ц.к. решеткой.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: 3-5 Всесоюзных совещаниях по радиационной физике и химии ионных кристаллов (Рига, 1975, 1978, 1983), Международной конференции по дефектам в кристаллах изоляторов (Рига, 1981), Всесоюзном совещании по радиационной физике твердого тела (Звенигород, 1981), Всесоюзном совещании по квантовой химии (Новосибирск, 1978), 1 и 2 Всесоюзных конференциях по квантовой химии твердого тела (Ленинград, 1982; Рига, 1985), 2 Всесоюзной конференции по квантовой химии и спектроскопии (Свердловск, 1986), Всесоюзном симпозиуме по радиационной химии (Тбилиси, 1978), 3 Всесоюзном совещании по воздействию ионизирующего излучения на гетерогенные системы (Немерово, 1982), Всесоюзной конференции по люминесценции (Кишинев, 1976; Эерниеки, 1980), Всесоюзных семинарах по моделированию радиационных и других дефектов в кристаллах (Кривой Рог, 1975, 1978; Лиедуне, 1980), Всесоюзном симпозиуме по теоретическим проблемам химической физики (Черноголовка, 1984), 2 Всесоюзном симпозиуме по динамике элементарных атомно-молекулярных процессов (Черноголовка, 1983), Всесоюзной конференции по радиационной физике полупроводников и родственных материалов (Ташкент,

1984), 4 и 5 Всесоюзных симпозиумах по квантовой теории адсорбции и катализа (Москва, 1981, 1984), 3 Всесоюзной школе по радиационной физике твердого тела (Телави, 1983), Всесоюзных рабочих совещаниях по многочастичным эффектам в системе взаимодействующих частиц (Киев, 1982; Лиелупе, 1987), на семинаре по физике конденсированного состояния в Международном центре теоретической физики (Триест, 1986), а также на Прибалтийских семинарах по физике ионных кристаллов (1976-1985) и на ежегодных научных конференциях ЛГУ им. П. Стучки (1972-1987).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в монографии и обзорах /10-16/, а также в оригинальных статьях /17-68/, опубликованных в отечественных и зарубежных научных журналах и изданиях.

Личный вклад автора. Диссертационная работа является результатом многолетней работы автора в лаборатории термоактивационной спектроскопии НИИ физики твердого тела ЛГУ им. П. Стучки и представляет собой обобщение работ автора и работ, выполненных совместно (в основном с сотрудниками ЛГУ им. П. Стучки). Использованные в диссертации результаты, опубликованные в соавторстве, получены под руководством автора при его непосредственном участии при выполнении всех этапов работы.

Объем и структура. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы из 355 названий. Материал диссертации содержит 140 страниц машинописного текста, кроме того, 33 рисунка и 10 таблиц.

Во введении отмечается актуальность работы, ее цель, структура, научная новизна и практическая ценность. Оно завершается основными защищаемыми положениями.

Диссертация состоит из трех частей, посвященных: (а) развитию общей феноменологической теории диффузионно-контролируемых туннельных реакций (ДКТР) в диэлектрических твердых телах и жидкостях (главы 2,3), (б) теории накопления дефектов Френкеля в диэлектрических твердых телах при низких температурах (дефекты неподвижны - глава 4) и расчету эффективности их накопления в области температур подвижности дефектов (глава 5), (в) развитию методов микроскопического исследования и проведению расчетов спектрально-кинетических характеристик ТП пар близких дефектов в ЩГК (глава 6).

Первая глава является кратким литературным обзором экспериментальных исследований ТП дефектов в ионных кристаллах (в том числе, в ЩГК), стеклах и полупроводниках. Дано состояние теории элементарного акта ТП, а также диффузионно-контролируемых реакций и кинетики накопления без учета туннельных процессов. Она завершается основными задачами работы.

Во второй главе развита последовательная теория ДКТР. Она основана на новом подходе к описанию процессов накопления и рекомбинации радиационных дефектов с учетом пространственной корреляции как разнотипных (А-В, В-А), так и однотипных (А-А, В-В) дефектов. Исследована кинетика отжига упруго взаимодействующих сильно коррелированных дефектов Френкеля в кристаллах любой природы и интерпретированы экспериментальные данные для  $\{F, H\}$  центров в ЩГК. Дан расчет величины эффективного температурно-зависимого радиуса ТП в случае квазистационарного режима диффузионно-контролируемой реакции, изучена нестационарная кинетика рекомбинации при скачкообразном изменении коэффициента диффузии  $\mathcal{D}$  (температуры). Результаты теории сопоставлены с эксперимен-

тальными данными по отжигу автолокализованных дырок в КСИ : ТП и лейкосапфире.

Третья глава содержит результаты применения вариационного метода расчета эффективного радиуса диффузионно-контролируемой реакции с учетом всех основных факторов: ТП, аннигиляции, кулоновского и упругого взаимодействия. Предложенная методика оценок эффективного радиуса реакции сверху и снизу позволяет "зажать" искомую величину в узком интервале расстояний.

В четвертой главе исследована кинетика накопления неподвижных радиационных дефектов Френкеля в диэлектрических твердых телах, ограниченного их ТП. Этот случай, реализующийся при низких ( $\leq 30$  К) температурах, позволяет в "чистом" виде рассмотреть роль ТП в кинетике накопления и отделить эффекты, связанные с подвижностью дефектов. Развита аналитическая теория накопления впервые учитывает пространственную корреляцию (А-А, В-В) однотипных дефектов. Установлена определяющая роль ТП в многочастичных эффектах в кинетике накопления, приводящих к универсальному явлению, предсказанному нами в кристаллах любой природы при больших дозах облучения — статистической кластеризации однотипных невзаимодействующих дефектов Френкеля. В ионных кристаллах с ТП эффект кластеризации выражен намного сильнее, чем в металлах.

Пятая глава посвящена феноменологическому расчету эффективности накопления дефектов Френкеля в диэлектрических кристаллах в области температур подвижности межузельных атомов. Показано, что в ЩГК ТП определяет зависимость эффективности накопления F центров от концентрации ловушек межузельных атомов. Обсуждается роль ТП в температурной зависимости накопления дефектов Френкеля

в диэлектрических кристаллах, получено качественное согласие теории и эксперимента для ЩГК. Однако, на основании расчетов в качестве определяющего фактора предпочтение отдается упругому взаимодействию дефектов Френкеля.

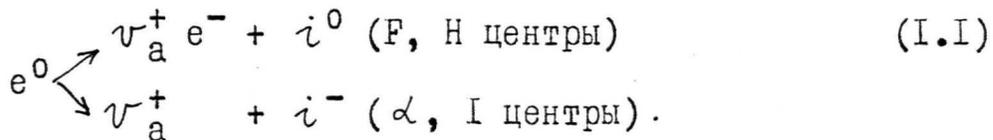
В шестой главе обоснована необходимость микроскопического исследования ТП в кристаллах с дефектами. Предложена методика расчета спектрально-кинетических характеристик ТП пар близких электронно-дырочных центров. На основе сравнения рассчитанных характеристик для первичных радиационных дефектов - пар  $\{F, H\}$ ,  $\{F, V_K\}$  центров в KCl, LiF с экспериментальными данными, продемонстрирована возможность получения методами квантовой химии твердого тела характеристик элементарного акта ТП дефектов и параметров, необходимых для феноменологического расчета кинетики (например, эффективности накопления дефектов Френкеля в зависимости от температуры). Доказан безызлучательный характер переноса электрона при захвате автолокализованной дырки ионом активатора и при туннельной рекомбинации первичных дефектов Френкеля при низких температурах.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы.

ТУННЕЛЬНАЯ ПЕРЕЗАРЯДКА ДЕФЕКТОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ. КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИИ И НАКОПЛЕНИЯ  
ДЕФЕКТОВ (литературный обзор)

В данной обзорной главе приводятся основные результаты экспериментальных и теоретических исследований туннельной перезарядки пар локализованных электронно-дырочных дефектов в различных диэлектрических твердых телах и обсуждается состояние теории диффузионно-контролируемых бимолекулярных реакций и накопления радиационных дефектов под действием радиации, где эффект туннельной перезарядки до сих пор не учитывался. На основании этого краткого обзора в заключении сформированы основные задачи диссертационной работы.

Исследования процессов образования дефектов в диэлектрических твердых телах подытожены в монографиях /68-71/, сборниках и обзорных статьях /72-78/. Показано и изучено, как под воздействием радиации на кристаллы создаются первичные дефекты Френкеля - вакансии и межузельные атомы, которые первоначально хорошо пространственно коррелированы. В щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) при безызлучательном распаде автолокализованных экситонов,  $e^0$ , осуществляются первичные реакции дефектообразования:



$v$ ,  $i$  обозначают вакансию (а - анионная) и межузельный атом, соответственно, индекс сверху показывает заряд относительно кристаллической решетки. Так, F, H дефекты Френкеля нейтральны относительно решетки, а  $\alpha$ ,  $\Gamma$  заряжены положительно и отрицательно, соответственно. На рис. I.I. приведены модели основных радиационных дефектов в ионных кристаллах. В галогидных кристаллах меж-

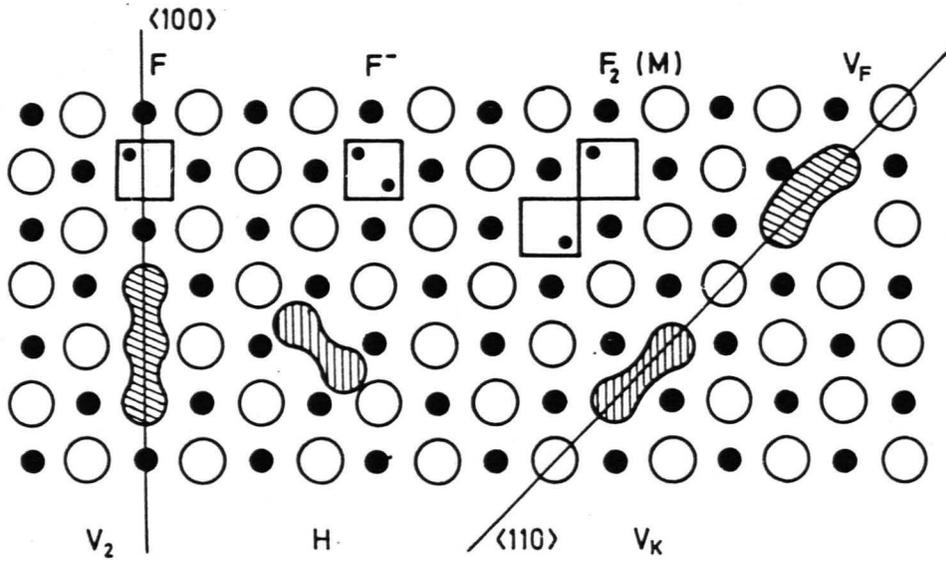


Рис. 1.1. Модели основных радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах / 10/.

узельный атом галоида,  $i^0$ , образует химическую связь с любым ближайшим ионом галоида,  $X^-$ , находящимся в регулярном узле решетки, с превращением в  $(X_2)_a^-$  квазимолекулу (H центр) /79/. Их создание зарегистрировано методом ЭПР и люминесцентными методами. Эффективность создания  $\alpha$ , I пар в первичном процессе (I.I) почти во всех ЩГК мала (ср./80/).

Создаваемые радиацией электронно-дырочные пары,  $\{e^-; e^+\}$ , могут рекомбинировать с образованием  $e^0$  и его последующим безызлучательным распадом на дефекты согласно (I.I), или <sup>локализируются на</sup> дефектах; например, катионах замещения  $Tl^+$ ,  $Ag^+$ , меняя их зарядовое состояние ( $Tl^0$ ,  $Tl^{2+}$ ). В галоидных кристаллах  $e^+$  быстро термализуются и превращаются в автолокализованные дырки (дырочный полярон малого радиуса) - т.н.  $\sqrt{K}$  центры [ $(X_2)_{aa}^-$  квазимолекула], хорошо изученные оптическими и ЭПР методами /79/.

В начале нашей работы, в 70-х годах, в ЩГК были обнаружены и исследованы короткоживущие  $\{F, H\}$  пары близких центров с временами жизни  $10^{-6} - 10^{-3}$  с /81,82/ и высказана гипотеза /83,84/, что их рекомбинация при исследуемых низких температурах (5 K) осуществляется путем туннельной перезарядки (ТП) пары нейтральных центров. Тщательные экспериментальные исследования этой ТП были проведены уже в 80-х годах, преимущественно в работах таргуских и саласпилских физиков (одновременно с нашими теоретическими расчетами (см. § 6.4)).

Применение высокочувствительных люминесцентных методов также позволило изучить диффузионно-контролируемый отжиг (рекомбинацию с восстановлением бездефектной кристаллической решетки) изолированных  $\{F, H\}$ ,  $\{\alpha, I\}$  пар /74,85,86/. Распределение пар пространственно коррелированных  $v_a^+$ ,  $i^-$  по взаимным расстояниям

приводит к их многоступенчатому термическому отжигу, например, при 18, 22, 28, 32 К в KCl-Rb .

В полупроводниках "подпороговое" дефектообразование изучено существенно хуже, чем в ионных кристаллах /73/, перезарядка же дорадиационных примесей приводит к последующей длительной <sup>ТП</sup>донорно-акцепторных пар. Наконец, при радиолизе многих стеклообразных матриц и жидкостей создаются сольватированные (захваченные) электроны и комплементарные ион-радикалы, которые вступают во вторичные реакции, включая диффузию и ТП /2/.

После этого краткого введения рассмотрим подробнее результаты исследования ТП дефектов в различных диэлектрических кристаллах.

### I.I. Экспериментальные исследования туннельной перезарядки в полупроводниках, стеклах, растворах

Межпримесная донорно-акцепторная ТП наблюдается в широком классе полупроводниковых соединений: Ge, Si, алмаз, GaP, GaAs, CdS, ZnS, SiC и т.д. (см. обзоры /7, 8, 87, 88/). Она дает ценную информацию о расположении примеси в решетке, ее поляризуемости, мультипольных моментах, пьезоэлектрических свойствах. Характерными свойствами ТП в полупроводниках являются: (а) температурная независимость интенсивности туннельной люминесценции (ТЛ), (б) тонкая структура спектра ТЛ, отражающая дискретность кристаллической решетки, (в) сдвиг спектра излучения со временем из-за ТП все более далеких донорно-акцепторных пар, (г) сдвиг максимума ТЛ с изменением интенсивности возбуждения, (д) неэкспоненциальный характер затухания ТЛ.

Вероятность ТП (в единицу времени) донорно-акцепторной пары, разделенной расстоянием  $r$ , обычно берется в виде /89/ (см. § I.3)

$$W(r) = \frac{1}{\tau} = W_0 \exp(-r/a), \quad (I.2)$$

где  $\tau$  - время жизни пары;  $W_0, a$  - постоянные. Первая определяется механизмом ТП (излучательная, безызлучательная) и взаимным положением энергетических уровней донора и акцептора,  $a$  отождествляется с половиной радиуса Бора водородоподобной более делокализованной волновой функции (обычно донора):  $\psi_d = (\pi b^3)^{-1/2} e^{-r/b}$ , величина  $b$ , в свою очередь, определяется энергией ионизации донора,  $E_d$ ,

$$b = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE_d}}. \quad (I.3)$$

Для мелких донорно-акцепторных уровней, характерных для полупроводников, типичны значения  $a \approx 10-50 \text{ \AA}$  и  $W_0 = 10^5-10^8 \text{ с}^{-1}$ , и ТП может осуществляться даже между дефектами, разделенными  $r \approx 150-200 \text{ \AA}$ .

Обычно донор и акцептор нейтральны до ТП /89/. Тогда зависимость энергии кванта ТЛ от расстояния  $r$  определяется кулоновским взаимодействием после ТП:

$$\hbar \nu_{TL}(r) = E_g - (E_d + E_a) + \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (I.4)$$

где первые два слагаемых дают расстояние между донорным и акцепторным уровнями. Это выражение справедливо при условии взаимной невозмущенности дефектов и малости эффектов поляризации ими кристалла. Согласно (I.4), со временем должен происходить сдвиг со временем спектра ТЛ в длинноволновую сторону, причем его высокоэнергетическая часть сдвигается быстрее из-за более короткого времени жизни близких пар (рис. I.2.). Из рис. I.3. видно, что (I.4) хорошо выполняется при  $r \approx 20 \text{ \AA}$ .

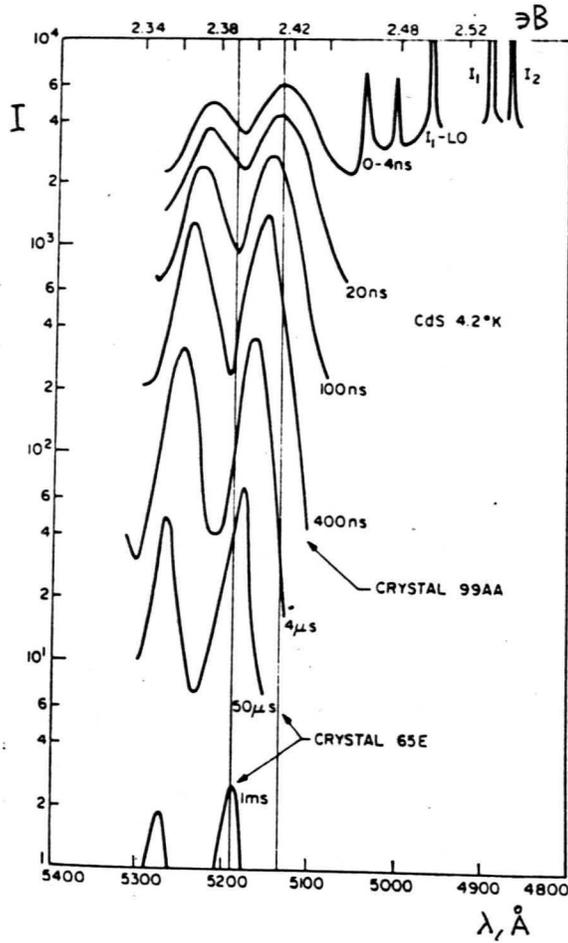


Рис. 1.2. Сдвиг в длинноволновую сторону и сужение спектра туннельной люминесценции со временем в  $\text{CdS}$  / 7 /.

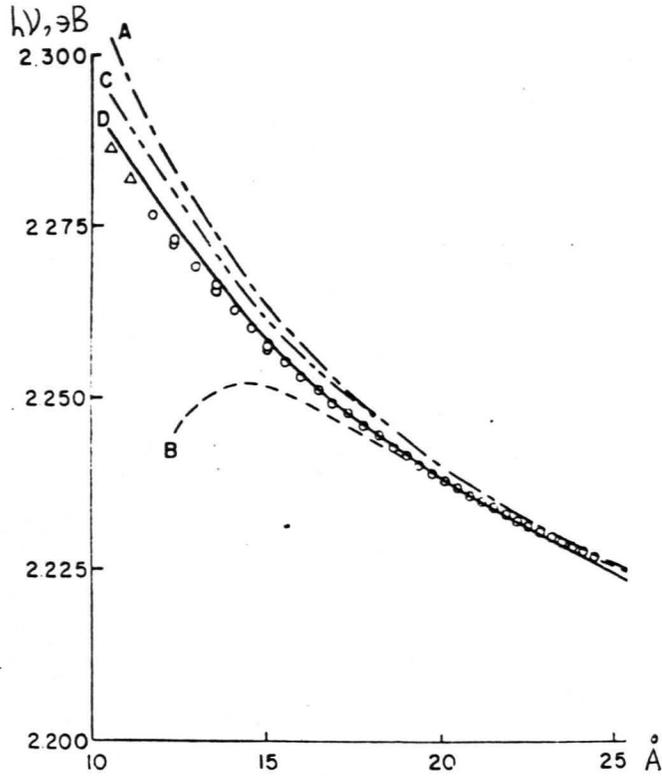


Рис. 1.3. Сравнение экспериментального (o, Δ) спектра туннельной люминесценции  $\text{GaP}(\text{Zn}, \text{S})$  с теоретическими расчетами / 91 /.

A, B соответствуют неучету и учету Ван-дер-Ваальсового члена в (1.4), соответственно.

C, D - два варианта расчета "конфигурационного взаимодействия", где учтено взаимное возмущение волновых функций близких дефектов.

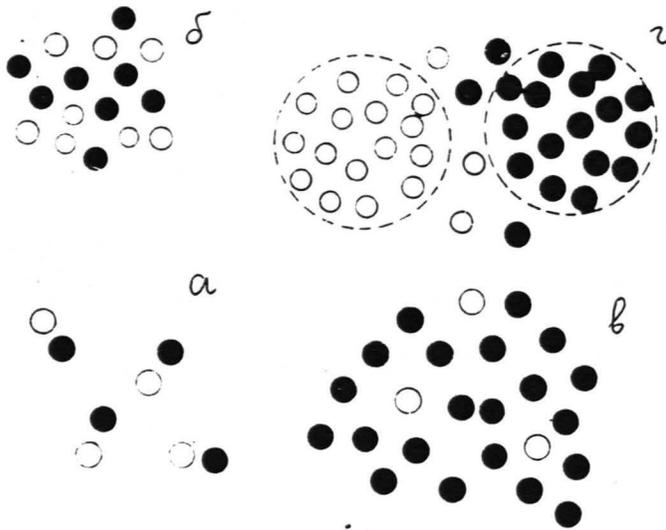


Рис. I.4. Различные модели взаимного пространственного распределения радиационных дефектов (схематически).  
 а - изолированные генетические пары, б - хаотическое распределение дефектов равной концентрации, в - тоже с избытком концентрации одного типа дефектов, г - кластеры однотипных дефектов / II /.

Под действием постоянного возбуждения из тех же соображений должен иметь место сдвиг максимума пика ТЛ в высокоэнергетическую сторону с ростом интенсивности возбуждения. Этот эффект /90/ использовался для определения параметров  $a, h\nu$  ( $r = \infty$ ).

Неэкспоненциальный характер затухания ТЛ обусловлен суперпозицией распада множества пар с различными взаимными расстояниями  $r$ . Это позволяет отделить туннельные процессы от внутрицентральной люминесценции.

Кинетика статической ТП пространственно коррелированных и некоррелированных пар дефектов (рис. I.4.) рассмотрена впервые в /92-96/ и /97, 98/, соответственно и обобщена в обзорах /2, II, 99/. Предполагая исходное распределение дефектов по расстояниям в виде

$$f(r) = \frac{1}{b} \exp(-r/b),$$

имеем для спада концентрации со временем ( $W_0 t \gg 1$ ):

$$C(t) = C_0 \Gamma(1 + a/b) (W_0 t)^{-a/b}, \quad (I.5)$$

$\Gamma$  - гамма-функция Эйлера,  $C_0 = C(t=0)$ . Тогда интенсивность ТЛ

$$y \sim -\frac{dC}{dt} \sim t^{-(1+a/b)} \quad (I.6)$$

Поскольку обычно  $a/b \approx 0.01 - 0.05$ , получаем гиперболический закон затухания ТЛ, неоднократно наблюдавшийся экспериментально (см. литературу в обзоре /II/, где рассмотрены и другие виды распределения дефектов). В точном выражении для спада концентрации пар со временем

$$C(t) = C_0 \int \exp(-W_0 t e^{-r/a}) f(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.7)$$

можно аппроксимировать при  $W_0 t \gg 1$  резко падающее с  $r$  подынтегральное выражение прямоугольной функцией Хевисайда  $\Theta(r - R^*(t))$ , где  $R^*(t)$  определяется условием

$$W(R^*(t)) \cdot t = 1, \quad (I.8)$$

отсюда вводим эффективный радиус ТП

$$R^*(t) = a \ln(W_0 t), \quad (I.9)$$

имеющий смысл расстояния, ближе которого все дефекты к моменту  $t$  прорекомбинировали, а дальше нет.

Используя (I.9), кинетику рекомбинации пар дефектов можно записать

$$C(t) = C_0 \int_{R^*(t)}^{\infty} f(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (I.10)$$

Если относительное изменение  $f(r)$  мало при изменении  $r$  на величину  $a$ , (I.10) при  $\ln W_0 t \gg 1$  является хорошей аппроксимацией (I.7). Из (I.10) следует, что по  $C(t)$ , измеренной в широком интервале времен, можно восстановить функцию исходного распределения дефектов

$$f(r) \approx \exp(r/a) \left. \frac{dC(t)}{dt} \right|_{t=W_0^{-1}e^{r/a}}. \quad (I.11)$$

Это суть предложенного И.К.Витолом с сотр. метода парциальных светосумм /100-102/, использовавшего ими для определения влияния примеси  $J$  на разделение пар первичных дефектов Френкеля в  $KBr$ .

Наконец, при хаотическом распределении дефектов в равной концентрации  $C_A = C_B = C$  имеем

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + \frac{4}{3}\pi C_0 [R^*(t)]^3}, \quad (I.12)$$

и

$$\gamma(t) \sim \frac{\ln^2(W_0 t)}{t}. \quad (I.13)$$

Сопоставление (I.6) и (I.13) часто используется для качественного определения - имеется коррелированное или хаотическое распределение дефектов /103/, а также для определения параметров  $a$ ,  $W_0$  /2,7,8,11,104/. Анизотропная ТП изучалась в /105,106/.

Обзор эффектов ТП в жидкостях дан в /99/, а в стеклообразных материалах и биологических системах - в /2,9,99,104,107/.

Мы не будем на них останавливаться, т.к. наблюдающаяся кинетика статической ТЛ та же, что и в случае полупроводников. В последнее время интенсивно исследуются и фотостимулированные реакции с туннельными переносами электрона /108/. Отметим лишь, что /107/ является пока единственной докторской диссертацией, в которой экспериментально изучены туннельные химические реакции, связанные с переносом электрона на далекие расстояния. В работе /109/ проведено специальное исследование выполнимости соотношения (1.2). В случае заведомо хаотического распределения реагентов рассчитанная на основе (1.2) кинетика гибели захваченных электронов совпала с экспериментальной, измеренной в интервале времени  $10^{-7}$  -  $10^6$  с! Это является существенным аргументом в пользу выполнимости (1.2) (см. также § 1.3).

## 1.2. Экспериментальные исследования туннельной перезарядки в ионных кристаллах

Хотя первые данные о туннельной рекомбинации F-центров в ионных кристаллах были получены еще в 50-х годах /110,111,112/, в целом ТЛ в ионных кристаллах изучена хуже, чем в полупроводниках. Основные исследования проведены для ШГК - рижскими физиками (под руководством И.К.Витола), саласпилскими (Э.Д.Алукер, С.А.Чернов), тартускими (под руководством Ч.Б.Лущика), японскими (М.Уета, И.Кондо, Н.Ито) и американскими физиками (Ч.Делбек с сотрудниками /74,81,82,83,85,86,93,94,100-103,113-140/.

На основе полученных экспериментальных результатов защищено десять диссертаций /140-150/ и только две теоретические работы /151,152/. Исследованы спектры ТЛ и ее поляризация, кинетика и

механизм ТП.

Спектры ТЛ ЩГК состоят - в отличие от полупроводников - из широких бесструктурных полос и до сих пор не было обнаружено заметного их сдвига в интервале времен  $10^{-3}$  -  $10^3$  с. Видимо, пока единственным является наблюдение /153/ сдвига спектров ТЛ в  $MgO: Li$ , F при  $t = 1$  и 100 мкс после импульсного возбуждения.

ТЛ может осуществляться по двум механизмам: через возбужденное состояние дырочного центра (акцептора) (I) или в результате прямого переноса электрона между основными электронными состояниями электронного и дырочного центров (II), как в § I.I. Последний принято называть радиационно-туннельным переходом электрона (РТП). Кроме того, возможна ТЛ из возбужденного состояния электронного центра при его фотостимуляции /134, 137, 148/. Аргументом в пользу механизма I является совпадение спектров ТЛ со спектрами внутрицентральной люминесценции одного из партнеров. В табл. I.I собраны данные по составу электронно-дырочных пар с ТП и ее механизму. ( $V_{KA}$  - это  $V_K$  центр, локализованный около катиона замещения,  $V_F$  - дырка, локализованная около катионной вакансии;  $F'$ ,  $F^* = F$  - центр, захвативший второй электрон или находящийся в возбужденном состоянии, соответственно. Наконец,  $F_0^-$  в  $MgO$  - ион фтора в узле  $O$ ,  $[Li]^0$  - дырка, захваченная катионом замещения  $Li^+$ ). Табл. I.I не претендует на полноту - как по набору кристаллов, так и по парам (напр., известна ТП  $\{F^*, F\}$  пар /155/,  $(In^+)^*$  -  $In^+$  /134/ и т.д.). Все переходы, кроме отмеченных Б - излучательные.

Одним из основных электронных центров, участвующих в ТП, является F -центр. Используя оценку радиуса Бора его волновой

Состав основных пар электронно-дырочных центров, для которых наблюдается туннельная перезарядка.

Электронный центр	Дырочный центр	Кристалл	Механизм	Литера
$Ag^0$	$Ag^{2+}$	NaCl		/103/
		KCl	I	/126/
$Ag^0$	$V_K$	NaCl		/103/
		KCl		/103/
$Tl^0$	$Tl^{2+}$	KCl, KJ		/103/
$Tl^0$	$V_K$	KCl	II	/125/
$In^0$	$V_K$	KCl		/128/
$Li^0$	$V_K$	KCl		/140/
$Na^0$	$V_K$	CsJ	I	/131/
F	$Ag^{2+}$	KJ		/103/
F	$V_K$	NaCl, NaBr	II?	/114, 116/
		KCl	II	/103, 121, 140/
		RbCl	I	/80/
F	$V_K, V_{KA}$	KJ		/103/
F	$(Br\gamma)^-$	KBr	I	/113/
$F'$ $F'$	$V_K$	KBr, KCl	I	/121, 142/
	$V_K$	KJ	I	/114/
$F'$	$(Br\gamma)^-$	NaBr		/141/
$F$	H	KCl	ПБ	/147, 137, 138/
F	H	RbCl	ПБ	/80/
		CsBr	I	/74, 85/
$F^*$	H	KCl	II	/137, 140, 150/
		CsBr	II	/85, 154/
$F_O^-$	$[Li]^0, V_F$	MgO	II	/153/

функции (по данным ЭПР 2 а  $\approx 0.95 \text{ \AA}$  в  $\text{KCl}^*$  /156/) и типичное значение  $W_0 = 10^7 \text{ с}^{-1}$ , получаем из (1.8), что типичный эффективный радиус излучательной ТП электронно-дырочных центров через  $10^3 \text{ с}$  составляет  $\approx 10 \text{ \AA}$ . Для  $F'$  и  $\text{Ti}^0$  центров эта величина примерно вдвое больше. Таким образом, даже в ионных кристаллах с центрами малого радиуса ТП должна играть существенную роль в рекомбинационном процессе. ТП первичных дефектов Френкеля  $\{F, H\}$  пар будет подробнее рассмотрена в § 6.4. Здесь отметим, что ее строгое экспериментальное подтверждение (наблюдение продуктов ТП —  $\alpha$  и  $I$  центров) было получено лишь недавно в работах тартуских физиков /85,138/.

В ТЛ ЩГК обнаружены эффекты, позволяющие получить информацию о механизме ТП и идентифицировать состав электронно-дырочных пар. К ним относятся: (а) анизотропия ТЛ вследствие анизотропии  $V_K$  центров ( $X_2^-$  квазимолекул) /117,125,126/, (б) магнитное тушение ТЛ /124/, (в) рост интенсивности ТЛ при размораживании вращения анизотропного центра ( $\text{Ag}^{2+}$ ) /146/.

Магнитное тушение стало основой эффективного метода оптической регистрации ЭПР по ТЛ /129,130/, а изучение кинетики со скачкообразным размораживанием вращения дало критерий его отличия от кинетики, контролируемой диффузией дефектов /133,146/.

Кинетика диффузионно-контролируемой рекомбинации подвижных  $V_K$  центров с различными электронными рассматривалась в /158, 161/. Спад концентрации  $V_K$  описывался простейшим уравнением

$$\frac{dC}{dt} = -K_0 C M, \quad (1.14)$$

\* Близкая оценка следует и из асимптотически правильной волновой функции, полученной теоретически /157/.

где концентрация электронных  $M \gg C$ ,  $k_0$  - константа скорости реакции, откуда

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-k_0 M t) = \exp(-t/\tau). \quad (I.15)$$

Величина  $\tau^{-1} = 4\pi D_0 M R_{eff} e^{-E_a/kT} \equiv \omega_0 e^{-E_a/kT}$ ,  $\omega_0$  - частотный фактор,  $E_a$  - энергия активации диффузии  $V_K$ ,  $R_{eff}$  - эффективный радиус рекомбинации.

Из табл. I.2 видно, что с ростом концентрации электронных центров растет  $\omega_0$  и уменьшается температура максимума пика ТСЛ,  $T_M$ , что ясно свидетельствует о диффузионном контроле рекомбинации. Однако, для оценки  $\omega_0$  в кинетике с ТП необходимо знание  $R_{eff}$ , чему и посвящен § 2.2. Та же проблема неопределенности величины  $R_{eff}$  и его температурной зависимости делает некорректным расчет кинетики сцинтилляций в ЩГК /161/. Другим экспериментальным проявлением диффузионного характера рекомбинации  $V_K$  центров является временная задержка разгорания люминесценции при скачкообразном повышении температуры на несколько градусов выше температуры делокализации  $V_K$  /93,161/ - см. § 2.3. Следует отметить, что в кинетике диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации сольватированных электронов в растворах неоднократно наблюдалось превышение  $R_{eff}$  суммы радиусов реагентов вследствие дистанционной ТП /2/.

### 1.3. Теория элементарного акта туннельной перезарядки дефектов

В теории явлений переноса электрона в конденсированных средах основное внимание уделяется подстройке ядерной подсистемы к резонансу электронных энергий /162-165/, существенную роль здесь играют колебательные переходы в доноре и акцепторе и стохастичес-

Таблица I.2

Изменение эффективного частотного фактора  $\omega_0$  и температуры максимума  $V_K$  пика термостимулированной люминесценции ЩГК при изменении концентрации электронных центров.

Кристалл	Концентрация электронных центров, мол%	$\omega_0, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{эВ}$	$T_m, \text{K}$	Литера- тура
NaCl: Ag	$5 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^7$	0,36	182	/158/
	$45 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^8$	0,38	170	
	0.2	$1.2 \cdot 10^{12}$	0,43	161	
CsBr: Tl	-	$10^{11}$	0,5	205	/159/
	$10^{-3}$	$10^{14}$	0,6	195	
KCl: U	$4 \cdot 10^{-4}$	$10^{14}$			/160/
	$7 \cdot 10^{-3}$	$10^{15}$			

кие процессы в окружающей среде (особенно в молекулярных жидкостях). Однако, электронный матричный элемент переноса рассматривался, как правило, как некий феноменологический параметр и редко конкретизировался. Цель этого параграфа - обсудить его вид.

В адиабатическом приближении вероятность переноса электрона с излучением частоты  $\nu$  ТЛ имеет вид (в ат.ед.)/I23, I57/

$$W(r) = \frac{1}{\tau} = \frac{4}{3} \alpha_0^3 \nu^3 |\langle \Psi_d | \vec{r} | \Psi_a \rangle|^2, \quad (I.16)$$

$\alpha_0 = 1/137$  - постоянная тонкой структуры,  $\Psi_d, \Psi_a$  - одноэлектронные волновые функции пространственно разделенных электронного и дырочного центра, соответственно. Выбор их в виде

$$\Psi_d(r) = D \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} \frac{e^{-\gamma r_A}}{r_A} (1 - e^{-z r_A}), \quad D^2 = 1 + \frac{3\gamma}{z} + \frac{2\gamma^2}{z^2} \quad (I.17)$$

$$\Psi_a(r) = \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} e^{-z r_B}, \quad (I.18)$$

$$r_A = |\vec{r} - \vec{R}_A|, \quad r_B = |\vec{r} - \vec{R}_B|,$$

в случае F' и F центров в ШГК приводит к (1.2) с  $\alpha = 1/(2\gamma)$ ,

$$W_0 = \frac{32}{3} \alpha_0^3 \nu^3 \frac{D^2 \gamma z^5}{(z^2 - \gamma^2)^4}. \quad \text{В КСЛ } \alpha(F') \approx 1 \text{ \AA}.$$

Видно, что предэкспоненциальный фактор  $W_0$  аналогичен тому же для внутрицентрального перехода, а экспоненциальная зависимость  $W(r)$  появляется из-за перекрывания пространственно разнесенных волновых функций донора и акцептора. Более тщательный расчет экспоненциальной зависимости в случае двух водородоподобных 1s-функций типа (I.18) дает /8, I66, I67/

$$W(r) = W_0 |\mathcal{Q}(r)|^2, \quad (I.19)$$

$$\mathcal{Q}(r) = \frac{8(\alpha\beta)^{3/2}}{(\alpha^2 - \beta^2)^{3/2} r} \left\{ [4\alpha\beta + (\alpha^2 - \beta^2)\beta r] \exp(-\alpha r) - [4\alpha\beta - (\alpha^2 - \beta^2)\alpha r] \exp(-\beta r) \right\},$$

$$\alpha = 1/r_d, \quad \beta = 1/r_a,$$

а при  $\tau_d = \tau_a = 2a$

$$W(\tau) \sim |D(\tau)|^2 = \left(1 + \frac{\tau}{2a} + \frac{\tau^2}{12a^2}\right)^2 \exp(-\tau/a). \quad (I.20)$$

В любом случае при  $\tau$  больших по сравнению с наибольшим из  $\tau_d, \tau_a$  имеем (I.2) с  $a = \max(\tau_d, \tau_a)/2$  (но не их полусумма /I64/!). Выражения (I.2) и (I.4) неточны при малых  $\tau$  из-за сильного взаимного возмущения волновых функций донора и акцептора, что хорошо видно на рис. I.4. при  $\tau \lesssim 20 \text{ \AA}$ . В /I68, I69/ на основе вариационного метода проведены детальные расчеты характеристик ТП таких близких центров, но простота указанных соотношений при этом теряется.

Г.К.Иванов и М.А.Кожушнер первыми обратили внимание на то, что (I.2) становится неточным на больших расстояниях вследствие неадиабатических эффектов /I70-I72/: в этой формуле не учитывается связь электронного движения с ядерным и изменение характера связи с увеличением расстояния  $\tau$ . При выводе (I.2) пренебрегается тем, что асимптотика волновых функций  $\Psi_d, \Psi_a$  существенно зависит от колебательного состояния центра и величины электрон-колебательного взаимодействия. В развитой неадиабатической теории качественный вид (I.2) сохраняется, но при больших расстояниях показатель экспоненты  $a$  сам является функцией  $\tau$  энергии, перераспределяемой в ядерной подсистеме донора и акцептора, и, следовательно, энергии кванта ТЛ. С увеличением расстояния ТП  $\tau$  все более вероятными оказываются переходы, при которых снимается колебательное возбуждение у донора и возбуждается акцептор, т.е. растет доля переходов с более высокой начальной энергией колебательного возбуждения доноров и более низкой энергией их конечного возбуждения. Увеличение колебательной энергии системы на больших расстояниях приводит к увеличению эффективной энергии

туннелирования электрона, сдвигу максимума спектра в коротковолновую сторону и повышению вероятности туннелирования (рис.2в/170/) Оценки актуальных расстояний, на которых начинаются неадиабатические эффекты, для F центров в ЩГК дали согласно /170/  $\approx 30 \text{ \AA}$ , что лежит вне интересующей нас области расстояний ТП. Поэтому мы используем в дальнейшем соотношение (I.2), помня при этом, что при больших  $\tau$  оно является нижней оценкой точного соотношения  $W(\tau)$ .

В заключение отметим, что до сих пор отсутствуют микроскопические расчеты характеристик элементарного акта ТП дефектов в любых (в том числе в ионных) матрицах, основанные на квантово-химическом расчете пары электронно-дырочных дефектов с учетом их взаимодействия и реорганизации (поляризации) окружающей среды. Эти расчеты должны дать как спектроскопические характеристики ТП, так и параметры  $W_0$ ,  $a$ , определяющие ее скорость, а также ответить на качественные вопросы - возможна ли энергетически для данной пары ТП и если да, то следует ожидать безызлучательную или излучательную рекомбинацию. Ответ на эти вопросы <sup>важен</sup> как для установления экспериментально самого факта ТП, так и для кинетики накопления и рекомбинации дефектов Френкеля. Методика микроскопического расчета элементарного акта ТП дефектов в ионных кристаллах и результаты расчетов для  $\{F, H\}, \{F, V_K\}$  пар центров в ЩГК приведены в главе 6.

#### I.4. Теория диффузионно-контролируемых бимолекулярных реакций

Основа теории диффузионно-контролируемых реакций была заложена М.Смолуховским в 1917 г. /173/. Она нашла широкое применение

в коллоидной химии, аэрозольной динамике, физической химии растворов, физике и химии конденсированного состояния. Основные научные результаты суммированы в следующих монографиях и обзорах: /1,2,99,104,105,174-188/. Мы подчеркнем лишь те проблемы, решению которых посвящены главы 2,3 диссертации.

Как правило, кинетика диффузионно-контролируемых реакций рассматривается для контактного механизма взаимодействия реагентов; пара АВ не взаимодействует до сближения до некоторого критического расстояния  $R_0$  (радиус "черной сферы") и мгновенно пропадает (аннигилирует) при  $r \leq R_0$ . Исключением является лишь дистанционный перенос энергии между молекулами по диполь-дипольному (квадрупольному) механизму с вероятностью  $W(r) \sim r^{-m}$ ,  $m = 6, 8, 10$  /187/. Случай обменного механизма, феноменологически эквивалентного ТП, к началу работы не рассматривался. Поэтому неясно, каков в этом случае вид квазистационарной константы реакции и ее эффективного радиуса  $R_{eff}$ , как последний зависит от температуры (коэффициента диффузии), как найти  $R_{eff}$  при одновременном действии ТП, аннигиляции, и кулоновского (упругого) взаимодействий.

Несмотря на попытки строго учета многочастичных эффектов в кинетике диффузионно-контролируемых в твердых телах и жидкостях реакций /174,189,190/, корреляцией в пространственном распределении однотипных реагентов (А-А, В-В) всегда пренебрегается, считая их хаотически распределенными во всем ходе реакции. Недавно Ю.Х.Калнинем /191/ показана существенная роль пространственной корреляции реагентов в кинетике переноса энергии,  $A+B \rightarrow B$ . Мы получим в главе 2 общие уравнения диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации (ДКТР) дефектов (реагентов), проанализируем

роль многочастичных эффектов и рассмотрим влияние ТП на кинетику ДКТР  $A+B \rightarrow O$ . Роль многочастичных эффектов в кинетике накопления дефектов под действием радиации обсуждается в § 1.5 и главе 4.

Наибольшее внимание в кинетике реакций уделяется расчету квазистационарной скорости реакции, которая не зависит от времени после краткой переходной стадии реакции. Редко рассматривается кинетика отжига пространственно коррелированных дефектов /189/, что является актуальной задачей для радиационных дефектов Френкеля /192,193/. Совсем отсутствовал теоретический анализ роли упругого взаимодействия близких дефектов при таком коррелированном отжиге (§ 2.3). Не исследовалась теоретически и переходная кинетика ДКТР, обнаруженная И.А.Тале в целом ряде широкощелевых твердых тел /93,194/. В § 2.3 мы покажем, что она является весьма информативной для определения параметров движения и ТП дефектов.

### 1.5. Теоретические и экспериментальные исследования накопления дефектов

Кинетика накопления дефектов Френкеля в ионных кристаллах под действием радиации изучалась экспериментально во многих работах (см. обзоры /72,73,78/). Накопление стабильных дефектов является следствием цепи событий /14/: (1) образование первичных дефектов Френкеля, исходно пространственно сильно коррелированных, (2) их диффузионно-контролируемой рекомбинации или разделения, (3) цепи вторичных бимолекулярных реакций между первичными дефектами и продуктами их реакций (создающей, например, тройки  $I, F, V_K$ ), а также между первичными дефектами и создаваемыми

облучением электронами, дырками, экситонами /14, 139/.

Имеются два типа качественно различных реакций с участием радиационных и дорадиационных дефектов: (1) непосредственное (контактное) взаимодействие при сближении до малого расстояния  $R_0$ , (2) дистанционная ТП достаточно пространственно разделенных дефектов, как подвижных, так и неподвижных, приводящая к созданию пары новых дефектов. (Реакции последнего типа к началу нашей работы не учитывались в процессах накопления и преобразования и рекомбинации радиационных дефектов в ионных кристаллах). При ТП пар  $\{F, H\}$  центров создается  $i^-$  в краудиионной конфигурации, способный даже при 4 К смещаться на несколько постоянных решетки, избегая аннигиляции со "своей" вакансией  $v_a^+$  /138, 195, 196/. Другая часть образующихся  $\alpha$ , I пар быстро "схлопывается" из-за большого радиуса зоны неустойчивости двух кулоновски притягивающихся дефектов.

К контактными реакциям относятся: аннигиляция пар комплементарных дефектов ( $\{F, H\}$ ,  $\{\alpha, I\}$ ) с восстановлением бездефектной кристаллической решетки, агрегатизация подвижных дефектов одного типа с образованием неподвижных димерных (агрегатных) центров; например,  $H_2$ ,  $F_2$ , захват подвижного дефекта неподвижным или их скоплением, например,  $V_K + Te^+ \rightarrow Te^{2+}$ ,  $V_K + Na \rightarrow V_{KA}$ .

Миграция подвижных дефектов в ионных кристаллах осуществляется путем термически активированных перескоков на расстояние порядка постоянной решетки, поэтому диффузионное приближение применимо. Эффективность вторичных реакций в процессе накопления зависит от концентрации уже накопленных стабильных дефектов и их пространственного распределения.

Состав и концентрация накапливаемых дефектов в ЩГК определя-

ют температурой облучения, наличием примеси, интенсивностью и временем облучения. Наиболее простая ситуация реализуется при низких ( $\approx 4$  К) температурах: когда все дефекты неподвижны, <sup>и меняются</sup> только два канала рекомбинации - аннигиляция близких пар Френкеля (вследствие их механической нестабильности, характеризуемой объемом зоны нестабильности  $v_0$  вокруг вакансии, появление в которой межузельного атома сопровождается почти мгновенным исчезновением пары за  $\approx 10^{-13}$  с) и ТП дефектов Френкеля. В металлах имеет место только аннигиляция, а в ионных кристаллах и полупроводниках значительную роль может играть ТП. В отличие от аннигиляции, ТП гораздо более "инерционна"; время жизни пар в зависимости от расстояния может изменяться в широких пределах ( $10^{-9} \div 10^6$  с). Как в металлах, так и в ионных кристаллах продолжительное облучение приводит к замедлению линейного роста концентрации дефектов Френкеля и насыщению их концентрации.

Процесс образования первичных дефектов Френкеля по механизму фокусированных столкновений атомов моделирования на ЭВМ для всех типов твердых тел: металлов /197-199/, полупроводников /200-202/, ЩГК /84, 196, 203/; см. также /72, 73/. Дальнейший процесс накопления стабильных дефектов под действием радиации можно рассмотреть как непосредственным моделированием на ЭВМ, так и в рамках феноменологической теории. К началу нашей работы в 60-х годах было проведено лишь моделирование накопления <sup>в</sup> металлах /204-209/, ограниченного мгновенной аннигиляцией близко создаваемых дефектов. Рассматривались случаи одно-, двух- и трехмерной решетки. Радиус сферы аннигиляции  $R_0 = 3 a_0$  ( $a_0$  - постоянная решетки) определялся аппроксимацией результатов моделирования первичного акта создания дефектов сферой вокруг вакансии с тем же

числом ( $\approx 150$ ) неустойчивых положений межузельного атома.

При моделировании рассматривались взаимные пространственные корреляции дефектов одного и разных сортов; показано, что дефекты одного сорта образуют скопления (кластеры) - рис. I.4г, но процесс накопления не был доведен до насыщения концентрации с ростом дозы облучения (концентрации всех дефектов), а набранная статистика недостаточна. Эти работы остались без продолжения и были "переоткрыты" только в 1977 г., когда нами уже было проведено машинное моделирование процесса накопления F центров в ЩГК, ограниченное ТП F, H центров /19,20,23/ (§ 4.2). Было показано, что ТП играет основную роль в изменении скорости накопления с последующим насыщением концентрации с ростом дозы облучения и эффекте кластеризации однотипных дефектов, существенно бóльшем, чем в металлах. Тогда же нами /14/ была высказана мысль, что кластеризация однотипных (А-А, В-В) дефектов (реагентов) является следствием рекомбинации разнотипных, А-В, и должна, хотя и в разной степени, проявляться в самых различных кинетиках - при накоплении дефектов (глава 4), их диффузионно-контролируемой (глава 2) или статической /98/ рекомбинации. Возможность <sup>перехода от</sup> исходного однородного (хаотического) распределения дефектов к кластерам представляет фундаментальный научный интерес, т.к. является примером самоорганизации дефектной структуры.

В моделировании накопления, ограниченного аннигиляцией, предложенном Ю.Х.Калнынем /191,210/ и Ф.В.Пироговым /211/, были изучены эффекты насыщения концентрации, их зависимость от числа узлов решетки в сфере аннигиляции, диффузия дефектов.

Эффект кластеризации весьма затрудняет феноменологическое рассмотрение задачи, поскольку сферы аннигиляции  <sup>$v_0$</sup>  с ростом дозы

облучения все более и более перекрываются между собой, вследствие чего "удельный" объем сферы аннигиляции на одну вакансию уменьшается (эффект статистической экранировки) и возможно накопление значительно большой, чем при хаотическом распределении концентрации дефектов.

Подход к кинетике накопления, основанный на простых вероятностных соображениях был предложен в /212-218/. Подробно эти работы обсуждены в обзоре /13/.

Для оценки результатов аналитических расчетов, использующих весьма различные (часто неявные) предположения, и сравнения их с результатами моделирования на ЭВМ необходимо ввести некоторый характерный параметр кинетики накопления дефектов. Им является безразмерная величина  $C_0 v_0 = U_0$ , где  $C_0 = C(t \rightarrow \infty)$  - стационарная концентрация накопленных дефектов (при насыщении) одного вида,  $v_0$  - объем сферы спонтанной аннигиляции ( $v_0 \approx \frac{4}{3} \pi R_0^3$ ,  $R_0$  - радиус сферы аннигиляции). Для модели непрерывной среды из соображений размерности ясно, что величина  $U_0$ , если она существует, является универсальной постоянной задачи, т.е. не зависящей от величины  $v_0$ , т.к. увеличение объема рекомбинации в  $\alpha$  раз означает уменьшение единицы длины в  $\alpha^{1/3}$  раз. К нахождению  $U_0$  и сводилось большинство теоретических построений. В табл. I.3 собраны различные теоретические оценки величины  $U_0$ .

Задача кинетики накопления является очень сложной вследствие ее многочастичного характера, т.к. при накоплении возникают сложные пространственные корреляции между дефектами. Кластеры однотипных дефектов, возникающие вначале из-за статистических флуктуаций, ведут себя по отношению к рекомбинации иначе, чем отдельные дефекты.

Теоретические оценки безразмерной стационарной концентрации дефектов  $U_0$  (без учета корреляции дефектов в генетических парах)

	Примечание	Литература
0,5	Суперпозиционное приближение	/37,219/
0,59	Одномерное моделирование методом Монте-Карло	/212/
0,69	Пренебрежение корреляцией однотипных дефектов	/220/
$\approx 1$	Моделирование с учетом туннельной рекомбинации (§ 4.2)	/23/
$> 1,2$	Одномерное моделирование создания каскадов дефектов.	/208,209/
0,464÷ 1,62	Одномерное моделирование при числе узлов в $\nu_0$ от 2 до 50	/210,221/
1,08	Трехмерное моделирование	/222/
1,08÷ 1,36	Аналитическая теория (в континуальном приближении) для трех- и одномерного случаев (§ 4.1)	/57,63/
0,33÷ 2,77	Вероятностные оценки для 2 ÷ 100 узлов в $\nu_0$	/218/
3,2÷3,4	Аналогично для трех- и одномерного случаев	/216,217/
$\infty$	Модель позволяет неограниченную локальную плотность дефектов	/214/

Единственная попытка строгo рассмотрения кинетики накопления на основе цепочки уравнений для многочастичных функций пространственного распределения дефектов была сделана К.Детманом /219/. Показано, что кривая накопления определяется бесконечной суммой корреляционных функций одноптипных дефектов ( $\rho_{n,0}$  описывает корреляцию  $n$  частиц типа А между собой)

$$\frac{dC}{dt} = P (1 - 2\beta'), \quad (1.21)$$

где  $P$  - скорость создания пар дефектов в ед. объема в ед. времени,

$$\beta' = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n!} \int \Theta(\vec{r}_1) \dots \Theta(\vec{r}_n) \rho_{n,0}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, t) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (1.22)$$

Величина  $\beta'$  - это доля <sup>объема</sup> кристалла, перекрытая сферами рекомбинации, т.е. отношение эффективного объема рекомбинации ко всему объему кристалла. Задача построения кинетического уравнения накопления для  $C(t)$  была бы решена, если бы удалось получить в явном виде  $\beta'$ , включающую в себя фактически всю информацию о клас-теризации. Это означало бы решение многочастичной проблемы при накоплении. Практически же приходится ограничиваться тем или иным приближением для  $\beta'$ . В /219/, пренебрегая корреляцией между одноптипными частицами (пуассоновское распределение), полагая  $\rho_{n,0} \approx \rho_{1,0}^n$ , получено

$$\beta' = 1 - \exp(-C_0 v_0). \quad (1.23)$$

Это - доля объема, перекрытая сферами рекомбинации при статистически однородном распределении частиц. Стационарное значение, получаемое из (1.21) и (1.23), равно  $U_0 = \ln 2$ . При  $C_0 v_0 \ll 1$  из (1.23) следует  $\beta' = C_0 v_0$ . При таком  $\beta'$  уравнение (1.21) дает  $C_0 v_0 = 1/2$ ; сферы рекомбинации в стадии насыщения фактически не перекрываются. Из табл. I.3 следует, что все методы расчета концентрации дефектов при насыщении подтверждают эффект радиационно-стимули-

рованной кластеризации ( $U_0 > \ln 2$ ).

Учет же корреляции в генетических парах приводит к тому, что чем больше параметр  $\gamma = \int_0^{R_0} f(r) dr$ ;  $f(r)$  - функция начального распределения дефектов ( $\gamma$  характеризует долю пар дефектов, создающихся столь близко, что они сразу рекомбинируют), тем меньше концентрация при насыщении /57,220/. Обрыв цепочки кинетических уравнений в суперпозиционном приближении Кирквуда

$$\rho_{2,1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1') \approx \rho_{1,1}(\vec{r}_1; \vec{r}_1') \rho_{1,1}(\vec{r}_2; \vec{r}_1') \rho_{2,0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) / c^3, \quad (I.24)$$

широко используемом при исследовании кинетики реакций /223/, приводит к уравнению /39,42/

$$C = C_0 (1 - \exp\{-2\rho v_0 t\}), \quad C_0 \leq 1/(2v_0) \quad (I.25)$$

Из (I.25) также следует, что максимальная концентрация при насыщении ( $\gamma=0$ ) не превышает 0,5 (см. также /220/). Это означает, что суперпозиционное приближение дает очень грубый результат - хуже, чем просто пренебрежение корреляций однотипных дефектов.

Анализ суперпозиционного приближения /48,57,63/ показал, что оно неприменимо в области малых расстояний, когда  $|\vec{r}_1 - \vec{r}_1'|$  и  $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1'|$  в (I.24) меньше, чем  $R_0$ . Аналитическая теория кинетики накопления неподвижных дефектов Френкеля, исправляющая указанный недостаток суперпозиционного приближения, обсуждается в § 4.1. Заметим лишь, что нам удалось просуммировать бесконечный ряд (I.22) корреляционных функций однотипных дефектов и получить систему трех уравнений для макроскопической концентрации  $C(t)$  и парных корреляционных функций однотипных и разнотипных дефектов. Решение этих уравнений на ЭВМ дает концентрацию при насыщении 1,36 в одномерном случае и 1,08 - в трехмерном, что приблизительно вдвое превышает значение в отсутствие кластеризации. Это сви-

детельствует о существенной зависимости результатов от размерности пространства, а также большем эффекте агрегатизации в одномерном случае, что подтверждается и моделированием на ЭВМ.

Обсудим кратко различные приближения для кривой накопления  $C(t)$ , собранные в табл. I.4 (ниже нумерация уравнений следует таблице).

Уравнение I является наиболее общим и строгим аналитическим результатом при не очень больших дозах облучения (до концентрации дефектов  $C \lesssim 1/2 C_0$ ,  $C_0$  - концентрация при насыщении). В (I) допускается существование кластеров одноподобных дефектов, но при этом фактически принимается, что эти кластеры являются статистическими флуктуациями пуассоновского распределения одноподобных дефектов и никак не отражают реальную картину кластерообразования с существенно непуассоновским спектром флуктуации (см. § 4.1): предполагается, что после каждого акта создания новой пары дефектов вся система дефектов "встряхивается" для достижения пуассоновского распределения. В случае отсутствия корреляции в генетических парах приходим к уравнению (2). Показано /210/, что в широко используемом суперпозиционном приближении в уравнении (2) остаются только два первых члена разложения, т.е. оно оказывается очень грубым в кинетике накопления.

Уравнение (3) наиболее широко используется при анализе экспериментальных кривых, поскольку его вид интуитивно ясен: скорость накопления определяется долей свободного объема кристалла, не занятого ранее созданными дефектами, без учета перекрывания объемов аннигиляции одноподобных дефектов. Ясно, что оно применимо лишь в начальной стадии кинетики при сравнительно малых концентрациях дефектов,  $C \nu_0 \ll 1$ .

Различные виды аппроксимации кривой накопления  $C(t)$  и скорости

накопления  $\frac{dC(t)}{dt} \equiv \dot{C}$

№	Уравнение	Примечание	Литература
1	$\dot{C} = p(1-\gamma)(2\bar{e}^{c\nu_0} - 1) - \frac{p\gamma}{2c\nu_0} \{2c\nu_0 - 1 + 4\bar{e}^{-c\nu_0}(1-c\nu_0) - 3\bar{e}^{-2c\nu_0}\}$	В пренебрежении корреляцией однотипных дефектов	/220/
2	$\dot{C} = p(2\bar{e}^{c\nu_0} - 1);$ $C = pt - \frac{1}{\nu_0} \ln(2\bar{e}^{c\nu_0} - 1)$	То же, пренебрегая корреляцией генетических дефектов при создании ( $\gamma \approx 0$ ); $C_0 \nu_0 = \ln 2 \approx 0.69$	/37, 39, 219/
3	$\dot{C} = p(1 - 2c\nu_0) = p e^{-2p\nu_0 t};$ $C = C_0 (1 - \exp[-2p\nu_0 t])$	2 члена разложения (2) при $\nu_0 C \ll 1$ , $C_0 = 1/(2\nu_0)$ . Совпадает с результатом суперпозиционного приближения	/205, 37, 219, 224/
4	$\dot{C} = p(1 - 2\nu_0 C + (\nu_0 C)^2) = p(1 - \nu_0 C)^2$	3 члена разложения (2) при $\nu_0 C \ll 1$	/225, 226-228/
5	$\dot{C} = p(1 - 2\nu_0 C + (\nu_0 C)^2 - \frac{2}{3}(\nu_0 C)^3)$	4 члена разложения (2) при $\nu_0 C \ll 1$ . В /219/ по ошибке коэффициент при кубическом члене дан - 0,01, а не 2/3!	/220, 226/
6	a) $C = \frac{1}{\nu_0} \ln(p\nu_0 t + 1)$ б) $C = \frac{1}{4\nu_0} \{ \ln(4p\nu_0 t + 1) + 1 \},$ $\dot{C} = p / (4p\nu_0 t + 1)$	При температурах, когда межузельные атомы подвижны Для температур, когда дефекты неподвижны и средних доз радиации. Из-за неполного учета корреляции однотипных дефектов $C_0 \rightarrow \infty$	/214, 229/

№	Уравнение	Примечание	Литература
7	$C = \sum_k A_k (1 - e^{-B_k t}) + Ct$	(При комнатной температуре множитель $1/4\nu_0$ заменяется на $1/\nu_0$ ) Применялось преимущественно в области комнатных температур	/230/
8	$C = C_0 [1 - \exp(-2Kt)]^{1/2}$	Эмпирическое уравнение, где $K$ не обязательно равно $p\nu_0$	/231/
9	$C = C_0 \left[ 1 - \frac{1}{(bt+1)^{1/2}} \right]$	Эмпирическое соотношение с параметрами $b, C_0$	/232/
10	$\dot{C} = p \left[ 1 - \frac{2\alpha C \nu_0}{1 - C \nu_0} \right]$	Принимается, что эффективность рекомбинации $\alpha(\nu_0) = \text{const} = 0,85$	/212/
11	$\dot{C} = p \left\{ 1 - 2 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{1 - C_0 \nu_0}{2C_0 \nu_0} \right) \frac{C}{C_0} \right] \cdot \frac{C \nu_0}{1 - C \nu_0} \right\}$	Получено при аппроксимации результатов моделирования на ЭВМ: $\alpha(0) \neq 1,$ $\alpha(t) < 1,$ $C_0 = C_0(\nu_0)$	/210, 221/

Уравнения (4), (5) соответствуют учету еще двух членов разложения (2) по степеням  $Cv_0$ . В работе /220/ авторами ошибочно утверждалось, что коэффициент при кубическом члене уравнения (5) равен  $-0,01$ , что затем было воспроизведено во всех экспериментальных работах, использующих эту аппроксимацию. Не всегда осознается, что эти уравнения так же предполагают отсутствие агрегации дефектов; сами авторы /220/ предлагают использовать уравнение (5) вплоть до концентрации насыщения. Поэтому неправомерна экстраполяция скорости накопления дефектов к нулевому значению для получения  $C_0$  из (3)-(5) (ср. /225, 226/). В действительности же концентрация насыщения  $C_0$  в несколько раз может превышать предсказанное этими уравнениями значения!

Уравнения (6) предсказывают логарифмический рост концентрации дефектов без ее насыщения. Для получения эффекта насыщения, экспериментально наблюдаемого самими авторами /214/, была введена гипотетическая вторичная реакция. Недостатки этой модели обсуждались в /13, 63/; заметим лишь, что в начальной стадии зависимости (6) качественно похожи на предыдущие. Они также использовались при интерпретации экспериментальных данных, полученных для щелочно-галогидных кристаллов /229/.

Наконец, уравнения (7)-(9) являются теоретически никак не обоснованными аппроксимациями кинетики накопления кривыми с насыщением, качественно похожими на вид (1)-(5).

Наша аналитическая теория накопления с учетом эффекта агрегации (§ 4.1) приводит к уравнению /63/

$$\frac{dC}{dt} = P \left[ \left\{ 2 + \bar{v} (Cv_0)^2 \right\} \exp(-Cv_0) - 1 \right] \quad (I.26)$$

где  $\bar{\nu}$  - параметр, характеризующий степень кластеризации. При  $\bar{\nu} = 0$  (I.26) сводится к уравнению (2) табл. I.4; рост  $\bar{\nu}$ , характеризующего отклонение спектра флуктуаций от пуассоновского, очевидно приводит к бóльшим скоростям накопления и стационарной концентрации по сравнению с хаотическим распределением ( $\bar{\nu} \equiv 0$ ). К сожалению, величину  $\bar{\nu}(t)$  не удается представить простым аналитическим выражением, и она рассчитывалась на ЭВМ.

В /210,221/ получена простая эмпирическая формула (II), хорошо описывающая результаты моделирования на ЭВМ. Показано, что эффективность рекомбинации зависит от времени и числа узлов решетки в сфере рекомбинации  $\nu_0$ . Приближенный анализ кривой накопления для  $Cu$  (рис. 7 в /228/) по (II) дает значение  $\mu_0 \approx 1,2$ , явно свидетельствующее об эффекте кластеризации. Этот результат получен на основе оценок  $\rho, \nu_0$ , полученных в этой же работе, и при предположении отсутствия корреляции в генетических парах. (Ясно, что учет корреляции привел бы к еще большей величине этого параметра). Экспериментальная кинетика накопления F центров в ЩГК при гелиевых температурах рассматривалась в /214,229/ в рамках модели, приводящей к логарифмической зависимости концентрации дефектов от дозы облучения (формула (6)). Хотя это соотношение и критиковалось нами выше, при малых дозах радиации оно может быть представлено полиномом по степеням  $C\nu_0$ , подобно уравнениям (3)-(5). Ниже мы перечислим аргументы в пользу того, что в ЩГК накопление F центров ограничено их ТП.

Заметим в заключение, что учет корреляции дефектов в генетических парах, образование пар новых дефектов (например,  $\alpha, I$  вследствие ТП), дислокационных петель и т.п. существенно усложняют теорию кинетики накопления.

В заключение обсуждения накопления дефектов Френкеля при гелиевых температурах, ограниченного спонтанной аннигиляцией, перечислим основные экспериментальные особенности накопления F центров в ЩГК /14/: (1) с ростом дозы скорость накопления замедляется,  $C(t)$  выходит на насыщение, (2) то же наблюдается для H центров, (3) кривая накопления зависит от интенсивности облучения; большей интенсивности соответствует большее  $C_0$ , (4) кривые накопления  $\alpha$ , I центров также нелинейны, (5) большая величина отношения концентраций  $\alpha/F$ , растущая с дозой облучения и уменьшением интенсивности при той же дозе, (6) аномально большая для пуассоновского распределения доля димерных центров  $F_2$ ,  $H_2$ , (7) образование рыхлых агрегатов H центров, (8) оценка  $\nu_0$  по (6) из табл. (I.4), превышающая 3000 анионных узлов вокруг  $\nu_a^+$ ! По крайней мере п.п. (3), (4), (5), (8) необъяснимы в рамках модели спонтанной аннигиляции и находят естественную интерпретацию в модели накопления с ТП (глава 4).

Из сказанного ясно, почему учет диффузии и вызванной ею цепи вторичных реакций в кинетике накопления при температурах выше подвижности межузельных атомов ( $T \gtrsim 30$  К) является нерешенной задачей. В /13/ суммированы полученные результаты. Наибольшей трудностью является одновременный учет кластеризации и диффузии, хотя ясно, что быстрая диффузия должна "размывать" кластеры. Кроме того, вряд ли рассчитанная кинетика могла бы из-за своей сложности быть полезна для интерпретации экспериментальных данных: даже в случае низких температур по формулам табл. I.4 трудно оценить параметр  $\gamma$ , характеризующий распределение дефектов Френкеля в генетических парах. Поэтому вместо кинетики накопления мы рассмотрим эффективность накопления (ЭН) F центров,  $\eta_F$ ,

в ионных кристаллах при малых дозах облучения, контролируемого рекомбинацией F с его комплементарным подвижным H центром. Под ЭН понимается отношение концентрации стабильных дефектов, накопленных к моменту окончания облучения, к числу всех созданных. По сути это вероятность выживания F центра; она равна вероятности того, что пространственно коррелированный с ним генетический партнер - H центр в ходе термоактивирования миграции не приблизится к F центру, а уйдет и захватится дорадиационными или радиационными дефектами, или встретит другой H центр с образованием неподвижного димера  $H_2$ . (F центры неподвижны вплоть до комнатной температуры) При малых дозах облучения мы ограничимся в главе 5 рассмотрением одной (коррелированной при создании) пары {F, H} центров, считая взаимодействие пар слабым, т.к. расстояние в паре много меньше среднего расстояния между парами (рис. I.4a). (Приближенно рекомбинация уходящих H центров с "чужими" F центрами также будет учтена).

Хорошо известно, что ЭН дефектов Френкеля возрастает в интервале температур от 50-80 до 200-300 К как в ЩГК /72,73,78/, так и в металлах /233-235/. Рост ЭН наблюдается в области температур, где  $i_a^0$  подвижен, что свидетельствует и диффузионно-контролируемом характере процесса\*. В ЩГК температурная зависимость ЭН F центров традиционно представляется в виде соотношения Аррениуса, получаемая при этом энергия активации  $E^*$  оказывается в несколько раз меньше энергии активации диффузии H центров, в связи с чем интерпретация  $E^*$  неоднократно обсуждалась /75,236,

---

\* Поскольку эффективность создания дефектов Френкеля не зависит от температуры, а исходное разделение компонентов может только уменьшаться, ЭН всецело определяется кинетикой последующего разделения партнеров.

237/. Сондер /237/ предложил простую модель, в которой барьер движения Н центра понижается вблизи F центра, поэтому отношение вероятностей перескока  $\overset{H}{V}$  от F центра и к нему  $\sim \exp(-\Delta E/kT)$ ,  $\Delta E = E^*$  - разность высот барьеров. Лисицыным /196,238/ было проведено моделирование кинетики разделения {F, H} пар с учетом их упругого взаимодействия. Им прослежена временная кинетика спада концентрации и  $E^*$  интерпретировано как энергия упругого взаимодействия в момент рождения пары. Однако, машинное моделирование неспособно ответить на вопрос - всегда ли для ЭН выполняется закон Аррениуса или нет. Например, в радиационной физике металлов используется другое выражение

$$\eta \approx 1 - R_{eff}(T)/\ell, \quad (1.27)$$

где  $\ell$  - исходное расстояние в паре в момент рождения, а

$$R_{eff} = 1,12(A/kT)^{1/3} \quad (1.28)$$

- эффективный радиус аннигиляции, стимулированной упругим взаимодействием /235/,  $A$  - константа упругого взаимодействия (§2.3). Масштаб эффекта близок-ЭН возрастает в 5-10 раз - как в металлах, так и в ЩГК, что является аргументом за упругое взаимодействие как универсальный механизм роста ЭН с температурой. Тогда возникают вопросы: как при этом могут сосуществовать соотношение Аррениуса и (1.27)? Какую информацию о дефектообразовании можно извлечь из ЭН? Какая роль ТП {F, H} пар в ЭН в ионных кристаллах? (Нами были высказаны следующие соображения /14,17/: поскольку ТП является "инерционной" (время жизни даже ближайшей пары сравнимо со временем диффузионного перескока Н центра), чем выше температура, тем больше вероятность Н центру быстро удалиться от комплементарного F центра, не прорекомбинировав с ним.) Все эти вопросы подробно обсуждаются в § 5.3. Будет показано,

что закон Аррениуса или (I.27) возникают в зависимости от соотношения температуры и исходного разделения партнеров, что в ЩГК при высоких температурах ЭН лучше описывается (I.27), при этом удается оценить преимущественное расстояние в  $\{F, H\}$  паре в момент ее создания.

Роль ТП в ЭН рассматривается в § 5.1. Хотя ТП также описывает рост ЭН аналогичного масштаба, для конкретных параметров  $\{F, H\}$  пар в КСИ, полученных в главе 6 в квантово-химических расчетах, зависимость  $\eta(T)$  существенно сдвинута относительно экспериментальной в сторону низких температур. Не исключено, что этот механизм реализуется в гидрогенизированном кремнии /239/.

Наконец, ТП является причиной экспериментально наблюдаемой в ЩГК зависимости ЭН стационарных F центров концентрации ловушек, захватывающей H центры: чем ближе они локализованы к F центрам, тем эффективнее их ТП и соответственно меньше ЭН (см. §5.2).

#### I.6. Заключение по главе I: задачи исследования

В связи с вышеизложенным в настоящей диссертации были поставлены и решены следующие основные проблемы:

1. Создать феноменологическую теорию диффузионно-контролируемой туннельной перезарядки дефектов в диэлектрических твердых телах с учетом аннигиляции, кулоновского и упругого взаимодействий. Проанализировать кинетику нестационарных диффузионно-контролируемых процессов.

2. Изучить эффект кластеризации однопольных дефектов Френкеля при их накоплении под действием радиации при низких температурах. Сопоставить эффект кластеризации, обусловленной аннигиляцией и ТП.

3. На основе развитой теории накопления и отжига исследо-

вать роль туннельной перезарядки в различных процессах в ионных кристаллах с участием радиационных дефектов, дать интерпретацию экспериментальных данных и предложить критерии обнаружения ТП по кинетике реакций.

4. Проанализировать применимость методов квантовой химии твердого тела для микроскопического исследования элементарного акта туннельной перезарядки близких дефектов; провести расчеты спектрально-кинетических характеристик перезарядки пар первичных радиационных дефектов  $\{F, H\}$ ,  $\{F, V_k\}$  в ЩГК на различных взаимных расстояниях. Определить механизм туннельной перезарядки  $\{F, H\}$  пар. Рассмотреть роль туннельного переноса электрона при захвате автолокализованной дырки ионом активатора.

## УЧЕТ ТУННЕЛЬНОЙ ПЕРЕЗАРЯДКИ В КИНЕТИКЕ ДИФФУЗИОННО- КОНТРОЛИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ

В этой главе рассматривается кинетика диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации (ДКТР) электронно-дырочных дефектов двух типов,  $A+B \rightarrow O$ , основанная на уравнении (1.2). Движение реагентов рассматривается как некогерентные перескоки (без эффекта памяти) на расстояние порядка постоянной решетки, с коэффициентами диффузии  $D_A$  и  $D_B$ . В § 2.1 обсуждаются многочастичные эффекты в кинетике таких реакций, в § 2.2 приведены результаты для квазистационарной константы скорости реакции с ТП, ее эффективный радиус. §§ 2.3, 2.4 посвящены информативности нестационарных кинетик - ДКТР при скачкообразном изменении температуры ( $\mathcal{D}$ ) и при отжиге близкорасположенных дефектов Френкеля с учетом упругого взаимодействия.

### 2.1. Обобщенная кинетика бимолекулярных реакций

с учетом многочастичных эффектов /36, 35,  
40, 42, 49, 50, 59-61, 66, 67/

Общепринято, что строгий подход к кинетике диффузионно-контролируемых реакций в твердых телах и жидкостях, содержащих смесь из большого числа частиц (дефектов) нескольких сортов  $A, B, \dots$ , взаимодействующих между собой, может быть основан на аппарате цепочки уравнений для многочастичных функций взаимного пространственного распределения частиц /189, 190, 191, 240/ (см. также /174/). Однако, до сих пор такой анализ не выходил за рамки линейного кинетического уравнения для парной (бинарной) функции пространственного распределения разнотипных реагентов ( $A-B$ ), с помощью которого определяется скорость реакции  $K$ , описывающая изменение концентраций дефектов (реагентов); в случае бимолекулярной реакции  $A+B \rightarrow O$

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -K(t)C_A C_B \quad (2.1)$$

В рамках формальной химической и физической кинетики /177,180/  $K$  постулируется независимой от времени постоянной  $K_0$ , величина которой нередко не вычисляется, а оценивается из дополнительных соображений (это часто делается при анализе сложных многостадийных процессов, содержащих 10–20 бимолекулярных стадий типа (2.1)). В рамках линейного кинетического уравнения, хаотического начального распределения и модели черной сферы реакции  $R_0$  /189/

$$K = 4\pi D R_0 \left( 1 + \frac{R_0}{\sqrt{\pi D t}} \right), \quad (2.2)$$

где  $D = D_A + D_B$ ; после переходного периода  $\tau \gg \frac{R_0^2}{D}$ ,  $K \approx K_0 = 4\pi D R_0$ . Будем называть такой подход традиционным. Наконец, в рамках предложенного нами обобщенного подхода учитываются концентрации не только разнотипных, но и связанных с ними однотипных дефектов. Вывод обобщенных уравнений кинетики основан на методе чисел заполнения /56,59/, характеризующих возможные состояния узла решетки (пуст, занят А или В) – в отличие от методов /189,240/, оперирующих функциями распределения (плотностями вероятности) найти дефект  $A_i$  в точке  $\vec{r}_i$  и т.д., т.е. предполагающих возможность перенумеровать все дефекты и проследить за их "судьбой". Это не только приводит к избыточности информации и громоздкости аппарата, но и нарушению принципа тождественности одинаковых частиц /53,59/. Его следствием является т.н. асимметричный подход /189, 191,240/ к описанию кинетики рекомбинации ансамбля коррелированных пар дефектов Френкеля, в котором используются два типа парных функций распределения: для генетических партнеров  $A_i B_i$  и пар некоррелированных дефектов,  $A_i B_j$ ,  $i \neq j$  /189/. (В случае отсутствия корреляции в генетических парах уравнения симметричного /186,190, 219,220/ и асимметричного подходов совпадают /241/).

Другой, уже упомянутой особенностью нашего подхода является

расцепление бесконечной цепочки уравнений для многочастичных функций распределения на следующем шаге, чем делалось до сих пор: использование полного суперпозиционного приближения Кирквуда (I.24) сохраняет в системе кинетических уравнений парные функции распределения однотипных реагентов  $\rho_{2,0}$ . Это позволяет рассмотреть связь пространственных корреляций однотипных (А-А, В-В) и разнотипных (А-В) и изучить, как в ходе реакции меняется исходное пуассоновское распределение первых.

Сформулируем кинетику реакции  $A+B \rightarrow O$  в терминах  $(n+h')$  - точечных плотностей числа частиц  $\rho_{n,n'}$ , имеющих простой смысл:  $\rho_{n,n'}(\{\vec{r}_n\}; \{\vec{r}'_{n'}\}) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n d\vec{r}'_1 \dots d\vec{r}'_{n'}$  дает среднее число конфигураций из  $n$  частиц А, находящихся в объемах  $d\vec{r}_i$  ( $i=1, \dots, n$ ) вблизи точек  $\vec{r}_i$  и  $n'$  частиц В в объемах  $d\vec{r}'_j$  вблизи точек  $\vec{r}'_j$  ( $j=1, \dots, n'$ ). Например,  $\rho_{1,0} = C_A$ ,  $\rho_{0,1} = C_B$  - макроскопические концентрации дефектов, независимые (в силу однородности пространства) от координат,  $\rho_{1,1}(|\vec{r}_1 - \vec{r}'_1|)$  - парная плотность разнотипных дефектов АВ, зависящая от их относительных координат,  $\rho_{2,0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2;)$  - парная плотность однотипных (А) и т.д. Эти одно-, двухточечные плотности нормированы так:  $\rho_{1,1}(r \rightarrow \infty) = \rho_{1,0} \rho_{0,1} = C_A C_B$  и т.д. В [36,59] показано, что искомая кинетика определяется вкладами в изменение  $\rho_{n,n'}$  вследствие рекомбинации частиц, их создания радиацией и движения. Соответствующие слагаемые имеют вид

$$\frac{\partial \rho_{nn'}}{\partial t} = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n'} W(\vec{r}_i - \vec{r}'_j) \rho_{nn'} - \sum_{i=1}^n W(\vec{r}_i - \vec{r}'_{n'+1}) \rho_{n,n'+1} d\vec{r}'_{n'+1} - \sum_{j=1}^{n'} \int W(\vec{r}_j - \vec{r}_{n+1}) \rho_{n+1,n'} d\vec{r}_{n+1} \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial \rho_{nn'}}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n'} P f(\vec{r}_i - \vec{r}'_j) \rho_{n-1,n'-1}(\{\vec{r}_n^i\}, \{\vec{r}'_{n'}^j\}) + P \sum_{i=1}^n \rho_{n-1,n'}(\{\vec{r}_n^i\}, \{\vec{r}'_{n'}\}) + \quad (2.4)$$

$$+ P \sum_{j=1}^n \rho_{n, n'-1} (\{\vec{r}\}_n; \{\vec{r}'\}_{n'}^j),$$

$$\frac{\partial \rho_{nn'}}{\partial t} = \mathcal{D}_A \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \rho_{n, n'} + \mathcal{D}_B \sum_{j=1}^{n'} \nabla_j'^2 \rho_{n, n'}. \quad (2.5)$$

В уравнениях (2.3)-(2.5)  $W(\vec{r}_i - \vec{r}_j')$  - вероятность рекомбинации  $A_i B_j$  в единицу времени,  $P$  - скорость равномерного создания дефектов по объему (в единице объема и времени) с функцией распределения в генетических парах  $f(r)$ , а  $\{\vec{r}\}_n^i$  означает, что вектор  $\vec{r}_i$  опущен.

Накопление дефектов будет рассмотрено в главе 4, кинетика же диффузионно-контролируемой рекомбинации при расцеплении трехточечных плотностей по (I.24), контактной рекомбинации при  $r=R_0$ , и в следующих безразмерных единицах:  $\tau' = \tau/R_0$ ,  $t' = \mathcal{D}t/R_0^2$ ,  $\mathcal{D}'_v = 2\mathcal{D}_v/\mathcal{D}$ ,  $v=A, B$ ;  $C'_v = 4\pi R_0^3 C_v$ ,  $K' = \frac{K}{4\pi DR_0}$  имеет вид /49, 50, 60,

$$66, 67/: \quad \frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -K C_A C_B, \quad K = \left( \frac{\partial Y}{\partial r} \right)_{r=1}, \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \mathcal{D}_v \Delta X_v - 2 K X_v C_v \mathcal{J}(Y), \quad v' \neq v, \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \Delta Y - K Y \sum_{v=A, B} C_v \mathcal{J}(X_v), \quad r \geq 1, \quad (2.8)$$

где

$$\mathcal{J}(Z) = \frac{1}{2r} \int_{|r-1|}^{r+1} [Z(r') - 1] r' dr', \quad Z = X_v, Y, \quad (2.9)$$

а парные корреляционные функции  $X_v = \rho_{2,0}/c_A^2$ ,  $Y = \rho_{1,1}/C_A C_B$  нормированы на I при  $\tau \rightarrow \infty$ . Многочастичные дефекты учтены интегральными членами в (2.7), (2.8).

Уравнения традиционного подхода следуют из (2.6) - (2.9) в предположении, что однотипные невзаимодействующие дефекты (реагенты) всегда распределены хаотически по Пуассону:  $X_v \equiv 1$ , откуда

$\mathcal{J}(X_v) \equiv 0$ . Однако, из наших обобщенных уравнений следует, что это не так: из-за обратной связи пространственных корреляций одно-, и разнотипных дефектов в ходе и вследствие реакции разви-

вается непуассоновский спектр флуктуаций, изменяющий величину  $K$ . На рис.2.1 приведены результаты расчета, свидетельствующие, что многочастичные эффекты могут значительно замедлять скорость бимолекулярной реакции при больших начальных концентрациях дефектов и больших временах наблюдения. Из рис.2.1,б,в, видно, что это имеет место из-за динамической кластеризации однотипных дефектов —  $X > I$ . Т.к. возникает новый масштаб реакции,  $\xi \gg R_0 (=I)$ , естественно полагать, что это заключение не зависит от конкретного закона комбинации  $W(\tau)$ , а переносимо и на случай ТП с заменой  $R_0$  на  $R_{eff}$  (§ 2.2).

Рассмотрим теперь бимолекулярную кинетику ДКТР в рамках традиционного подхода.

## 2.2. Кинетика квазистационарной диффузионно-контролируемой туннельной перезарядки и эффективный радиус. реакций /11,12,15-18/

Основные подвижные дефекты, участвующие в рассматриваемой ДКТР в ЩГК — это  $H, V_K$  центры, движение которых при температурах выше делокализации (30 К и 150 К в  $KBr$ ) можно рассматривать как термоактивированные перескоки между близкими узлами кристаллической решетки с энергиями активации порядка 0.09 эВ и 0.47 эВ (в  $KBr$ ), соответственно\*/79/. То же относится и к движению других точечных дефектов —  $\alpha, F, I$  центров. В рассматриваемых многофонон-

---

\* В случае  $V_K$  центров во многих ЩГК имеются данные /242,243/, что возможны также редкие разрывы связи этого полярона при его перескоке с перелокализацией на большом расстоянии. Однако, кинетика движения автолокализованных экситонов ( $V_K + e^-$ ) в  $NaCl$  /244/ подтверждает малые длины перескоков.

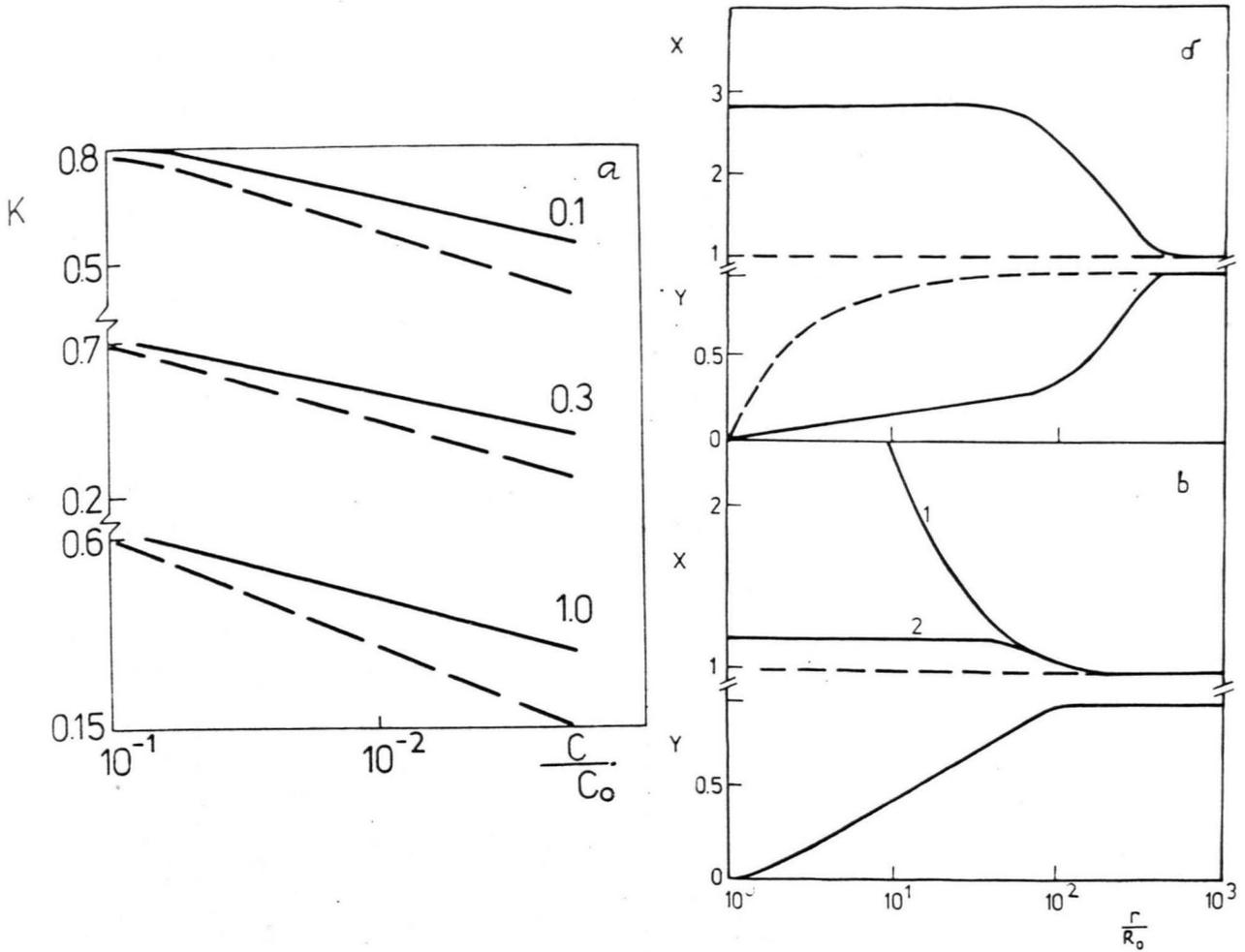


Рис. 2. I. (а) Зависимость безразмерной скорости бимолекулярной реакции от концентрации / 66 /. Сплошные линии -  $D_A = D_B$ , пунктир -  $D_A = 0$ . Цифрами указаны начальные безразмерные (в ед.  $4\pi C R_0^3$ ) концентрации ( $C_A = C_B = C$ ).

(б) Парные корреляционные функции однотипных,  $X_V$ , и разнотипных,  $Y$ , дефектов при большом времени реакции  $t = 3.5 \cdot 10^4 (R_0^2/D)$ ;  $C_0 = 1$ ,  $C(t) = 10^{-4}$ .  $K = 0.19$ . Пунктир - результат традиционной кинетики,  $Y = 1 - 1/r$ .

(в) То же при  $D_A = 0$ , кривые 1, 2 соответствуют  $X_{1,2}$  для неподвижных и подвижных дефектов, соответственно.

ных процессах перескоков можно считать, что дефект время  $\tau_0$  проводит в локализованном состоянии, затем мгновенно перескакивает (перелокализуется), опять "ждет" и т.д. (Та же ситуация имеет место для сольватированных электронов в жидкости / 2 / и <sup>миграции</sup> электронов по донорам в легированных полупроводниках / 5 /. Здесь длина перескока  $\lambda$  является стохастической переменной).

Другой тип движения - пролетное - наблюдается для свободных носителей  $e^-$ ,  $e^+$  в полупроводниках или в газах. Оно слабо зависит от температуры; практически все время частица проводит в прямолинейном движении, прерываемым редкими столкновениями. Мы ограничимся первым типом движения.

Квазистационарное уравнение диффузии с ТП в рамках традиционного подхода (пренебрежение многочастичными эффектами) имеет вид ( $\mathcal{D} = \mathcal{D}_A + \mathcal{D}_B$ ):

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = W_0 e^{-r/a} Y(r) + \frac{\mathcal{D}}{r} \frac{d^2}{dr^2} r Y(r) = 0 \quad (2.10)$$

с граничными условиями

$$Y(r \rightarrow \infty) \simeq 1, \quad 4\pi \mathcal{D} R_0^2 \left. \frac{\partial Y}{\partial r} \right|_{R_0} = k_a Y(R_0).$$

Первое условие означает отсутствие корреляции сильно разделенных дефектов, второе - это т.н. радиационное граничное условие (или "серой" сферы), означающее, что поток дефектов при их непосредственном контакте пропорционален константе реакции  $k_a$ . Наиболее часто рассматриваемый случай полной аннигиляции ("черная сфера") при контакте соответствует  $k_a \rightarrow \infty$  или  $Y(R_0) = 0$ .

Если ввести эффективность контактной реакции

$$\rho = \frac{k_a}{k_a + k_d}, \quad k_d = 4\pi \mathcal{D} R_0,$$

а также параметр

$$\beta_m = W_m a^2 / \mathcal{D}, \quad W_m = W_0 e^{-R_0/a},$$

характеризующий относительный вклад ("силу") ТП в константу реак-

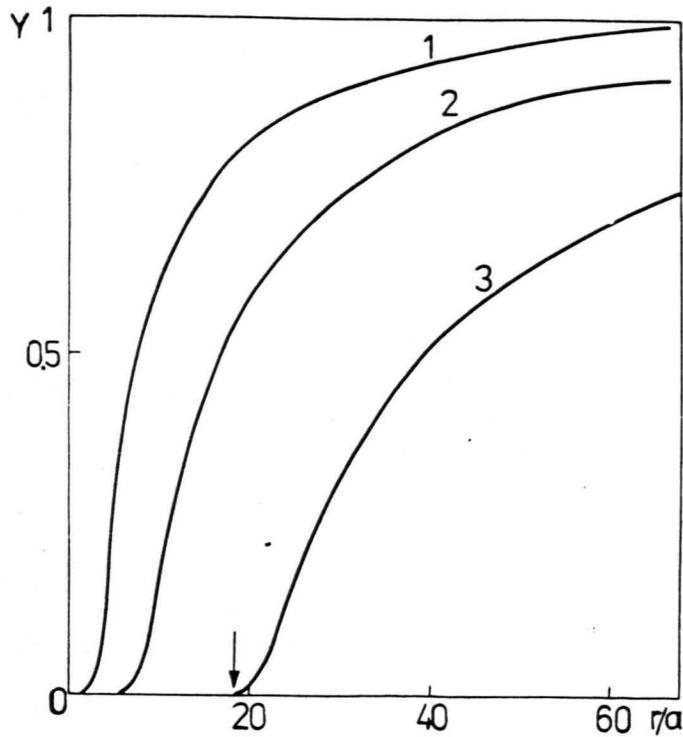


Рис.2.2. Парная корреляционная функция разнотипных дефектов для различных значений безразмерного параметра  $\beta_m = W_0 a^2 / D$ : 1 - 25, 2 - 250, 3 -  $3 \cdot 10^8 / 15$  /. Уменьшение коэффициента диффузии (температуры) приводит к сдвигу рекомбинационного фронта к большим расстояниям. Стрелкой указан эффективный радиус рекомбинации (2,17 б).

ции, то решение уравнения (2.10), удовлетворяющее граничным условиям, имеет вид (рис.2.2)

$$Y(r) = \frac{2a}{r} \left\{ K_0(2\sqrt{\beta_m} e^{-\frac{r-R_0}{2a}}) - \Theta I_0(2\sqrt{\beta_m} e^{-\frac{r-R_0}{2a}}) \right\}, \quad (2.11)$$

где

$$\Theta(\beta_m, p) = \frac{K_0(2\sqrt{\beta_m}) - \frac{R_0}{a} \sqrt{\beta_m} (1-p) K_1(2\sqrt{\beta_m})}{I_0(2\sqrt{\beta_m}) + \frac{R_0}{a} \sqrt{\beta_m} (1-p) I_1(2\sqrt{\beta_m})}, \quad (2.12)$$

а  $I_\nu$  и  $K_\nu$  - модифицированные функции Бесселя порядка  $\nu = 0, 1$  1-го и 2-го рода, соответственно. При полной аннигиляции дефектов на контакте ( $p = 1$ ) имеем

$$\Theta(\beta_m, 1) = \frac{K_0(2\sqrt{\beta_m})}{I_0(2\sqrt{\beta_m})}. \quad (2.13)$$

Через функцию  $Y(r)$  (2.11) выражается как вероятность рекомбинации изолированных пар,  $\omega(r)$ , реагенты в которых первоначально разделены расстоянием  $r$ , /11,12/, так и квазистационарная константа скорости ДКТР хаотически распределенных дефектов,  $K_0$ :

$$K_0 = \int Y(r) W(r) d\vec{r} = 4\pi D \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 \frac{\partial Y}{\partial r} \equiv 4\pi D R_{eff}. \quad (2.14)$$

Используя вид асимптотического разложения  $Y(r)$  при  $r \rightarrow \infty$ , получим, что

$$Y(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} 1 - R_{eff}/r, \quad (2.15)$$

то есть эффективный радиус ДКТР,  $R_{eff}$ , есть просто коэффициент при  $r^{-1}$  в асимптотическом разложении парной корреляционной функции /15,16,21,245/. Это устанавливает непосредственную связь метода кинетических уравнений с методом длины рассеяния, иногда применяемым в диффузионных теориях переноса энергии электронного возбуждения и спиновой релаксации /246/.

Исследуем поведение  $Y(r)$ . Прежде всего установим, что для эффективного радиуса (см.(2.15)) имеет место формула

$$R_{eff} = R_0 + 2a [\ln(\gamma\sqrt{\beta_m}) + \Theta(\beta_m, p)], \quad (2.16)$$

где  $C = 0,57721$  - постоянная Эйлера,  $\mathcal{F} = \exp C \approx 1,78$ . Ограничиваясь сначала случаем черной сферы ( $P = 1$ ), для слабого ( $\beta_m \ll 1$ ) и сильного ( $\beta_m \gg 1$ ) туннелирования, получим, соответственно

$$R_{\text{eff}} \approx R_0 + \frac{2W_m a^3}{\mathcal{D}}, \quad \beta_m \ll 1, \quad (2.17a)$$

$$R_{\text{eff}} \approx R_0 + a \ln(\gamma^2 \frac{W_m a^2}{\mathcal{D}}) = a \ln(\gamma^2 \frac{W_0 a^2}{\mathcal{D}}), \quad \beta_m \gg 1. \quad (2.17b)$$

Подчеркнем, что эффективный радиус "сильной" ТП (2.17б) получен не при условии  $W_0 a^2 / \mathcal{D} \gg 1$ , а при  $\beta_m = \frac{W_m a^2}{\mathcal{D}} \gg 1$ , означающем сильное туннелирование на расстоянии максимального сближения  $R_0$ . Величина этого радиуса в случае б, как и должно быть, не зависит от  $R_0$  и отличается от точного значения на экспоненциально малую величину  $\exp(-2\sqrt{\beta_m})$  (т.к.  $\Theta(\beta_m, 1) \approx \exp(-2\sqrt{\beta_m})$ ,  $\beta_m \gg 1$ ). При этом вовсе не обязательно имеет место  $R_{\text{eff}} \gg R_0$ . Используя выражение для (2.17б) для этого радиуса, установим, что ограничение бинарности, необходимое для справедливости рассматриваемой теории, имеет вид

$$\frac{4\pi C a^3 \ln^3(\gamma^2 \frac{W_0 a^2}{\mathcal{D}})}{3} \ll 1. \quad (2.18)$$

Для обычных концентраций дефектов  $C \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $a \lesssim 1 \text{ \AA}$  и  $W_0 = 10^7 \text{ с}^{-1}$  оно выполняется вплоть до коэффициентов диффузии  $\mathcal{D} \gtrsim 10^{-10} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .

Поведение  $Y(r)$  наиболее просто описывается в случае слабой ТП, т.е. при почти чисто контактной рекомбинации. В этом случае  $Y(r) = 0$  при  $r \leq R_0$ , а при  $r > R_0$  описывается выражением (2.15), где  $R_{\text{eff}} \approx R_0$ .

Для аналитического анализа этого поведения аргументы функций Бесселя в (2.12) удобно выразить через функцию

$$\beta(r) = \beta_m e^{-\frac{r-R_0}{a}} = \frac{W_m a^2}{\mathcal{D}} e^{-\frac{r-R_0}{a}} = \frac{W(r) a^2}{\mathcal{D}} \equiv e^{-\frac{r-R_s}{a}}, \quad (2.19)$$

где

$$R_s = R_0 + a \ln \frac{W_m a^2}{\mathcal{D}} \equiv a \ln \frac{W_0 a^2}{\mathcal{D}}, \quad \left( \frac{W_0 a^2}{\mathcal{D}} > 1 \text{ при } \beta_m > 1 \right). \quad (2.20)$$

Из (2.19) следует, что характерное изменение аргументов функций Бесселя в (2.12) с ростом  $\tau$  от большой величины  $\beta_m$  (при  $\tau \geq R_0$ ) до нуля происходит в области протяженностью  $a$ , лежащей вблизи  $\tau \approx R_S$ . При очень сильной ТП,  $\ln \frac{W_0 a^2}{D} > \ln \frac{W_m a^2}{D} \gg 1$ , имеем  $R_S \gg a$ . В этом случае экспоненциально малое значение  $Y(r) \approx \exp(-2\sqrt{\beta_m})$  при  $\tau \leq R_S$  уступает выражению (2.15) при  $r > R_S$ , причем  $R_{\text{eff}} = R_S$ . Значение  $Y(r)$  в области протяженностью  $a \ll R_S$ , лежащей вблизи  $r \leq R_S$ , мало по сравнению с единицей. Таким образом, в рассматриваемом случае выход функции  $Y(r)$  с очень малого значения на асимптотическое поведение (2.15) происходит столь резко, что позволяет аппроксимировать рассматриваемую функцию следующим образом:  $Y(r) = 0$  при  $r < R_S$ , и (2.15) (с  $R_{\text{eff}} = R_S$ ) при  $r \geq R_S$ . Сравнение этой функции с поведением  $Y(r)$  при чисто контактной рекомбинации показывает, что сильная ТП ( $\ln \frac{W_m a^2}{D} \gg 1$ ) хорошо описывается моделью "черной" сферы (контактной моделью), но с радиусом  $R_S$ , зависящим от коэффициента диффузии. Если быть более точным - сильная ТП целиком происходит в узкой области  $a \ll R_S$  вблизи  $R_S$ . Ввиду этого в рассматриваемом случае удобно по аналогии с теорией дистанционного переноса энергии [247] ввести понятия "зоны рекомбинации" - области, лежащей внутри шара радиуса  $R_S$  (2.20) и "рекомбинационного слоя" - шарового слоя толщины порядка  $a$ , лежащего вблизи  $R_S$ , где и происходит эффективная ТП.

Для определения радиуса сферы рекомбинации,  $R_S$ , можно рекомендовать простой рецепт для различного вида вероятности рекомбинации,  $W(\tau)$ . Действительно, из (2.19) следует, что  $\beta(R_S) = 1$  или [245/

$$\frac{W(R_S) a^2}{D} = 1. \quad (2.21)$$

Иными словами, произведение вероятности рекомбинации на границе зоны рекомбинации на время,  $a^2/D$ , диффузионного прохождения рекомбинационного слоя равно единице. Подчеркнем, что определение (2.21) для  $R_S$  является точным только в том случае, если толщина рекомбинационного слоя значительно меньше радиуса зоны рекомбинации. Действительно, как видно из (2.17б), при нарушении этого условия, даже при сильной ТП значение эффективного радиуса отличается от (2.20) наличием постоянной  $\gamma^2$  под знаком логорифма, учитывающей вклад ТП за пределами и внутри зоны рекомбинации. Мы не будем здесь обсуждать влияние на ДКТР частичного отражения на границе  $R_0$ , подробно рассмотренного в обзоре /12/. В заключение § 2.2 сделаем оценку величины  $R_S$  для ДКТР интересующих нас пар центров в ШГК:  $\{F, H\}$ ,  $\{F, V_K\}$  (например, в  $KBr$ ). Используя  $a_F \approx 0.5 \text{ \AA}$ ,  $W_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$  и  $10^7 \text{ с}^{-1}$ , соответственно (первая величина соответствует оценке безызлучательной ТП - см. § 6.4), и  $D = \frac{\lambda^2}{6} V_0 \exp(-E_a/kT)$ , где  $E_a = 0.09$  и  $0.47$  эВ /78, 79/ для  $H$  и  $V_K$ , соответственно,  $\lambda$  - длина прыжка, наконец  $V_0^H = 10^{10}$  и  $V_0^{VK} = 10^{13} \text{ с}^{-1}$  /21, 79/, получаем из (2.20), что  $R_S$  спадает от величины  $\approx 20 \text{ \AA}$  до  $5 \text{ \AA}$  (примерно  $R_0$  - радиус аннигиляции) в интервале 50-80 К и 160-240 К, т.е. ТП дает существенный вклад даже при температурах сравнительно большой подвижности дефектов. Влияние температурной зависимости  $R_S(T)$  на разрешающую способность метода фракционного термовысвечивания и зависимость ЭН (Т) обсуждается в §§ 2.3 и 5.1, соответственно.

### 2.3. Кинетика нестационарной диффузионно-контролируемой туннельной перезарядки

/11, 12, 15, 16/

Временное поведение парной корреляционной функции  $Y(r, t)$

может быть найдено в виде преобразования Лапласа /99/, или бесконечного ряда /15,16/ и не поддается аналитическому исследованию (см. также /248/). Поэтому наиболее информативным и наглядным является численное нахождение  $Y(r,t)$  /92,93/ и соответствующих кинетик  $C(t)$ . На рис.2.3,а изображено поведение  $Y(r,t)$  с течением времени для случая хаотического распределения и сильной ТП ( $W_m a^2/D \gg 1$ ). В полном согласии с качественными физическими соображениями выход на стационарное значение  $Y(r,\infty) = Y(r)$  является, по крайней мере, двухстадийным (рис.2.3,б). В начальные моменты времени ( $t \approx W_m^{-1}$ ) наблюдается резкое падение концентрации наиболее близких друг к другу пар дефектов, формирующее достаточно резкий фронт рекомбинации, который затем перемещается с течением времени, поскольку процесс на этой стадии является в основном статическим; нестационарная диффузия проявляется лишь в достаточно слабом искажении статического фронта. После же установления эффективного радиуса  $R^*(t) = R_{\text{eff}} (1.9)$  и (2.17) - на второй стадии, практически целиком связанной с нестационарной диффузией, происходит наклон фронта и окончательное формирование стационарного значения  $Y(r)$  при  $t \gg R_{\text{eff}}^2/D$ .

Сравнение временного поведения  $Y(r,t)$  для рассмотренного случая сильной ТП с поведением  $Y(r,t)$  в процессе почти чистой аннигиляционной рекомбинации при  $r = R_0$  (когда ТП слабая:  $\frac{W_m a^2}{D} \lesssim 1$ ) показывает, что они качественно различны: от первой стадии в этом случае остается лишь очень короткий начальный участок при  $t \approx W_m^{-1}$ . Дальнейшее временное поведение  $Y(r,t)$  при практически чистой аннигиляционной рекомбинации определяется всецело нестационарной диффузией. Поведение константы скорости  $K(t)$  хорошо известно - это (2.2). Из изложенного следует, что формула (2.2) при замене  $R_0$  на  $R_{\text{eff}}$  не может правильно описать времен-

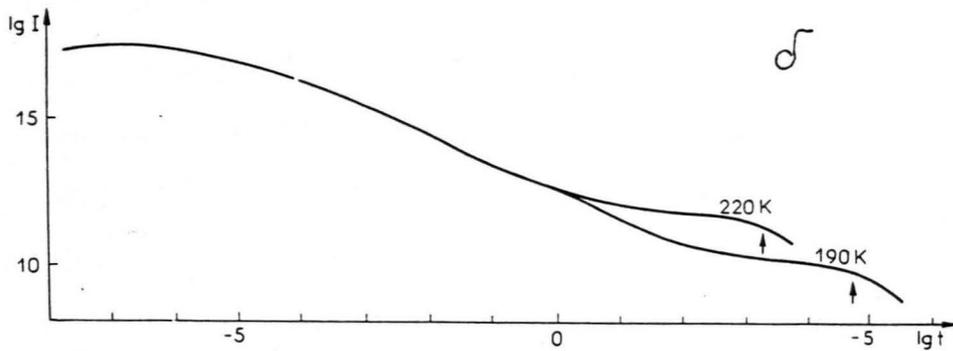
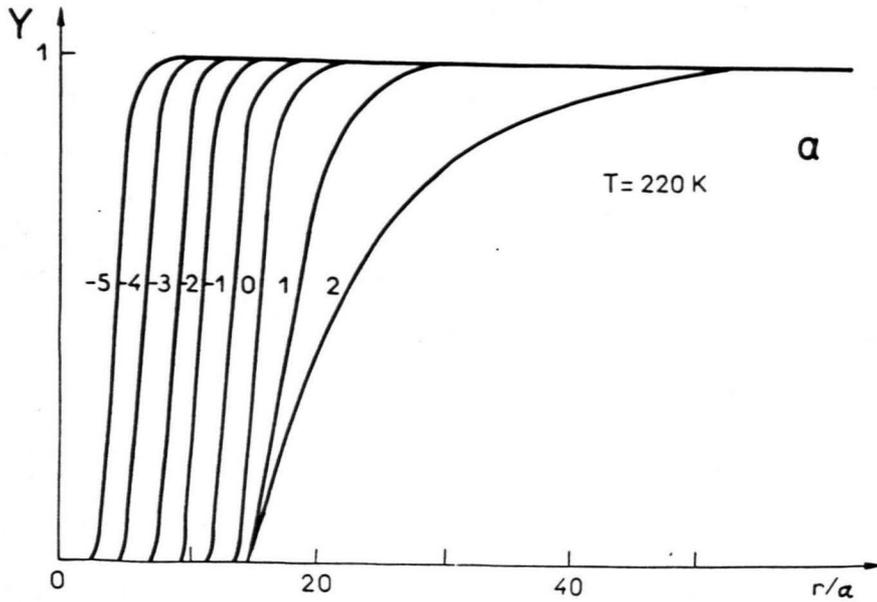


Рис. 2.3.(а) Расчет процесса формирования рекомбинационно-го фронта при хаотическом начальном распределении и сильной туннельной перезарядке ( $\beta_m = 10^8$ ) / 93 /. Параметры соответствуют  $\{F, V_k\}$  паре в  $KCl$  при 220 К. Шаг по времени - I порядок (с  $10^{-5}$  до  $10^4$ с).

(б) Соответствующая кинетика спада интенсивности люминесценции при двух температурах: 1 - 220 К, 2 - 190 К.

ную зависимость  $K(t)$  при наличии ТП, что и подтверждается численным расчетом. Иными словами, ТП на нестационарной стадии не может быть описана с помощью представления о "черной" сфере с радиусом  $R_{eff}$ .

Еще одно отличие случаев сильной и слабой ТП заключается в том, что после резкого (мгновенного) изменения коэффициента диффузии (температуры) в случае сильной ТП происходит длительный переход кинетики от одного стационарного распределения к другому (новому  $\mathcal{D}$ )/93,94/, тогда как в предельном случае отсутствия ТП этого перехода нет, т.к.  $Y(r)$  не зависит от  $\mathcal{D}$ :  $Y(r) = 1 - \frac{R_0}{r}$ .

Эффект длительного разгорания интенсивности ТП при скачкообразном изменении температуры наблюдался экспериментально И.А. Тале с сотрудниками во многих диэлектрических кристаллах: ЩРК /93,194/,  $Ba_3(PO_4)_2$ /249/,  $\alpha-Al_2O_3$ /250/. Он возможен только в реакциях с ТП, т.к. только в этом случае  $Y(r)$  зависит от температуры ( $\mathcal{D}$ ) - см.(2.11). При скачке температуры  $\Delta T = T_2 - T_1$  (и соответствующем изменении  $\mathcal{D}$  в  $\mathcal{D}^* = \mathcal{D}(T_2)/\mathcal{D}(T_1) = \exp(-E_a \cdot \Delta T/T_1^2)$  раз) имеет место переход от одного квазистационарного распределения  $Y(T_1)$  другому  $Y(T_2)^*$ . Кинетика описывается уравнением (в безразмерных единицах)

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} = \mathcal{D}^* \left\{ Y_x'' + \frac{2}{x} Y_x' \right\} - B Y e^{-x}, \quad (2.22)$$

где

$$x = \frac{r}{a}, \quad \tau = \frac{t \mathcal{D}}{a^2}, \quad B = \frac{W_0^2}{\mathcal{D}}.$$

\* Достоинством этой методики является то, что измерение начинается после установления стационарного распределения  $Y(T_1)$ , которое - в отличие от начального - нам известно.

Интенсивность рекомбинации  $\gamma \sim -\frac{dc}{dt}$  при слабом изменении концентрации дефектов (малые подвижности)

$$\gamma \sim K \sim \int_{R_0}^{\infty} e^{-r/x} Y(x,t) x^2 dx \quad (2.23)$$

Из (2.22) следует, что переходная кинетика определяется комбинацией параметров  $W_0^2/D$ ,  $D^*$  и  $a^2/D$ .  $D^*$ , определяет величину прироста  $J_2/A_I$ , т.е. фактически величину  $E_a$  и дает способ ее независимого измерения.  $a^2/D$  определяет "горизонтальный" масштаб времени, т.е. время разгорания  $J(t)$ . Сопоставлением экспериментальных кривых  $J(t)$  с расчетными можно оценить  $a^2/D$ , а если  $a$  известно (напр., для F центров в ШГК), найти предэкспоненту диффузии  $D_0$  и сравнить ее с другими оценками.

На рис. 2.4 приведены теоретические и экспериментальные кинетики разгорания ТЛ  $V_K$  центров в KCl:TI /194/ и автолокализованных дырок в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /250/. Видно, что в целом согласие хорошее (расхождение обусловлено диффузионным приближением при описании рекомбинационной кинетики - см. § 2.5). Нами получено  $D_0(V_K) = (3 \pm 1) 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ , что хорошо согласуется с данными, полученными по оптическому дихроизму  $V_K$  центров:  $D_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} /79/$ . Для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $a^2/D = (30 \pm 5) \text{ с}$ .

#### 2.4. Кинетика рекомбинации пар пространственно коррелированных упруго взаимодействующих дефектов Френкеля /65/

Создаваемые радиацией дефекты Френкеля  $v, i^0$  пространственно сильно коррелированы как в металлах, так и в диэлектрических кристаллах /74,228/, поэтому кинетика их отжига содержит информацию о взаимном расположении дефектов, их миграции и взаимодействии. Нередко /158,251/ пользуются предположением о применимости кинетики первого порядка

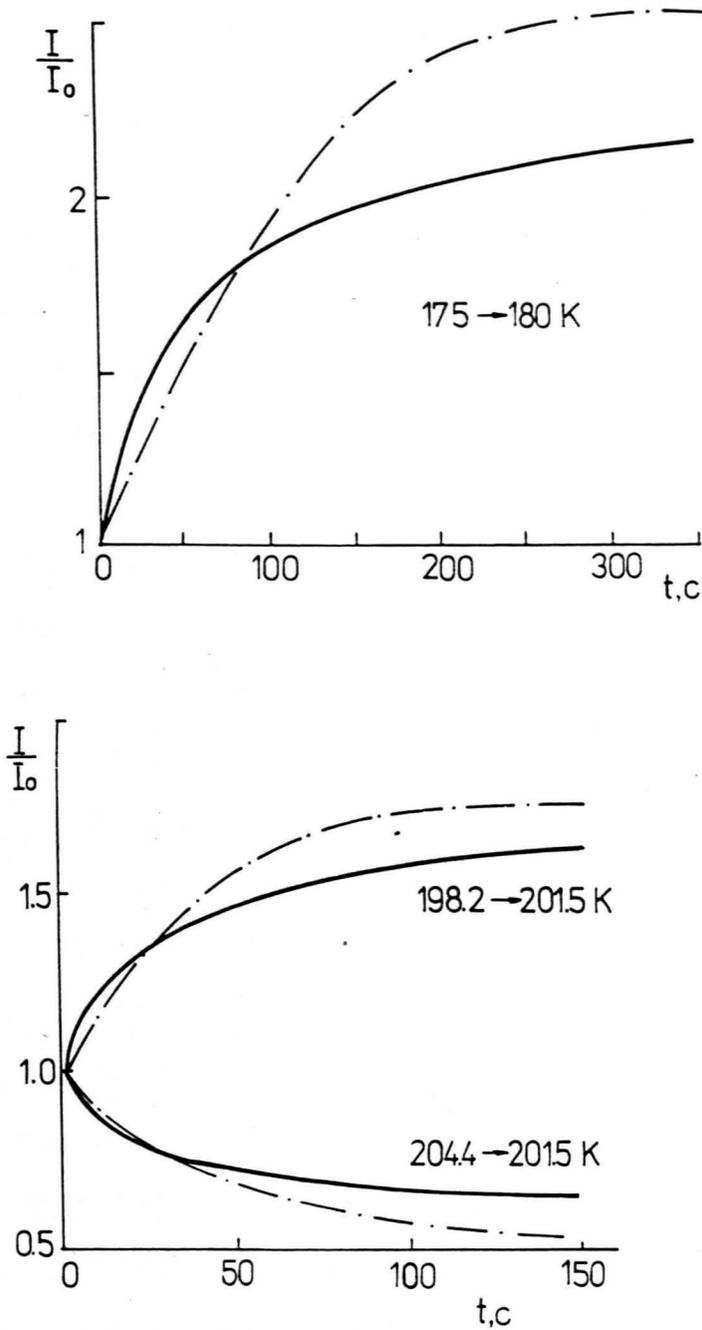


Рис.2.4. Кинетика инерционного разгорания (затухания) туннельной люминесценции при скачкообразном изменении температуры (указано цифрами) в: (а) KCl:TI (0.1 моль %) /194/ и (б)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /250/.

$$\frac{dC}{dt} = -KC, \quad K \sim \exp(-E^*/kT), \quad (2.24)$$

где  $K$  – скорость реакции, экспоненциально зависящая от эффективной энергии активации  $E^*$ . Последняя обычно или отождествляется с энергией активации диффузии  $E_a$ , или полагается меньше ее на энергию взаимодействия в паре /251/.

Для пар близких нейтральных дефектов в кристаллах любой природы основным является их упругое взаимодействие /252, 253/, обусловленное перекрытием областей деформации каждым дефектом окружающей решетки. Упругое взаимодействие больше, если кристалл и/или хоть один из дефектов анизотропны. В случае слабо анизотропного кубического кристалла и изотропных точечных дефектов далекодействующая (дипольная) часть энергии взаимодействия /253/

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{A}{r^3} [\alpha_4], \quad (2.25)$$

где  $[\alpha_4]$  – кубическая гармоника с  $\ell = 4$ , описывающая анизотропию взаимодействия. Если же и дефекты анизотропны (например, крадион в металле или  $H$  центр в ШГК), по-прежнему  $\varphi \sim r^{-3}$ , но явно записать анизотропный множитель уже не удастся /254/.

Расчет пары  $\{F, H\}$  центров в  $KBr$  /255/ показал, что энергия их упругого притяжения максимальна вдоль оси  $\langle 001 \rangle$  при  $\langle 110 \rangle$ -ориентации  $H$  центра;  $\varphi = -0.043 r^{-3}$  эВ ( $r$  измеряется в единицах  $a_0\sqrt{2}$ ). Для некоторых направлений дефекты отталкиваются. Учитывая, что  $H$  центры легко реориентируются в узле решетки /79/, в дальнейших оценках считаем взаимодействие изотропным притяжением;

$\varphi = A/r^3$ ;  $A(\{F, H\}_{KBr}) \approx -3 \cdot 10^{-3}$  эВ. Кинетика коррелированного отжига взаимодействующих дефектов (без учета ТП) описывается

уравнением /189/

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = D [\Delta Y + \beta \nabla(Y \nabla \varphi)], \quad (2.26)$$

$$Y(t, r \leq R_0) = 0, \quad Y(0, r) = \delta(r - \ell) / 4\pi\ell^2,$$

$\beta = 1/kT$ , температура в экспериментах меняется по линейному закону  $T = T_0 + \gamma t$ .

Доля рекомбинированных к моменту  $t$  дефектов

$$\frac{c}{c_0} = \int_0^t 4\pi R_0^2 dt' \left. \frac{\partial Y}{\partial r} \right|_{r=R_0}. \quad (2.27)$$

Удобно (2.26) с учетом конкретного вида  $\varphi(r)$  переписать в виде

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \mathcal{D} \left[ y'' - \frac{3gy'}{r^4} + \frac{g^2}{r^5} \right], \quad Y = y/r, \quad g = A/kT. \quad (2.28)$$

Можно решить (2.28) аналитически, зная решение

задачи без взаимодействия ( $g=0$ )

$$G(r, t | r', 0) = (8\pi r r' \sqrt{\pi \mathcal{D} t})^{-1} \left\{ \exp\left[-\frac{(r-r')^2}{4\mathcal{D} t}\right] - \exp\left[-\frac{(r+r'-2R_0)^2}{4\mathcal{D} t}\right] \right\}$$

и используя параметр  $3g$  как возмущение. Однако, уже в первом порядке теории возмущений получаются весьма громоздкие выражения с функциями Эрмита, да и параметр  $3g$  не мал при низких температурах. Поэтому кинетика (2.27), (2.28) рассчитывалась численно на ЭВМ.

На рис. 2.5 приведен расчет спада концентрации близких  $\{F, N\}$  дефектов, расположенных на двух различных расстояниях. Как хорошо видно, кинетика спада концентрации и доля выживающих дефектов существенно зависят от исходного расстояния  $\ell$  и еще больше от того, существует упругое взаимодействие или нет. Видно, что (2.24) явно некорректно как при малых, так и больших временах, когда концентрация дефектов постоянна ( $N$  еще не дошли до  $F$  центров и они разошлись на большое расстояние, соответственно). Обработка этих кривых по кинетике первого порядка (2.24) показывает, что хотя есть почти линейные участки, полученные величины  $E^*$  оказываются намного превышающими действительное  $E_a = 0.09$  эВ. Для более близких дефектов величина  $E^*$  оказывается больше, чем для

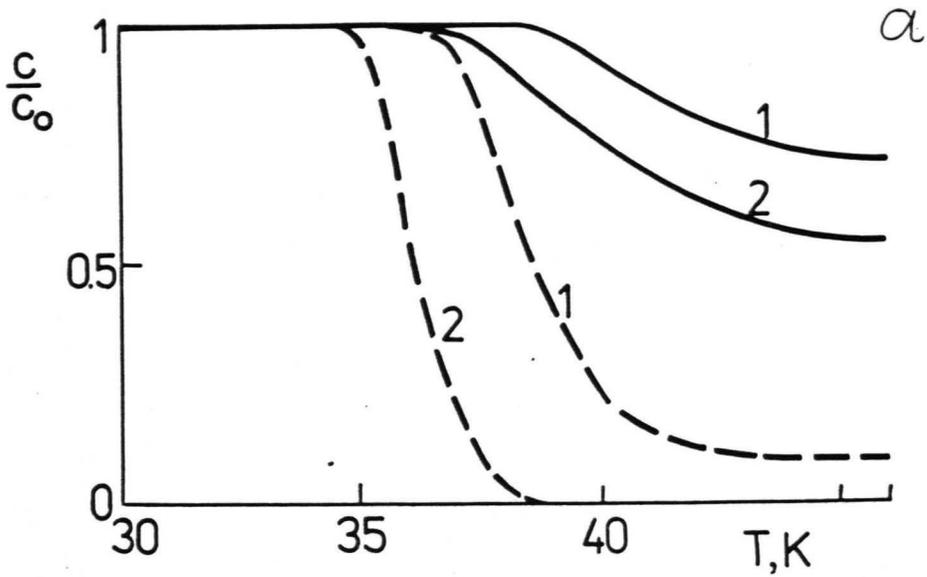


Рис. 2.5.(а) Рассчитанная кинетика спада концентрации  $\{F, H\}$  пар в  $KBr$ , исходно расположенных на взаимных расстояниях: 1 -  $2a_0\sqrt{2}$ , 2 -  $2a_0$  ( $a_0 = 2,8 \text{ \AA}$  - межионное расстояние), — без упругого взаимодействия; --- с его учетом. Параметры расчета:  $E_a = 0,09 \text{ эВ}$ ,  $R_0 = 3 \text{ \AA}$ , скорость нагрева  $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ Кс}^{-1}$ ,  $D_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ см}^{-1}$ ,  $A = -3 \text{ эВ} \cdot \text{ \AA}^3 / 65/$ .

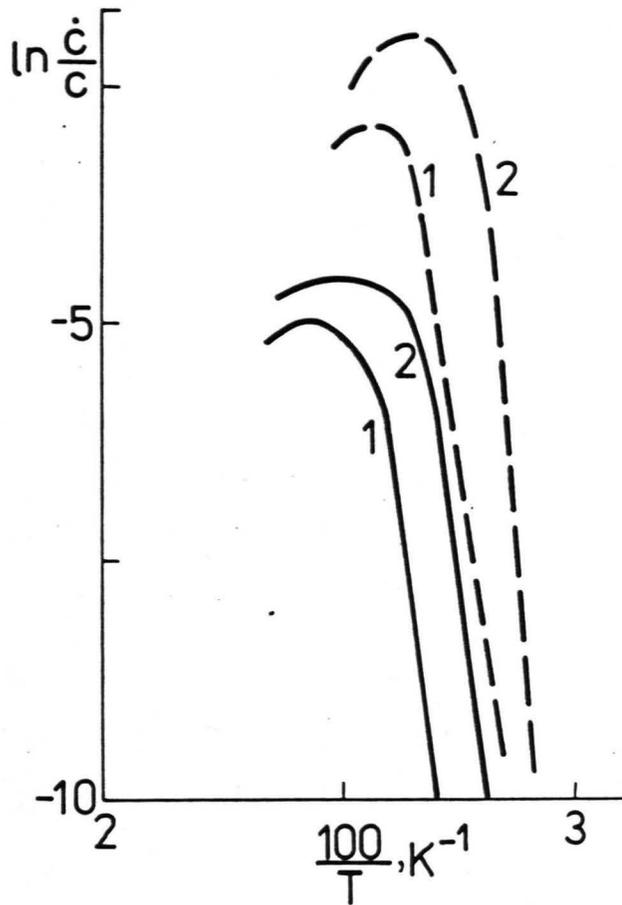


Рис. 2.5.(б) Кинетика коррелированного отжига  $\{F, H\}$ , обрабатываемая по гипотезе о процессе первого порядка. Параметры и расстояние между дефектами даны на рис. а. Формально определяемые эффективные энергии: 1 - 0,34 (0,29) эВ, 2 - 0,32 (0,52) эВ. ( В скобках приведены данные для пунктирных кривых).

далеких - в противоположность предположению /251/.

Поскольку в зависимости от условий реального эксперимента при создании радиацией дефектов Френкеля возможны различные виды их пространственного распределения, наряду с другими был промоделирован и случай квазинепрерывного (в интервале 15-55 Å) распределения. Здесь формально определенная величина  $E^* = 0.086$  эВ очень близка к заданной  $E_a$ .

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Часто используемая экспериментаторами гипотеза о возможности описания коррелированного отжига простейшей кинетикой первого порядка является некорректной, хотя и может дать  $E^* \simeq E_a$  в случае квазинепрерывного распределения, середина которого значительно удалена от вакансии (по сравнению с  $R_0$ ).

2. Учет сравнительно слабого упругого взаимодействия существен для описания отжига даже третьих соседей ( $\ell = 3a_0\sqrt{2}$ ).

3. Корректное описание отжига требует численного расчета (2.27), (2.28) на ЭВМ с подгонкой параметров  $\ell$ ,  $A$  по экспериментальным кинетикам.

## 2.5. Заключение по главе 2

1. Типичной особенностью диффузионно-контролируемых рекомбинационных процессов в кристаллах является рост частотного фактора и сдвиг в сторону низких температур пика термостимулированной люминесценции с ростом концентрации активатора (электронных центров)

2. В случае диффузии дефектов с последующей туннельной перезарядкой появляются характерные задержанные реакции - длительное разгорание (затухание) интенсивности люминесценции при резком изменении температуры. Само их наблюдение является критерием существования туннельной перезарядки и медленной диффузии. В неак-

тивированных кристаллах последнее свидетельствует о движении поларона малого радиуса, т.е. автолокализации носителей. Предэкспонента диффузии,  $D_0$ , может быть оценена теоретически по кинетике.

3. Расхождение теоретически рассчитанной и экспериментальной переходных кинетик при скачке температуры, видимо, вызвано тем, что использовалось континуальное диффузионное приближение (2.22). Как показано в [11,12], даже при термоактивированном (диффузионном) механизме движения дефектов возможны три механизма рекомбинации, обусловленной ТП: диффузионный (рассмотренный в главе 2), прыжковый или смешанный, в зависимости от соотношения длины прыжка  $\lambda$  и характерного параметра ТП  $\alpha$ . Эти условия:  $\lambda \ll \alpha, \alpha \ll \lambda \ll R_{eff}, R_{eff} \ll \lambda$ , соответственно. Видимо, следовало бы применять аппарат с учетом второго из них, но мы считаем, что прежде необходимо микроскопическое исследование акта перескока  $V_K$  центров.

4. Эффективный радиус диффузионно-контролируемой туннельной реакции уменьшается обратно пропорционально температуре, от  $\frac{\alpha E_a}{kT}$  до  $R_0$  (радиус аннигиляции). Это следует учитывать при интерпретации спектров фракционного термовысвечивания (см. § 3.4).

5. Кинетика рекомбинации пар коррелированных дефектов Френкеля не описывается процессом первого порядка, а формально получаемая оценка эффективной энергии близка к энергии активации диффузии только для достаточно разделенных пар. Учет упругого взаимодействия в  $\{F, H\}$  парах существенен даже для третьих соседей в кристаллической решетке.

6. Нами исследована стационарная и нестационарная кинетика диффузионно-контролируемой бимолекулярной рекомбинации  $A+B \rightarrow O$  в виде туннельной перезарядки. (Учет исходной пространственной кор-

реляции дефектов описан в /36,53,59/). Поскольку при перезарядке образуется пара новых дефектов,  $A+B \rightarrow C+D$ , следующим шагом теории является описание кинетики системы минимум из 4 компонентов (а фактически больше, если учесть взаимодействия типа  $A+C, D$ ). Это может быть сделано в рамках формальной кинетики /177/ с учетом результатов главы 2.

ВАРИАЦИОННЫЕ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОГО РАДИУСА РЕАКЦИИ С  
УЧЕТОМ ТУННЕЛЬНОЙ ПЕРЕЗАРЯДКИ И ДРУГИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Задача расчета эффективного квазистационарного радиуса реакции  $R_{eff}$  с учетом диффузии дефектов, их туннельной перезарядки, аннигиляции, наконец, кулоновского или упругого взаимодействий, актуальна для многих дефектов в твердых телах и жидкостях. Хотя она не решается точно, в этой главе нами, используя методы теории рассеяния, получены вариационные оценки  $R_{eff}$  сверху и снизу, позволяющие "зажать" искомую величину в узком интервале расстояний. В заключение проведены расчеты  $R_{eff}$  для некоррелированных  $\{F, H\}$ ,  $\{F, V_k\}$  пар в ЩГК, обсуждается интерпретация результатов фракционного термовысвечивания.

3.1. Вариационные оценки радиуса реакции сверху  
и снизу /12,22,32-34/

Квазистационарная константа ДКТР, как было показано в главе 2, определяется через вероятность ТП и парную корреляционную функцию разнотипных дефектов

$$K_0 = \int W(r) Y(r) d\vec{r} \equiv 4\pi\Phi R_{eff}, \quad (3.1)$$

а  $Y$  является решением уравнения

$$\Delta Y + \beta \nabla(Y \nabla \varphi) = W(r) Y. \quad (3.2)$$

Подставкой  $Y = (y/r) \exp(-\varphi \beta/2)$  из (3.2) получаем

$$y'' + y \left[ \beta \frac{\nabla^2 \varphi}{2} - \left(\frac{\beta}{2}\right)^2 (\nabla \varphi)^2 - \frac{W(r)}{2} \right] = 0. \quad (3.3)$$

Наложим граничные условия

$$y(R_0) = 0, \quad y(r \rightarrow \infty) = r - b, \quad (3.4)$$

где  $b$  - асимптотический коэффициент.

Из (3.1) и (3.2) легко заключить, что для кулоновского взаимодействия

$$R_{eff} = b - d\beta/2, \quad (3.5)$$

$$\text{где } \varphi = \frac{d}{\varepsilon r} = \frac{e_1 e_2}{\varepsilon r}, \quad R_e = \frac{|\alpha|}{kT}, \quad (3.6)$$

$R_e$  - радиус Онзагера, на котором тепловая энергия равна кулоновской, а для упругого просто  $R_{\text{eff}} = b$ .

Таким образом, задача сводится к вычислению асимптотического коэффициента  $\beta$ . Формально он совпадает с квантово-механической длиной рассеяния на потенциале, равном половине величины в скобке в (3.3).

Для кулоновского и упругого взаимодействий (3.3) имеет вид, соответственно

$$y'' - y \left[ \frac{R_e^2}{4r^4} + \frac{W_0}{2} \exp(-r/a) \right] = 0, \quad (3.6, a)$$

$$\text{где } y'' - y \left[ \frac{g g^2}{4r^8} - \frac{3g}{r^5} + \frac{W_0}{2} \exp(-r/a) \right] = 0, \quad (3.6, б)$$

$g = \frac{A}{kT}$  имеет размерность куба длины.

Из (3.5) следует, что разность радиусов для кулоновского притяжения и отталкивания  $R_{\text{eff}}^+ - R_{\text{eff}}^- \equiv R_e$ .

Из теории рассеяния известно /256/, что при уменьшении для любого  $\nu$  слагаемого в скобках в (3.6) (в нашем случае - при росте  $2$  или температуры)  $R_{\text{eff}}$  монотонно уменьшается, поэтому ТП наиболее эффективна при низких подвижностях дефектов (или вязкостей жидкости для сольватированных электронов).

Из вида (3.6) следует, что существуют два предельных случая: 1) реакция, определяемая дрейфом, имеет место, если последним членом в скобках можно пренебречь по сравнению с предыдущим; 2) реакция, определяемая ТП, идет при обратном соотношении. Ясно, что первая реакция имеет место при больших, а вторая - при малых значениях  $2$ .

Введем некоторую пробную функцию  $y_t(r)$ , удовлетворяющую условиям

$$y_t(R_0) = 0, \quad y_t(r \rightarrow \infty) = r - b_t, \quad (3.7)$$

и функционал

$$I_t = \int_0^{\infty} y_t \hat{L} y_t dr, \quad (3.8)$$

где

$$\hat{L} = \frac{d^2}{dr^2} - \frac{g^2}{4r^4} - \frac{W(r)}{2}. \quad (3.9)$$

Будем считать, что пробная функция  $y_t$  зависит от ряда параметров  $C_1, C_2, \dots, C_n$ . Тогда согласно вариационному принципу Кона /256/, наилучшее приближение  $b$  при данной функциональной форме  $y_t$  определяется формулой

$$b^{var} = b_t^0 - I_t(C_1^0, C_2^0, \dots, C_n^0), \quad (3.10)$$

где  $b_t^0, C_i^0$  являются решениями системы уравнений

$$\frac{\partial I_t}{\partial C_i} = 0, \quad \frac{\partial I_t}{\partial b_t} = 1, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (3.11)$$

При этом выполняется неравенство

$$b < b^{var} \quad (3.12)$$

и вообще  $b < b_t - I_t$  (3.13)

при произвольных  $C_i$ , т.е. мы получаем верхнюю оценку точного значения асимптотического коэффициента  $b$  и  $R_{eff}$ .

Для получения нижней оценки будем пользоваться методом, предложенным в /257/, согласно которому

$$b \geq b^{var} - \int \hat{L} y_t \hat{C}^{-1} \hat{L} y_t dr, \quad (3.14)$$

где оператор  $\hat{C}$  выбирается таким образом, чтобы существовал обратный ему оператор  $\hat{C}^{-1}$  и выполнялись неравенства

$$C \geq 0, \quad (3.15)$$

$$-C - L \geq 0 \quad (3.16)$$

на классе ограниченных на бесконечности функций (например, <sup>разности</sup> истинной и  $y_t$ ).

Полезно посмотреть, что дает вариационная оценка сверху,  $R_{eff}^{верх.}$ , в точно решаемом случае без взаимодействия. Используя

простейшую пробную функцию  $y_{tr} = r - C_t$ , где  $C_t$  - единственный варьируемый параметр ( $= R_{eff}$ ), имеем (2.17,а). Поскольку для заряженных дефектов кулоновское взаимодействие доминирует над упругим, рассмотрим оба типа взаимодействий независимо.

### 3.2. Эффект туннельной перезарядки и кулоновского взаимодействия /18,21,22,54/

Величина эффективного радиуса для случая кулоновского взаимодействия и аннигиляции дефектов хорошо известна /235,256-258/

$$R_{\pm} = \frac{1}{\int_{R_0}^{\infty} \exp(\psi/kT) dx/x^2} = \frac{R_e}{2} \left( \text{cth} \frac{R_e}{2R_0} \pm 1 \right), \quad (3.17)$$

где  $R_e$  - (3.6), а знаки  $\pm$  соответствуют здесь и далее притяжению и отталкиванию.

Учет ТП должен изменить эту величину: имеются экспериментальные данные об отклонении радиуса реакции сольватированного электрона от (3.17)/2,99,104,259/.

Реакция, контролируемая ТП. В случае малых  $\mathcal{D}$  можно считать дрейф слабым по сравнению с рекомбинацией, и в качестве пробной функции использовать (2.11), что дает

$$R_{\pm}^{exp} \leq R_{eff} \pm R_e/2 + \frac{R_e^2}{4} \int_{R_0}^{\infty} \frac{y_{tr}^2 dr}{r^4}. \quad (3.18)$$

Оценка интеграла дает  $R_e^2/12 R_{eff}$ ,  $R_{eff}$  - (2.17,б).

Реакция, контролируемая дрейфом в поле. При больших  $\mathcal{D}$  ситуация обратная. Для вариационных оценок  $R_{\pm}$  рассмотрим несколько пробных функций.

Используя в качестве пробной функции решение (3.6) без учета ТП и полагая  $R_0 = 0$ , имеем

$$R_{\pm}^{exp} \leq \frac{R_e(1 - \text{sgn} \psi)}{2} + \frac{2W_0}{\mathcal{D}} (R_e a)^{3/2} K_3(2\sqrt{R_e/a}), \quad (3.19)$$

что является первым приближением теории возмущений по параметру

$\beta_m / 12$ . При  $R_0 > 0$  невозможно получить аналитическое решение; оценки приведены в приложении в /22/.

С той же пробной функцией для операторов  $\hat{C} = Re^2/4r^4$  и  $\hat{C} = \lambda e^{-r/a}$  можно получить две различных нижних оценки

$$R_{\pm}^{(1)} \geq R_{\pm}^{exp.} - \frac{W_0^2 Re^{3/2} a^{7/2}}{\sqrt{2} \mathcal{D}^2} K_7(2\sqrt{Re/a}), \quad (3.20)$$

$$R_{\pm}^{(2)} \geq \frac{Re(1 - \operatorname{sgn} \varphi)}{2} + \frac{2W_0}{\mathcal{D}} (Rea)^{3/2} \left[1 - \frac{W_0}{\lambda \mathcal{D}}\right] K_3(2\sqrt{Re/a}), \quad (3.21)$$

где  $\lambda = \frac{W_0}{\mathcal{D}} + \frac{Re^2}{4} \left(\frac{e}{4a}\right)^4$ .

Видно, что при  $W_0 \ll \lambda \mathcal{D}$  правая часть (3.21) совпадает с правой частью (3.19).

(3.19), (3.20) сходятся к

$$R_{\pm} \approx \begin{cases} Re & - \text{притяжение,} \\ (3.19) & - \text{отталкивание} \end{cases}$$

при  $Re \gg a$ ,  $\beta_m^2 \approx 1$  или  $Re \approx a$ ,  $\beta_m^2 \ll 1$ . (3.22)

Условия (3.22) означают не что иное как пренебрежение ТП по сравнению с дрейфом, поэтому  $R_{\pm}$  приближается к (3.17), аналогично как в задаче без взаимодействия условие  $\beta_m^2 \ll 1$  дает  $R_{eff} \approx R_0 + o(\beta_m^2)$

Для дальнейшего уточнения приведенных оценок необходим выбор пробной функции, содержащей варьируемые параметры. Используя

$$y_{tr} = e^{-Re/2r} (r - c_t + c_t e^{-r/a}), \quad (3.23)$$

где  $c_t$  - варьируемый параметр, получаем

$$R_{\pm}^H \leq \frac{Re}{2} (1 - \operatorname{sgn} \varphi) - h_0 + \frac{(h_1 - 1)^2}{4h_2}, \quad h_2 < 0, \quad (3.24)$$

$$\text{где } h_0 = -\frac{2W_0}{\mathcal{D}} (Rea)^{3/2} K_3(2\sqrt{Re/a}), \quad (3.25)$$

$$h_1 = 1 - \frac{4a}{\mathcal{D}} W_0 Re \operatorname{sgn} \varphi \left[ \frac{1}{2} K_2(2\sqrt{2Re/a}) - K_2(2\sqrt{Re/a}) \right], \quad (3.26)$$

$$h_2 = \frac{4}{a} \left[ K_2(2\sqrt{Re/a}) - K_2(2\sqrt{2Re/a}) \right]. \quad (3.27)$$

Сравнение (3.24) с (3.19) показывает, что введение варьируемого параметра привело к снижению верхней оценки на величину  $(h_1 - 1)^2/4h_2$

Диффузионно-контролируемая аннигиляция, возмущенная ТП и дрейфом. Выберем пробную функцию, удовлетворяющую условиям (3.4) и не содержащую вариационных параметров, в виде решения задачи с пренебрежением ТП и дрейфом:

$$y_{tr} = r - R_0. \quad (3.28)$$

Подставляя ее в (3.13), получаем:

$$R_{\pm}^{\text{верх.}} \leq R_0 + \frac{R_e}{2} \operatorname{sgn} \varphi + \frac{R_e^2}{12 R_0} + \frac{2 W_0 a^3}{\mathcal{D}} e^{-R_0/a}. \quad (3.29)$$

Нижнюю оценку можно получить из (3.14). Заранее, однако, очевидно, что оценка (3.29) является первым приближением теории возмущений, учитывающей кулоновский и рекомбинационный члены как малые поправки. Поэтому эта оценка даст близкое к точному значение  $a$  в случае одновременного выполнения

$$R_e^2 \ll R_0^2, \quad \beta_m^2 \lesssim 1. \quad (3.30)$$

Дальнейшее уточнение состоит в выборе функции  $y_{tr}$  в виде

$$y_{tr} = r^{-1} (r - R_0)(r + R_0 - b_t).$$

$I_t$  записывается в виде, аналогичном (3.24):

$$I_t = b_t^2 f_2 + b_t f_1 + f_0, \quad (3.31)$$

где

$$f_2 = -\frac{1}{3 R_0} - \frac{R_e^2}{120 R_0^3} - \frac{W_0}{\mathcal{D}} \left[ e^{-R_0/a} (a + R_0) + R_0 \operatorname{Ei} \left( -\frac{R_0}{a} \right) \right] \left( 2 + \frac{R_0}{a} \right),$$

$$f_1 = \frac{5}{3} + \frac{19 R_e^2}{120 R_0^2} + \frac{2 W_0}{\mathcal{D}} \left[ e^{-R_0/a} (a^2 + R_0^2) + \operatorname{Ei} \left( -\frac{R_0}{a} \right) (R_0^2 + \frac{R_0^3}{a}) \right],$$

$$f_0 = -\frac{4}{3} R_0 - \frac{2}{15} \frac{R_e^2}{R_0} - \frac{W_0}{\mathcal{D}} \left[ e^{-R_0/a} (-R_0^2 a + 2 a^2 R_0 + 2 a^3 + R_0^3) + \frac{R_0^4}{a} \operatorname{Ei} \left( -\frac{R_0}{a} \right) \right].$$

Примерами, когда дефекты заряжены и необходимо учитывать их электростатическое взаимодействие, являются  $\{A^0 - V_k\}$  пары в ЩГК ( $A = \text{TI}, \text{Ih}, \text{Ag} \dots$ ), так и сольватированные электроны,

взаимодействующих с катионами и анионами в жидкости. Первый случай соответствует притяжению единичных зарядов, тогда как в жидкости разнообразие много богаче и возможны случаи притяжения и отталкивания со значениями зарядов от 1 до 4 /2,259/.

Оценки по (3.19)/2I/ показывают, что  $R_{\pm}$  для  $\{A^0 - V_K\}$  пар из-за ТП отклоняется от радиуса Онзагера  $R_e$  только при малых значениях  $D$ , когда использованное бинарное приближение само справедливо для весьма малых концентраций дефектов. Это обусловлено тем, что вследствие малых значений  $a_F \approx 0,5 R$  и диэлектрической постоянной ШПК  $\epsilon \approx 5 R_e \gg R_{eff}$ , т.е. процесс рекомбинации практически при всех температурах контролируется дрейфом в кулоновском поле (рис.3.1,а). Следует ожидать другую ситуацию в жидкостях и полупроводниках, где величина  $a$  и  $\epsilon$  значительно больше: в /99,104,259/, собраны экспериментальные данные для сольватированных электронов, подтверждающие отклонение эффективного радиуса рекомбинации от радиуса Онзагера\*. Эффект же ТП в кинетике диффузии незаряженных дефектов неизмеримо больше - по (2.17) эффективный радиус в несколько раз превышает радиус аннигиляции.

Приведенные выше вариационные оценки, совпадающие при безпараметрических пробных функций с результатом теории возмущений, довольно сложны. Нами /15,18/ было высказано предположение, что для оценок эффективного радиуса реакции с ТП можно использовать (3.17), но с заменой радиуса аннигиляции  $R_0$  на  $R_S$  из (2.20), т.е.

$$R_{\pm} \approx \frac{R_e}{2} \left( \operatorname{cth} \frac{R_e}{2R_S} \pm 1 \right). \quad (3.32)$$

\* Очевидно, что независимо от притяжения или отталкивания  $R_{eff}$  при включении ТП может только увеличиваться.

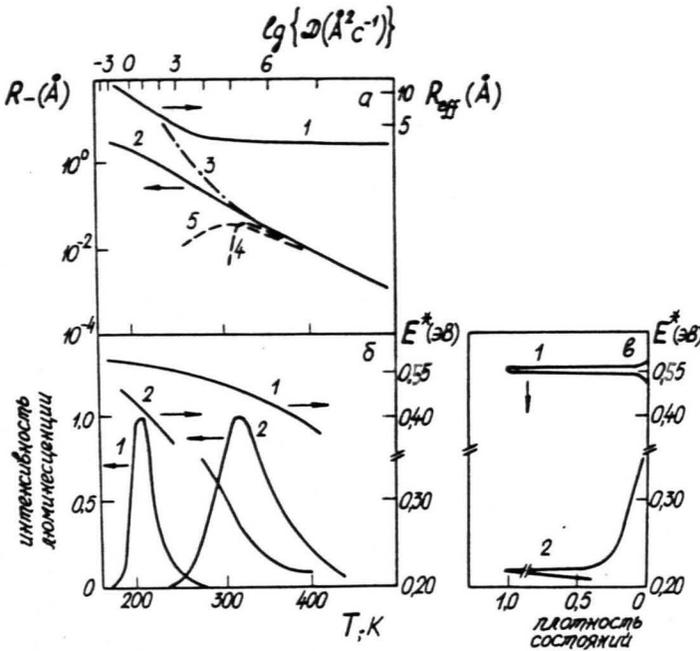


Рис. 3.1. (а) Радиус диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации для: 1 -  $\{F, V_K\}$  пар в КСЕ (нет кулоновского взаимодействия), 2 - кулоновского отталкивания (точный расчет), 3 - вариационная оценка сверху (3.19); 4, 5 - оценки снизу по (3.20) и (3.21), соответственно [12].

(б) Интенсивность термостимулированной люминесценции (слева) и эффективная энергия (справа) в зависимости от температуры для тех же случаев 1, 2.

(в) Рассчитанный спектр распределения релаксаторов по эффективным энергиям.  $E_a = 0.53 \text{ эВ}$ ,  $W_0 = 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $a = 0.5 \text{ Å}$ ,  $D_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ,  $C = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $R_0 = 4 \text{ Å}$  [12].

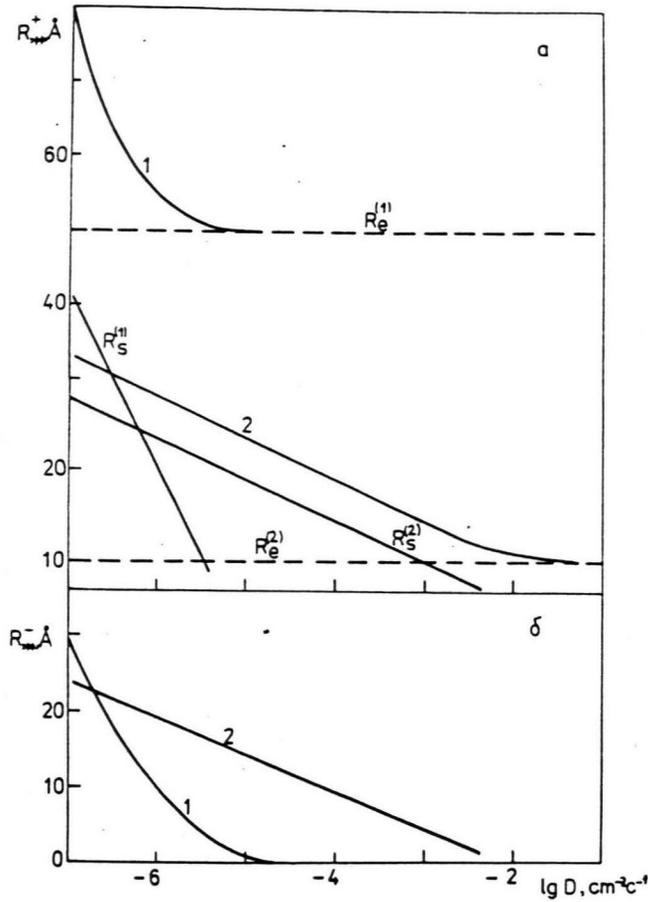


Рис. 3.2. Эффективные радиусы диффузионно-контролируемой туннельной перезарядки дефектов в случае электростатического притяжения (а) и отталкивания (б) / 54 /. Кривые 1, 2 - точный расчет  $R_{\pm}$  на ЭВМ для параметров:  $W_0 = 10^7 \text{с}^{-1}$ ,  $a = 20 \text{Å}$ ,  $R_0 = 4 \text{Å}$  и  $W_0 = 10^{14} \text{с}^{-1}$ ,  $a = 2 \text{Å}$ ,  $R_0 = 4 \text{Å}$ .  
 $|Z_1| = |Z_2| = 1$ .

$R_e$  - радиус Онзагера,  $R_S$  - эффективный радиус сильной ПП (2. 20).

Эта формула подразумевает, что включение притяжения не изменит эффективного радиуса ТП, а только ускорит сближение дефектов до этого расстояния.

Для проверки точности (3.32), особенно при  $R_s \approx R_e$ , нами /54/ были проведены расчеты на ЭВМ точной величины  $R_+$  в зависимости от  $\mathcal{D}$  (в случае жидкостей это означает изменение вязкости). На рис.3.2 приведены случаи, характерные для мелких дефектов в полупроводниках (1) и сольватированного электрона (2). Из-за простого соотношения  $R_+ - R_- = R_e$  (имеющего место только при полной аннигиляции при контакте) достаточно рассчитать  $R_+$  для случая притяжения. Первый случай соответствует реакции, контролируемой дрейфом в поле ( $R_e^{(1)} > R_s^{(1)}$  при всех  $\mathcal{D}$ ), тогда как во втором случае почти при всех  $\mathcal{D}$  реакция контролируется ТП. Оказывается, что в обоих весьма различных случаях (1) и (2) соотношение (3.32) практически совпадает с точным расчетом на ЭВМ, т.ч. их различие не видно в масштабе рисунка. Еще более удивительно, что (3.32) является хорошим приближением даже при  $R_s \approx R_e$ ! Видно, что кривая 2 на постоянную величину выше радиуса ТП (при  $R_s^{(2)} > R_e^{(2)}$ ). Из приведенных выше оценок методом теории возмущений видно, что она равна  $R_e/2$ .

Формула (3.32) дает столь же хорошие результаты и для случая отталкивания (кривые б).  $R_-$  падает с ростом  $\mathcal{D}$  в силу того, что  $R_- = R_+ - R_e$  и  $R_+ \rightarrow R_e$  при уменьшении  $R_s$  (росте  $\mathcal{D}$ ). При  $R_e > R_s$   $R_- \approx R_e \exp(-\frac{R_e}{R_s})$ , что выполняется для кривой 1.

В заключение § 3.2 обсудим, как ТП влияет на интерпретацию результатов измерения характеристик релаксационных процессов в кристаллах с дефектами. В течение полувека одним из наиболее ши-

роко используемых методов исследования рекомбинационных процессов в твердой матрице с дефектами было изучение термостимулированной люминесценции (ТСЛ)/186,260,261/, недавно предложено обобщение этого метода - фракционное термовысвечивание (ФТВ)/262/. В методе ТСЛ изучаются пики рекомбинационной ТСЛ, появляющиеся при линейном нагреве во времени кристалла. При этом применяется простейшая модель для учета изменения концентрации дефектов

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \gamma = K_0 C_A C_B, \quad (3.33)$$

предполагая, что константа бимолекулярной реакции не зависит от времени, но экспоненциально зависит от обратной температуры.

В методе ФТВ, используя температурную зависимость интенсивности рекомбинации,  $\gamma(T)$ , (рис.3.1,б), определяется эффективная энергия рекомбинации

$$E_T^* = \frac{\partial \ln \gamma}{\partial (-1/kT)}, \quad (3.34)$$

а функция распределения по энергиям (т.н. спектр релаксаторов) есть

$$N(E^*) = \frac{dS(T)}{dE^*(T)} = \frac{dS}{dT} : \frac{dE^*}{dT}, \quad (3.35)$$

где  $S$  - светосумма, высвеченная при нагревании матрицы до момента  $t$ ;  $S = \int_0^t \gamma(t') dt'$ .

Возникает следующая проблема интерпретации экспериментально получаемого спектра ФТВ (3.35) и эффективной энергии. В случае бимолекулярной рекомбинации, контролируемой диффузией, для случая контактного взаимодействия ( $R_{eff} = R_0 = const$  не зависит от  $\mathcal{D}(T)$ ) из (3.35) имеем

$$N \sim \delta(E_a - E^*), \quad (3.36)$$

где  $E_a$  - энергия активации диффузии,  $\mathcal{D} = \mathcal{D}_0 \exp(-E_a/kT)$ .

Однако, если эффективный радиус,  $R_{eff}$ , входящий в  $K_0$ , зависит от температуры, что имеет место в случае туннельных реакций -

см. (2.17) - ситуация меняется. На рис. 3.1, а, б, в дан расчет пиков ТСЛ, эффективных энергий и полученных из них спектров ФТВ для случаев реакции второго порядка без (кривая 1) кулоновского взаимодействия и для кулоновского отталкивания (кривая 2).

Видно, что в первом случае спектр ФТВ сдвинут на 0,035 эВ ниже энергии активации  $E_a$  и уширен на 0,01 эВ. Расчет для кулоновского притяжения  $\{V_k - A^0\}$  пар показывает, что пик ТСЛ сдвинут на  $\approx 20$  К в сторону низких температур (вследствие того, что  $R_+ \gg R_{eff}$ ), а пик ФТВ на 0,015 эВ - в сторону высоких энергий (по сравнению с отсутствием взаимодействия). Представляют интерес ФТВ-эксперименты для проверки этого результата.

Для кулоновского же отталкивания существуют два предельных случая - в зависимости от того, выполняется ли  $R_e e^{-R_e/a} \gg R_-$  - или обратное. Для первого случая имеем

$$E^* \approx E_a - kT + \frac{e^2}{\epsilon R_0}. \quad (3.37)$$

Можно ожидать однако, что для многих полупроводников имеет место  $R_e \gg R_0$ . Возможно, что отталкивание соответствует случаю донорно-акцепторной ди-пары /263/. В этой модели ТСЛ появляется из-за поочередного переноса электрона и дырки с хорошо пространственно разделенной ДА пары на близкую, где происходит их эффективная ТП. Скорость ТП контролируется переносом первой частицы (скажем, электрона) из-за его отталкивания от "голового" остова акцептора (§ 3 в /21/). Энергия активации перескока электрона между двумя донорами в  $ZnS$  составляет  $\approx 0,5$  эВ. Модельный спектр ФТВ в этом случае сильно размыт (на несколько десятков эВ) и имеет максимум при  $E^* \approx 0,22$  эВ (см. рис. 3.1, кривая 2), что совпадает с оценкой

$$E^* = 2kT (R_e/a)^{1/2}, \quad (3.38)$$

Следующей из  $K_0 = 4\pi D R_- R_- - (3.39)$ . Заметим, что формально получаемая  $E^*$  следует из константы реакции  $K_0$ , независящей от  $D$ , поэтому никак не связана с энергией активации диффузии. Полученный размытый спектр ФТВ напоминает известные результаты (ср. /194/) для непрерывного распределения ловушек носителей по энергиям делокализации, когда процесс рекомбинации не контролируется движением.

Если дефекты в ходе диффузии захватываются ловушками (напр., гомологическая примесь катионов в ШРК ( $Na$  в КСГ) для  $H, V_K$  центров), эффективный коэффициент диффузии уменьшается

$$D^* \approx \frac{D}{1 + \tau_0/\tau_d} = \frac{D}{1 + 4\pi\tau_0 R_{tr} C \exp(-E_{tr}/kT)}, \quad (3.39)$$

где  $\tau_0$  — среднее время нахождения в ловушке,  $\tau_d$  — время диффузии между двумя ловушками,  $C$  — их концентрация,  $R_{tr}$  — радиус захвата ловушки,  $E_{tr}$  — ее глубина. (Предлагается концентрация ловушек  $C \gg$  концентрации подвижных дефектов).

Из (3.39) следует, что если эффективности процессов диффузии и захвата сравнимы ( $\tau_0 \approx \tau_d$ ), то процесс рекомбинации вообще не описывается соотношением Аррениуса;  $K_0 \neq \exp(-E^*/kT)$ , и формально определяемый спектр ФТВ будет походить на случай отталкивания. Если же захват доминирует, процесс рекомбинации контролируется не диффузией, а делокализацией дефектов из ловушек

$$M \sim \dot{C} = -\omega_0^* C^\gamma \exp(-E_{tr}/kT), \quad (3.40)$$

$\omega_0^*$  — эффективный частотный фактор ловушки,  $\gamma$  — порядок кинетики процесса ( $1 \leq \gamma \leq 2$ ).

Соотношение (3.40) формально аналогично процессу диффузионно-контролируемой рекомбинации ( $K_0 \sim DR$ ), поэтому для интерпретации эксперимента необходима дополнительная информация для выбора между моделями диффузионной и ловушечной рекомбинации. Проблема вы-

бора между этими моделями усложняется тем, что ловушки обычно тоже распределены по энергиям активации  $f(E_{tr})$ . В этом случае

$$\gamma \sim \omega_0^* C \int_{E_1}^{E_2} e^{-E_{tr}/kT} f(E_{tr}) dE_{tr}. \quad (3.41)$$

Если  $f(E_{tr}) \sim \exp(-E_{tr} \cdot \text{const})$ , получается кинетика весьма сходная со статической ТП (I.6), но содержащая множитель  $kT$ .

### 3.3. Эффект туннельной перезарядки и упругого взаимодействия /32,33,34/

Реакция, контролируемая упругим взаимодействием. В случае слабой ТП или больших значений  $\mathcal{D}$  член  $W/g$  в скобке в (3.6,б) мал по сравнению с другими - реакция контролируется аннигиляцией, стимулированной упругим взаимодействием.

Тогда из (3.6,б) получаем

$$y = e^{-|g|/2r^3} \left[ r e^{|g|/r^3} - b_- \Phi\left(1, \frac{4}{3}, \frac{|g|}{r^3}\right) \right], \quad (3.42, a)$$

в случае притяжения ( $g \equiv \frac{A}{kT} < 0$ )

$$\text{и } y = e^{-g/2r^3} \left[ r - b_+ \Phi\left(\frac{1}{3}, \frac{4}{3}, \frac{g}{r^3}\right) \right] \quad (3.42, б)$$

в случае отталкивания ( $g > 0$ ).

В (3.42)  $\Phi$  - вырожденная гипергеометрическая функция, а  $b_{\pm} = R_{el}^{\pm}$  - эффективные квазистационарные радиусы реакции в случае отталкивания (+) (т.е.  $g > 0$ ) и притяжения (-) (ср. /234, 235/)

$$R_{el}^+ = \frac{R_0}{\Phi\left(\frac{1}{3}, \frac{4}{3}, \frac{g}{R_0^3}\right)} = \begin{cases} R_0, & g \ll R_0^3, \\ 3g R_0^{-2} e^{-g/R_0^3}, & g \gg R_0^3, \end{cases} \quad (3.43, a)$$

$$R_{el}^- = \frac{R_0 e^{|g|/R_0^3}}{\Phi\left(1, \frac{4}{3}, |g|/R_0^3\right)} = \begin{cases} R_0, & |g| \ll R_0^3, \\ \frac{3|g|^{1/3}}{\Gamma(1/3)} \approx 1.12 (|A/B|)^{1/3}, & |g| \gg R_0^3. \end{cases} \quad (3.43, б)$$

Из (3.43, б) при  $|g| \gg R_0^3$  следует  $R_{el} \sim T^{-1/3}$ , упоминавшееся в § I.5.

Отметим, что в /234,235/ рассматривался случай анизотропии упругого взаимодействия. Вариационные расчеты дали  $R_{el}^{ан} \approx 0.54 g^{1/3}$ , т.е. эффективный радиус реакции уменьшается вдвое из-за того, что подвижный дефект обходит отталкивающую область вблизи партнера и рекомбинирует с другой стороны, приближаясь в направлении притяжения. (Численные расчеты температурной зависимости радиуса анизотропного взаимодействия выполнены в /265/).

Реакция, контролируемая дрейфом. Выбирая в качестве пробной функции  $y_{tr}(3.42, a)$ , получаем при  $|g| \gg R_0^3$  оценку сверху

$$R_{el}^{верх.} \leq R_{el}^- + \frac{W_0}{2} \int_0^\infty y_{tr}^2 \exp(-r/a) dr. \quad (3.44)$$

Поскольку подынтегральная функция содержит быстро меняющуюся экспоненту  $e^{-|g|/r^3}$ , используем для вычисления интеграла метод перевала, получая

$$R_{el}^{верх.} \leq R_{el}^- + C_1 \frac{W_0}{2} |g|^{7/24} a^{17/8} \exp(-4\{3a\}^{-3/4} |g|^{1/4}), \quad (3.45)$$

$$C_1 = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{3^{13/8}}{\Gamma^2(1/3)}.$$

Из (3.45) видно, что туннельная поправка уменьшается с изменением параметров, характеризующих вероятность ТП ( $W_0$  и  $a$ ), и ростом коэффициента диффузии (и температуры). Поправка константы реакции ( $\Delta K \sim D \Delta R_{el}$ ), обусловленная ТП, очевидно, не зависит от коэффициента диффузии и приводит к отклонению от соотношения Аррениуса.

С другой стороны, две нижние оценки, аналогичные кулоновскому взаимодействию, имеют при  $R_0 = 0$  вид

$$R_{el}^{H.(1)} \geq R_{el}^{верх.} - C_2 \left(\frac{W_0}{2}\right)^2 |g|^{13/24} \left(\frac{a}{2}\right)^{27/8} \exp(-4 |g|^{1/4} \left(\frac{3a}{2}\right)^{-3/4}) \quad (3.46, a)$$

где

$$C_2 = \sqrt{\pi/2} \frac{3^{15/8}}{\Gamma^2(1/3)}, \quad (3.46, b)$$

$$R_{el}^{H.(2)} \geq R_{el}^{верх.} - \frac{C_1}{\lambda} \left(\frac{W_0}{2}\right)^2 g^{7/24} a^{17/8} \exp(-4 g^{1/4} (3a)^{-3/4}),$$

$$\lambda = \max [3g(e/5a)^5, 9g^2/4(e/8a)^8] + \frac{W_0}{D}. \quad (3.47)$$

Реакция, контролируемая ТП. Если в (3.6,б) слагаемое  $W/D$

доминирует, можно использовать в качестве пробной функции решение задачи без взаимодействия, что дает

$$R_{el}^{всп.} \leq R_{eff} + \int_{R_0}^{\infty} \left\{ \frac{9g^2}{4r^8} - \frac{3g}{r^5} + \frac{W}{D} \right\} y_{tr}^2 dr, \quad (3.48, a)$$

где  $R_{eff}$ ,  $y_{tr}$  - см. (2.17), (2.11).

Его оценка (численный расчет обсуждается в /32/)

$$R_{el}^{всп.} \leq R_{eff} + \frac{9g^2}{420 R_5^5} - \frac{1}{4} \frac{g}{R_5^2}. \quad (3.48, б)$$

Реакция, контролируемая аннигиляцией. С увеличением  $D$  (температуры) эффективные радиусы ТП и динамических взаимодействий уменьшаются, приближаясь к радиусу аннигиляции  $R_0$ . Считая ее основным эффектом и используя соответствующую пробную функцию

$y_{tr} = r - R_0$ , получаем

$$R_{анн.}^{всп.} \leq R_0 + \frac{3g^2}{140 R_0^5} - \frac{g}{4 R_0^2} + \frac{2W_0 a^3 e^{-R_0/a}}{D}. \quad (3.49)$$

Видно, что это результат первого порядка теории возмущений. Более точные (и громоздкие) оценки получаются при использовании более гибких функций с параметрами, см. /22,32/.

Мы рассмотрели реакции с полной аннигиляцией на контакте. Случай частичного отражения подробно проанализирован в /12/.

Наконец, из актуальных типов дистанционных взаимодействий нейтральных дефектов остаются силы ван-дер-Ваальса, для которых  $\varphi(r) \sim r^{-6} < 0$ . Тогда легко получить вместо (3.42,а)

$$y_{ВВ} = \exp(-|g|/r^6) \left\{ r e^{2|g|/r^6} - \beta_- \Phi\left(1, \frac{7}{6}, \frac{2|g|}{r^6}\right) \right\}, \quad (3.50)$$

где эффективный радиус

$$R = \beta_- = \frac{R_0 e^{2|g|/R_0^6}}{\Phi\left(1, \frac{7}{6}, \frac{2|g|}{R_0^6}\right)} = \begin{cases} R_0, & |g| \ll R_0^6, \\ \frac{(2|g|)^{1/6}}{\Gamma(1/6)} \sim T^{-1/6}, & |g| \gg R_0^6. \end{cases} \quad (3.51)$$

Вместо формулы (3.45) имеем, соответственно

$$R_{ВВ}^{всп.} \leq \beta_- + \frac{W_0 \sqrt{\pi}}{2 \sqrt{21} \Gamma^2(1/6)} |g|^{1/42} (12a)^{10/7} \exp\left(-\frac{5}{6} (12|g|)^{1/7} a^{-6/7}\right). \quad (3.52)$$

На рис. 3.3 приведены результаты расчета эффективного радиуса рекомбинации  $\{F, H\}$  и  $\{F', H\}$  центров в  $KBr /33/$ , учитывая все актуальные факторы: диффузию  $H$  центров, их упругое взаимодействие с электронными центрами, аннигиляцию и ТП. Видно, что эффективный радиус составляет величину порядка  $10 \text{ \AA}$  (примерно тоже наблюдается в металлах /234, 235/), что намного меньше радиуса кулоновского притяжения  $R_e \approx 80 \text{ \AA}$  для  $\{A^{\circ} - V_K\}$ , но превышает радиус кулоновского отталкивания. С ростом температуры от 40 до 200 К эффективный радиус упругого взаимодействия (3.43) медленно падает с 11 до 7  $\text{ \AA}$  (и не зависит от  $R_0 = 4 \text{ \AA}$ ); рис. 3.3, а. С другой стороны, радиус ТП  $R_{eff}$  быстро спадает с 10 до 5  $\text{ \AA}$  при росте температуры от 40 до 60 К, совпадая с радиусом упругого взаимодействия при 37 К, когда диффузия очень медленна. Поэтому для оценки суммарного эффекта следует использовать вышеполученные формулы, где ТП считается возмущением. (Формула (3.49) применима только при очень высоких температурах,  $T \gtrsim 700 \text{ К}$ .) Из рис. 3.3, а хорошо видно, как вариационные оценки сверху и снизу (кривые 7 и 3) зажимают точное значение эффективного радиуса в узком интервале расстояний. В случае 3.3, б -  $\{F', H\}$  пара - две оценки сверху - кривые 5, 6 - в сумме почти точно совпадают с искомым радиусом при всех температурах, а также с оценками снизу (кривые 7, 8) при  $T \gtrsim 70 \text{ К}$ .

В заключение отметим, что максимальная энергия упругого притяжения двух  $H$ -центров вследствие их резкой анизотропии составляет величину -  $0,25/r^3$  эВ /255/, т.е. превышает энергию для  $\{F - H\}$  пары более, чем в пять раз. Отсюда можно оценить, что эффектив-

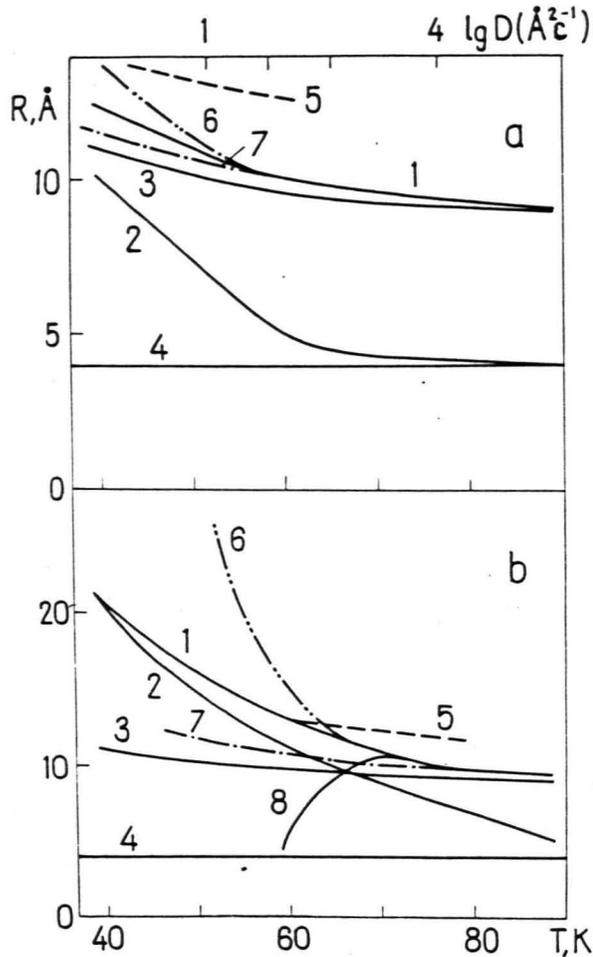


Рис. 3.3.(а) Температурная зависимость эффективного радиуса рекомбинации  $\{F, H\}$  центров в  $KBr$  с учетом диффузии,  $\Pi$ , упругого взаимодействия  $/ I_2 /$ . 1 - точный результат, полученный на ЭВМ; 2 -  $\Pi$  и аннигиляция, 3 - радиус упругого изотропного притяжения с учетом аннигиляции, 4 - радиус аннигиляции  $R_0$ , 5, 6 - вариационные оценки радиуса сверху, когда  $\Pi$  или упругое взаимодействие доминируют (3.48), (3.45), 7 - оценка радиуса снизу, когда доминирует упругое взаимодействие (3.46),  $a = 0,5 \text{ \AA}$ .

(б) То же для  $\{F', H\}$  центров,  $a = 1 \text{ \AA}$ , кривые 1-7-см.(а), 8 - оценка снизу (3.47).

ный радиус агрегатизации двух Н-центров в  $\sqrt[3]{5} \approx 1,7$  раза превышает тот же для  $\{F, H\}$  пары, т.е. составляет  $\approx 18 \text{ \AA}$  при 50 К и  $\approx 11 \text{ \AA}$  при 200 К. В /264/ на основе микротемории вычислено анизотропное смещение ионов вокруг Н-центра. Сильный эффект агрегатизации Н-центров будет нами учтен при расчете эффективности накопления F-центров в § 5.1.

### 3.4. Заключение по главе 3

1. Показано, что совокупность вариационных оценок сверху и снизу эффективного радиуса реакций с учетом всех актуальных факторов — диффузии дефектов, их упругого и кулоновского взаимодействия, туннельной перезарядки и аннигиляции — позволяет достаточно точно оценить искомую величину.

2. Температурная зависимость эффективных радиусов диффузионно-контролируемых реакций приводит к сдвигу (на величину порядка — КТ) энергий активации, определяемых методом фракционного термовысвечивания, и их небольшому уширению. В случае кулоновского отталкивания получаемый спектр релаксаторов расплывается в широкое непрерывное распределение, которое ошибочно можно интерпретировать как результат сильного взаимодействия дефектов или следствием неупорядоченности матрицы /194/.

3. С точки зрения кинетики процесса, туннельная перезарядка дефектов представляет часть общей проблемы кинетики квазирезонансных бимолекулярных процессов /105/, феноменологически она близка кинетике триплет-триплетного (обменного) межмолекулярного переноса энергии.

Следует прилагать больше усилий для экспериментального разделения различных вариантов реализации процесса туннельной пе-

резарядки, стимулированной движением дефектов; в /12/ предложены критерии выбора между диффузионным и смешанным механизмами рекомбинации в зависимости от соотношения длины перескока дефекта  $\lambda$  и боровского радиуса  $a$ .

## КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ НЕПОДВИЖНЫХ ДЕФЕКТОВ ФРЕНКЕЛЯ, ОГРАНИЧЕННОГО ИХ ТУННЕЛЬНОЙ ПЕРЕЗАРЯДКОЙ

В этой главе теоретически изучен эффект кластеризации однотипных не взаимодействующих дефектов Френкеля в кристаллах при низких температурах (дефекты неподвижны). В § 4.1. на основе развитого нами многочастичного подхода впервые строго теоретически рассмотрена кластеризация в одно- и трехмерных случаях в приближении черной сферы (мгновенной рекомбинации разноименных дефектов при  $r \leq R_0$ ). Рассмотрено влияние начальной корреляции дефектов в генетических парах на кинетику накопления. В § 4.2 проведено моделирование на ЭВМ кинетики накопления, ограниченного туннельной перезарядкой дефектов Френкеля в ШГК. Показано, что последняя обуславливает насыщение концентрации дефектов при больших дозах облучения, сильно выраженную кластеризацию и зависимость кинетики накопления от мощности дозы (интенсивность облучения). Результаты проведенных расчетов сравниваются с экспериментальными данными.

### 4.1. Многочастичные эффекты в кинетике накопления:

аналитический подход /36,39,57,63/

Рассмотрим кинетику накопления неподвижных дефектов Френкеля в кристалле, создаваемых попарно, АВ, с корреляцией в генетических парах, описываемой функцией распределения  $f(r)$ , скоростью создания пар  $P$ , вероятностью рекомбинации  $W(r)$ . Примем  $P = P f(r)$ ,  $f = \frac{1}{v_P} \Theta(R_P - r)$ ,  $v_P = \frac{4}{3} \pi R_P^3$ ,  $W = W_0 g(r)$ ,  $g = \frac{1}{v_0} (R_0 - r)$ ,  $v_0 = \frac{4}{3} \pi R_0^3$ , (4.1) где  $\Theta$  - "ступенчатая" функция Хевисайда, т.е. дефекты рекомбинируют со скоростью  $W_0$  при  $r \leq R_0$ , а создаются при  $r \leq R_P > R_0$ . Тогда изменение со временем макроскопической концентрации дефектов  $C$  и парных корреляционных функций одно- и разнотипных дефектов  $X, Y$  при использовании суперпозиционного приближения (1.24) согласно (2.3) и (2.4), имеет вид /36,39/

$$\frac{\partial c}{\partial t} = p[1 - \eta^{-1}c^2(gY * 1)], \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{2p}{c^2}[c - \eta^{-1}Xc^3(gX * Y)] - \frac{2X}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{p}{c^2}[2c + f(r) - c^2\eta^{-1}gY - \eta^{-1}c^32Y(gY * X)] - \frac{2Y}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (4.4)$$

где  $\eta = p/w_0$  и введено обозначение пространственной свертки

$$(A * B)_r = \int A(\vec{r}') B(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = \frac{2\pi}{r} \int_0^{\infty} dr' r' A(r') \int_{|r-r'|}^{|r+r'|} dp p B(p). \quad (4.5)$$

Определим  $Y(r \leq R_0) = \eta h$ . Тогда (4.2) - (4.4) преобразуются в

$$\frac{\partial c}{\partial t} = p(1 - (gh * 1)), \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{2p}{c^2}[c^2 - Xc^3(gh * Y)] - \frac{2X}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{p}{c^2}[2c + f(r) - 2Yc^3(gh * X)] - \frac{2Y}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial t}, \quad r > R_0, \quad (4.8)$$

$$\eta \frac{\partial h}{\partial t} = p[2c + v_p^{-1} - h v_0^{-1} - 2\eta c^3 h(gh * X)], \quad r \leq R_0. \quad (4.9)$$

Условием мгновенной аннигиляции является  $w_0 \rightarrow \infty$  или

$\eta \rightarrow 0$ . (4.9) является дифференциальным уравнением с малым параметром  $\eta$  при производной. В предельном переходе имеем вырожденное уравнение с решением

$$h = v_0(2c + \frac{1}{v_p}). \quad (4.10)$$

Подстановка (4.10) в (4.6) дает простой результат

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 2p v_0 (c_0 - c), \quad (4.11)$$

с концентрацией при насыщении;  $\frac{\partial c}{\partial t} = 0, t \rightarrow \infty$

$$c_0 = \frac{1}{2v_0} \left(1 - \int_0^{R_0} 4\pi f(r) r^2 dr\right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v_p}\right). \quad (4.12, a)$$

Кривая накопления имеет простейший вид

$$c = c_0 (1 - \exp[-2p v_0 t]) = c_0 (1 - \exp(-d v_0)), \quad (4.12, б)$$

обсуждавшийся в § 1.5,  $d = 2pt$ -доза облучения (число созданных дефектов). Из (4.12, а, б) следуют следующие выводы:

- с ростом степени корреляции в генетических парах концентрация насыщения уменьшается (ср./219, 220/),

- кинетика накопления определяется дозой  $d$ , но не зависит от интенсивности облучения  $p$ ,

- даже при некоррелированном создании дефектов Френкеля безразмерная концентрация при насыщении мала:  $u_0 = c_0 v_0 = \frac{1}{2}$  (ср. с табл.(I.3)), что является следствием применения суперпозиционного приближения Кирравуда (I.24).

Уравнения для парных корреляционных функций  $X, Y$  при мгновенной аннигиляции из (4.7), (4.8) трансформируются в следующие

$$\left( t' = 2\rho v_0 t \right)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t'} = -\frac{2X}{c} \frac{\partial c}{\partial t'} + \frac{1}{v_0 c} - (2c + \frac{1}{v_p}) \frac{X}{c} (g * Y), \quad (4.I3)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t'} = -\frac{2Y}{c} \frac{\partial c}{\partial t'} + \frac{1}{2v_0 c^2} (2c + f(r)) - (2c + \frac{1}{v_p}) \frac{Y}{c} (g * Y). \quad (4.I4)$$

На рис.4.I приведен результат расчета (4.II), (4.I3), (4.I4) для двух предельных случаев - отсутствия корреляции (а) и сильной корреляции (б) в генетических парах ( $R_p / P_0 = 1.5$ ).

Из рис.4.I,а видно, что при приближении к насыщению доля близких однотипных эффектов (А-А, В-В) значительно превышает пуассоновское значение ( $X=1$ ), что и означает их кластеризацию. Характерный размер кластера ( $X(r) > 1$ ) и расстояние между ними равны  $\sim 2R_0$ , что хорошо согласуется с результатами моделирования на ЭВМ /13,210,221,222/. В случае сильной начальной корреляции при низких концентрациях парная корреляционная функция разнотипных имеет резкий пик в интервале  $R_0 \leq r \leq R_p$ , который сопровождается "провалом" при тех же  $r$  в связанной с ней корреляционной функции однотипных. Поэтому образование кластеров замедленно и происходит в основном вблизи насыщения концентрации, где кластеризация становится сходной с той же для некоррелированного создания дефектов.

Механизм кластеризации легко понять из рис.4.2 /19/. Пусть в некоторый момент существует распределение стационарных центров со средним расстоянием между разноименными  $\bar{r}$ , превышающим радиус

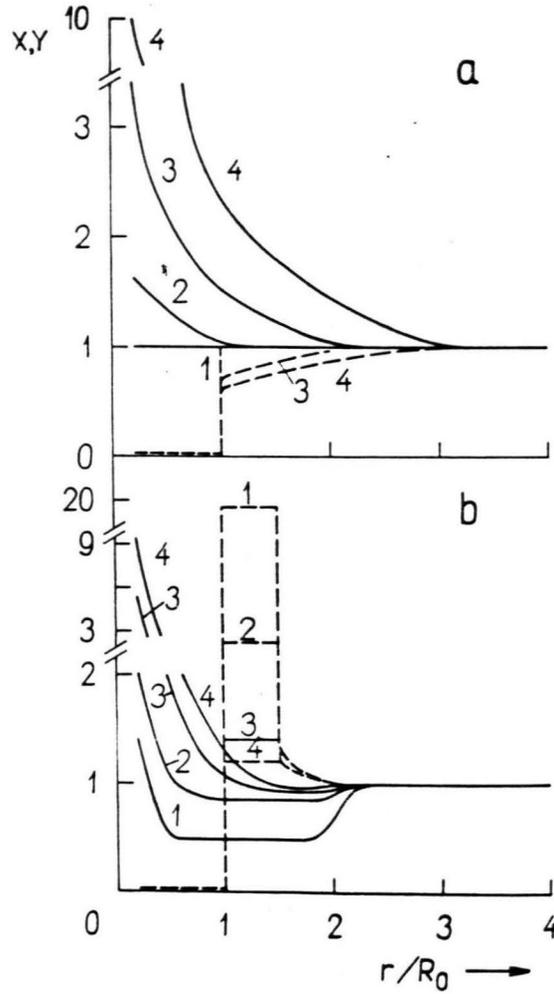


Рис. 4.1. Изменение с дозой парных корреляционных функций однотипных  $X$  и разнотипных  $Y$  дефектов при создании некоррелированных (а) и сильно коррелированных (б) пар Френкеля / 36, 39 /. Относительные концентрации  $c/c_0$ : 1 - 0.05, 2 - 0.5, 3 - 0.9, 4 - 0.99.

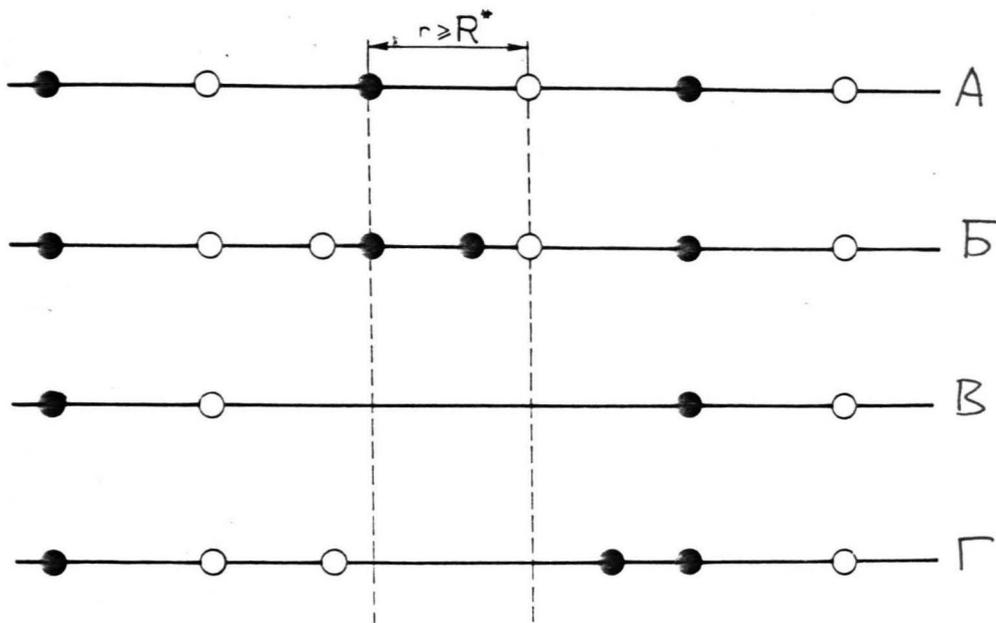


Рис. 4.2. Схематическое представление о процессе статистической кластеризации однотипных дефектов Френкеля / 19 /.

аннигиляции (туннельной перезарядки). Если один или оба вновь создаваемых дефекта Френкеля оказываются при рождении на близком расстоянии от существующих (Б), они аннигилируют (В). Если же они попадают в область вблизи дефектов того же типа (Г), создается зародыш статистического кластера, более "живучего" относительно аннигиляции с дефектами другого типа, чем отдельные дефекты (эффект статистической экранировки /218/). Кластеризация одноименных дефектов позволяет накопить значительно большую концентрацию стабильных дефектов, чем при их хаотическом распределении и увеличивает скорость накопления, т.к. больше доля объема кристалла, доступного для их выживания.

Хотя вышеописанная кинетика накопления (4.11), (4.13), (4.14) позволяет качественно оценить эффект кластеризации, концентрация при насыщении оказывается явно заниженной из-за непригодности суперпозиционного приближения Киривуда (1.24) на малых расстояниях  $|\vec{r}_1 - \vec{r}'_1| \leq R_0, |\vec{r}_2 - \vec{r}'_1| \leq R_0$ , т.к. нами установлено /48/, при  $W_0 \rightarrow \infty$  члены  $W_0 \rho_{2,1}$  получаются порядка величины  $W_0^{-1}$ , а не  $(W_0)^0$ . Это приводит к обрыву бесконечного ряда корреляционных функций  $\rho_{n,0}, n=2, \dots, \infty$  и ограничению первым членом, (4.11).

Рассмотрим теперь, как можно просуммировать бесконечный ряд корреляционных функций (1.22), выйдя за пределы ограничений суперпозиционного приближения, т.е. строго учитывая многочастичные эффекты кинетики накопления /59,63/. (Это удастся сделать ценой отказа от учета начальных корреляций в генетических парах).

В пределе мгновенной аннигиляции функции  $\rho_{n,1}$  с  $|\vec{r}_i - \vec{r}'_1| \leq R_0$  стремятся к нулю, однако

$$\lim_{W_0 \rightarrow \infty} W_0 \rho_{n,1} \equiv g_n(\{\vec{r}\}_n; \vec{r}'_1) \quad (4.15)$$

остается конечен /48/. Первое уравнение,  $n=1$ , в (2.3,4) можно записать в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = p - \int W(\vec{r}_1 - \vec{r}_1') \rho_{1,1} d\vec{r}_1 = p - v_0 \int \omega(\vec{r}_1 - \vec{r}_1') g_1 d\vec{r}_1, \quad (4.16)$$

где  $\omega(r) = \frac{W(r)}{W_0 v_0}$ , а  $v_0$  - объем сферы рекомбинации ( $v_0 = 2R_0, \pi R_0^2, \frac{4}{3}\pi R_0^3$  для одно-, двух-, трехмерных случаев соответственно). Для вычисления (4.16) необходимо значение парной плотности  $\rho_{1,1}$  с аргументами  $|\vec{r}_1 - \vec{r}_1'| \leq R_0$ , что следует из области определения функций  $W(r)$  и  $\omega(r)$ . Второе уравнение из (2.3,4) для упомянутых значений  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_1'$  и  $h=1$

$$\lim_{W_0 \rightarrow \infty} W_0^{-1} \frac{\partial g_1}{\partial t} = 0 = 2pC - g_1 - 2v_0 \int \omega(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) g_2 d\vec{r}_2. \quad (4.17)$$

Здесь и далее производные по времени следует опустить при  $W_0 \rightarrow \infty$ , решая вырожденные уравнения. Функции  $g_n$  с  $n \geq 2$  находятся из цепочки уравнений

$$p \rho_{n,0} - n g_n - v_0 \int \omega(\vec{r}_{n+1} - \vec{r}_1') g_{n+1} d\vec{r}_{n+1}. \quad (4.18)$$

Система уравнений (4.16) - (4.18) - асимптотически точная: при выводе (4.18) опущены члены, выпадающие в пределе  $W_0 \rightarrow \infty$  (что согласуется с результатами /219/). Формально точное решение системы уравнений (4.17), (4.18) имеет вид

$$g_1 = 2p \left( C - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^n v_0^{n-1}}{n!} \int \dots \int \rho_{n,0} \prod_{i=2}^n \omega(\vec{r}_i - \vec{r}_1') d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \right) \quad (4.19)$$

$$g_2 = p \left( \sum_{n=3}^{\infty} \frac{(-1)^n v_0^{n-2}}{n!} \int \dots \int \rho_{n,0} \prod_{i=3}^n \omega(\vec{r}_i - \vec{r}_1') d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n + \frac{\rho_{2,0}}{2} \right) \quad (4.20)$$

В суперпозиционном приближении  $g_2=0$  и в (4.19) остается лишь первое слагаемое в скобках. Подстановка же (4.19) в (4.16) приводит к симптотически точному уравнению, впервые выведенному в /219/.

Отметим, что в (4.19), (4.20) появляются только функции распределения класса  $\rho_{n,0}$ ,  $n=1+\infty$ , описывающие корреляции однотипных дефектов:  $n' \equiv 0$ . Представим их известным из статистической физики /223/ разложением по неприводимым корреляционным функциям  $\nu_n$ :

$\rho_{2,0} = c^2(1 + \nu_2(|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|)), \nu_2(r \rightarrow \infty) = 0,$   
 $\rho_{3,0} = c^3(1 + \nu_2(|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|) + \nu_2(|\bar{r}_2 - \bar{r}_3|) + \nu_2(|\bar{r}_1 - \bar{r}_3|) + \nu_3(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3))$  (4.21)  
 и т.д. Результат  $u_0 = \ln 2$  следует из (4.16), (4.19) в пренебреже-  
 нии всеми корреляционными функциями  $\nu_i$ . Следующее приближение  
 ограничивается парными корреляционными функциями  $\nu \equiv \nu_2$ , т.е.  
 основано на аппроксимации (линейной по  $\nu$ )

$$\rho_{n,0} \approx c^n \left( 1 + \sum_{i < k} \nu(|\bar{r}_i - \bar{r}_k|) \right). \quad (4.22)$$

(Парная корреляционная функция однотипных  $X$ , рассматривавшаяся  
 выше, равна  $X=1+\nu$ ). Вычисляя (4.19) с помощью (4.22) и подстав-  
 ляя затем в (4.16) имеем

$$\frac{\partial u}{\partial t'} = e^{-u} \left( 1 + \frac{u^2}{2} \bar{\nu} \right) - \frac{1}{2}, \quad u(0) = 0, \quad t' = 2\rho\nu_0 t, \quad (4.23)$$

где введен параметр

$$\bar{\nu} = \int \omega(\bar{r}_1) \omega(\bar{r}_2) \nu(|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 = \frac{1}{\nu_0} \int S(r) \nu(r) d\bar{r}. \quad (4.24)$$

В (4.24)  $S(r)$  - доля общего объема двух "сфер" радиуса  $R_0$ ,  
 центры которых разделены расстоянием  $r$ . В отличие от предыду-  
 щих работ, наше уравнение (4.23) для концентрации не является  
 замкнутым, т.к. требует вычисления  $\bar{\nu}$ . В стационаре при насыще-  
 нии

$$\bar{\nu} = \frac{e^{u_0} - 2}{u_0^2} \gg 0 \quad (4.25)$$

и  $u_0 \gg \ln 2$ . (Равенство выполняется при пренебрежении кластериза-  
 цией) Величина  $\bar{\nu}$  допускает простую интерпретацию. Можно пока-  
 зать, что флуктуации числа дефектов  $A$  ( $B$ )  $N$  в объеме  $\nu_0$  харак-  
 теризуются дисперсией

$$\bar{N}^2 - \bar{N}^2 = u + u^2 \bar{\nu}, \quad (4.26)$$

где  $\bar{N} = u$ . В (4.26) второе слагаемое характеризует отклонение  
 от пуассоновского спектра флуктуаций ( $\bar{N}^2 - \bar{N}^2 = \bar{N}$ ) и дает коли-  
 чественную оценку эффекта кластеризации, а  $\bar{\nu}$  - его мера. Заме-  
 тим, что значение  $\bar{\nu}$  (4.26) определяется и размерностью системы.

Для вычисления  $\bar{v}$  необходимо, с учетом определения (4.21), выписать уравнение для бинарной плотности  $\rho_{2,0}$

$$\frac{\partial \rho_{2,0}}{\partial t} = 2\rho C - 2 \int W(\vec{r}_2 - \vec{r}_1') \rho_{2,1} d\vec{r}_1'. \quad (4.27)$$

Область интегрирования в (4.27) распадается на два интервала. На первом  $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1'| \leq R_0$  и  $W_0 g_{2,1} \equiv g_2$ ; последняя функция (4.20) рассчитывается с помощью приближения (4.22). На втором участке  $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1'| > R_0$  и, следовательно, устраняется обсуждаемое выше ограничение на область применимости суперпозиционного приближения. В нем, однако, используется определение (4.15), позволяющее заменить  $W_0 \rho_{1,1}(\vec{r}_1, \vec{r}_1')$  на  $g_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1')$ . Для корреляционной функции разнотипных дефектов  $Y$  ( $Y \equiv 0$  при  $|\vec{r}_1 - \vec{r}_1'| \leq R_0$ ) имеем, наконец, основную систему кинетических уравнений с учетом корреляций однотипных дефектов всех порядков:

$$\frac{\partial v(r)}{\partial t} = Q_1 - Q_2 v(r) - S(r) [F_1 + F_2 v(r)] - F_3 I(r) - (1 + v(r)) \times \quad (4.28)$$

$$\times [G_1 K(r) + G_2 L(r)],$$

$$\text{где } Q_1 = \frac{2}{u} \left[ 1 - e^{-u} \left( 1 + \frac{u^2}{2} \bar{v} \right) \right], \quad Q_2 = \frac{2}{u} \left[ e^{-u} \left( 1 + \frac{u^2}{2} \bar{v} \right) - \frac{1}{2} \right],$$

$$F_1 = \frac{1}{u^2} \left\{ e^{-u} - 1 + u + 3\bar{v} \left[ e^{-u} \left( 1 + \frac{2}{3}u + \frac{1}{6}u^2 \right) - 1 + \frac{u}{3} \right] \right\},$$

$$F_2 = \frac{1}{u^2} (e^{-u} - 1 + u), \quad F_3 = \frac{4}{u^2} \left[ 1 - \frac{u}{2} - e^{-u} \left( 1 + \frac{u}{2} \right) \right],$$

$$G_1 = \frac{2}{u} \left\{ 1 - e^{-u} + \bar{v} \left[ 1 - e^{-u} \left( 1 + u + \frac{u^2}{2} \right) \right] \right\}, \quad G_2 = \frac{2}{u} \left[ e^{-u} (1 + u) - 1 \right] \quad (4.29)$$

$$^a I(r) = v_0 (\omega * \omega \tilde{v}), \quad \tilde{v}(r) = (\omega * v),$$

$$K(r) = (\omega * Y), \quad L(r) = (\omega \tilde{v} * Y), \quad \omega = \begin{cases} 0, & r \geq R_0, \\ v_0^{-1}, & r < R_0. \end{cases} \quad (4.30)$$

Для компактности в (4.30) использовано обозначение пространственных сверток (4.5). Уравнение (4.28) решается с начальным условием  $v(r, 0) = 0$ .

Для замыкания системы уравнений следует рассмотреть, с учетом определения  $Y$ , уравнение для бинарной плотности  $\rho_{1,1}$  при  $|\vec{r}_1 - \vec{r}_1'| > R_0$ :

$$\frac{\partial \rho_{1,1}}{\partial t} = 2\rho C - 2 \int W(\vec{r}_2 - \vec{r}_1') \rho_{2,1} d\vec{r}_1'. \quad (4.31)$$

Здесь нет ограничений на применение суперпозиционного приближения, в результате получаем (для  $r \geq R_0$ )

$$\frac{\partial Y(r)}{\partial t'} = \frac{1}{u} [1 - Y(r) - Y(r) \{G_1 J(r) + G_2 M(r)\}], \quad (4.33)$$

где  $M(r) = (\omega \tilde{J} * v)$ . Начальное условие для (4.33) есть  $Y = 1$  (хаотическое распределение в парах дефектов при создании).

Из уравнений (4.23), (4.28), (4.33) видно, что изменение макроскопической концентрации дефектов  $U$  зацеплено с радиационно-индуцированными флуктуациями числа одноподобных дефектов, а пространственное распределение последних связано с уравнением для парных корреляционных функций разнотипных дефектов. Пространственные корреляции разно- и одноподобных дефектов взаимосвязаны и непосредственно влияют на скорость роста макроскопической концентрации  $U$ . Отсюда ясна некорректность множества попыток получить (точнее, угадать) вид замкнутого уравнения для макроскопической концентрации без анализа роли плотностей числа частиц более высокого порядка.

На рис.4.3 приведена рассчитанная по приведенным уравнениям кинетика накопления неподвижных дефектов Френкеля. Видно, что рекомбинация пар близких создающихся дефектов АВ приводит к насыщению концентрации при больших дозах (временах облучения). В одномерном случае эффект кластеризации выражен сильнее, что проявляется и в большей величине концентрации насыщения ( $U_0 = 1,36$ ) (табл. I.3), неплохо согласующейся с моделированием на ЭВМ. (Из-за приближения (4.22) эффект кластеризации может быть занижен). Кластеризация видна из полученных значений параметра  $\bar{V}$ , монотонно растущего с дозой и характеризующего отклонение от пуассо-

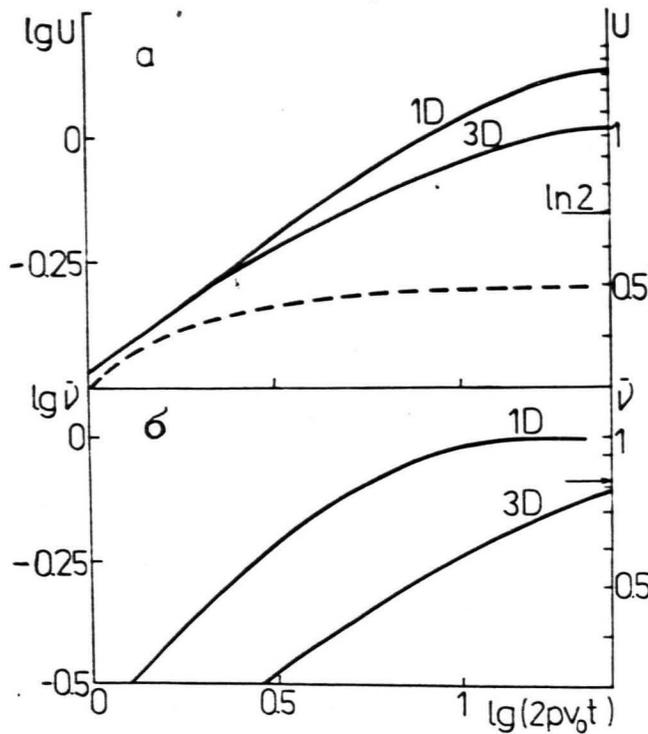


Рис. 4.3.(а) Рассчитанные кривые накопления неподвижных дефектов Френкеля с учетом многочастичных эффектов для одно- и трехмерного случаев / 57, 63/. Пунктирная кривая - результат суперпозиционного приближения, стрелкой указан уровень насыщения, соответствующий пренебрежению агрегатизацией. (б) Флуктуационный параметр (4.24), характеризующий непуассоновский спектр флуктуаций концентраций дефектов.

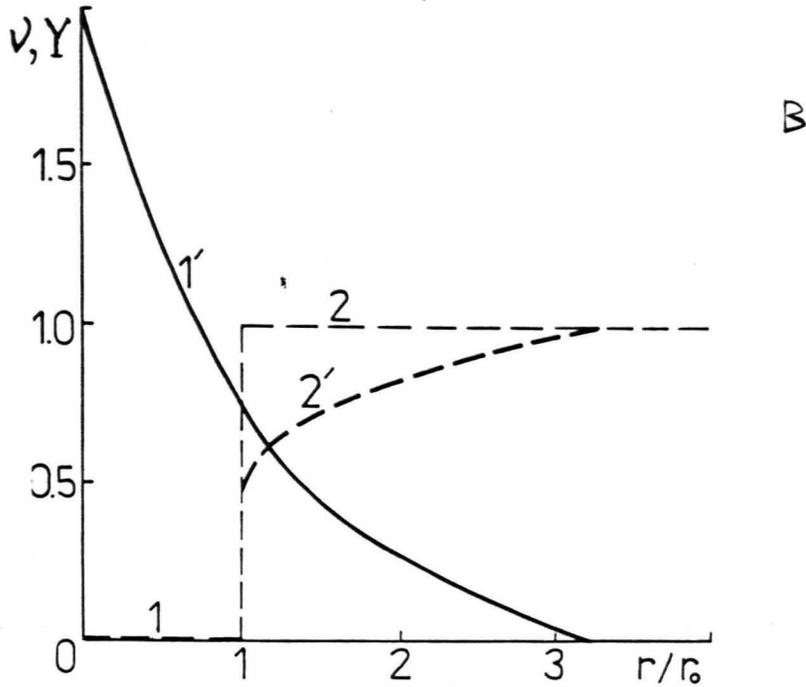


Рис. 4.3.(в) Рассчитанные парные корреляционные функции од-  
нотипных,  $V = X-I$ , и разнотипных,  $Y$ , дефектов. Их отклонение  
от асимптотических значений ( $r \rightarrow \infty$ ) характеризует непуас-  
соновские флуктуации. Кривые 1, 2 -  $V, Y (t=0)$ , 1', 2' - то  
же при  $t \rightarrow \infty$ .

новского спектра флуктуаций (рис.4.3,б). Она превышает макроскопическую концентрацию дефектов при насыщении приблизительно в два раза по сравнению с хаотическим распределением.

Существенно, что кривая накопления в области больших доз не описывается простой формулой типа  $C(t) = C_0(1 - \exp\{-2\rho v_0 t\})$  (см. табл. I.4), несмотря на единственный механизм рекомбинации, лимитирующий процесс накопления. Поэтому надо осторожно относиться к нередким попыткам представить кривую накопления в виде нескольких экспонент, которым сопоставляются несколько механизмов накопления (собственное, примесное и т.д.).

Парные корреляционные функции однотипных и разнотипных дефектов приведены на рис.4.3,в. Они наглядно демонстрируют, как в ходе облучения происходит динамическое кластерирование дефектов одного типа с размером скопления порядка  $2R_0$ , определяемым интервалом малых расстояний, на котором  $\nu$  превосходит асимптотическое (пуассоновское) значение ( $\nu \approx 0$ ). Концентрация парных (димерных) центров (например,  $F_2$  в ШГК) примерно втрое превышает значение, ожидаемое при пуассоновском распределении, что впервые было обнаружено экспериментально в ШГК /266/. Кластеры являются динамическими образованиями, которые могут в ходе облучения разрушаться и создаваться в новом месте. Эти два заключения хорошо согласуются с моделированием процесса накопления на ЭВМ /13,19/.

Недавно эта же проблема кластеризации была рассмотрена, используя диаграммную технику /267/. Получено, что константа скорости стационарного процесса при создании и диффузии пар Френкеля имеет значительные поправки к закону действующих масс, связанные с флуктуациями плотности (кластеризацией), особенно выраженные в

одномерных системах. Однако, метод не позволяет оценить безразмерную концентрацию  $U_0$ .

4.2. Моделирование на ЭВМ процесса накопления,  
ограниченного туннельной перезарядкой дефектов  
/19, 20, 23, 26/

Развитая в § 4.1 аналитическая теория ограничена приближением мгновенной рекомбинации (черной сферы) пары разноименных дефектов, разделенных расстоянием  $r \leq R_0$ . В случае ТП пар дефектов Френкеля необходимо учесть возможность рекомбинации ансамбля пар на различных взаимных расстояниях с широким диапазоном времен жизни:  $\tau = W^{-1}(r) = w_0^{-1} \exp(r/a)$ . В § 1.3 было показано, что для статической ТП можно также ввести представление о сфере рекомбинации с радиусом (1.9), логарифмически растущим со временем. В данном параграфе рассматриваются результаты моделирования на ЭВМ кинетики накопления неподвижных дефектов Френкеля в ионных кристаллах, ограниченного их ТП, анализируется влияние на кинетику начальной корреляции в генетических парах и интенсивности облучения, а также применимость модели черной сферы с радиусом, зависящим от интенсивности облучения.

Модель накопления.

(а) В анионных узлах кристалла  $V = 92 \times 92 \times 92 a_0$  ( $a_0 = 5 \text{ \AA}$  - постоянная решетки) радиацией равномерно создаются пары  $\{F, H\}$  центров со скоростью  $P = 10^{16} \div 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  (глубоко проникающая радиация), плотность вероятности создания F центра равновероятна в любом свободном узле куба, а плотность вероятности нахождения генетического H центра бралась в виде

$$f(r) = \frac{e^{-r/r_0}}{4\pi r^2 r_0}, \quad \int f(r) d\vec{r} = 1, \quad (4.34)$$

величина  $r_0$  варьировалась от 5 а до 100 а (коррелированные и некоррелированные пары).

(б) Процесс накопления моделируется периодическим созданием генетических пар каждые  $\tau = 1/(pV)$  с последующим затуханием. Вероятность любой произвольно выбранной  $\{F_i, H_j\}$  паре ( $i, j = 1, \dots, N$ ,  $N$  - число центров в объеме  $V$  в момент  $t$ ) прожить  $\tau$  равна

$$P_{ij}(\tau) = \exp(W_{ij}(r)\tau) = \exp(W_0\tau \exp(-r_{ij}/a)) \quad (4.35)$$

Полная вероятность того, что некоторый  $F$  центр проживет  $\tau$  означает вероятность <sup>найти</sup>  $N$  пар  $\{F_i, H_j\}$  ( $j = 1, 2, \dots, N$ ), куда он входит, поэтому

$$P_e(\tau) = \prod_{j=1}^N P_{ej}(\tau) = \prod_{j=1}^N \exp(-W_0\tau \exp(-r_{ij}/a)) \quad (4.36)$$

(в) Накопление является марковским процессом, т.е. величина  $P_e(\tau)$  для любого дефекта в некоторый момент  $t$  не зависит от его предыстории и момента рождения. (Два варианта реализации на ЭВМ процедуры исчезновения  $\{F, H\}$  центров согласно (4.36) описаны в /19, 23/). Параметры  $a, W_0$  взяты из расчета (§ 6.5).

(г) Для учета бесконечного кристалла на область  $V$  были наложены периодические граничные условия, чтобы дефекты, появляющиеся у граней куба, находились в равных условиях с дефектами в его центре. Для этого выбранный куб периодически транслировался по трем осям координат на  $\pm nL$ ,  $n=1, 2, \dots$ ,  $L$  - длина грани (92 а).

(д) В результате ТП образуется пара  $\alpha$ ,  $I$  центров. Экспериментально показано /195, 196/, что при создании такая пара или быстро схлопывается (вследствие кулоновского притяжения), или, при рождении  $H$  кроудiona, разделяется на большое расстояние. Благодаря второму каналу в кристалле накапливается с ростом дозы некоторое

количество хаотически распределенных  $\alpha$ , I центров. Попадание в эти узлы решетки вновь создаваемых F, H центров приводит к рекомбинации последних. Мы пренебрегали влиянием накопления  $\alpha$ , I центров (тем самым, несколько завышая скорость роста F, H центров при больших дозах), поскольку этот эффект незначителен: даже при насыщении концентрации заполнено не более  $10^{-3}$  узлов решетки.

Выбор функции распределения  $\{F, H\}$  в виде (4.34) при гелиевых температурах является модельным, т.к. нет ее надежных теоретических расчетов, например, используя представления о цепочках фокусированных столкновений, кроме того, она зависит и от вида облучения (вакуумный ультрафиолет, рентген, электронный пучок /73/).

Импульсные эксперименты на электронных пучках демонстрируют при гелиевых температурах спад концентрации не менее 50% F центров в KCl /268/ и более 90% в KBr /81/ в течение десятков микросекунд. Согласно расчету /269/, F, H центры в KBr разделяются до 30 Å. Другие же эксперименты /138, 270, 271/ свидетельствуют о наличии и хорошо разделенных F, H пар - на расстояние не менее 5-8 а.

Мы моделировали различные случаи - от сильно коррелированного до некоррелированного распределений. В области температур подвижности H центров (4.34) имеет смысл распределения F центров и H центров, захваченных в ходе диффузии ловушками (примесями) в их окрестности. Известно (§ 5.2), что при этом  $r_0 \approx 1/\sqrt{C_A R_A}$ , где  $C_A, R_A$  - концентрация и радиус захвата ловушек.

(е) Часть расчетов проведена в приближении эффективного радиуса туннелирования (ЭРТ) (черная сфера). Для его введения рассмотрим зависимость вероятности некоторой паре  $\{F_e, H_j\}$  прожить  $\tau$  до создания следующей пары (согласно п.б.). Из рис.(4.4) видно, что в широком диапазоне параметров  $a, p$  это быстро возрастающая функ-

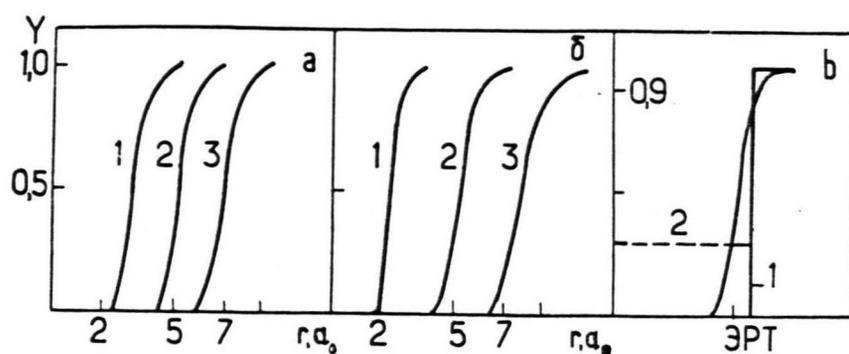


Рис. 4.4. Вероятность выживания пары  $\{F, H\}$  дефектов в зависимости от расстояния для различных интенсивностей и боровских радиусов  $F$  центра / 23 /:

а)  $a = 0.4$ ,  $p$ : 1- $3 \cdot 10^{19}$ , 2- $8 \cdot 10^{17}$ , 3- $8 \cdot 10^{15}$  ( $\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$ ),

б)  $p = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$ ,  $a$ : 1-0,2; 2-0,4; 3-0,6; (боровские радиусы в ед.  $a_0$ );

в) введение эффективного радиуса туннелирования (ЭРТ) с нулевым (1) и конечным (2) временем жизни.

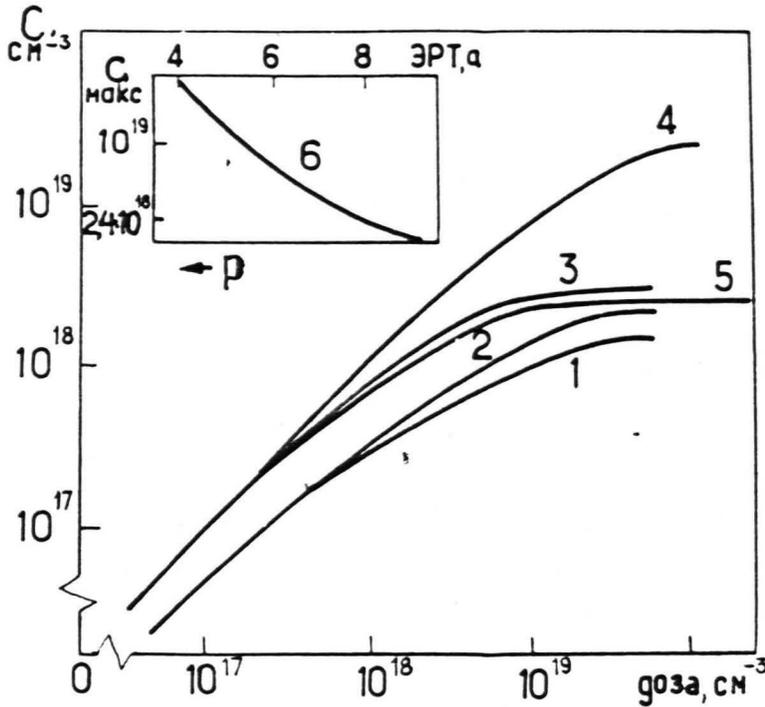


Рис. 4.5. Интегральная кривая накопления  $F$ -центров в  $KCl$  / 23 /: 1 - корреляция в генетической паре ( $\tau_0 = 10a$ ),  $p = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ; 2 - аналогично 1,  $p_2 = 10p_1$ ; 3 - аналогично 1, но для некоррелированного распределения в паре; 4 - некоррелированное распределение в паре,  $p = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  (ЭРТ=4а); 5 - аналогично 4,  $p = 2,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  (ЭРТ=9а); 6 - зависимость концентрации насыщения  $C_0$  от  $p$  (в приближении ЭРТ). Значениям ЭРТ 4,5, 6,7, 8,9 а соответствуют  $p = 5 \cdot 10^{20}, 6,7 \cdot 10^{19}, 9 \cdot 10^{18}, 1,2 \cdot 10^{18}, 1,7 \cdot 10^{17}, 2,2 \cdot 10^{16} (\text{см}^{-3} \text{ с}^{-1})$ .

ция, которую можно аппроксимировать ступенькой (рис.4.4,в), т.е. явным радиусом  $R^*$ , определяемым условием  $Y(R^*)=0.9$ ;  $Y(r < R^*)=0$  задавало условие черной сферы (мгновенная рекомбинация). Из рис.4.4,б видно, как  $R^*$  зависит от интенсивности облучения  $p$ . С другой стороны,  $R^*$  можно определить как минимальное расстояние между разноименными дефектами, полученное из статистической обработки при моделировании кинетики накопления без приближения  $R^*$  (рис.4.6). Обе оценки хорошо согласуются друг с другом, а результаты расчета кинетики накопления малочувствительны к тому, использовалось ли приближение  $R^*$ .

Полученные результаты и их обсуждение. На рис.4.5 приведены рассчитанные кривые накопления при различных степенях корреляции в генетических парах и интенсивностях облучения. Видно, что при концентрациях накопленных дефектов  $\lesssim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  кривая накопления линейна, затем с ростом дозы ( $d$ ) начинает загибаться и при больших дозах ( $\gtrsim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) входит на насыщение - интенсивная ПП уравнивает создание новых дефектов.

Большая интенсивность облучения приводит к большей концентрации  $C_0$  при насыщении (кривая 6 на рис.4.5) в согласии с экспериментом /214/. При реально экспериментально достижимых интенсивностях  $p = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$   $C_0 \approx 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Дальнейшее увеличение дозы не приводит к ожидаемому спаду концентрации из-за роста числа димерных, тримерных и т.д. центров ( $F_2, F_3, \dots$ ).

Корреляция в генетических парах понижает  $C_0$  (ср. кривые 1 и 3), что согласуется с аналитическими оценками /36, 39, 219, 220/. Из кривых 1, 3 рис.4.5 следует, что в области насыщения среднее расстояние между  $F$  центрами  $\bar{r} = 0.554 / \sqrt[3]{C_0} \approx 50 \text{ \AA}$ , тогда как

среднее расстояние в слабокоррелированной паре ( $r_0/a \geq 10$ ) составляет  $25 \text{ \AA}$ ; генетические пары полностью не перемешиваются даже в области насыщения концентрации (ср. рис. I.4, в), вследствие чего кривые I, 3 выходят на насыщение при разных концентрациях. Заметим, что в начальных стадиях накопления,  $C = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , при заданном  $r_0$  выживает приблизительно половина F центров, что согласуется с импульсными экспериментами /272/.

Перейдем к рассмотрению пространственного распределения дефектов. Из рис. 4.6 непосредственно видно их неравномерное распределение в кристалле. На рис. 4.7 представлены плотности вероятности найти ближайший дефект того же ( $P_{HH} = P_{FF}$ ) и противоположного ( $P_{HF} = P_{FH}$ ) сорта, что и в начале координат (см. детали в /19/). Видно, что вследствие ТП однотипные дефекты (кривая 1) оказываются расположенными ближе, а разнотипные (кривая 2) — дальше, чем при их равновероятном (пуассоновском) распределении в отсутствие ТП (кривая 3). Это подтверждает кластеризацию однотипных дефектов. Большие кластеры Н центров при гелиевых температурах наблюдались экспериментально /273/, их размер ( $\approx 30 \text{ \AA}$ ) хорошо согласуется с расчетом. Важно, что увеличение интенсивности облучения приводит к уменьшению минимального взаимного расстояния, на котором существует F, Н пары (ЭРТ) — ср. а и б на рис. 4.7, что и приводит к большей концентрации  $C_0$  в области насыщения. При небольших интенсивностях ЭРТ составляет  $\approx 30 \text{ \AA}$ , т.е. более чем на порядок превышает радиус аннигиляции ( $R_0 \approx a_0$ ).

Вид функций распределения ближайших соседей меняется с ростом дозы (рис. 4.8) и окончательно устанавливается в области насыщения концентрации, не меняясь с дальнейшим ростом дозы (доведенной до  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  — кривая 3 на рис. 4.5).

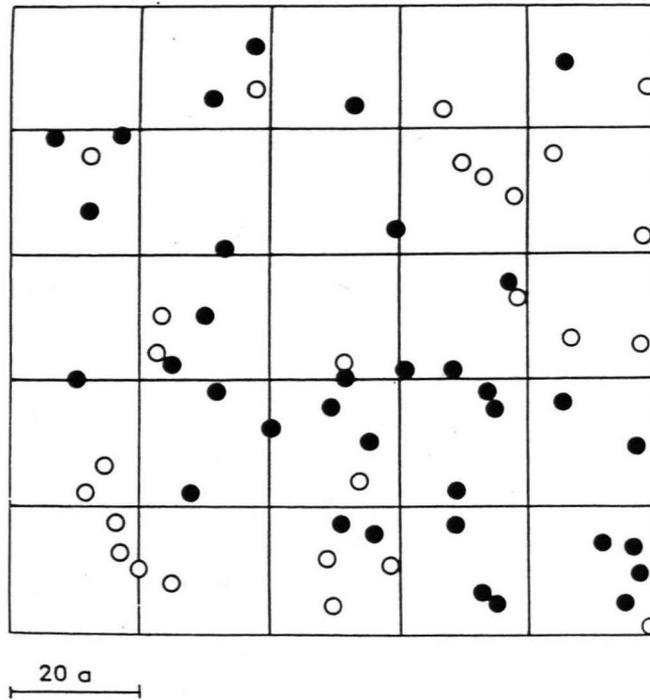


Рис. 4.6. Проекция координат F, H центров из слоя  $Z = 30 \pm 60 a$ , на плоскость  $xy$ , соответствующих кривой 4, рис. 4.5. / 19 /. ● F, ○ H центры. Видны два  $H_2$  центра.

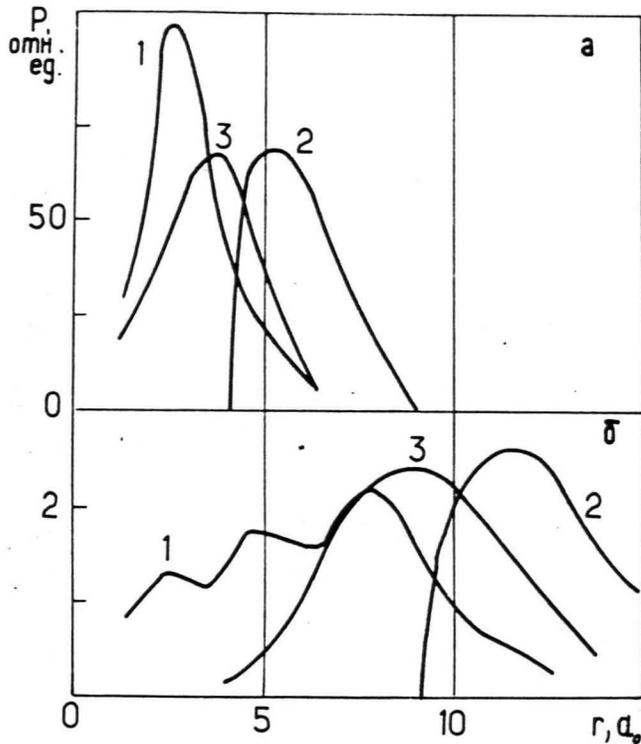


Рис. 4.7. Плотность вероятности найти ближайший дефект того же ( $P_{FF} = P_{HH}$  - кривая 1) или противоположного сорта ( $P_{HF} = P_{FH}$  - кривая 2), на расстоянии  $r$  от данного (в приближении ЭРТ) / 23 /.

а -  $\rho = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  (ЭРТ=4а),

б -  $\rho = 2,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  (ЭРТ=9а).

Кривые соответствуют концентрации дефектов в области насыщения (см. рис. 4.5.). Кривые 3 - отсутствие ТП.

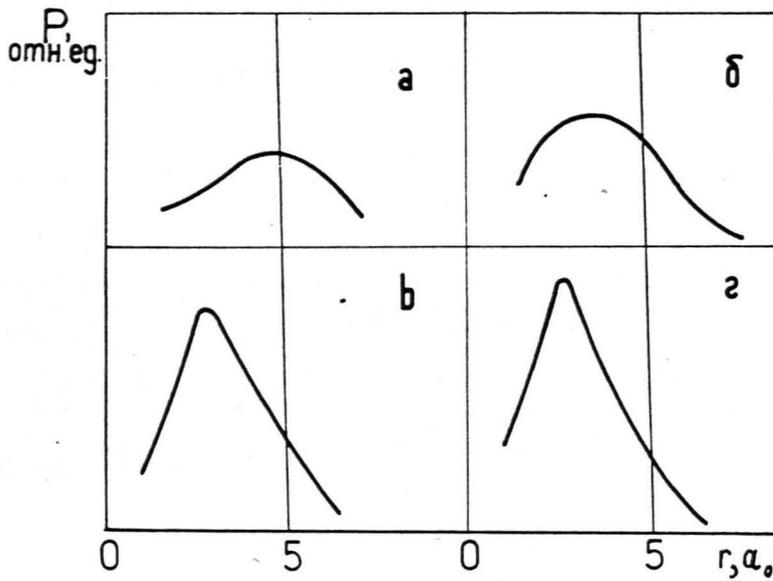


Рис. 4.8. Изменение плотности вероятности найти ближайшего соседа того же сорта в зависимости от накопленной концентрации дефектов / 23 /.  $\rho = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ , концентрация ( $\text{см}^{-3}$ ): а -  $1,5 \cdot 10^{19}$ , б -  $2 \cdot 10^{19}$ , в -  $2,5 \cdot 10^{19}$ , г -  $2,8 \cdot 10^{19}$ . Последняя кривая совпадает с кривой I, 4.7.а.

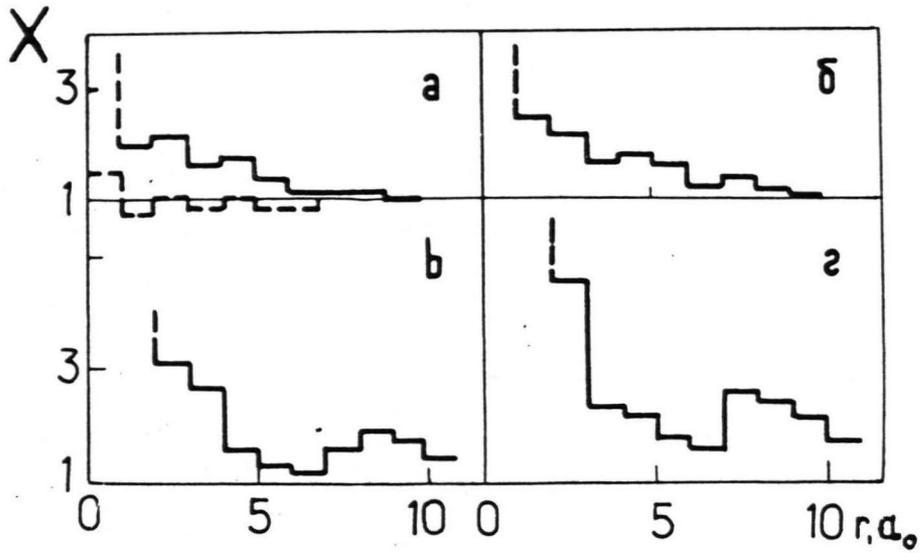


Рис. 4.9. Парные корреляционные функции однопородных дефектов в области насыщения концентрации дефектов (в приближении ЭРТ) / 23 /.

а -  $\rho = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  (ЭРТ=4а),

пунктир вокруг оси абсцисс - случай отсутствия рекомбинации,

б -  $\rho = 6,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  (ЭРТ=5а),

в -  $\rho = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  (ЭРТ=7а),

г -  $\rho = 2,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  (ЭРТ=9а).

Наконец, на рис.4.9 приведена парная корреляционная функция для F центров. Она демонстрирует, что доля димерных центров ( $X(r \rightarrow 0)$ ) приблизительно втрое превышает пуассоновское значение - в отличном согласии как с аналитической теорией (§ 4.1), так и экспериментом /266/. С уменьшением интенсивности облучения отклонение от пуассоновского распределения растет (кластеризация выражена сильнее), т.к. при этом прошли "естественный отбор" большее число созданных F центров. (Корректность этих расчетов с периодическими граничными условиями подтверждается тем, что в отсутствие ТП рассчитанная  $X \simeq 1$  - см.рис.4.9, а, пунктир).

#### 4.3. Заключение по главе 4

1. На основе развитого нами общего подхода (глава 2), учитывающего многочастичные эффекты, изучена кластеризация однотипных не взаимодействующих дефектов, при низкотемпературном накоплении под действием радиации. Продемонстрирована взаимная связь и обусловленность корреляций одно- и разнотипных дефектов, имеющая место для любых реакций (накопление, затухание, статические и диффузионные процессы) и вызывающая кластеризацию.

2. Туннельная перезарядка дефектов Френкеля характеризуется эффективным радиусом, более чем на порядок превышающим радиус аннигиляции, вследствие чего во столько же раз больше размер кластеров и на несколько порядков понижается концентрация дефектов при насыщении  $C_0$ . Корреляция дефектов в генетических парах также существенно уменьшает  $C_0$ .

3. Туннельная перезарядка обуславливает специфическую зависимость кривой накопления от мощности дозы (интенсивности облучения), экспериментально наблюдаемую в ШГК /213,214,274/, во многих органических материалах /275/, стеклах /276/.

4. Одной кривой накопления недостаточно для определения по ней одновременно несколько параметров: радиуса аннигиляции  $R_0$ , функции распределения в генетических парах  $f(r)$  и т.д. Поэтому учет диффузии реагентов, представляющий еще более сложную задачу и вносящий дополнительные параметры (коэффициенты диффузии дефектов, потенциал их взаимодействия) вряд ли может способствовать интерпретации экспериментальных данных. Большую информативность (например, заключение о характере взаимодействия дефектов и их исходном распределении) имеет температурная зависимость эффективности накопления при температуре подвижности межузельных атомов - ср. § 5.3.

5. Видимо, эффект статистической кластеризации имеет место и при температурах, когда межузельные атомы подвижны, а в кристалле много их ловушек. Тогда в качестве начального выступает распределение F и захваченных H центров. Применимость нашей модели подтверждается следующими особенностями кинетики накопления в ШГК при комнатных температурах: насыщение концентрации при накоплении со значительным ростом концентрации F<sub>2</sub> центров /277/, зависимость кривой накопления от интенсивности облучения /214/, накопление больших ( $\approx 10^{19}$  см<sup>-3</sup>) концентраций F центров /278/.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ  
ФРЕНКЕЛЯ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР ПОДВИЖНОСТИ МЕЖУЗЕЛЬНЫХ  
АТОМОВ

В данной главе рассматривается роль упругого взаимодействия и туннельной перезарядки первичных дефектов Френкеля в эффективности их накопления в диэлектрических твердых телах при температурах подвижности межузельных атомов. Конкретные расчеты проведены для кристаллов KCl и  $\lambda$ Br.

5.1. Влияние туннельной перезарядки на температурную  
зависимость эффективности накопления /14,24-26,31/

Как было сказано в конце § 1.5, эффективность накопления F центров (ЭН),  $\eta_F$ , равна вероятности того, что его подвижный комплементарный партнер H центр не прорекомбинирует с ним, а захватится где-либо или уйдет на бесконечность, тем самым обеспечивая "выживание" F центра. Схематически основные возможные процессы изображены на рис.5.1. Хорошо известно /189,190/, что в случае только аннигиляции  $\eta = 1 - R_0/\ell$  ( $\ell$  - расстояние в паре при рождении) и не может дать наблюдаемого роста с температурой ( $\ell$  при этом только уменьшается, уменьшая тем самым и ЭН). Следует подчеркнуть, что в отличие от скорости диффузионно-контролируемой реакции  $K_0 = 4\pi D R_{eff}$ , ЭН не зависит от  $D$  и соответствующей энергии активации диффузии  $E_a$ , поскольку доля стабильных дефектов определяется вероятностью выживания F центров после того, как комплементарные H центры в ходе диффузионных блужданий удалились <sup>на</sup> достаточно большое расстояние ( $D$  определяет лишь это время). ЭН растет с температурой аналогичным образом в чистых и активированных кристаллах /78,25/, что, видимо, свидетельствует о сильно выраженной агрегатизации H центров - даже

в отсутствие ловушек Н центры, покинувшие своего партнера, вряд ли дойдут до "чужого" F центра и прорекомбинируют с ним, а локализируются по дороге, встретив другой Н центр. На это указывает большой радиус захвата пары Н центров ( $\approx 15 \text{ \AA}$  - § 3.3) и экспериментальные данные /25I/. В активированном кристалле при концентрации ловушек  $C_A \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $R_A \approx 10 \text{ \AA}$  среднее расстояние  $\hat{R}$ , на котором Н центр захватится от "своего" F центра, равно  $1/\sqrt{\pi R_A C_A} \approx 100 \text{ \AA}$ , что в пять раз превышает среднее расстояние между парами Френкеля при их концентрации  $\approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . (Более детальный анализ пространственного распределения захваченных Н центров понадобится нам при расчете зависимости ЭН от концентрации ловушек).

Факторами, определяющими температурную зависимость ЭН, являются ТП и упругое взаимодействие дефектов Френкеля (§ I.5). В данном разделе проанализируется роль ТП. Вероятность захвата Н центра на сфере радиуса  $\hat{R}$  в результате длительных блужданий имеет вид /25/

$$P = \eta_F = 2 \int_0^{\infty} dt \int_S \nabla Y(r,t) dS = 4\pi \hat{R}^2 \int_0^{\infty} \frac{\partial Y(r,t)}{\partial r} \Big|_{\hat{R}} dt, \quad (5.1)$$

где  $Y(r,t)$  - решение диффузионного уравнения (2.10). Показано, что (5.1) можно представить в виде /12,25/

$$\eta = \frac{4\pi \int_0^{\hat{R}} r^2 f(r,T) Y(r,T) dr}{1 - R_{\text{eff}} / \hat{R}}, \quad (5.2)$$

где  $f(r,T)$  - исходное распределение в парах,  $Y$ ,  $R_{\text{eff}}$  - квазистационарные корреляционная функция разнотипных и эффективный радиус с ТП - (2.11), (2.17, d), соответственно. Прежде всего, из (5.2) видно, что радиус захвата  $\hat{R}$  не влияет на температурную зависимость и очень слабо - на саму ЭН, т.к. типично  $R_{\text{eff}} / \hat{R} \leq 0.1$ . Кроме того, можно качественно учесть рекомбинацию Н с "чужими" F центрами (перемешивание пар) путем частичного отражения Н от

сферы  $\hat{R}$ . Для этого следует поставить т.н. радиационное граничное условие /189,279/

$$Y(\hat{R}, t) + \beta \left. \frac{\partial Y(r, t)}{\partial r} \right|_{\hat{R}} = 0, \quad (5.3)$$

где  $\beta$  характеризует вероятность отражения. Это приводит к появлению в знаменателе (5.2) сомножителя  $(1 - \beta \hat{R})/25$ , опять не влияющего на температурную зависимость ЭН.

Рассмотрим зависимость ЭН от начального распределения. В простейшем случае создания всех пар на одинаковом расстоянии  $\ell$   $\eta = Y(\ell, T)$ , а для модельного экспоненциального распределения  $f(r) = N \exp(-r/\ell)/4\pi r$  и низких температур  $\eta \sim D^{a/\ell}$ , т.е. в последнем случае выполняется соотношение Аррениуса с  $E^{\ddagger} = E_a \cdot a/\ell$ . Поскольку  $a < \ell$ ,  $E^{\ddagger} < E_a$ , в согласии с экспериментальными данными. В табл.5.1 суммированы результаты для  $\mathcal{G}$ -образного распределения в двух предельных случаях сильного и слабого эффекта ТП, определяемых величиной характерного безразмерного параметра  $\beta_m = \bar{e}^{e/a} 2a \sqrt{W_0/D}$ ; для низких температур и/или близких пар рост ЭН велик, в обратном случае мал. Видно, что даже при низких температурах соотношение Аррениуса выполняется только качественно. Расчет ЭН F центров в КВЛ, используя завышенную величину  $a_F = 2 \text{ \AA}$  /132/, дал рост ЭН в экспериментально наблюдаемом температурном интервале с эффективной энергией, медленно падающей с 0.05 до 0.01 эВ. Пересчет же ЭН с правильным значением  $a_F = 0.5 \text{ \AA}$

приводит к значительному расхождению теории и эксперимента: рассчитанная ЭН смещена в сторону низких температур, а ее рост с температурой весьма резок. Отсюда видно, сколько важен правильный выбор параметров кинетики; в § 6.4 приведены результаты микроскопического расчета величин  $a$ ,  $W_0$ . В § 5.3 будет рассмотрен альтернативный механизм объяснения эффекта - упругое взаимо-

Таблица 5.1.

Эффективность накопления дефектов Френкеля, разделенных расстоянием  $\ell$  для двух механизмов взаимодействия

Механизм	Сильное взаимодействие	Слабое взаимодействие
ТП	$\beta_0 \bar{e}^{\ell/a} \gg 1, \beta_0 = 2a\sqrt{w_0/2}$ $\eta = \frac{2a}{\ell} \sqrt{\frac{2}{\pi Z}} \bar{e}^{-Z},$ $Z = \beta_0 \bar{e}^{-\ell/2a}$	$\beta_0 \bar{e}^{\ell/a} \ll 1,$ $\eta = 1 - R_{\text{eff}}(T)/\ell,$ $R_{\text{eff}}(T) - (2.17a)$
Упругое	$\frac{A}{kT} > 2\ell^3 > 4R_0^3$ $\eta \sim \exp(-E^*/kT),$ $E^* = \frac{A}{\ell^3}$	$\frac{\ell^3}{2} > \frac{A}{kT} > 2R_0^3$ $\eta \simeq 1 - R_{\text{el}}(T)/\ell,$ $R_{\text{el}}(T) - (3.43\delta)$

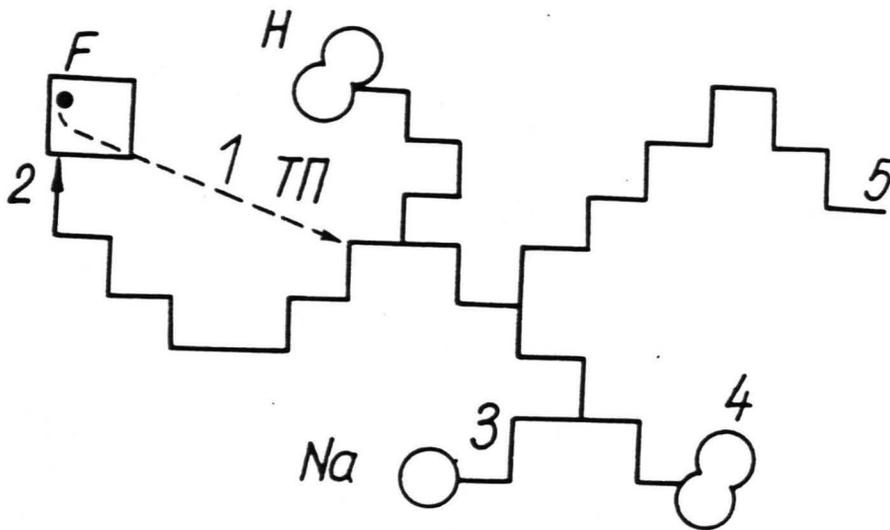


Рис. 5.1. Процессы, определяющие эффективность накопления  $F$  центров при температурах подвижности  $H$  центров / 14, 25 /.

1 - туннельная перезарядка, 2 - аннигиляция, 4 - агрегация, 3 - захват ловушкой, 5 - уход от генетического партнера. Процессы 3-5 способствуют выживанию  $F$  центров и их накоплению. Аннигиляция стимулируется упругим взаимодействием дефектов.

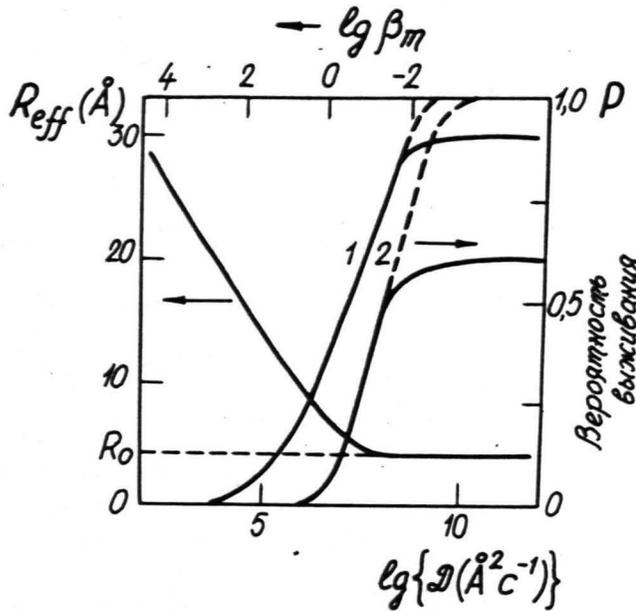


Рис. 5.2. Зависимость от коэффициента диффузии эффективного радиуса реакции с туннельной перезарядкой (слева,  $a = 2\text{Å}$ ) и вероятности выживания пары дефектов Френкеля, ограниченного перезарядкой (справа) / 12 /. Пунктир - при  $R_0 = 0$ , сплошные линии -  $R_0 = 4\text{Å}$ . Расстояния в парах: 1 - 10 а, 2 - 5 а.

действие дефектов.

Подчеркнем еще раз, что в рамках данной модели рост ЭН обусловлен уменьшением с температурой эффективности ТП, характеризуемой  $R_{eff}$ . Это видно из рис.5.2 - спад  $R_{eff}$  при увеличении  $\mathcal{D}$  (Т) сопровождается ростом ЭН. Вероятность выживания более близких пар оказывается меньшей. (Конкретные параметры взяты для сольватированного электрона. При малых  $\mathcal{D}$  (большой вязкости)  $R_{eff}$  достигает  $30 \text{ \AA}$ ).

Качественно тот же эффект можно получить, используя вместо (I.2) простейшее выражение: серую сферу радиуса  $R_0$

$$W(r) = \begin{cases} W_0 = \text{const}, & r \leq R_0, \\ 0 & , r > R_0, \end{cases} \quad (5.4)$$

главное, чтобы время жизни пары было конечно, т.е. рекомбинация инерционной. Из (5.4) следует /25/

$$R_{eff} = R_0 \left( 1 - \frac{2}{\beta} \tanh \frac{\beta}{2} \right), \quad \beta = 2R_0 \sqrt{W_0/\mathcal{D}}. \quad (5.5)$$

При высокой температуре ( $\beta \ll 1$ )

$$R_{eff} \approx \frac{R_0 \beta^2}{12} = \frac{W_0 R_0^3}{3\mathcal{D}} = \frac{R_0^3 W_0}{3\mathcal{D}_0} \exp(E_a/kT), \quad (5.6)$$

а ЭН, аналогично предыдущему (табл.5.1), равна

$$\eta \approx 1 - R_{eff}/\ell, \quad \ell > R_0. \quad (5.7)$$

При высоких температурах неэффективность ТП очевидно связана с тем, что время локализации <sup>H</sup> центра вблизи F центра до перескока становится меньше времени  $1/W_0$ , необходимого для их рекомбинации.

## 5.2. Влияние туннельной перезарядки на зависимость эффективности накопления от концентрации ловушек

/64/

Импульсными экспериментами показано /280,281/, что гомологическая катионная примесь (напр., Na в KCl) не влияет на эффективность первичного механизма образования {F, H} пар, но слу-

жат ловушками, эффективно захватывая подвижные Н центры и локализуя их в виде  $N_A$ . ТП  $\{F, N_A\}$  наблюдается экспериментально /103, 121, 282/. В зависимости от концентрации ловушек  $C_A$  экспериментальная ЭН имеет колоколообразный вид с пиками около  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  /145, 282, 283/. Качественно эта зависимость была впервые интерпретирована /145/, как следствие предотвращения рекомбинации Н центров, уходящих от "своих" F центров с чужими (рост ЭН при малых  $C_A$ ) и рост интенсивности ТП близких  $\{F, N_A\}$  пар (спад ЭН при больших  $C_A$ ).

Сделаем конкретные оценки спада ЭН с концентрацией ловушек в  $KCl:Na$  (стадия роста ЭН менее тривиальна /280, 281/). Плотность вероятности найти Н центр на расстоянии  $r$  от места начала диффузионных блужданий равна /186/

$$f(r) = \frac{e^{-r/r_0}}{4\pi r r_0^2}, \quad r_0^{-1} = 2\sqrt{\pi C_A R_A}, \quad \int f(r) dV = 1. \quad (5.8)$$

Здесь  $R_A, C_A$  - радиус захвата и концентрация ловушек. Поскольку расстояние разлета  $\{F, N\}$  пары  $l$  много меньше расстояния между F и  $N_A$ , можем первым пренебречь, считая среднее расстояние в  $\{F, N_A\}$   $\hat{R} = 2r_0$ . Тогда легко получить вероятность выживания  $\{F, N_A\}$  пары (=ЭН стабильных F центров)

$$\eta_F = \int_0^\infty \exp[-W_0 t \exp(-r/a)] f(r) dV \approx e^{-R^*(t)/r_0} \left(1 + \frac{R^*(t)}{r_0}\right), \quad (5.9)$$

где  $R^*(t)$  задан (1.9) - это логарифмически растущий радиус эффективной ТП. При временах стационарного эксперимента (минуты)  $R^*$  очень слабо меняется со временем и основной является экспоненциальная зависимость ЭН от  $\sqrt{C_A}$ .

На рис. 5.3 сопоставлены экспериментальная и теоретическая зависимости ЭН F центров в  $KCl:Na$  (при  $t = 10^3 \text{ с}$ ). В целом согласие хорошее, расхождение может быть вызвано неточной оценкой

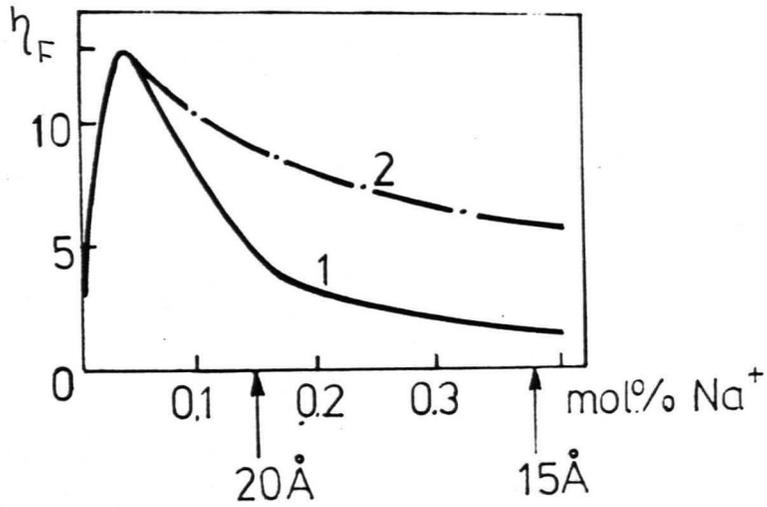


Рис. 5.3. Зависимость эффективности накопления стабильных  $F$  центров в  $KCl:Na$  от концентрации примеси.

1 - стационарный эксперимент / I45 /, 2 - теория.

Стрелками указаны средние расстояния между примесями.

концентрации одиночных ловушек  $N_a$  в кристалле. Наша модель хорошо согласуется и с экспериментальным наблюдением /282/ продуктов ТП -  $\alpha$ ,  $I_A$  центров и ростом  $C_\alpha/C_{\alpha+F}$  при увеличении концентрации примеси.

### 5.3. Влияние упругого взаимодействия на температурную зависимость эффективности накопления /14, 24, 25, 32, 34, 38/

Аналогично случаю ТП можно рассчитать вероятность захвата ловушками подвижного Н центра при его удалении от генетического F центра, с которым он взаимодействует упругими силами, что дает

$$\eta_F = 4\pi \int_0^{\hat{R}} r f(r) e^{\psi/2} y_{el}(r) dr, \quad (5.10)$$

где  $\psi = \varphi/kT$ ,  $R_0 \varphi = A/r^3$ ,  $g = A/kT < 0$ ,

$$y_{el} = \exp(-|g|/2r^3) [r \exp(|g|/r^3) - R_{el} \Phi(1, \frac{4}{3}, |g|/r^3)], \quad (5.11)$$

$\Phi$  - вырожденная гипергеометрическая функция,  $y_{el}, R_{el} - (3.42, 43)$ .

В отличие от случая ТП (§ 5.1), здесь ЭН вообще не зависит от коэффициента диффузии для любых функций начального распределения.

Если все  $\{F, N\}$  пары создаются на одинаковом расстоянии  $\ell$ ,  $f(r) = \delta(r-\ell)/4\pi r^2$ , то

$$\eta_F = \frac{e^{\psi(\ell)/2} y_{el}(\ell)}{\ell} = 1 - \frac{R_0 \bar{e}^{-|g|/\ell^3} \Phi(1, \frac{4}{3}, |g|/\ell^3)}{\bar{e}^{-|g|/R_0^3} \Phi(1, \frac{4}{3}, |g|/R_0^3)}. \quad (5.12)$$

Из (5.12) следует, что часто используемое в физике металлов соотношение (I.27) выполняется только при достаточно высоких температурах и/или хорошо разделенных парах  $2R_0^3 \leq A/kT \leq \ell^3/2$ .

(Можно показать, что для более общего потенциала вида  $\varphi = \alpha r^{-h}$  (I.27) выполняется при  $|g| \leq \ell^h/2$ ). Будем называть эту ситуацию слабым взаимодействием. При  $2R_0^3 \lesssim A/kT \lesssim \ell^3$  имеет место

обобщение (I.27) /34/

$$\eta_F = 1 - \frac{Re\ell}{\ell} \left(1 - \frac{x}{4} + \frac{x^2}{14}\right), \quad x = \frac{|q|}{\ell^3} \lesssim 1. \quad (5.13)$$

Наконец, в обратном случае сильного взаимодействия (низкие температуры и/или близкие пары) имеем

$$\eta_F = \frac{\ell^2 e^{-|q|/\ell^3} - R_0^2 e^{-|q|/R_0^3}}{\Gamma(1/3) |q|^{2/3}}, \quad (5.14)$$

а если  $\ell \gg R_0^3$ , из (5.14) получаем

$$\eta_F \approx \frac{\ell^2 e^{-|q|/\ell^3}}{\Gamma(1/3) |q|^{2/3}}. \quad (5.15)$$

Из (5.15) следует, что при низких температурах ЭН мала и описывается соотношением Аррениуса с  $E^{\#}$ , равной энергии упругого взаимодействия в месте рождения Н центра. Это подтверждается непосредственным моделированием на ЭВМ /196,238/.

Результаты двух предельных случаев приведены в табл.5.1, где они сопоставлены с эффектом ТП. На рис.5.4 приведен результат расчета ЭН F центров в KBr /38/. Видно, что для более близких пар вероятность выживания меньше, чем и в случае ТП. Начало температурного интервала роста ЭН в целом согласуется с экспериментальным, хотя расчетная ЭН выходит на насыщение лишь при  $\approx 300-400$  К. Эффективные энергии для первой и второй ближайших пар составляют 0.015 и 0.010 эВ, соответственно. Первая оценка близка к экспериментальной (0.017 эВ /284/).

На рис.5.4 видно, что при  $T \gtrsim 200$  К  $E^{\#}$  не постоянна, что означает нарушение закона Аррениуса. С целью проверки выполнения предсказанного для высоких температур альтернативного соотношения (1.27), (1.28) на рис.5.5 отложена ЭН в соответствующих координатах:  $C_F - T^{-1/3}$ . Видно, что при  $T > 200$  К ЭН(T) действительно хорошо спрямляется. Используя величину параметра А (§ 3.3), получаем  $\ell \approx 7$  Å, что соответствует примерно расстоянию до вто-

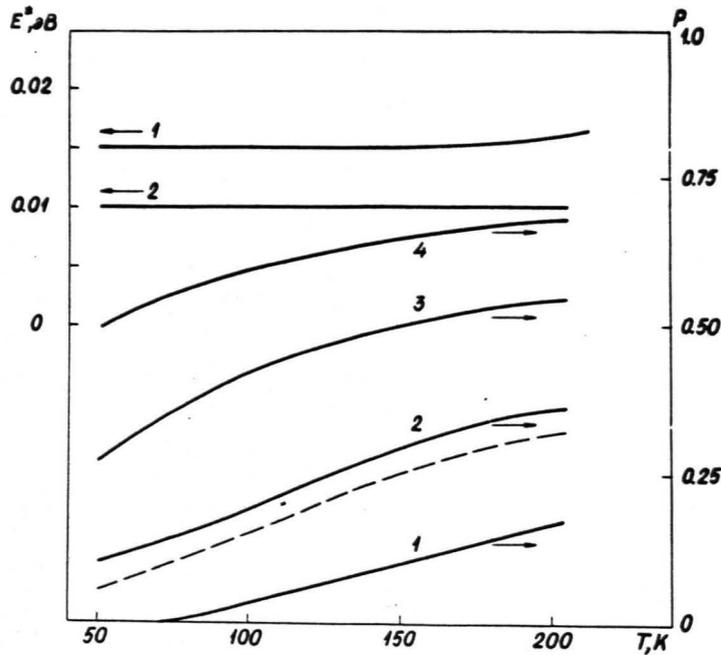


Рис. 5.4. Зависимость эффективности накопления  $F$  центров в  $KBr$  от температуры, рассчитанная с учетом упругого взаимодействия (справа) и соответствующая эффективная энергия (слева) для различного расстояния в  $\{F, H\}$  паре при создании / 34 /: 1 -  $6\text{\AA}$ , 2 -  $10\text{\AA}$ , 3 -  $14\text{\AA}$ , 4 -  $20\text{\AA}$ . Пунктир - результат моделирования на ЭВМ / I96 /.

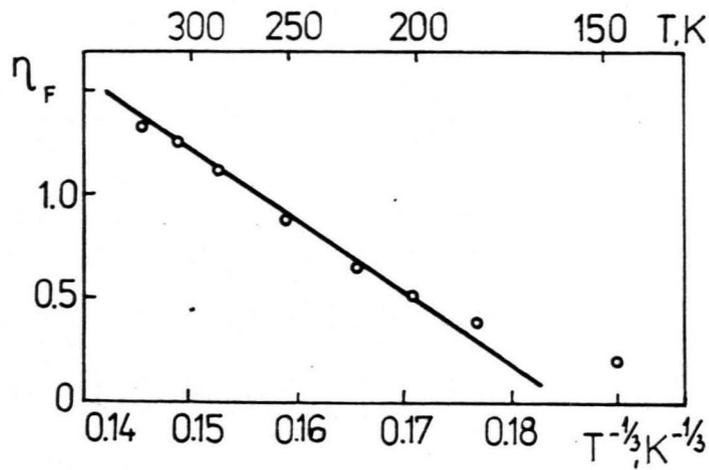


Рис. 5.5. Зависимость от температуры концентрации  $F$  центров в  $KBr$ , образующихся за 2 мкс при облучении импульсами электронов, в координатах  $C_F = T^{-1/3} / 38$  /.

рого соседа по оси  $\langle 110 \rangle$ . Учитывая, что оценка  $A$  может быть завышена из-за неучета анизотропии реального взаимодействия  $\{F, H\}$ , следует считать  $7 \text{ \AA}$  оценкой сверху. То, что основной вклад в ЭН дают первые и вторые соседи, согласуется с упомянутым фактом 90% спада концентрации F центров через несколько мкс после создания при гелиевых температурах /81/.

Можно оценить ЭН для других типов начального распределения, переписав (5.10)

$$\eta_F = 1 - \frac{4\pi R_{el}}{3|g|^{1/3}} \int_{R_0}^{\infty} r^2 f(r) \gamma\left(\frac{1}{3}, |g|/r^3\right) dr, \quad (5.16)$$

$\gamma$  - неполная гамма-функция. Для распределения  $f = \beta e^{-\beta r} / 4\pi r^2$ , удерживая при низких температурах главный член в  $\gamma\left(\frac{1}{3}, |g|/r^3 \rightarrow \infty\right)$ , получаем

$$\eta_F \approx \frac{\sqrt{\pi/2}}{\Gamma(1/3)} 3^{-3/8} \beta^{-1/8} |g|^{-1/24} \exp\left\{-4\left(\frac{\beta}{3}\right)^{3/4} |g|^{1/4}\right\}. \quad (5.17)$$

Отсюда следует, что соотношение Аррениуса выполняется только при преимущественном создании всех  $\{F, H\}$  пар на одинаковом расстоянии, иначе оно нарушается из-за суперпозиции вкладов различных пар, как в (5.17).

В заключение рассмотрим вероятность разделения разноименно заряженных пар дефектов, например,  $\{\alpha, I\}$ . Для  $f = \delta(r-l)/4\pi r^2$  получаем (Re дано (3.6))

$$\eta = e^{Re/2l} \frac{\text{sh}(Re(1/2 R_0 - 1/2 l))}{\text{sh}(Re/2 R_0)}. \quad (5.18)$$

Если  $Re \gg R_0$  и  $l \gg R_0$ , выполняется соотношение Аррениуса с  $E^\ddagger$ , равной энергии кулоновского взаимодействия в месте рождения.

Из (5.18) видно, что смогут разделиться только пары с  $l \gtrsim Re$ .

в ЦГК  $Re \approx 100 \text{ \AA}$  (при 100 К), поэтому подвижные заряженные пары быстро схлопываются. Для более реалистичного начального распределения  $f = \beta e^{-\beta r} / 4\pi r^2$

$$\eta \approx 2 \sqrt{Re \beta} K_1(2 \sqrt{Re \beta}), \quad (5.19)$$

$K_1$  - модифицированная функция Бесселя. При низких температурах ( $Re \gg \beta^{-1}$ ) из (5.19) следует

$$\eta \approx (2\pi)^{1/2} (Re \beta)^{1/4} \exp(-2 \{Re \beta\}^{1/2}). \quad (5.20)$$

Особенностью кулоновского взаимодействия вследствие его дальнего действующего характера является то, что никогда не имеет место

$$\eta \approx 1 - Re/\ell.$$

#### 5.4. Заключение по главе 5

1. Как туннельная перезарядка, так и упругое взаимодействие первичных дефектов Френкеля способны качественно описать рост эффективности их стационарного накопления с температурой. В случае щелочно-галогидных кристаллов с экспериментом лучше согласуются численные расчеты для упругого взаимодействия. Предполагается, что кинетика туннельной перезарядкой хорошо описывает накопление в гидрогенизированном кремнии /239/.

2. При высоких температурах ( $\ell^3/2 \geq A/kT \geq 2R_0^3$ ) эффективность накопления F центров лучше описывается не соотношением Аррениуса, а  $\eta \approx 1 - Re/\ell$  и спрямляется в необычных (для физики ионных кристаллов) координатах  $C_F T^{-1/3}$ . Чем ближе создаются дефекты и/или сильнее взаимодействуют, тем больше энергия активации их накопления  $E^{\ddagger}$  и соответственно резче рост его эффективности с температурой (напр.,  $E^{\ddagger} = 0.07$  и  $0.017$  эВ для KCl и KBr при почти равных энергиях активации диффузии  $H$   $E_a = 0.09$  эВ /78,79/). Оба соотношения сосуществуют в зависимости от температуры и расстояния в паре.

На основе расчета с упругим взаимодействием оценено, что в KBr доминируют {F, H} пары, являющиеся не далее, чем вторыми

соседями по оси  $\langle 110 \rangle$ .

4. Туннельная перезарядка неплохо описывает зависимость эффективности накопления стабильных F центров в ЩГК от концентрации  $C_A$  ловушек подвижных H центров соотношением  $\eta \sim \exp(-\sqrt{C_A})$ .

## Глава 6

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕМЕНТАРНОГО  
АКТА ТУННЕЛЬНОЙ ПЕРЕЗАРЯДКИ ЭЛЕКТРОННЫХ И ДЫРОЧНЫХ  
ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В данной, заключительной главе рассмотрены принципы последовательного подхода к теоретическому исследованию радиационных процессов в неметаллических кристаллах, сочетающего микроскопический (квантово-химический) и феноменологический уровни рассмотрения электронной структуры и реакций между точечными дефектами. В § 6.1 обсуждается связь этих подходов. §§ 6.2, 6.3 содержат результаты модификации квантово-химического полуэмпирического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) для одновременного расчета оптических характеристик и пространственной структуры точечных дефектов и его применения к актуальным изолированным электронным и дырочным центрам в щелочно-галогидных кристаллах.

Методика и результаты расчета элементарного акта туннельной перезарядки пар близких электронно-дырочных дефектов изложены в § 6.4. Наконец, в § 6.5 проведено теоретическое моделирование захвата автолокализованной дырки ионом активатора ( $V_K + TI \rightarrow TI^{2+}$ ) и рассмотрена роль туннельного переноса электрона.

Результаты теоретических расчетов сопоставлены с экспериментальными данными, предсказаны эффекты, подтвержденные экспериментально.

6.1. Связь макро- и микроскопических подходов при  
исследовании туннельной перезарядки /309/

Как показано в главе I, накопление стабильных радиационных дефектов в ионных кристаллах является результатом длинной цепи процессов: безызлучательного распада экситона с созданием пары коррелированных генетических дефектов, их  $TI$  или миграции, пространственного разделения, взаимодействия с другими дефектами. (Аналогично, окисление и коррозия металлов /285, 286/ и гетероген-

ный катализ на поверхности оксидных кристаллов /287/ представляют собой результаты весьма сложных взаимосвязанных электрохимических и механических процессов). Для исследования этих и многих других процессов, связанных с точечными дефектами на поверхности и в объеме твердых тел и представляющих очевидную практическую важность для задач материаловедения, необходимо сочетание теоретических и экспериментальных методов. В реальном эксперименте неизбежно наблюдается результат действия нескольких процессов и выявить доминирующий из них редко удается. Примером являются т.н. диссоциативный механизм распада экситона /72/ и механизм потенциального смещения /288/ в ШРК, попытка разделения вкладов которых сделана, например, в /289/. Теоретическое же моделирование позволяет, в принципе, рассмотреть различные гипотетические микро-механизмы отдельных элементарных стадий процессов, оценить их эффективность, временные и энергетические характеристики. Теоретический анализ оперирует с моделями процессов и отдельных дефектов, без которых, по словам А.М.Стоунхэма /290/, накопленные экспериментальные факты превращаются в "ботанику".

Комплексное теоретическое исследование радиационных процессов в кристаллах с дефектами должно включать в себя два типа связанных задач. (1) Микроскопическое моделирование создания радиацией первичных дефектов Френкеля, расчет их электронной и пространственной структуры (строения), спектроскопических характеристик. Изучение динамических свойств точечных дефектов: расчет энергий образования, барьеров диффузии, частот локальных колебаний, взаимодействия пар близких дефектов. (2) Макроскопическая кинетика процессов миграции, взаимодействия и рекомбинации (накопления) дефектов. Примером такой феноменологической теории

является материал глав 2-5, где вычислялось изменение макроскопической концентрации дефектов со временем, непосредственно сопоставимое с экспериментом. Связь этих двух подходов может осуществляться через расчет в рамках микротeorии феноменологических параметров, определяющих скорости создания,  $P$ , миграции,  $D$ , и рекомбинации,  $W(r)$ , дефектов, а также их исходное пространственное распределение при дефектообразовании,  $f(r, T)$ , и динамическое взаимодействие,  $\varphi(r)$ . В нашей работе основную проблему составляло определение  $W(r)$ , т.к. остальные параметры уже были известны.

Несмотря на успехи теории дефектов в кристаллах /1, 290-306/, до недавних пор основное внимание уделялось расчету статических характеристик (положение энергетических уровней дефектов относительно границ зон, энергия поглощения, редко - люминесценции), как правило, рассматривались модельные и изолированные дефекты (типа F центра в ЩК и его аналога - E' центра в оксидных кристаллах), строение которых хорошо установлено экспериментально. В настоящее время для расчета характеристик дефектов применяются два различных подхода. (1) Неэмпирический (из первых принципов) тщательный расчет энергетического спектра дефекта в рамках простой модели /306, 307/. Последнее означает микроскопический учет ионов окружения максимум ближайшей сферы, смещение же этих и более далеких ионов находится в рамках другого метода - атом-атомных потенциалов /303/. Такой подход перспективен лишь для очень хорошо локализованных изолированных дефектов. (2) Альтернативный подход заключается в квантово-химическом моделировании одновременно электронной и пространственной структуры дефекта (или пары дефектов) без априорных предположений о распределении электрон-

ной плотности в дефектной области и смещениях ионов окружения /308/. Моделирование означает расчет сечений адиабатических поверхностей по актуальным смещениям ионов окружения до минимизации полной энергии системы дефектного кластера из  $\approx 50$  атомов, помещенного в поле жесткой поляризуемой неточечной решетки /309/. Этот подход представляется нам весьма перспективным для исследования малоизученных дефектов. Например, на его основе в /309/ было теоретически показано, что в  $[Li]^0$  центре в  $MgO$  дырка локализована на 90% на одном из ионов  $O^-$  окружения  $Li^+$ , сильно ( $10\% a_0$ ) сдвинутом из узла решетки; это сопровождается значительным перераспределением электронной плотности между другими ионами.

Другой метод моделирования дефектов, получивший широкое распространение последние годы в физике металлов и оксидных кристаллов, основан на атом-атомных потенциалах /303/. Он позволяет определить энергию образования дефектов, их строение, барьеры миграции, но требует при этом априорного знания распределения электронной плотности и трудноприменим к соединениям со смешанным ионно-ковалентным характером химической связи и ситуациям, когда распределение плотности изменяется во время исследуемого процесса (например, перескока атома).

Для целей данной работы - изучения процессов с ТП пар близких электронно-дырочных дефектов в ЦГК нами на основе предложенной ниже модификации полуэмпирического метода ЧПДН промоделированы основные радиационные F, H,  $V_K$  дефекты и изучена связь их строения со спектрально-кинетическими характеристиками как изолированных, так и пар близких центров. На основе расчета получены феноменологические параметры ТП  $\{F, H\}$  пар а,  $W_0$ , определяющие эффективность их ТП (1.2) и использованные в главах 2-5 для

конкретных расчетов кинетики и ее сравнения с экспериментальными данными.

## 6.2. Модификация квантово-химического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием /1,28,29,43,44-46,58/

В настоящее время методы квантовой химии широко используются при расчете свойств совершенных и дефектных кристаллов /10,290,302,310/. Для этой цели обычно применяются две модели: молекулярного кластера и квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ)/10,302/. (Последняя применима лишь к периодическим структурам и по сути является вариантом зонного расчета в наборе специальных точек зоны Бриллюэна.) Обе модели требуют расчета фрагментов, содержащих, как правило, более десяти атомов, что возможно лишь на основе полуэмпирических методов. Одними из наиболее перспективных, нашедших уже широкое применение, являются методы нулевого дифференциального перекрывания (НДП) - ПНДП, ЧНДП /300,310/, сочетающие относительную расчетную простоту и строгость (самосогласование по матрице плотности, учет межэлектронного взаимодействия, ЛКАО базис, позволяющий наглядную интерпретацию результатов). Их большим преимуществом является также расчет в рамках одних приближений электронной структуры совершенного кристалла и дефектов в нем, что позволяет сопоставление характеристик, и приближенный учет нелокальности обменных взаимодействий. Однако, эти методы, будучи эффективными при расчете свойств неполярных молекул /310/, приводят в рамках стандартной расчетной схемы /310/ к нереалистичным результатам для электронной структуры ионных кристаллов /28,311/. Кроме того, существовавшие варианты параметризации ПНДП, ЧНДП были ориентированы или на расчет спектро-

скопических характеристик молекул и дефектов, или на конформацию (геометрию) молекул /310/. Делались попытки подобрать новые параметры этих методов, учитывающие специфику ионных кристаллов /312, 313/, или изменить расчетную схему /314/. Нами предложена модификация одновременно расчетной схемы и параметризации этих методов /28, 29, 45, 58/, исходя из следующего.

Предсказательная сила полуэмпирических методов проявляется при исследовании рядов родственных систем /315/, в данном случае это совершенный кристалл и серия точечных дефектов в нем. Поэтому предлагается с целью расчета дефектов предварительно калибровать параметры для воспроизведения экспериментальных характеристик электронной структуры совершенного кристалла MeX (абсолютной энергии середины верхней валентной зоны,  $E^m$ , ее ширины  $E^w$ , запрещенной зоны,  $E_g$ , эффективных зарядов ионов,  $q$ , постоянной решетки,  $a$ ), энергии диссоциации, равновесных расстояний,  $R_e$ , и оптических свойств ряда двухатомных молекул MeX,  $X_2^-$ ,  $X_2^0, \dots$ . Если дефект примесный (напр., TI в KCl), его параметры оптимизируются при расчете соответствующего кристалла и двухатомных молекул. Реализация такого подхода позволила нам исследовать процессы в дефектных ионных кристаллах.

Как показано в /316, 317/, для сопоставления рассчитанной методом Хартри-Фока (или его полуэмпирическим приближением) величины  $E_g$  с экспериментальными данными необходимо учесть корреляционные эффекты, связанные с появлением, вследствие межзонного перехода, дырки в валентной зоне и электрона в зоне проводимости, что приводит к повышению одноэлектронной энергии вершины валентной зоны и понижению дна зоны проводимости, в сумме на 4-10 эВ! Методы НДП способны последовательно учесть при оптимизации пара-

метров только эффекты корреляции валентных электронов с основными (т.н. короткодействующая корреляция, имеющая фактически одноцентровый характер /316/). Дальнедействующая же корреляция валентных электронов между собой должна учитываться дополнительно. Это означает, что при оптимизации параметров величина  $E_g$ , получаемая в модели КРЭЯ, должна быть существенно больше экспериментальной — на величину поправки порядка 3–5 эВ (см. табл. 3.1 в /10/).

Из характеристик изолированных дефектов наиболее существенными являются их конформация (смещение ионов), энергии оптического поглощения и фотоионизации. Первая определяется минимизацией полной энергии и может быть сопоставлена для парамагнитных дефектов ( $H, V_K$ ) с экспериментальными оценками. Энергия оптического поглощения рассчитывается по разности полных энергий в основном и возбужденном состоянии (иногда необходим учет изменения поляризации кристалла /309/). Энергия фотоионизации (напр., F центра) вычислялась как  $E_{pi} = \Delta \varepsilon - \Delta W_p$ , т.е. как разность одноэлектронных энергий уровня дефекта и дна зоны проводимости и энергия электронной переполаризации кристалла дефектов вследствие его ионизации.

Недостатком кластерной модели является зависимость результатов расчета характеристик совершенного или дефектного кристалла от формы, размера и заряда кластера /10, 50/. Поэтому некорректно прямое вычисление  $\Delta \varepsilon$  по расчетам одноэлектронных энергий кластера, содержащего дефект, и моделирующего совершенный кристалл. Для определения положения уровней дефектов относительно границ зон кристалла (в том числе и валентной зоны) в /44/ было предложено совмещать центры тяжести глубоких S-валентных зон кластера с дефектом и без дефекта. Недавно /46/ нами предложена более точ-

ная методика экстраполяции результатов расчета характеристик кластера с дефектом при бесконечном увеличении его размера, основанная на учете различия зарядов ионов в аналогичном кластере без дефекта и в КРЭЯ, моделирующей совершенный кристалл. Это приводит к легко вычисляемой "кулоновской" поправке к величине диагонального матричного элемента кристаллического поля на атомных орбиталях (АО) дефекта. Сравнение зарядов ионов кластера без дефекта и с дефектом показывает, что после вычитания спиновой плотности парамагнитного дефекта ( $F, H, V_K$ ) из зарядов ионов его окружения они оказываются очень близкими, т.е. дефекты в ионных кристаллах редко приводят к существенному перераспределению электронной плотности окружения. Перейдем к расчетной схеме метода.

В расчетах использовалось ЧПДП приближение неограниченного метода Хартри-Фока, матричные элементы которого приведены в /10, 29, 311, 313/. Они включают поляризационный потенциал (подробно описанный в /309/) и кристаллическое (маделунговское) поле  $V_{MA}^M$ . Нами предложено /29/ вычислять последнюю величину в кластерной модели так же, как и в модели КРЭЯ, строго учитывающей периодические граничные условия. В таком подходе однотипные ионы с точки зрения электростатического поля становятся эквивалентными независимо от их положения в бездефектном кластере. Это позволяет избавиться от характерного для кластерной модели значительного "поверхностного" эффекта для граничных ионов. В отличие от КРЭЯ, в кластере обменные и резонансные взаимодействия ограничены его размером и этим нарушают эквивалентность однотипных ионов. Однако, в ионных кристаллах эти эффекты малы. (Методика их учета для граничных ионов кластера предложена в /309/). Итак, диагональные матричные элементы кристаллического поля

$$V_{MA}^M = \sum_{B \neq A} \left( \sum_{\lambda}^B P_{\lambda\lambda} \gamma_{M\lambda} + V_{MB} \right) \quad (6.1)$$

Первый член в (6.1) описывает взаимодействие электрона на  $\mu$ -й АО атома А с валентными электронами атома В, а  $P_{\lambda\lambda}$  - диагональные элементы матрицы плотности,  $\gamma_{\mu\lambda} = (\mu\mu | \lambda\lambda)$  - двухцентровые кулоновские интегралы,  $V_{\mu B}$  - энергия взаимодействия этого электрона с остовом атома В. В традиционной расчетной схеме ПДП/2 принято приближение Гепперт-Майер и Скляра /310/, строго не обоснованное, но позволяющее хорошо воспроизвести энергии диссоциации и равновесные расстояния в неполярных молекулах

$$V_{\mu B} = V_{AB} = Z_B \gamma_{AB}, \quad (6.2)$$

$Z_B$  - заряд остова иона В.

Наш анализ этого приближения для кристаллов показал, что (6.2) часто приводит к неверным значениям величины  $V_{\mu A}^M$ : их значения существенно ( $\approx$  в 2 раза) отличаются от рассчитанных в базисе, учитывающем остовные АО, что, например, явно проявилось в расчетах поверхностных состояний ШГК /27,29,318/. Физически это связано с недооценкой в приближении Гепперт-Майер и Скляра энергии взаимодействия валентных электронов с остовами других атомов.

Нами предложено простое выражение, учитывающее неточечность остовов ионов и позволяющее корректно вычислять как матричные элементы кристаллического поля, так и геометрию системы (ср. /319/)

$$V_{AB} = Z_B \left( \frac{1}{R_{AB}} + \left( \gamma_{AB} - \frac{1}{R_{AB}} \right) \exp(-\alpha_B R_{AB}) \right), \quad (6.3)$$

где  $R_{AB}$  - расстояние между атомами А и В,  $\alpha_B$  - параметр, учитывающий неточечность остова В. Перечислим кратко основные изменения нашей расчетной схемы по сравнению со стандартной /310/. (а) Показатели экспонент слетеровских орбиталей и параметры связи берутся различными для  $s$  и  $p$  АО, что позволяет получить  $E^w$  верхней  $np$  валентной зоны больше, чем  $sp$ -зоны (обратное полу-

чается для стандартной параметризации /311/). (б) Используется *одно-*экспоненциальный базис, в котором  $\xi$  варьируются при параметризации, а все одноцентровые обменные и кулоновские интегралы вычисляются точно /320/. (в) Двухцентровые кулоновские интегралы ( $\mu\mu | \nu\nu$ ) и притяжения к остову ( $Z_B | \nu\nu$ ) вычисляются точно, но для орбиталей  $p$ -типа не учитывается их угловая зависимость.

(это необходимо для сохранения инвариантности результатов относительно вращения общей системы координат /310/). Заметим, что применение широко распространенных приближенных соотношений для Матага и Оно /310/ приводит к значительным ошибкам в величине поля. (г) Диагональные матричные элементы взаимодействия электрона на  $\mu$ -й валентной АО атома А с его остовом

$$U_{\mu\mu}^A = -E_{neg}^A(\mu) - \sum_{\nu} (P_{\nu\nu}^{(0)A} \gamma_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\nu\nu}^{(0)} K_{\mu\nu}), \quad (6.4)$$

$P_{\nu\nu}^{(0)A}$  - заселенность  $\nu$ -й АО,  $K$  - обменный интеграл,  $-E_{neg}^A(\mu)$  - затравочный уровень  $\mu$ -й АО (электроотрицательность иона А).

Итак, наша расчетная схема включает оптимизацию пяти параметров на атом /58/:  $\xi_{\mu}$ ,  $-E_{neg}^A(\mu)$ ,  $P_{\mu\mu}^{(0)A}$ ,  $\beta_A$ ,  $\alpha_A$ . Связь этих параметров и вышеуказанных характеристик молекул и кристалла подробно обсуждается в /29, 313, 321/.

В табл. 5.1 приведены оптимизированные параметры ионов  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Tl^+$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ , необходимые для дальнейших расчетов (см. также /322, 323/. Для проверки переносимости (трансферабельности) полученных параметров, калиброванных по  $LiF$  и  $KCl$ , на другие кристаллы, была рассчитана электронная структура кристаллов  $LiCl$  и  $KF$ . Результаты их расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными, а одноэлектронного спектра молекулы  $ClF$  - с неэмпирическим расчетом /58/. В последнем случае параметры  $Cl^-$  и  $F^-$ , оптимизированные независимо, хорошо воспроизводят даже долевые вклады

этих ионов в молекулярных орбиталях  $\text{ClF}$ . Гибкость расчетной схемы подтверждается и тем, что параметры  $F^-$ , оптимизированные по молекуле  $F_2^-$ , дают спектр энергий молекулы с существенно другим характером химической связи  $-F_2^0$  в отличном согласии с неэмпирическим расчетом. Успех расчета  $X_2^-$  молекул ( $X=F, \text{Cl}$ ) позволяет надеяться на корректность результатов для родственных им  $\text{H}$ ,  $V_K$  центров.

### 6.3. Результаты расчета электронной и пространственной структуры электронных и дырочных центров в щелочногалогенидных кристаллах /1,30,43,46,58/

С целью исследования в § 6.4 ТП радиационных дефектов предварительно нами были проведены самосогласованные расчеты изолированных  $F$ ,  $\text{H}$ ,  $V_K$  центров в  $\text{LiF}$  и  $\text{KCl}$  ( $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ti}^{2+}$  центры обсуждаются в § 6.5, а  $V_2$ ,  $V_3$  - центры - в /43,58/). До наших работ оптические свойства  $V_K$  центра преимущественно рассматривались в модели свободной  $(X_2)^-$  молекулы /79,290,324/, меядерное расстояние,  $R_e$ , в которой изменяется в кристаллическом окружении и вычисляется методом атом-атомных потенциалов /321,325/. Делокализация дырки с  $(X_2)^-$  и возмущение ее молекулярных орбиталей окружающими ионами не учитывались, а положение уровней  $V_K$  центра относительно границ валентной зоны остается под вопросом. Применимость модели  $(X_2)_a^-$  к  $\text{H}$ -центрам еще более сомнительна, поскольку по данным ЭПР /156/ ее спиновая плотность заметно делокализована по двум соседним анионам по  $\langle 110 \rangle$  оси центра (за исключением  $\text{LiF}$ , где  $\text{H}$  центр ориентирован по  $\langle 111 \rangle$ ). (В единственном кластерном ПИДП расчете  $\text{H}$  центра в  $\text{KCl}$  /321/, выполненном в 1977 г., была оценена энергия его образования, но не исследовались оптические свойства и положение уровней.)

Таблица 6.1

Оптимизированные параметры метода ЧДП для кристаллов  
KCl, LiF, TlCl

Параметры	Ионы				
	Li <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Tl <sup>+</sup>
$\xi_s$ (a.e.) <sup>-1</sup>	1.2	2.1	1.1	2.0	2.25
$\xi_p$ (a.e.) <sup>-1</sup>	-	1.75	-	1.76	-
-E <sub>neg</sub> (S), эВ	2.65	23.24	3.4	22.35	17.4
-E <sub>neg</sub> (P), эВ	-	4.1	-	2.70	-
-β, эВ	4.5	10.8	1.1	14.2	2.7
$\alpha_A$ (a.e.) <sup>-1</sup>	0.0	0.0	0.4	0.0	0.05

Таблица 6.2

Рассчитанные характеристики H, V<sub>K</sub> центров в ЩГК

Характеристики	KCl		LiF	
	H	V <sub>K</sub>	H	V <sub>K</sub>
Re, R				
теория	2.33	2.75	1.85	2.01
оценка по ДЭЯР <sup>*</sup> /156/	2.51	2.93	1.90	2.09
Энергия поглощения (эВ):				
(a) $^2\Sigma_u \rightarrow ^2\Pi_g$				
теория	2.41	1.50	1.74	1.41
эксперимент /79/	2.38	1.65	-	1.65
(б) $^2\Sigma_u \rightarrow ^2\Sigma_g$				
теория	3.90	3.61	4.03	3.84
эксперимент /79/	3.69	3.39	-	3.48

\* Двойной электронно-ядерный парамагнитный резонанс.

Для кластеров из 32 атомов нами проведены самосогласованные в рамках одного метода ЧПДП расчеты электронной и пространственной структуры (строения)  $H$  и  $V_K$  центров. (Вследствие трудоемкости расчетов, полная энергия кластеров минимизировалась лишь по  $R_e$ , смещения других ионов окружения брались по оценкам, полученным методами ДЭЯР и атом-атомных потенциалов /325,326/.) Основные результаты приведены в табл.6.2. Равновесное расстояние для  $V_K$  центра несколько больше, а для  $H$  центра меньше, чем для свободного  $(X_2)^-$  молекулярного иона (2.4 Å в  $KCl$ ). Перераспределение электронной плотности в  $H$  центре в  $KCl$  существенно; вклад в его молекулярную орбиталь  $A_0$ , центрированных на двух ионах квазимолекулы, составляет  $\lesssim 70\%$ . Остальная часть плотности (0.1 e) локализована на двух соседних по оси  $\langle 110 \rangle$  анионах. Для  $H$  центра в  $LiF$  вследствие его ориентации делокализация плотности квазимолекулы незначительна. В  $V_K$  центрах в  $LiF$ ,  $KCl$  дырка на 95% локализована на  $(X_2)^-$  квазимолекулах. В то же время заряд  $V_K$  центра приводит к значительному ( $\approx 3$  эВ) понижению одноэлектронных состояний даже далеко ( $2,3^a$  сфер) расположенных ионов. Это означает, что радиус возмущения им кристалла велик (ср. с  $Tl^{2+}$  центром - § 6.5 и /44,55/).

Энергии двух оптических полос поглощения приведены в табл. 6.2. Видно, что их расчет по разности полных энергий основного и возбужденного состояний хорошо согласуется с экспериментом. (Другой метод расчета, основанный на одноэлектронных энергиях, обсуждается в /46/.) На рис.6.1 приведено положение одноэлектронных уровней дырочных центров. Видно, что все занятые состояния лежат ниже валентной  $P$  зоны, а вакантные (дырочные) вблизи середины запрещенной зоны. (Классификация одноэлектронных состоя-

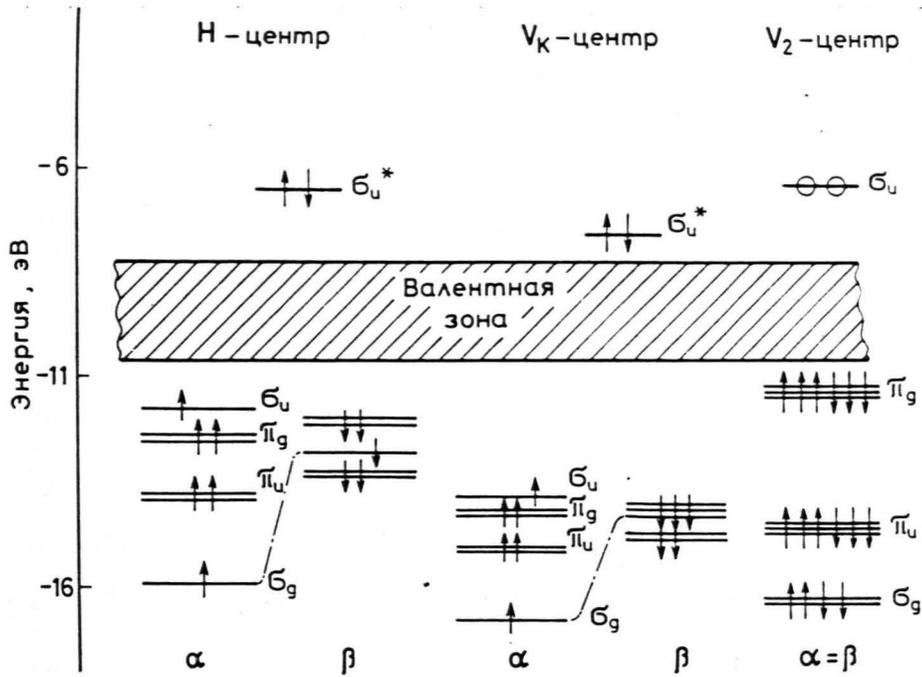


Рис. 6.1. Положение одноэлектронных энергий для  $\alpha$  и  $\beta$  спина дырочных центров в кристалле KCl относительно границ валентной зоны / 10/.

$\sigma_u^*$  обозначает состояния  $H + e^-$ ,  $V_K + e^-$  после присоединения электрона.

ний и их последовательность аналогичны свободному  $(X_2)^-$  иону /10/. Отметим, что несмотря на большее  $R_e$ , уровни  $V_K$  центра лежат ниже тех же для  $H$  центров - вследствие различия их зарядов и кристаллических полей на ионах  $(X_2)^-$ , несколько по-разному расположенных в кристаллической решетке. Это, а также различие поляризации  $H$ ,  $V_K$  центрами кристалла, играет решающую роль с различии механизмов их ТП с  $F$  центрами (§ 6.4).

Расчеты  $F$  центра в базисе, содержащем линейную комбинацию  $AO$  26 ионов (3 сферы) окружения, демонстрируют завышенное положение его энергетического уровня и большую делокализацию электронной плотности из вакансии /10/, что связано с узостью используемого базиса расчета, неспособного описать локализацию электрона в вакансии. Было предложено расширить базис включением дополнительной  $IS$   $AO$ , центрированной на вакансии /28,30/. Параметры  $U_{mm}^F, \xi^F, \beta^F$  получены следующим образом. Диагональный матричный элемент оператора кинетической энергии равен  $U_{mm}^F = \frac{1}{2}(\xi^F)^2$ . При выборе  $\beta^F$  можно считать, что наиболее существенной является связь  $F$  центра с ближайшими катионами (напр.,  $K^+$ ), откуда /32I/

$$\frac{1}{2}(\beta^F + \beta^K) \langle \psi_F | \psi_K \rangle = \langle \psi_F | \hat{T} + V_K + V_F | \psi_K \rangle = U_{mm}^K \langle \psi_F | \psi_K \rangle \quad (6.4)$$

где  $\hat{T}, V_K$  - операторы кинетической энергии и потенциал взаимодействия с остовом,  $V_F = 0$ . Тогда  $\beta^F = 2U_{mm}^K - \beta^K$ . Наконец, величина  $\xi^F$  находилась вариационным образом, минимизируя полную энергию кластера с  $F$  центром. Смещение ионов окружения  $F$  центра оказывается очень малым. Оптимизированные параметры и полученные на их основе энергии фотоионизации и спиновая плотность на двух сферах окружения приведены в табл.6.3. Видно, что согласие с экспериментальными данными неплохое; намного лучше, чем в широко использовавшейся ранее модели жесткой решетки /292/. Полученные параметры

Таблица 6.3.

Параметры дополнительной АО, центрированной на анионной вакансии и рассчитанные характеристики F центра в кристаллах LiF и KCl

Параметры	LiF	KCl
$\xi, (\text{a.e.})^{-1}$	0.75	0.58
$-\beta, \text{эВ}$	2.5	5.7
$-E_{\text{neg}}, \text{эВ}$	5.4	5.5
Характеристики <sup>*)</sup>		
$E_{pi}, \text{эВ}$	5.34 (5.20)	3.3 (2.7)
СП (I), e	0.046 (0.022)	0.050 (0.099)
СП (II), e	0.011 (0.025)	0.008 (0.016)

\*)  $E_{pi}$ , СП (I, II) - энергия фотоионизации и спиновая плотность на катионах (I) и анионах (II) ближайших двух сфер окружения F центра. Цифры в скобках - экспериментальные данные /156, 292/.

изолированного F центра были успешно применены для расчета характеристик димерных  $F_2^+$ ,  $F_2$ ,  $F_2^-$  центров /10,152/.

#### 6.4. Методика и результаты расчетов характеристик пар близких дефектов и энергии радиационно-туннельного перехода /1,46,51,52/

До сих пор микроскопические расчеты взаимодействия близких дефектов практически отсутствуют, одна из редких работ - расчет А.М.Стоунгема с сотр. /321/  $\{F, N\}$  пары ближайших дефектов при моделировании их создания радиацией. Получено, что основным электронным состоянием системы является  $\{F^+, N^-\}$ . Однако в расчетах не была использована центрированная на вакансии дополнительная функция, что практически однозначно предопределило результат, поляризационные эффекты не учитывались.

Нами предложена методика и проведены расчеты энергии радиационно-туннельных переходов (РТП) электрона между основными электронными состояниями пар близких дефектов (§ 1.2). Состояния дырочных центров после присоединения электрона диссоциативны;

$V_K + e^- \rightarrow 0$  (регулярная решетка),  $N + e^- \rightarrow I$ , что значительно затрудняет исследование термов конечных состояний. Однако, для РТП можно считать, что переход вертикальный (кондоновский) происходит при фиксированном положении ядер. Начальному состоянию системы с парой дефектов соответствует локализация электрона на электронном центре (доноре), а конечному - на дырочном центре (акцепторе). Поэтому положительный знак разности полных энергий системы,  $\Delta E$ , в начальном и конечном состояниях (при начальной ядерной конфигурации) свидетельствует о принципиальной возможности РТП, а величина  $\Delta E$  дает оценку энергии максимума полосы соответствующей туннельной люминесценции (рис.6.2). Отрицательное

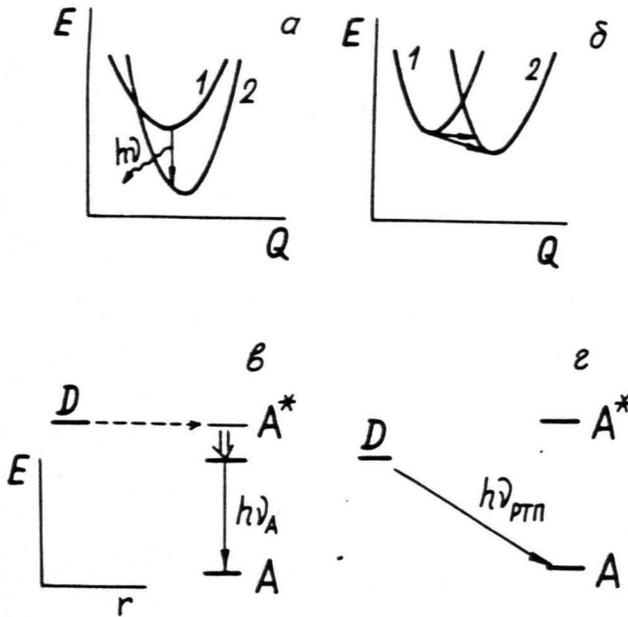


Рис. 6.2. Радиационно-туннельный перенос электрона между электронными и дырочным центрами (схематически) / 10/.

(а) вертикальный (излучательный) переход, (б) безызлучательный или косой переход. 1, 2 - адиабатические поверхности кластера в зависимости от расстояния между ядрами в дырочном центре до и после переноса электрона, соответственно.

(в) туннельный перенос электрона на возбужденное состояние акцептора, (г) радиационно-туннельный перенос между основными электронными состояниями донора и акцептора.

значение  $\Delta E$  не исключает косых излучательных или безызлучательных переходов (рис.6.2,б).

Для определения  $\Delta E$  возможны два подхода. В первом рассчитываются электронная структура и полная энергия изолированных дефектов до и после перехода; т.е. F, H; F<sup>+</sup>, H+e<sup>-</sup> и  $\Delta E$  оценивается как  $(E_F + E_H) - (E_{F^+} + E_{H+e^-})$ . Такой подход не учитывает взаимодействия близких дефектов и его точность невелика, т.к. искомая величина  $\Delta E$  составляет не более нескольких эВ на фоне энергии кластера  $E \approx 10^3$  эВ, существенно зависящей от его формы, размера. Это усугубляется тем, что необходимо рассчитывать энергии кластеров с разным зарядом; например, для F и F<sup>+</sup> центра. Мы предпочли второй подход - расчет больших ( $\geq 30$  атомов) кластеров, содержащих пару близких дефектов. Рассчитывались {F, H}, {F, V<sub>K</sub>} пары первых и вторых соседей по <110> оси (рис.6.3). Выбирались кластеры максимально большой компактности (удельная доля оборванных связей на их границе  $\leq 0.4$ ).

Поскольку заряженные дефекты (F<sup>+</sup>, V<sub>K</sub>) поляризуют кристалл, а применяемое однодетерминатное и ЧПДП приближения не способны учесть этот эффект, статическая электронная поляризация, найденная в дипольном приближении, была добавлена к рассчитываемым адиабатическим поверхностям (рис.6.2). Изменение  $W_p$  с расстоянием между дефектами приведено на рис.6.4. Существенно, что поляризация кристалла парой близких дефектов неаддитивна из-за частичной взаимной компенсации их влияния. Вследствие значительных ( $\approx 30\%$  а. ) смещений ионов H, V<sub>K</sub> центров из узлов традиционный подход /327/, основанный на преобразовании Фурье при суммировании по бесконечной решетке, трудноприменим. Нами использовано континуальное приближение для ионов кристалла далеких от дефекта (до

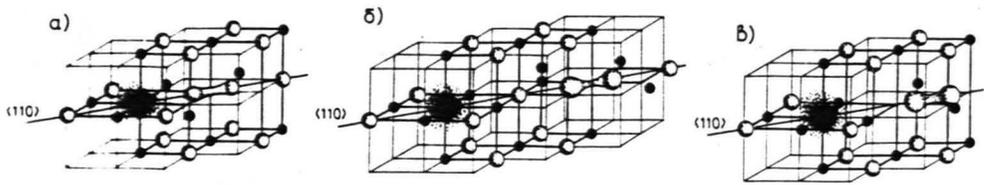


Рис. 6.3. Молекулярные кластеры, моделирующие пары  $\{F, H\}$  и  $\{F, V_k\}$  центров в КС1 / IO/.

(а) Пара ближайших  $\{F, H\}$  центров, (б) H центр является вторым соседом F центра, (в) пара ближайших  $\{F, V_k\}$  центров.

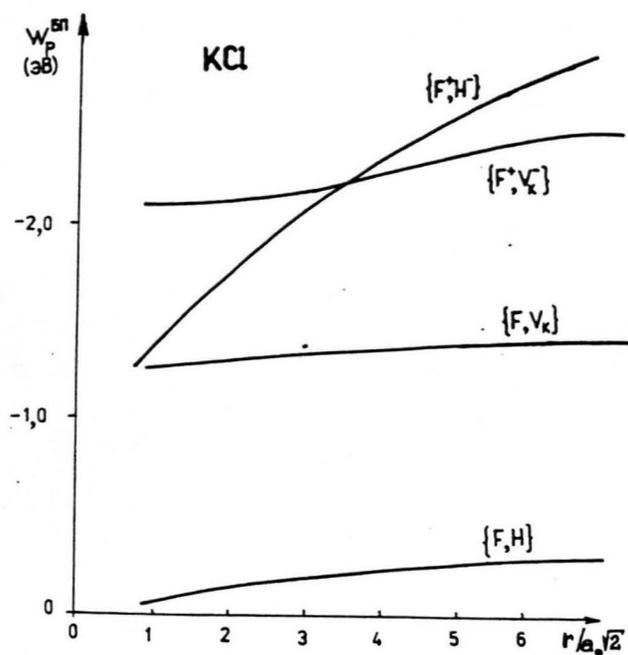


Рис. 6.4. Энергия поляризации кристалла KCl парами  $\{F, H\}$ ,  $\{F, V_k\}$  дефектов в зависимости от расстояния в паре (до и после туннельного перехода электрона) [51].

300-й сферы), тогда как заряд-дипольное и диполь-дипольные взаимодействия до 125-й сферы вычислялись точно (см./328, 329/). (В частности, учитывалось взаимодействие индуцированных диполей между собой и поляризация дефекта поляризованным кристаллом.) При расчете поля поляризации на смещенном из узла ионе учитывалось и изменение электростатического поля остатка кристалла. Поскольку в оценку энергии РТП входит разность поляризации кристалла парой дефектов до и после ТП (т.н. переполаризация), возможные неточности при расчете энергии поляризации (напр., применение дипольного приближения к ионам, составляющим дефект) компенсируются.

В табл.6.4. приведены рассчитанные энергии РТП. Коротко ее прокомментируем. (1) Для всех взаимных расстояний в  $\{F, H\}$  парах основным электронным состоянием всегда является  $\{F^+, H+e^-\}$  (и тем более  $\{\alpha, I\}$  пара, связанная с дополнительной значительной релаксацией и выделением 1-3 эВ). Это означает, что всегда возможна ТП  $F + H \rightarrow \alpha, I$ . Взаимное возмущение даже ближайших  $\{F, H\}$  центров невелико и не приводит к заметному искажению их электронной структуры, а тем более образованию единого комплекса. Примесь АО каждого из дефектов в состоянии другого дефекта не превышает 5%. Волновая функция F центра слегка вытянута в направлении H, "дырка" в H центре на 5% больше локализована на ближайшем к F центру ионе  $X^-$ . (2) Оценка энергии РТП превышает 1.5 эВ только для ближайшей пары, что объясняет безуспешность экспериментальных попыток обнаружить соответствующую ТП (при  $h\nu \geq 1.8$  эВ)/135/. (Ниже сопоставлены оценки вероятности излучательной и безызлучательной ТП). (3) Из табл.6.4 хорошо видна немонотонная зависимость  $h\nu_{РТП}$  от расстояния  $r$  между дефектами, которая появляется вследствие конкуренции двух эффектов - быстрого уменьшения энергии взаимодействия

Рассчитанные энергии радиационно-туннельного перехода электрона для пар собственных дефектов в ЩГК на разных взаимных расстояниях (в эВ). (Индексы внизу указывают относительные (в ед.  $a_0$ ) координаты центра масс  $(X_2)^-$  молекул).

Пары дефектов	KCl	LiF
$\{F, H\} (1, 1, 0)$	2.7	2.5
$\{F, H\} (2, 2, 0)$	-0.2	-0.1
$\{F, H\}_\infty$	$\lesssim 1.0$	$\lesssim 1.3$
$\{F, V_K\} (\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, 0)$	1.8	1.8
$\{F, V_K\}_\infty$	2.6	2.8
	$(2.2-2.3)^{\#)}$	-

$\#$ ) Экспериментальные данные /140, 146/.

дефектов с расстоянием (обусловленного их взаимным возмущением и кулоновскими силами) и роста энергии поляризации (при  $r \rightarrow \infty W_p$  равна сумме поляризаций кристалла двумя дефектами). Напомним, что в в полупроводниках зависимость  $h\nu(r)$  всегда монотонна (1.4).

(4) Оценка энергии РТП для далеких  $\{F, V_k\}$  пар хорошо согласуется с экспериментальной. (Возможность создания ТЛ через экситоноподобное состояние  $V_k + e^-$  не рассчитывалась). (5) Предсказанный сдвиг пика РТП с расстоянием в паре противоположен для

$\{F, H\}$  и  $\{F, V_k\}$  центров - в первом случае доминирует уменьшение кулоновского взаимодействия  $\{F^+, H + e^-\}$ , а во втором - рост энергии поляризации (в случае полупроводников, когда один из дефектов не заряжен,  $h\nu$  должно быть постоянной). (6) Третий возможный случай, когда дефекты заряжены противоположно, имеет место для  $\{Ti^0, V_k\}$  пар. Здесь эффекты кулоновского взаимодействия и поляризации взаимно компенсируют друг друга, что приводит к отсутствию сдвига максимума полосы ТЛ со временем (расстоянием), измеренной в интервале  $10^{-3} \div 10^4$  с. /141/. (7) Можно оценить энергию РТП  $\{F^{\#}, H\}$  пар, т.е. когда F центры находятся в электронно-возбужденном состоянии (энергия фотовозбуждения 2.3 эВ в KCl).

Учитывая слабую релаксацию  $F^{\#}$  центра, для хорошо разделенной пары получаем  $h\nu \approx 2.3 + 1.0 = 3.3$  эВ. (8) Величину  $h\nu$  для далеких пар определяли следующим образом. Предполагая, что взаимодействие дефектов в основном быстро падает при росте  $r$  между первыми и вторыми соседями, можно его изменение оценить как разность полных энергий соответствующих кластеров:  $\Delta E_0 = E_0^{nn} - E_0^{nnn}$ . Тогда сдвиг пика РТП для хорошо разделенной пары есть  $\Delta E_0 - (\Delta W_p^{nn} - \Delta W_p^{\infty})$ , где член в скобках дает изменение переполаризации кристалла с расстоянием.

Экспериментальными исследованиями тартуских физиков в 80-х годах была подтверждена ТП нейтральных пар Френкеля -  $\{F, H\}$  центров в ШГК с г.ц.к. и о.ц.к. решетками, сопровождающаяся ростом числа  $d, I$  центров /74, 80, 85, 135, 138-140, 154/ и доказан безызлучательный характер ТП для г.ц.к. решеток (см. ниже). Также наблюдалась излучательная ТП  $\{F^{\#}, H\}$  пар с  $h\nu \approx 3$  эВ в KCl и ее сдвиг с расстоянием в парах /137, 150/. (Ясно, что полуэмпирические расчеты не могут претендовать на точность выше нескольких десятых эВ).

Сделаем в заключение § 6.4 оценки времени жизни близких  $\{F, H\}$  пар в KCl на нескольких взаимных расстояниях. Пространственная структура (смещение ионов окружения)  $I$  центра в ШГК неизвестна /290/; ясно, однако, что его образование из  $(H+e^-)$  центра сопровождается сильной перестройкой ядерной подсистемы, включая изменение симметрии всех локальных колебаний. Для простоты будем считать, что энерговыделение происходит на валентном колебании  $(X_2)_a^-$  молекулы и полносимметричном колебании окружающих ионов. В результате перехода электрона с  $F$  центра образующийся  $H+e^-$  центр релаксирует относительно анионного узла, где находится его центр масс, а затем один из анионов выталкивается в межузлие с образованием  $I$  центра. Это равносильно предположению о сильной разнице частот валентной и сдвиговой мод колебаний (для  $H$  центра это, по видимому, имеет место аналогично  $V_K$ -центру, где эти частоты составляют  $240 \text{ см}^{-1}$  и  $\approx 30 \text{ см}^{-1}$  /521/). Анионы  $(H+e^-)$  центра смещаются до середины диагоналей, т.е. минимум на  $I \text{ \AA}$ , экзотермичность реакции составляет  $\approx 2$  эВ. Частота валентной моды в конечном состоянии -  $400 \text{ см}^{-1}$ . Применим асимптотическую теорию безызлучательной ТП дефектов /170, 172/, которая справедли-

ва уже для вторых и третьих соседей ( $r = 2a_0\sqrt{2}, 3a_0\sqrt{2} \gg a_F$ ).

Величина, обратная времени жизни пары,

$$\frac{1}{\tau} = W(r) = Q^* \beta^2 \exp[-2k(\varepsilon^*)r] f_1(\varepsilon^*) f_2(\Delta - \varepsilon^*), \quad (6.5)$$

$$\text{где } Q^* = \frac{(m \Omega A_1 A_2)^2}{\sqrt{2\pi} \hbar^5 r^2 \beta} [2k(\varepsilon^*)r]^{2n_1(E_F + \varepsilon^*) + 2n_2(E_F + \varepsilon^*)},$$

$k(\varepsilon^*) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_F + \varepsilon^*)} = \frac{1}{a^*}$  - величина, обратная эффективному боровскому радиусу ПИ (ср. (1.3)). Здесь  $f_1$  и  $f_2$  - факторы Франка-Кондона обоих дефектов (перекрывание колебательных волновых функций),  $\beta$  - ширина функций  $f_1$  и  $f_2$ . Эффективная энергия туннелирования  $E_F + \varepsilon^*$  зависит, вообще говоря, от расстояния между дефектами  $r$ ,  $\Delta$  - экзотермичность,  $\Omega$  - объем элементарной ячейки. Величины  $A_1$  и  $A_2$  - матричные элементы захвата электрона из зоны проводимости на остовы донора и акцептора. В случае, когда остов заряжен (анионная вакансия в случае F центра), асимптотика волновой функции имеет вид

$$\Psi_F(r \rightarrow \infty) = A_1 r^{n_F - 1} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_F} \cdot r\right). \quad (6.6)$$

Согласно теории квантовых дефектов /290/, константу  $A_1$  для F центра можно представить в виде

$$A_F = \left(\frac{2}{\hbar_F \alpha_F^*}\right)^{n_F} [(n_F \alpha_F^*)^{1/2} \Gamma(n_F + 1)]^{-1}, \quad (6.7)$$

где эффективное главное квантовое число  $n_F$  определяется из

$$E_F = \frac{Z e^2}{2\varepsilon \alpha_F^*} \cdot \frac{1}{n_F^2}. \quad (6.8)$$

$m_F^*$  - эффективная масса электрона F центра ( $\approx 0.5m_e$ ),  $Z$  - заряд остова  $\approx 0.9 e$ ,  $E_F$  - абсолютная энергия уровня F центра. Используя значение  $E_F$  из табл. 6.5, получаем  $A_F = 3.3$  эВ. Для нейтрального H центра  $n_H = 0$ . Константу  $A_H$  примем равной энергии электрона на  $H+e^-$  центре ( $\approx 5$  эВ). Выражение для  $Q^*$  можно упростить, используя простое выражение для ширины валентных зон ЩГК /330/

$$E^w = \eta \frac{\hbar^2}{ma_0^2}, \quad (6.9)$$

$\eta = 3.3$  для KCl. Тогда

$$Q^* = \frac{1}{\hbar} \left( \frac{A_1 A_2 \eta}{E^w} \right)^2 \frac{1}{\ell} \left( \frac{a_0}{r} \right)^2 [2k(\varepsilon^*)r]^{2\eta_F} (E_F + \varepsilon^*). \quad (6.10)$$

Видно, что заряженность анионной вакансии повышает  $W$  на порядок. Величина фактора Франка-Кондона для указанных параметров составила  $\simeq 10^{-4}$  (методика их расчета при различии начальных и конечных частот приведена в /33I/). Так как практически вся энергия экзотермичности при ТП выделяется на  $(H+e^-)$  центре, эффективная энергия туннелирования для рассматриваемых близких пар совпадает с  $E_F$  и время их жизни экспоненциально зависит от расстояния;

$W = W_0 \exp(-r/a_F)$ , где  $a_F = 0.5 \text{ \AA}$ . Рассчитанная по (6.10) величина  $W_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$  предсказывает время жизни вторых и третьих по  $\langle 110 \rangle$  оси соседей  $10^{-6}$  и  $10^{-3}$  с, соответственно. Первое хорошо согласуется с экспериментальным  $2 \cdot 10^{-6}$  с /272,289,332/. Экспериментально найденная там же компонента с  $\tau = 2 \cdot 10^{-5}$  с по нашим оценкам соответствует  $N$  центрам с координатами  $(3,1,0)a_0$   $\sqrt{011}$  центра ( $\tau_{\text{теор}} \simeq 10^{-5}$  с). Учитывая, что пары ближайших  $(r = a_0\sqrt{2}) \{F, N\}$  дефектов слабо возмущают друг друга, можно экстраполировать для них результаты расчета, что дает  $\tau_{\{F, N\}} = 10^{-9}$  с. Это также почти совпадает с измерениями селаспилских физиков  $6 \cdot 10^{-8}$  с /147,280,332,333/, опубликованными после наших расчетов. Столь короткое  $\tau$  для ближайшей пары обусловлено большой релаксацией: при диссоциации ион  $H^-$  центра проходит расстояние порядка  $a_0\sqrt{2}$  и попадает в вакансию  $F$  центра.

Для излучательной ТП, используя те же параметры и следуя /171/, получаем  $\tau^{-1} = 10^8 \exp(-r/a_F)$ . Для ближайшей пары  $\tau$  близко к характерному для внутрицентровых переходов ( $\simeq 10^{-6}$  с) и

на три порядка больше экспериментально измеренного и рассчитанного для безызлучательного механизма ТП. На основании этих оценок несомненно ТП ближайших  $\{F, H\}$  пар <sup>в КС</sup> имеет безызлучательный характер. Это же заключение относится к  $LiF$  и, видимо, ко многим ЩГК с г.ц.к. структурой. Представляют большой интерес в будущем аналогичные расчеты для ЩГК с о.ц.к. структурой, где ТП  $\{F, H\}$  пар может быть излучательной (напр., в  $CsBr/74,85/$ ). Одной из целей данного раздела было показать связь между строением дефектов и их рекомбинационными параметрами. В частности, показано, что ТП F центров с близкими по модели H и  $V_K$  центрами -  $(X_2)^-$  квазимолекулами - имеет качественно различный микромеханизм (безызлучательный и излучательный, соответственно) вследствие их различного заряда.

Из-за большой величины  $W_0$ , характерной для безызлучательных процессов, эффективный радиус  $\{F, H\}$  ТП, согласно (1.9), довольно велик:  $R^{\#} (t = 1 \text{ сутки}) \approx 20 \text{ \AA}$ . Поэтому в статических экспериментах участвуют  $\{F, H\}$  пары, разделенные  $r > 8 a_0$ . Наши оценки для ТП  $\{TI^0, V_K\}$  пар  $R^{\#} = 20 \text{ \AA}$  (§1.2) соответствует экспериментальной /333-335/  $R_{\text{max}}^{\#} \approx (35 \pm 7) \text{ \AA}$ . Отметим также, что статическая ТП может наблюдаться в диэлектрических кристаллах и при весьма высоких температурах (напр.,  $T > 300 \text{ K}$  в кремнии/336/).

#### 6.5. Моделирование захвата автолокализованной дырки ионом активатора: термоактивированное туннелирование? /10, 55/

Ртутеподобные примесные ионы активатора  $Tl^+$ ,  $In^+$ ,  $Ag^+$ , замещающие в ЩГК катионы матрицы, способны захватывать и электроны и дырки, играют важную роль в рекомбинационных процессах, включая ТП (см. табл. I.I и /334/), межпримесную миграцию носителей /194,

337/ и сцинтилляционную кинетику /147,242/. В экспериментальных исследованиях /242,338/ высказывались противоречивые мнения о том, является ли захват  $V_K$  центра ионом активатора излучательным или безызлучательным, а микромеханизм реакции захвата  $V_K + Ti^+ \rightarrow Ti^{2+}$  никем не конкретизировался.

Нами было проведено моделирование элементарного акта этого процесса для пары ближайших  $\{F, V_K\}$  центров. Следуя описанному в § 6.2 подходу, приведенные в табл.6.1 параметры  $Ti^+$  калибровались по характеристикам кристалла и молекулы  $TiCl$ . Затем они проверялись расчетом  $Ti^+$ ,  $Ti^{2+}$  центров в  $KCl$ . В табл.6.5 дано положение двух полносимметричных уровней  $a_{1g}, a_{1g}^*$ , отщепленных выше и ниже границы валентной  $3p\ Cl$  зоны, оно также сопоставлено с расчетами другими методами (см. также табл.4.9 в /10/ и обзор /339/). Видно хорошее согласие наших результатов с наиболее строгим (и трудоемким) из приведенных методом функций Грина. Оптимизированное 5% смещение окружающих ионов  $Cl^-$  от  $Ti^+$  (в ед.  $a_0 = 5.89$  а.е.) существенно (на 1 эВ) изменяет положение  $a_{1g}^*$  уровня и расщеплением между ними.

На рис. 6.5 приведено положение уровней  $Ti^{2+}$  центра относительно границ валентной зоны с учетом поляризации им кристалла<sup>\*)</sup> ( $a_{1g}^*$  состояние занято дыркой). В согласии с экспериментальными данными и качествен<sup>ной</sup> моделью /343/, получены две пары индуцированных уровней симметрии  $t_{1u}$  - в валентной зоне и ниже ее, соответственно (см. также /44/). Четыре экспериментально известные энергии переходов  $t_{1u} \rightarrow a_{1g}$  по разности полных энергий не рассчитывались из-за необходимости учета конфигурационного взаимодействия для

\*) Еще большую роль играют электронная и ионная поляризация для  $Ti^0$  центров /342/.

Таблица 6.5

Рассчитанное положение уровней  $Ti^+$  центра относительно границ валентной зоны  $KCl$  (в эВ)/55/

Метод	Размер кластера	Абсолютные энергии		Положение относительно границ зоны		Заряд $Ti$ , e
		$a_{1g}$	$a_{1g}^*$	$a_{1g}$	$a_{1g}^*$	
MP /340/	$\infty$ (МРЭЯ)	-14.9	-7.8	-1.5	3.3	1.10
MP /44/	125	-15.8	-7.9	-2.3	2.4	1.15
ВГ /339/	7	-14.4	-8.1	-2.1	3.1	1.0
МФГ /341/	—	-11.7	-6.7	-2.2	2.0	-
ЧПДП*)	27	-12.5	-8.1	0.1	2.4	1.0
(наст. работа)		(-12.7)	(-9.1)	(-0.15)	(1.1)	

Методы /10/: MP - Малликена-Рюденберга, ВГ - Вольфсберга-Гельмгольца, МФГ - метод функций Грина. Цифры в скобках соответствуют учету 5% смещения ионов окружения от  $Ti^+$ , в других расчетах принята бездефектная геометрия решетки.

\*) Вклад окружающих  $Cl^-$  (квадраты коэффициентов в молекулярных орбиталях) в  $a_{1g}$ ,  $a_{1g}^*$  состояния составляют 50 и 40%, соответственно.

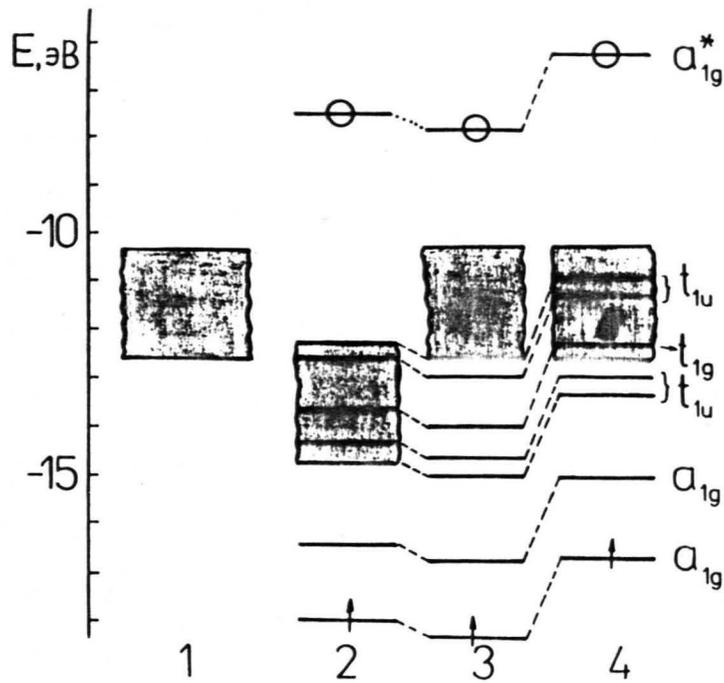


Рис. 6.5. Расчет положения уровней  $Ti^{2+}$  центра относительно границ валентной зоны кристалла KCl / 55 /. 1 - валентная зона совершенного кристалла, полученная в расчете по модели КРЭЯ. 2 - одноэлектронные энергии кластера  $[TiK_{12}Cl_{14}]^0$ . 3 - учет "кулоновских" поправок на взаимодействие одиночного дефекта с бесконечным кристаллом / 58 / и различие зарядов ионов кластера и КРЭЯ. 4 - Учет поляризации кристалла  $Ti^{2+}$  центром. Нижний ( $6s Ti A0$ ) уровень отмечен стрелкой.  $\ominus$  - дырка.

трекратно вырожденного уровня, но их оценка близка к эксперименту. (Заметим, что разность одноэлектронных уровней намного больше энергии перехода.) Сопоставление  $Tl^{2+}$  и  $Tl^+$  показывает, что первый центр намного сильнее возмущает кристалл, что проявляется в большем расщеплении  $a_{1g} - a_{1g}^*$  и делокализации дырочной плотности до 3-4 сферы окружения (см. табл. 4.10 в /10/). Самосогласованный эффективный заряд  $\simeq 1.55$  е подтверждает данные ЭПР /10/ о существенной ковалентности связи  $Tl^{2+}$  с окружением.

После того, как мы убедились в надежности расчетов изолированных  $V_K$ ,  $Tl^+$ ,  $Tl^{2+}$  центров, участвующих в рассматриваемой реакции  $V_K + Tl^+ \rightarrow Tl^{2+}$ , были проведены расчеты кластеров из 24 и 34 ионов (последний включает 3 сферы ионов окружения  $Tl^+$  и 2 сферы  $-V_K$ ). На рис. 6.6 изображены адиабатические поверхности кластера до и после переноса электрона с  $Tl^+$  на  $V_K$ . Кратко их можно резюмировать следующим образом. (1) Вблизи активатора  $(X_2)^-$  квазимолекула ( $V_K$  центр) сжата на 0.3 а.е., т.е. 10% своей длины. (2)  $Tl^+$  с соседним  $V_K$  центром следует рассматривать как сложный центр  $(TlCl_4)$ . Так, его верхняя занятая молекулярная орбиталь содержит 50% 6s АО Tl, 10% АО  $V_K$  и 40%  $Cl^{(I)}$  - см. врезку на рис. 6.6. (3) Учет поляризации кристалла (2.5 эВ) принципиально необходим - ср. кривые 2 и 3. (4) Захват автолокализованной дырки активатором представляет собой несомненно безызлучательный перенос электрона между ближайшими дефектами с энергией активации  $\simeq 0.3$  эВ, обусловленной ядерной подсистемой (колебаниями  $(X_2)^-$ ). Поскольку эта энергия меньше энергии  $E_a$  диффузии  $V_K$  (0.54 эВ), процесс диффузии и захвата лимитируется  $E_a$ . (Возможно, пониженный барьер  $E \simeq 0.3$  эВ наблюдался в /344/.) Экспериментально оцененная энергия захвата нерелаксированной дырки составляет только  $\simeq 0.03$  эВ

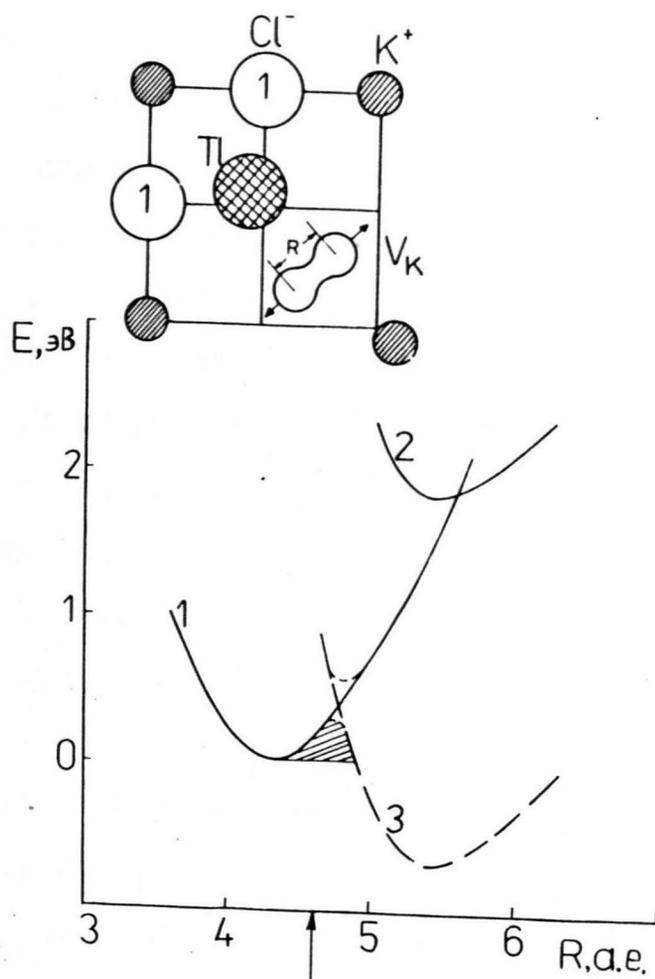


Рис. 6.6. Адиабатические поверхности для пары ближайших  $\{Ti^{3+}, V_K\}$  центров в KCl в зависимости от меядерного расстояния в  $(X_2)^-$ - квазимолекуле /55/. 1,3 - до и после захвата дырки активатором, 2 соответствуют 3 без учета поляризации. Активационный барьер заштрихован. Стрелкой показано равновесное расстояние в изолированном  $V_K$  центре.

/345/. (5) Учитывая п.2, перенос электрона трудно классифицировать как туннельный, поскольку под этим обычно понимается процесс между двумя слабовозмущенными хорошо разделенными состояниями, тогда как здесь наблюдается скорее внутрицентровый переход. (6) На основе п.4 можно объяснить тот экспериментальный факт, что эффективность рекомбинации  $\{Ti^0, V_K\}$  в стационарных и импульсных экспериментах /242, 346/ на порядок меньше, чем  $\{Ti^+, V_K\}$ ; т.к. первый процесс Ti излучательный (см. табл. I. I), его скорость намного меньше скорости безызлучательного захвата  $V_K$  на  $Ti^+$  (см. § 6.4) и поэтому подвижные  $V_K$ , попадая в сферу притяжения  $Ti^0$   $R_0 \approx e^2/\epsilon kT \approx 100 \text{ \AA}$ , в основном во время миграции захватываются находящимися в ней  $Ti^+$ , избегая тем самым Ti с  $Ti^0$  <sup>рис. 6.7.</sup> (7) Безызлучательный характер захвата  $V_K$  не противоречит наблюдению внутрицентральной люминесценции  $Ti^{2+}$  при захвате нерелаксированной дырки /248/, поскольку энергия кристалла при этом больше примерно на энергию оптического возбуждения  $V_K$ . (8) Процессы при возбуждении  $Ti^{2+}$  центра можно иллюстрировать рис. 6.5. Во-первых, при поглощении света дырка переходит с  $6s$  АО Ti на индуцированное  $t_{in}$  состояние. Поскольку оно вырождено с непрерывным спектром состояний валентной зоны, дырка может уйти и автолокализоваться на некотором расстоянии от  $Ti^+$  /348/. Альтернативно,  $t_{in}$  состояние может быть значительно смешано с состоянием, в котором анионная ядерная конфигурация сходна с  $V_K$  центром, т.ч. релаксированное возбужденное состояние  $Ti^{2+}$  следует рассматривать как  $(Ti^+Cl_2^-)$  центр /347/. Оно может релаксировать излучательно или безызлучательно.

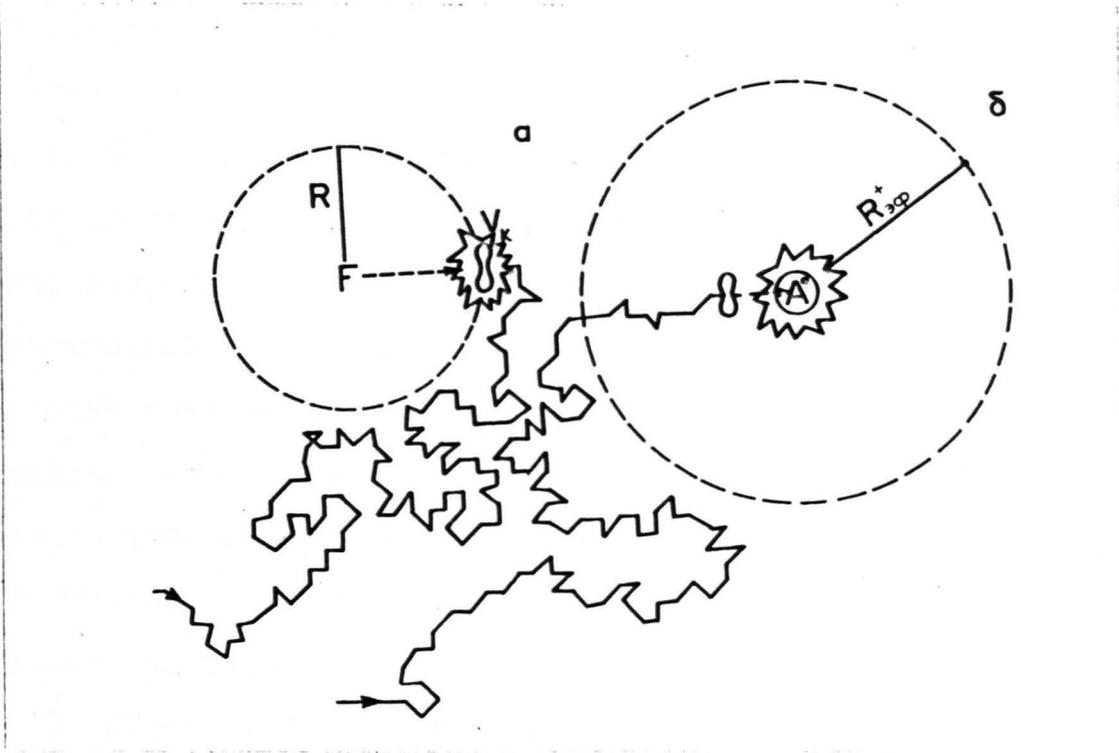


Рис.6.7. Схематическое изображение туннельной перезарядки нейтрального,  $F_0$ - и заряженного  $A^+$  центров с подвижным  $V_K$  центром. В первом случае перезарядка имеет место при сближении до эффективного радиуса (2.20). Во втором случае  $V_K$  захватывается притягивающим кулоновским полем  $A^+$  на расстоянии  $R_e \approx e^2/\epsilon kT \approx 100 \text{ \AA}$ , но туннельная перезарядка происходит только при сближении до расстояния в несколько постоянных решетки (вследствие сравнительной малости параметра  $W_0 \approx 10^7 \text{ с}^{-1}$ , характерного для излучательной рекомбинации) / 9 /. С другой стороны, в сфере радиуса  $R_e$  находится много ионов активатора  $A^+$ , захват дырки на которые происходит с большой скоростью вследствие его безызлучательного характера. Поэтому подвижные  $V_K$  центры преимущественно захватываются ионами активатора, избегая излучательной туннельной перезарядки с атомами  $A^0$ .

## 6.6. Заключение по главе 6

I. Предложенная модификация полуэмпирического квантово-химического метода ЧПДП позволяет надежно рассчитывать как строение и оптические характеристики изолированных дефектов, так и спектрально-кинетические параметры ТП близких электронно-дырочных дефектов. На основании теоретических расчетов пар первичных дефектов Френкеля в ЩГК были сделаны три общих заключения: (а) ТП  $\{F, H\}$  пар энергетически возможна, (б) она имеет преимущественно безызлучательный характер, (в) ТП  $\{F^{\times}, H\}$  пар - излучательная, а энергия квантов ее туннельной люминесценции зависит от расстояния между дефектами. Все три предсказания были экспериментально подтверждены тартускими физиками, а оценка времени жизни ближайшей пары  $\{F, H\}$  центров в КСИ почти точно совпала с измерениями /332/, что позволяет надежно интерпретировать ее как ТП.

2. Рассчитанные параметры ТП  $a, W_0$  использованы в развитой нами феноменологической теории накопления и рекомбинации радиационных дефектов в ионных кристаллах. Таким образом, созданы предпосылки единого подхода к исследованию радиационных процессов в ионных кристаллах, включающего микроскопическое исследование строения радиационных дефектов с расчетом спектрально-кинетических характеристик их рекомбинации, используемых затем в феноменологической теории кинетики процессов, непосредственно сравнимой с реальными экспериментальными данными. На примере § 5.1 было показано, что корректный выбор параметров последней теории необходим для заключения о роли туннельной перезарядки в эффективности накопления F центров.

3. Дальнейшим развитием нашего подхода должно быть последовательное квантово-химическое моделирование полного цикла реакций, начиная с механизма создания пары первичных дефектов при распаде экситона, исследования их строения и миграции, и кончая расчетом эффективности реакций между ними. Теория уже способна рассчитывать энергии тепловой ионизации дефектов (ср./309/), т.е. создать микроскопическую основу термоактивационной спектроскопии. Первые результаты квантово-химического моделирования распада экситона в ЩРК обнаруживают /321,349-351/. Актуальным является такое исследование и в оксидных матрицах, например, в  $SiO_2$ , где наблюдается ТИ дефектов /352/. Пока в  $SiO_2$  проведено исследование путей разделения первичных дефектов /353/ и теоретическое моделирование ряда точечных дефектов (напр.,/10,354,355/).

(а). С ее помощью рассчитаны константы скорости квазистационарной рекомбинации и эффективные радиусы для основных типов радиационных дефектов:  $F, H, V_K, A^0$  ( $A=TI, Ag, \dots$ ) в щелочно-галогидных кристаллах.

(б). Предложенная по аналогии с длиной рассеяния в квантовой механике методика расчета эффективных радиусов сверху и снизу позволяет в точно нерешаемых случаях зажать искомую величину в узком интервале расстояний.

(в). Изучение кинетики нестационарной диффузионно-контролируемой рекомбинации показало ограниченность широко распространенного представления об отжиге пространственно коррелированных дефектов Френкеля как процессе первого порядка, а в случае бимолекулярных туннельных реакций позволило оценить параметры движения и рекомбинации.

(г). Температурная зависимость эффективных радиусов может приводить к значительному уширению функции распределения релаксаторов по энергиям, формально определяемого методами термоактивационной спектроскопии и ее неверной интерпретации (см. частный вывод 5).

2. Туннельная перезарядка играет определяющую роль в кинетике накопления и насыщении концентрации неподвижных дефектов Френкеля с ростом дозы облучения, наблюдающейся при низких температурах во многих диэлектрических матрицах. На основе построенной аналитической теории и моделирования на ЭВМ изучен обусловленный туннельной перезарядкой <sup>сти</sup> статический эффект кластеризации нейтральных однотипных дефектов Френкеля, накапливающихся в кристаллах под действием радиации. Вследствие кластеризации возможно накопление значительно больших концентраций дефектов  $C_M$  при насыще-

нии, чем при их хаотическом распределении. Эффективная туннельная перезарядка дефектов Френкеля в щелочно-галогидных кристаллах характеризуется радиусом сферы рекомбинации на порядок бóльшим, чем при аннигиляции, что способствует сильно выраженной кластеризации и быстрой релаксации дефектности (см. частный вывод 4).

3. Туннельной перезарядке принадлежит существенная роль во многих реакциях, возникающих при пространственном разделении и взаимодействии дефектов; в частности, в зависимости эффективности накопления первичных дефектов Френкеля от температуры и концентрации ловушек (см. частные выводы 2, 4, 5). Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что во многих диэлектрических твердых телах туннельная перезарядка радиационных дефектов проявляется в сдвиге (возможно, немонотонном) полосы туннельной люминесценции со временем (ростом расстояния между дефектами), зависимости кривой накопления дефектов от мощности дозы (интенсивности облучения), длительной (сотни секунд) переходной кинетике диффузионно-контролируемых реакций при скачкообразном изменении коэффициента диффузии (температуры). Эти эффекты рекомендуется использовать для идентификации туннельных электронных процессов.

4. Предложена методика и проведены квантово-химические расчеты туннельной перезарядки пар близких  $\{F, H\}$ ,  $\{F, V_k\}$  в щелочно-галогидных кристаллах. Они позволили связать спектрально-кинетические характеристики перезарядки с электронной и пространственной структурой реальных дефектов и предсказать принципиальную возможность и безызлучательный характер туннельной перезарядки  $\{F, H\}$  пар в щелочно-галогидных кристаллах с г.ц.к. решеткой, энергию пика туннельной люминесценции  $\{F^{\times}, H\}$  пар в KCl и его сдвиг с

расстоянием между дефектами. Остальные полученные результаты хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

Методы квантовой химии твердого тела перспективны для дальнейшего микроскопического исследования элементарных стадий процессов в диэлектрических твердых телах с дефектами и, в частности, определения на их основе параметров феноменологической кинетики реакций.

В диссертации получен ряд частный выводов.

1. Расчеты электронной структуры пар различных типов дефектов, находящихся в ближайших узлах решетки ЩГК, позволили оценить их взаимное возмущение. Показано, что первичные дефекты Френкеля — F и H центры в KCl сохраняют индивидуальные свойства вплоть до уменьшения расстояния вдвое, тогда как уже в паре ближайших  $Tl^+$ ,  $V_K$  центров взаимное возмущение весьма велико. Это заключение важно для корректного описания эволюции дефектности и кинетики реакций в активированных кристаллах.

2. Захват ионов активатора  $Tl^+$  автолокализованной дырки ( $V_K$  центра) в KCl:Tl является термоактивированным процессом. Поскольку время этого безызлучательного акта значительно меньше времени излучательной туннельной перезарядки  $V_K$  с  $Tl^0$  центрами, дырки должны преимущественно захватываться ионами активатора, что согласуется с экспериментальными данными (Алукер, Мезина). Сильное взаимное возмущение дефектов и образование обобщенного электронного состояния пары дефектов не позволяет уверенно рассматривать перенос электрона между ними как туннельный.

3. Температурная зависимость эффективности накопления стационарных F центров в ЩГК обусловлена упругим взаимодействием разделяющихся дефектов Френкеля (как это имеет место в металлах).

Это подтверждается спрямлением эффективности накопления в необычных координатах:  $C_F - T^{-1/3}$  (при  $T > 200$  К в КВr), откуда можно оценить расстояние в  $\{F, H\}$  паре при рождении. При более низких же температурах ( $80 \text{ К} < T < 150 \text{ К}$ ) имеет место закон Аррениуса.

4. Вследствие кластеризации дефектов в области больших доз кинетика накопления не описывается простым соотношением  $C = C_M \cdot [1 - \exp(-At)]$  даже при единственном механизме рекомбинации, что следует учитывать при анализе экспериментальных результатов.

5. Эффективный радиус диффузионно-контролируемой туннельной перезарядки дефектов (реагентов) в случае их малой подвижности уменьшается обратно пропорционально температуре вплоть до радиуса аннигиляции  $R_0$ , поэтому эти реакции наиболее эффективны при сравнительно низких температурах (подвижностях реагентов), когда  $R_{eff} \approx \alpha \left( \ln \frac{w_0 a^2}{2} \right) > 2R_0$ . Температурная зависимость радиуса определяет эффективность многих процессов, например, накопления дефектов Френкеля в диэлектрических твердых телах.

Выражаю искреннюю признательность зав.отд.НИИ ФТТ ЛГУ им. П.Стучки д.ф.-м.н. И.А.Тале и профессору И.К.Витолу за постоянное внимание и введение в тематику туннельных рекомбинационных процессов, а член-корр.АН Латв.ССР профессору Ю.Р.Закису за поддержку и интерес к работе. Я благодарен также коллегам лаборатории термоактивационной спектроскопии к.ф.-м.н. А.Нагорному, В.Тале, П.Кулису и другим за многолетнее творческое сотрудничество, а также к.ф.-м.н. В.Кузовкову, к.ф.-м.н. А.Шлюгеру и к.ф.-м.н. И.Фабриканту за активное участие и обсуждение различных этапов работы.

## ЛИТЕРАТУРА

- I. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.И. Туннельные явления в химической физике. - М.: Наука, 1986.
2. Замираев К.И., Хайрутдинов Р.Ф., Жданов В.П. Туннелирование электрона в химии. - Новосибирск: Наука, 1985.
3. Туннельные явления в твердых телах /под ред.Э.Бурштейна . - М.: Мир, 1973.
4. Солимар Р. Туннельный эффект в сверхпроводниках и его применение. - М.: Мир, 1974.
5. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических твердых телах. - М.: Мир, 1984.
6. Биннинг Дж., Ререр Г. Туннельный микроскоп. - В мире науки, 1985, № 10, с.26-33.
7. Dean P. Inter-impurity recombination in semiconductors. -In: Progress in Solid State Chemistry, 1973, v.8, N I, p.I-126.
8. Vink A.T. The dependence of the radiative transition probability of donor-acceptor pairs on pair separation. - J. Lumin., 1974, v.9, N I, p.159-179.
9. Чернавская Н.М., Чернавский Д.С. Туннельный транспорт электронов в фотосинтезе. - М.: МГУ, 1977.
10. Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. - Рига: Зинатне, 1985.
11. Doktorov A.B., Kotomin E.A. Theory of tunneling recombination of defects stimulated by their motion. (I). General formalism. - Phys.stat.sol.(b), 1982, v.II4, N I, p. 9-34.

12. Kotomin E.A., Doktorov A.B. Theory of tunnelling recombination of defects stimulated by their motion. (II). Three recombination mechanisms. - *Phys.stat.sol. (b)*, 1982, v.II4, N 2, p.287-318.
13. Калнинь Ю.Х., Котомин Е.А. Радиационно-стимулированная агрегация неподвижных дефектов Френкеля. - *Вопр.ат.науки и техники, сер.рад.повр. и радиац.матер.*, вып.1 (29). Харьков: ХФТИ, 1984, с.18-34.
14. Миллерс Д.К., Тале И.А., Котомин Е.А. Единый подход к описанию процессов накопления и отжига радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - В кн.: *Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах*, в.4. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1975, с.24-72.
15. Kotomin E.A., Fabrikant I.I. Theory of diffusion-limited recombination of donor-acceptor pairs. - *J.Lumin.*, 1975, v.9, N 6, p.502-513.
16. Фабрикант И.И., Котомин Е.А. Теория диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации. I. Квазистационарное решение. - В кн.: *Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах*, в.2. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1974, с.78-92.
17. Котомин Е.А. Теория диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации. II. Применение к  $V_K$  центрам в щелочно-галогидных кристаллах. - В кн.: *Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах*, в.2. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1974, с.93-107.
18. Котомин Е.А., Фабрикант И.И. Теория диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации. III. Учет кулоновского взаимодействия. - В кн.: *Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах*, в.2. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1974, с.108-123.

19. Tale I.A., Millers D.K., Kotomin E.A. Role of tunnelling recombination in radiation-induced F centre creation in alkali halide crystals. - J.Phys.C: Sol.St.Phys., 1975, v.8, p.2366-2375.
20. Тале И.А., Миллерс Д.К., Котомин Е.А. Роль туннельной рекомбинации в низкотемпературном накоплении F центров. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, в.2. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1974, с.43-51.
21. Kotomin E.A., Fabrikant I.I. Theory of diffusion-controlled tunnelling recombination incorporating annihilation and Coulomb interaction.-J.Phys.C: Sol.St.Phys., 1977, v.10, p. 4931-4937.
22. Фабрикант И.И., Котомин Е.А. Вариационные оценки квазистационарного радиуса диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации дефектов с учетом аннигиляции и кулоновского взаимодействия. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, в.6. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1977, с.39-56.
23. Котомин Е.А., Валдате Г.А. Моделирование низкотемпературного накопления F центров, ограниченного туннельной рекомбинацией. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, в.6. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1977, с.57-72.
24. Kotomin E.A., Tale I.A., Fabrikant I.I. Two models for temperature dependence of F centre accumulation efficiency in doped alkali halides. - In: Int.Conf. on Defects in Insulating Crystals.Abstracts.Gatlinburg,USA, 1977, P.247-248.
25. Kotomin E.A., Fabrikant I.I., Tale I.A. Temperature dependence of F centre accumulation efficiency in doped alkali halides. - J.Phys.C: Sol.St.Phys., 1977, v.10, p.2903-2914.

26. Котомин Е.А. Накопление радиационных дефектов в изоляторах, ограниченное их туннельной рекомбинацией. - В кн.: Всесоюзн. симпоз. по радиационной химии. Тез.докл., Тбилиси, 1978, с.193-194.
27. Котомин Е.А., Шлюгер А.Л., Ермошкин А.Н., Дзелме Ю.Р. Квантово-химические расчеты электронной структуры кристаллов NaF, NaCl и F центров в объеме и на поверхности. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, в.8. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1980, с.58-74.
28. Шлюгер А.Л., Котомин Е.А., Дзелме Ю.Р., Ермошкин А.Н. К расчету электронной структуры совершенных щелочно-галогидных кристаллов и дефектов полуэмпирическими методами. - Изв. АН Латв.ССР, сер.Физ.техн.н., 1979, № 3, с.116-118.
29. Shluger A.L., Kotomin E.A., Dzelme Ju.R. Quantum chemical calculations of electronic, hole centres and surface of NaCl crystal.(I).- phys.stat.sol.(b), 1979, v.96, N 1, p.91-97.
30. Kotomin E.A., Shluger A.L., Dzelme Ju.R. Quantum chemical calculations of electronic, hole centres and surface of NaCl crystal.(II).-phys.stat.sol.(b),1980,v.98, N 2, p.427-433.
31. Котомин Е.А., Фабрикант И.И. Эффективность радиационного накопления F центров в ионных кристаллах. - Изв. АН Латв.ССР, сер.Физ.техн.н., 1979, № 1, с.53-59.
32. Котомин Е.А., Фабрикант И.И. Оценка квазистационарного радиуса диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации дефектов с учетом туннелирования и упругого взаимодействия. - Изв. АН Латв.ССР, сер.Физ.и техн.н., 1979, № 3, с.76-83.

50. Кузовков В.Н., Котомин Е.А. Роль пространственной корреляции реагентов в кинетике бимолекулярных реакций. - Хим.Физика, 1982, т.1, № 7, с.972-975.
51. Tiliks Yu., Dzelme Yu., Kotomin E.A., Shluger A.L. Quantum chemical investigations of the electronic structure, mechanisms of radiation defect creation and recombination in alkali halide crystals. - In: Int.Conf. on Defects in Insulating Crystals. Riga, 1981, Preprint N 30.
52. Shluger A.L., Kotomin E.A., Kantorovich L.N. Calculation of energies of radiative tunnelling transitions between defects in alkali halides. - Sol.St.Comm., 1982, v.42, N10, p.749-752.
53. Котомин Е.А., Кузовков В.Н. Два подхода в теории бимолекулярных реакций. - Теор.эксп.хим., 1982, т.18, № 3, с.274-279.
54. Котомин Е.А. Эффективный радиус диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации с учетом их кулоновского взаимодействия. - Хим.Физика, 1984, т.3, № 4, с.581-584.
55. Kotomin E.A., Shluger A.L., Tale I.A. Electronic structure of thalious centres and  $Tl^{+} - V_K$  recombination in KCl crystal. - Sol.St.Comm., 1983, v.46, N 8, p.625-629.
56. Кузовков В.Н., Котомин Е.А. Метод чисел заполнения в теории диффузионно-контролируемых реакций. - Изв. АН Латв.ССР, сер. Физ. и техн.н., 1982, № 6, с.117-120.
57. Котомин Е.А., Кузовков В.Н., Тале И.А. Кинетика накопления неподвижных дефектов Френкеля с учетом их агрегатизации. - Изв. АН Латв.ССР, сер.Физ. и техн.н., 1984, № 4, с.114-116.
58. Шлюгер А.Л., Котомин Е.А. Модификация метода ЧИД для расчета характеристик точечных дефектов в ионных кристаллах. - Теор.эксп.хим., 1983, т.19, № 4, с.393-400.

59. Kuzovkov V.N., Kotomin E.A. Some problems of the recombination kinetics.(I).-Chem.Phys., 1983, v.76, N 3, p.479-487.
60. Kotomin E.A., Kuzovkov V.N. Some problems of the recombination kinetics.(II).-Chem.Phys., 1983, v.81, N 3, p.335-347.
61. Kuzovkov V.N., Kotomin E.A. Some problems of the recombination kinetics.(III).-Chem.Phys., 1985, v.91, N 3, p.678-698.
62. Kotomin E.A., Shluger A.L. Quantum-chemical investigations of reactions between defects in ionic crystals. -In: Int. Sem. on Quantum Chemistry. Abstracts.Libice,ČSSR,1983,P.50.
63. Kuzovkov V.N., Kotomin E.A. Many - particle effects in Frenkel defect accumulation kinetics in crystals. -J.Phys.C: Sol.St.Phys., 1984, v.17, p.2283-2292.
64. Kotomin E.A. Temperature and impurity concentration dependence of the efficiency of Frenkel defect accumulation in alkali halide crystals.-Sol.St.Comm.,1984, v.51,N4, p.225-229.
65. Котомин Е.А. К кинетике отжига пространственно коррелированных дефектов Френкеля в кристаллах. - Изв. АН Латв.ССР, сер. Физ.техн.н., 1985, № 5, с.122-124.
66. Kotomin E.A., Kuzovkov V.N. Many - particle effects in kinetics of bimolecular diffusion-controlled reactions. -Chem. Phys.Lett., 1985, v.117, N 3, p.266-270.
67. Kuzovkov V.N., Kotomin E.A. Peculiarities of the diffusion-controlled recombination kinetics at long time and/or great reactant concentrations.-Czech.J.Phys.,1985,v.B35,p.541-548.
68. Винецкий В.Л., Холодарь Г.А. Радиационная физика полупроводников. - Киев: Наукова думка, 1979.
69. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. - М.: Наука, 1981.

70. Емцев В.В., Машовец Т.В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. - М.: Радио и связь, 1981.
71. Лущик Ч.Б., Гаврилов Ф.Ф., Завт Г.С., Плеханов В.Г., Чолах С.О. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития. - М.: Наука, 1985.
72. Лущик Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах. - УФН, 1977, т.122, в.3, с.233-251.
73. Клиггер М.И., Лущик Ч.Б., Машовец Т.В., Холодарь Г.А., Шейнкман М.К., Эланго М.А. Создание дефектов в твердых телах при распаде электронных возбуждений. - УФН, 1985, т.147, в.3, с.523-558.
74. Lushchik Ch., Lushchik A., Vasil'chenko E. Excitons and point defect creation in alkali halides. -In: Defects in Insulating Crystals/Eds. V.M.Tuchkevich, K.K.Shvartz. -Riga: Zinatne; Berlin: Springer, 1981, p.323-342.
75. Itoh N. Creation of lattice defects by electronic excitation in alkali halides. - Adv.Phys., 1982, v.31, p.491-551.
76. Itoh N. Primary process of defect formation in alkali halides. - In: Defects in Insulating Crystals.-Riga: Zinatne, 1981, p.343-362.
77. Itoh N., Tanimura K. Radiation Effects in Ionic Solids. - Radiat.Effects, 1986, v.98, N 2, p.269-287.
78. Sonder E., Sibley W.A. Defect creation by radiation in polar crystals. - In: Point defects in solids, v.1./Ed.J. Crawford. -N.Y.: Plenum Press, 1971, p.201-290.
79. Kabler M.N. Hole centers in halide lattices. -In: Point defects in solids, v.2./Ed.J.Crawford. - N.Y.: Plenum Press, 1972, p.327-380.

80. Луцкич А.Ч., Колк Ю.В., Фрорип А.Г. Экситоны и дефекты в RbCl. - Труды ИФ АН ЭССР, 1985, т.57, с.7-36.
81. Kondo Y., Hirai M., Ueta M. Transient formation of colour centres in KBr under pulsed electron beams. - J.Phys.Soc. Japan, 1972, v.33, N 1, p.151-157.
82. Ueta M., Kondo Y., Hirai M., Yoshinary T. F centre formation in KCl crystals by pulsed electron beam at 80 K. - J. Phys.Soc.Japan, 1969, v.26, p.1000-1006.
83. Витол И.К. Исследование дырочно-ионных процессов в щелочно-галогидных кристаллах. - Автореф.дис. канд.физ.-мат.наук. Рига, 1969.
84. Smoluchowski R., Lazareth O., Hatcher R., Dienes G. Mechanism of point defect formation in ionic crystals. - Phys.Rev. Lett., 1971, v.27, N 20, p.1288-1290.
85. Луцкич Ч.Б., Витол И.К., Васильченко Е.А., Луцкич А.Ч., Луцкич Н.Е., Соовик Х.А., Тайиров М.М. Туннельная перезарядка френкелевских дефектов в CsBr. - ФТТ, 1981, т.23, в.6, с.1636-1642.
86. Луцкич Ч.Б., Васильченко Е.А., Луцкич А.Ч., Луцкич Н.Е., Тайиров М.М. Экситонные и примесно-экситонные механизмы создания F,H пар в ЩК. - Труды ИФ АН ЭССР, 1983, т.54, с.5-37.
87. Williams F. Donor-acceptor pairs in semiconductors. - Phys. stat.sol.(b), 1968, v.25, N 2, p.493-512.
88. Shionoya S. The luminescence of inorganic solids. - N.Y.:A.P., 1966.
89. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.W. Kinetics of radiative recombination of randomly distributed donors and acceptors. - Phys.Rev., 1965, v.140, N 1A, p.202-220.

90. Закс Е., Гальперин А. Энергетический сдвиг излучения донорно-акцепторных пар.  
- Изв. АН СССР, сер.Физ., 1973, т.37, в.2, с.551-555.
91. Меркам Л., Вильямс Ф. Конфигурационное взаимодействие и корреляционные эффекты в спектрах донорно-акцепторных пар.  
- Изв. АН СССР, сер.Физ., 1973, т.37, в.4, с.803-809.
92. Гайлитис А.А. Кинетика туннельной рекомбинации в ионных кристаллах: две модели. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, в.2. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1973, с.17-30; в.3, 1975, с.42-58.
93. Тале Н.А., Гайлитис А.А. Изучение диффузии и туннельной рекомбинации возбуждений в кристаллофосфорах. - Изв.АН СССР, сер.Физ., 1971, т.35, в.8, с.1336-1339.
94. Гайлитис А.А., Витол И.К. Моделирование рекомбинационных явлений и научного эксперимента. - Изв. АН СССР, сер.Физ., 1971, т.35, в.8, с.1301-1304.
95. Tachiya M., Mozumder A. Decay of trapped electrons by tunnelling in low-temperature glasses. - Chem.Phys.Lett., 1975, v.34, N 1, p.33-40.
96. Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф., Михайлов А.И., Гольданский В.И. Роль туннельных переходов в реакциях переноса электрона. - ДАН СССР, 1971, т.199, № 5, с.640-642.
97. Пармон В.Н., Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. Формальная кинетика туннельных реакций переноса электрона в твердых телах. - ФТТ, 1974, т.16, с.2572-2577.
98. Кузовков В.Н. Кинетика затухания туннельной рекомбинации неподвижных дефектов при больших временах. - Хим.Физика, 1985, т.4, № 3, с.345-348.

99. Rice S.A. and Pilling M.J. Tunnelling reactions of solvated electrons in liquids and glasses. - *Progr.React.Kinetics*, 1978, v.9, p.93-194.
100. Грабовский В.Я., Витол И.К. Расстояние между генетическими партнерами радиационных дефектов в KBr. - *Изв. АН СССР, сер.Физ.*, 1974, т.38, в.8, с.1223-1224.
101. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовский В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных пар дефектов по расстояниям. - В кн.: *Ученые записки ЛГУ им.П.Стучки*, 1974, т.208, с.16-20.
102. Витол И.К. Метод парциальных светосумм для оценки расстояния миграции дефектов от места их рождения. - *Изв. АН Латв.ССР, сер.Физ.техн.н.*, 1973, № 4, с.119.
103. Боган Я.Р., Валбис Я.А., Витол И.К. и др. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - *Изв. АН СССР, сер.Физ.*, 1973, т.37, в.4, с.741-746.
104. Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф. Туннельный перенос электрона на большие расстояния в химических реакциях. - *Успехи химии*, 1978, т.47, с.992-1017.
105. Докторов А.Б. Кинетика процессов, индуцированных бинарными встречами частиц в растворах. - Автореф.дис...докт.Физ.-мат. наук. Москва, 1987.
106. Doktorov A.B., Khairutdinov R.F., Zamaraev K.I. Analysis of kinetic models for the tunnel electron transfer reactions. - *Chem.Phys.*, 1981, v.61, N 3, p.351-364.
107. Хайрутдинов Р.Ф. Туннелирование электронов на большие расстояния в химических реакциях в конденсированной фазе. - Автореф. дис...докт.хим.наук. Москва, 1980.

108. Brickenstein E.Kh., Ivanov G.K., Kozhushner M.A., Khairutdinov R.F. Photostimulated electron tunnel transfer in solid matrices. - Chem.Phys., 1984, v.91, N 1, p.133-140.
109. Zamaraev K.I., Khairutdinov R.F., Miller I.R. Experimental determination of the electron tunnelling probability as a function of distance for chemical reactions. - Chem.Phys. Lett., 1978, v.57, N 3, p.311-315.
110. Ghormley I.A., Levy H.A. Some observation of luminescence of alkali halide crystal subjected to ionizing radiation. - J.Phys.Chem., 1952, v.56, p.548-554.
111. Seitz F. Colour centers in alkali halide crystals. - Rev. Mod.Phys., 1954, v.26, p.7-90.
112. Dexter D.L. X - ray coloration of alkali halides. - Phys. Rev., 1954, v.93, N 3, p.985-992.
113. Грабовский В.Я., Витол И.К. Туннельная люминесценция в KBr - KJ. - В кн.: Ученые записки Латв.ун-та, 1974, т.208, с.31-35.
114. Аболтынь Д.Э., Плеханов В.Г. Туннельная и термостимулированная люминесценция NaI и NaCl. - Оптика и спектр., 1981, т.50, с.1147-1155.
115. Аболтынь Д.Э. Туннельная люминесценция NaCl при возбуждении рентгеновскими лучами. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, в.7. Рига: МГУ им.П.Стучки, 1977, с. 57-68.
116. Боган Я.Р. Туннельная люминесценция чистых и активированных TI и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - Изв. АН Латв.ССР, сер.Физ.техн.н., 1969, № 3, с.57-62.

117. Tashiro T., Takeuchi S., Saidoh M., Itoh N. Luminescence induced by tunnelling recombination between neutral silver atoms and  $V_K$  centers in alkali halides. - *Phys.stat.sol.(b)*, 1979, v.92, p.611-618.
118. Кинк М.Ф., Яек И.В. Туннельные переходы с возбужденных  $Tl^0$  центров в кристаллах KCl. - Труды ИФА АН ЭССР, 1972, № 39, с.316-319.
119. Кандерс У.К. Кинетика затухания туннельной люминесценции в генетических парах и количественная оценка эффекта запоминания длительности возбуждения. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, в.8, Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1980, с.91-104.
120. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовскис В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных пар электронно-дырочных центров по расстояниям между компонентами. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, в.2. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1974, с.16-30.
121. Grabovskis V.J., Vitols I.K. Tunnelling recombination luminescence in KBr and KCl. - *J.Lumines.*, 1979, v.20, p.337-341.
122. Витол И.К., Грабовскис В.Я., Кангро А.Р. Применение метода парциальных светосумм для оценки расстояния смещения  $V_K$  центров. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, в.6. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1977, с.82-90.
123. Березин А.А. К теории радиационно-туннельной релаксации электронного возбуждения в щелочно-галогидных кристаллах с F и  $\alpha$  центрами. - *Оптика и спектр.*, 1978, т.44, в. 2, с.261-263.
124. Delbecq C.I., Umster P.H. Spin-polarization quenching of tunneling recombination luminescence in KCl: AgCl crystals. - *Phys.stat.sol.(b)*, 1975, v.68, p.K21-23.

- I25. Delbecq C.I., Toyozawa Y., Yuster P.H. Tunneling recombination of trapped electrons and holes in KCl-AgCl and KCl-TlCl. - Phys.Rev.B, 1974, v.9, p.4497-4505.
- I26. Delbecq C.I., Dexter D.L., Yuster P.H. Tunneling recombination luminescence between  $Ag^0$  and  $Ag^{2+}$  in KCl:Ag. - Phys. Rev. B., 1978, v.17, p.4765-4774.
- I27. Швотцер Г., Кёттиц Г., Гёрлих П. Донорно-акцепторные пары в ионных кристаллах. - Изв. АН СССР, сер.Физ., 1973, т.37, № 4, с.810-817.
- I28. Jaek I., Kink M.  $Tl^0$ ,  $Ga^0$  and  $In^0$  centres in KCl crystals. - Phys.stat.sol.(b), 1973, v.56, p.375-381.
- I29. Баранов П.Г. Оптическое детектирование ЭИР по люминесценции дефектов в кристаллах. - Изв. АН СССР, сер.Физ., 1982, т.46, № 3, с.433-439.
- I30. Баранов П.Г., Вещунов Ю.М., Романов Н.Г. Регистрация ЭИР электронных и дырочных центров по туннельному рекомбинационному послесвечению облученных кристаллов. - ФТТ, 1980, т.22, в.12, с.3732-3735.
- I31. Imanaka K., Kayal A.H., Mezger A.C., Rossel I. Self-trapped exciton luminescence after tunneling of  $V_K$  and  $Na^0$  centres in CsI: Na crystals. - Phys.stat.sol.(b), 1981, v.108, p.449-458.
- I32. Миллер Д.К., Тале И.А. Определение некоторых параметров туннельной рекомбинации. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, в.2. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1974, с.36-42.
- I33. Витол И.К., Рагулис J.T. Влияние температуры на туннельную люминесценцию KCl:Ag. - В кн.: Термоактивационная спектро-

- скопия дефектов в ионных кристаллах. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1983, с.83-96.
134. Лейман В.И., Денкс В.П., Дудельзак А.Э. Термополевая ионизация электронных ловушек в люминесцирующих кристаллах  $KCl:In, Na$  . - ФТТ, 1983, т.25, с.2454-2459.
135. Aboltin D.E., Grabovskis V.I., Kangro A.R., Lushchik Ch.B., O'Konnel-Bronin A.A., Vitol I.K., Zirap V.E. Thermally stimulated and tunneling luminescence and Frenkel defect recombination in KCl and KBr at 4.2 K to 77 K . - Phys.stat. sol.(a), 1978, v.47, N 2, p.667-675.
136. Луцкич А.Ч., Луцкич Н.Е., Фрорип А.Г. Создание и отжиг изолированных пар Френкелевских дефектов в  $KCl-Rb$  . - ФТТ, 1984, т.26, № 9, с.2829-2834.
137. Васильченко Е.А., Тайиров М.М. Низкотемпературный распад экситонов на френкелевские дефекты и их туннельная перезарядка в  $KCl, KCl-Br$  и  $KCl-J$ . - Труды ИФ АН ЭССР, 1982, т.53, с.172-191.
138. Luschik Ch.B., Kolk I., Lushchik A., Lushchik N., Tajirov M., Vasilchenko E. - Decay of excitons into long-lived F, H and  $\alpha, I$  pairs . -Phys.stat.sol.(b), 1982, v.II4, N I, p.103-111.
139. Колк Ю.В. Радиационное создание, перезарядка и отжиг парамагнитных  $\dot{H}$ -,  $V_K$  -центров в  $KCl$  и  $\overset{Kce}{Rb}$  при 20-100 К. - Труды ИФ АН ЭССР, 1984, т.55, с.106-142.
140. Шункеев К.Ш., Гиндина Р.И., Федорова О.А. Спектры рентгенолюминесценции и термостимулированной люминесценции  $KCl, KCl-Na, KCl-Li, KCl-Sr$  при 80-400 К. - Труды ИФ АН ЭССР, 1984, т.55, с.143-164.
141. Кандерс У.К. Излучательная туннельная рекомбинация дефектов

- в ионных кристаллах. - Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. Рига, 1980.
142. Грабовскис В.Я. Туннельная рекомбинационная люминесценция  $KBr$  и  $KCl$ . - Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. Рига, 1979.
143. Кангро А.Р. Туннельная люминесценция  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекол. - Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук, Рига, 1980.
144. Аболтынь Д.Э. Низкотемпературная туннельная люминесценция и фотолит щелочно-галогидных кристаллов типа  $NaCl$ . - Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. Рига, 1981.
145. Миллерс Д.К. Исследование роли туннельной рекомбинации в процессах накопления радиационных дефектов в ЩГК. - Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. Рига, 1975.
146. Роголис У.Т. Температурная зависимость туннельной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов и натриевосиликатных стекол. - Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. Рига, 1986.
147. Чернов С.А. Короткоживущие состояния электронной и ионной подсистем и радиационные процессы в щелочно-галогидных кристаллах. - Автореф. дис... докт. физ.-мат. наук. Саласпилс, 1984.
148. Витол И.К. Механизмы фотодиссоциации и излучательной рекомбинации дефектов в твердой матрице  $A^I B^{VII}$ . - Автореф. дис... докт. физ.-мат. наук. Тарту, 1975.
149. Колк Ю.В. Низкотемпературное создание и преобразование радиационных парамагнитных дефектов в кристаллах  $KCl$  и  $RbCl$ . - Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. Тарту, 1984.
150. Тайиров М.М. Низкотемпературное создание ВУФ-радиацией пар дефектов Френкеля в  $KCl$ ,  $KBr$  и  $CsBr$ . - Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. Тарту, 1983.

151. Котомин Е.А. Роль туннелирования в процессах накопления радиационных дефектов и в теории диффузионно-контролируемых реакций. - Автореф.дис...канд.физ.-мат.наук. Рига, 1975.
152. Шлюгер А.Л. Электронная структура и туннельная рекомбинация дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - Автореф.дис...канд.физ.-мат.наук. Москва, 1981.
153. Janson J.L., Rachko Z.A. Nature and impurity-induced UV luminescence of MgO. - *Phys.stat.sol.(a)*, 1979, v.53, p.121-126.
154. Луцник Ч.Б., Васильченко Е.А., Либлик Н.К., Луцник А.Ч., Луцник Н.Е. Люминесценция, автолокализация и распад на дефекты экситонов в ионных кристаллах ( $\text{CsBr}$ ). - *Изв.АН СССР, сер.физ.*, 1982, т.44, № 2, с.343-348.
155. Экабер М., Шнэгг Р.А., Рэдин И.Р. Туннельный перенос электрона: влияние на люминесценцию F-центров в щелочных галогенидах. - *Изв.АН СССР, сер.физ.*, 1973, т.37, в.4, с.696-699.
156. Грачев В.Ф., Дейген М.Ф. Двойной электронно-ядерный резонанс примесных центров в неметаллических кристаллах. - *УФН*, 1978, т.125, № 4, с.631-663.
157. Березин А.А. Полуэмпирическая модель в теории радиационного распада возбужденного F-центра.  
- *Вестник ЛГУ, сер.физ.*, 1970, № 4, <sup>В. I,</sup> с.38-46.
158. Луцник Ч.Б., Васильченко Е.А., Луцник Н.Е., Пунг Л.А. Релаксированные и нерелаксированные электронные возбуждения в кристаллах  $\text{NaCl}$ . - *Труды ИФ АН ЭССР*, 1972, т.39, с.3-46.
159. Васильченко Е.А. Экситонные процессы в кристаллах  $\text{CsBr}$  и  $\text{CsBr-Tl}$ .  
- *Труды ИФ АН ЭССР*, 1972, т.39, с.47-63.

160. Ueta M. Color Centre studies in alkali halides by pulsed electron beam irradiation. - J.Phys.Soc.Japan, 1967, v.23, p.1265-1279.
161. Dietrich H.B., Murray R.B. Kinetics of the diffusion of self-trapped holes in alkali halide scintillators. - J. Lumin., 1972, v.5, N 1, p.155-170.
162. Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М. Итоги науки и техники. Физ. хим. кинетика. М.: ВИНТИ, 1973, т.2; 1978, т.5.
163. Бурштейн А.И., Якобсон Б.И. Дистанционная теория реакций переноса в конденсированных средах. - Хим. выс. энергий, 1980, т.14, с.291-306.
164. Alexandrov I.V., Khairutdinov R.F., Zamaraev K.I. Electron tunneling in solid state redox reactions. - Chem.Phys., 1978, v.32, p.123-141.
165. Овчинников А.А., Овчинникова М.Я. К теории элементарных реакций электронного переноса в полярной жидкости. - ЖЭТФ, 1969, т.56, № 12, с.1278-1289.
166. Curie D. Excitation et recombination dans les centres luminescents en voisinage de la limite d'absorption fondamentale. - J.Physique, 1967, Suppl. N 5-6, v.28, p.C3-105-C3-111.
167. Гайлитис А.А. Вероятность спонтанного излучательного перехода электрона между дефектами. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, в.3. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1975, с.26-41.
168. Karthenser E., Evrard R., Williams F. Radiative recombination of donor-acceptor pairs in polar semiconductors. - Phys. Rev. B, 1980, v.21, N 2, p.648-685.

169. Jefferson J.H., Hagston W.E., Sutherland H.H. Theory of transition energies and radiative lifetimes of isolated near-neighbour donor-acceptor pairs. - J.Phys.C: Sol.St.Phys., 1975, v.8, p.3457-3467.
170. Иванов Г.К., Кожушнер М.А. Теория межпримесного туннелирования электронов в твердых телах. - ФТТ, 1978, т.20, № 1, с.9-16.
171. Иванов Г.К., Кожушнер М.А., Шлюгер А.Л. Механизм и кинетика радиационно-туннельных переходов. - Хим.Физика, 1982, т.2, № 7, с.907-914.
172. Иванов Г.К., Кожушнер М.А. Туннельный перенос электрона. Эффекты взаимосвязи электронного и ядерного движений. - Хим. Физика, 1982, т.2, № 8, с.1039-1054.
173. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. - М.: ИИЛ, 1947. Гл.3, §6.
174. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. - М.: Химия, 1986.
175. Noyes R.M. Kinetics of diffusion-controlled reactions. - Progr.React.Kinetics, 1961, v.1, p.129-160.
176. Пшежецкий С.Я. Механизм и кинетика радиационно-химических реакций. - М.: Химия, 1968.
177. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. /Пер.с англ.под ред.Н.Н.Боголюбова. - М.: Мир, 1983.
178. Смолуховский М. - В кн.: Коагуляция коллоидов. - М.: Об.научн.техн.изд-во, 1936, с.7-39.

179. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. - М.: Высшая школа, 1978.
180. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. - М.: Высшая школа, 1974.
181. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. - М.: Изд-во АН СССР, 1967.
182. Туницкий Н.Н. Диффузия и случайные процессы. - Новосибирск: Наука, 1970.
183. Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики. - М.: Химия, 1972.
184. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. - М.: Химия, 1973.
185. Мельвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах./Пер.с англ.под ред.И.П.Белецкой. - М.: Химия, 1975.
186. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. - М.: Наука, 1966.
187. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. - М.: Наука, 1978.
188. Бурштейн А.И. Молекулярно-кинетические аспекты химической физики конденсированного состояния. - Успехи химии, 1978, т.47, в.2, с.213-234.
189. Waite T.R. Theoretical treatment of the kinetics of diffusion-limited reactions. - Phys.Rev., 1957, v.107, N 5, p. 463-470; J.Chem.Phys., 1958, v.28, N 1, p.103-106.
190. Leibfried G. Berstrahlangeffekte in Fostkorhern. -Stuttgart: Teubner-Verlag. 1965, p.266-279.

191. Калнинь Ю.Х. Кинетика процессов рекомбинации в твердых телах (учет пространственной корреляции). - Автореф.дис...докт. Физ.-мат.наук. Саласпилс, 1983.
192. Sonder E. Radiation annihilation of F-aggregate centers in KCl. - Phys.Rev.B, 1972, v.5, p.3259-3265.
193. Винецкий В.Л., Ясковец И.И. Теория квазистационарных реакций между точечными дефектами в кристаллах. - ФТТ, 1972, т.14, в.10, с.3046-3052.
194. Тале И.А. Модуляционная термоактивационная спектроскопия электронно-ионных процессов в широкощелевых твердых телах. - Автореф.дис...докт.физ.-мат.наук. Саласпилс, 1982.
195. Лисицын В.М., Сигимов В.И., Яковлев В.Ю. Распад электронных возбуждений на пары Френкелевских заряженных дефектов в KI. - ФТТ, 1982, т.24, в.9, с.2747-2752.
196. Лисицын В.М. Образование радиационных дефектов при распаде электронных возбуждений в кристаллах со сложной структурой решетки. - Автореф.дис...докт.физ.-мат.наук. Рига, 1980.
197. Виньярд Дж. Динамика радиационных повреждений. - УФН, 1961, т.74, с.435-459.
198. Агранович В.М., Кирсанов В.В. Проблемы моделирования радиационных повреждений в кристаллах. - УФН, 1976, т.118, с.3-51.
199. Орлов А.И., Трушин Ю.В. Энергия точечных дефектов в металлах. - М.: Атомиздат, 1983.
200. Corbett J.W., Bourgoin J.C., Weigel C. Mechanism of defect production. - In: Radiation Damage and Defects in Semiconductors, 1973, London: Inst of Physics, p.1-15.

201. Cheng L.J., Corbett J.W. Defect creation in electronic materials. - Proceedings of IEEE, 1974, v.62, N 9, p.1208-1214.
202. Corbett J.W., Bougroun T.C. Defect creation in semiconductors.- N.-Y: State university press, 1973.
203. Dienes G.J., Smoluchowski R. Dynamics of replacement sequences of crowdions. - J.Phys.Chem.Sol., 1976, v.37, p.97-100.
204. Машинное моделирование при исследовании материалов. - Сборник переводов - М.: Мир, 1974.
205. Lück G., Sizmann R. Defektstrukturen bei hoher Frenkeldefektdichte. - Phys.stat.sol., 1964, v.6, N 1, p.263-272.
206. Lück G., Sizmann R. Der Aufbau von Defektanhäufungen durch spontane Frenkelpaar - Rekombination. - Phys.stat.sol., 1966, v.14, N 2, p.507-510.
207. Lück G., Sizmann R. The Radiation Annealing of Frenkel Defects. - Phys.stat.sol., 1964, v.5, N 2, p.683-691.
208. Lück G., Sizmann R. Spontane Frenkeldefektrekombination. - Phys.stat.sol., 1966, v.14, N 1, K61-63.
209. Lück G., Bradatsch H., Sizmann R. Computer experiments on the radiation annealing of Frenkel defects. - Nucleonik, 1966, v.8, p.256-263.
210. <sup>Калминь Ю. X.</sup> Теория процессов рекомбинации при наличии корреляции между однотипными и разнотипными частицами. - Изв. АН Латв.ССР, сер.Физ.и техн.н., 1983, № 1, с.104-106.
211. Пирогов Ф.В. Кинетика диффузионно-контролируемых рекомбинационных процессов в твердых телах. - Автореф.дис...канд. Физ.-мат.наук. Саласпилс, 1981.
212. Bosch A. Probability calculations on the auto-annihilation of radiation damage. - Radiation Effects, 1971, v.8, p.63-70.

213. Pooley D. The saturation of F-centre production in alkali halides under proton irradiation. - *Brit.J.Appl.Phys.*, 1966, v.17, p.855-861.
214. Hughes A.E., Pooley D. High dose proton irradiation of alkali halides. - *J.Phys.C: Sol.Stat. Phys.*, 1971, v.4, p.1963-1976.
215. Антонов-Романовский В.В. Об образовании в твердом теле больших скоплений частиц одного сорта. - *ФТТ*, 1981, т.23, в.8, с.2384-2393.
216. Антонов-Романовский В.В. Об образовании в твердом теле скопления частиц при возбуждении. - *ФТТ*, 1983, т.25, в.2, с.599-601.
217. Винецкий В.Л., Кондрачук А.В. О механизме статистической кластеризации точечных дефектов. - *Укр.Физ.журн.*, 1982, т.27, № 3, с.383-387.
218. Винецкий В.Л. Генерационно-рекомбинационный механизм образования точечных дефектов в кристаллах. - *ФТТ*, 1983, т.25, в.4, с.1159-1165.
219. Dettmann K. Spontane Rekombination von Frenkelpaaren. - *Phys.stat.sol.*, 1965, v.10, N 1, p.269-302.
220. Dettmann K., Leibfried G., Schroeder K. Spontaneous recombination of Frenkel pairs for electron irradiation. - *Phys.stat.sol.*, 1967, v.22, N 2, p.423-432.
221. Калнинь Ю.Х., Крикис Ю.Ю. Моделирование кинетики накопления точечных дефектов в одномерном кристалле. - *Изв. АН Латв.ССР, сер.Физ.техн.н.*, 1983, № 1, с.104-106.
222. Широков Ф.В., Палагашвили Е.И. Моделирование на ЭВМ низкотемпературного накопления френкелевских дефектов.

- Изв. АН Латв.ССР, сер.Физ.техн.н., 1984, № 4, с.46-53;  
1985, № 2, с.27-31.
223. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. - М.: Мир, 1980.
224. Nakagawa M., Mansel W., Böning K. Spontaneous recombination of Frenkel defects in neutron-irradiated metals. - Phys. Rev. B, 1979, v.19, N 2, p.742-748.
225. Nakagawa M. Saturation phenomena in irradiated metals at low temperature.-J.Nucl.Mat., 1982, v.108/109, p.194-200.
226. Nakagawa M., Mansel W., Böning K. High-dose neutron irradiation effects in fcc metals at 4.6 K. - Phys.Rev.B, 1977, v.16, N 12, p.5285-5302.
227. Duesing G., Sassin W., Shilling W., Hemmerich H. Defect Production During Low Temperature Electron Irradiation. - Cryst.Latt.Defects, 1969, v.1, N 1, p.55-68.
228. Becker D.E., Dworschak F., Wollenberger H. Analysis of point defect states in copper. - Phys.stat.sol.(b), 1972, v.54, N 1, p.455-465.
229. Mercier E., Guillot G., Nonailhat A. Kinetics of defect <sup>accumulation</sup> under electron irradiation in KBr at 4 K. -Phys.Rev.B, 1979, v.20, N4, p.1678-1686.
230. Эланго М.А. Механизм и кинетика создания радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах рентгеновскими лучами. - Труд ИФА АН ЭССР, 1974, т.42, с.175-190.
231. Lidiard A.B. Energy stored irradiated in NaCl crystal. - Comm. on Solid State Physics, 1978, v.8, N 4, p.70-80.

232. Hermann F., Pinard P. The Penetration of Electrons in Alkali Halides Single Crystals. - J.Phys.C: Sol.St.Phys., 1970, v.3, p.1037-1041.
233. Lennartz R., Dworschak H., Wallenberger H. - Accumulation of Frenkel defects in metals. - J.Phys.C:Sol.St.Phys., 1977, v.7, p.2011-2020.
234. Schroeder K., Dettmann K. Diffusion reactions in long-range potentials. - Z.Phys.B, 1975, v.22, p.345-350.
235. Schroeder K. Diffusion reactions of point defects. Jülich: Atom. Res. Centre, 1974.
236. Витол И.К., Зипар В.Э., Круминь В.Я., Миллер Д.К. Механизмы генерации радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - В кн.: Труды межвуз.конф.по радиац.физ., 1967. Томск: Гос.ун-т, 1970, с.46-50.
237. Sonder E. Trapping of mobile interstitials during irradiation of alkali halides. - Phys. Rev. B, 1975, v.12, N 12, p.1516-1525.
238. Лисицын В.М., Лисицына Л.А., Сигимов В.И. Пространственное разделение компонентов первичных пар радиационных дефектов в ионных кристаллах. - ФТТ, 1977, т.19, в.10, с.1495-1497; 1982, т.24, с.2747-2752.
239. Noolandi I., Hong K.M., Street R.A. A geminate recombination model for photoluminescence decay in plasma-deposited amorphous Si:H. - Sol.St.Comm., 1980, v.34, N 1, p.45-48.
240. Shroeder K. Low density approximation for diffusion annealing of Frenkel defects. - Radiat.Effects, 1973, v.17, p. 103-118.
241. Kalnin Yu.H., Pirogov F.V. On rate equations in the theory of diffusion-controlled reactions. - Phys.stat.sol.(b), 1977, v.84, N 2, p.521-527.

242. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галогидных кристаллов. - Рига: Зинатне, 1979.
243. Алукер Э.Д., Дейч Р.Г., Пирогов Ф.В., Чернов С.А. Кинетика термически активированного движения дырок в щелочно-галогидных кристаллах. - ФТТ, 1980, т.22, с.3689-3694.
244. Tanimura K., Itoh N. The hopping motion of the self-trapped exciton in NaCl. - J.Phys.Chem.Sol., 1981, v.42, N 10, p.901-910.
245. Докторов А.Б., Бурштейн А.И. Квантовая теория дистанционного переноса, ускоренного диффузией. - ЖЭТФ, 1975, т.68, в.1, с.1349-1362.
246. Александров И.В. Магнитная релаксация. - М: Наука, 1975.
247. Докторов А.Б., Киприянов А.А., Бурштейн А.И.. Влияние кинематики сближения частиц в растворах на передачу энергии между ними. - ЖЭТФ, 1978, т.74, с.1184-1198.
248. Kuřba J., Sipp B. On the use of analytical approximate expressions for the transfer rate in excitation transfer kinetics. - J.Lumin., 1985, v.33, N 3, p.255-260.
249. Tāle I., Kulis P., Kronghans V. Recombination luminescence mechanisms in  $Ba_3(PO_4)_2$ . - J.Lumin., 1975, v.20, p.343-347.
250. Кулис П.А. Диффузионно-контролируемая рекомбинация дырок в кристалле  $\alpha - Al_2O_3$ . - В кн.: Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах. Рига: ЛГУ им.П.Стучки, 1983.С.97-108.

251. Saidoh M., Itoh N. H-centre interaction during thermal annealing in KBr. - J.Phys.Chem.Sol., 1973, v.34, N 10, p.II65-II71.
252. Косевич А.М. Основы механики кристаллической решетки. - М.: Наука, 1972.
253. Eshelby J.D. Continuum theory of lattice defect interaction. - Sol.St.Phys., 1956, v.3, p.79-144.
254. Scheu W., Frank W., Kronmüller H. Elastic interaction between crowdions and extended atomic defects in isotropic media. - Phys.stat.sol.(b), 1977, v.82, N 2, p.523-530.
255. Bachmann K., Peisl H. Elastic distortions and interactions of point defects in KBr. - J.Phys.Chem.Sol., 1970, v.31, N 12, p.I525-I530.
256. Мотт Н., Месси Г. Теория атомных столкновений. - М.: Мир, 1969.
257. Spruch L., Rosenberg L. Lower bound on the scattering length. - Phys.Rev.A, 1975, v.12, N 4, p.I297-I304.
258. Debye R. Coulomb interaction in diffusion-limited reactions. - Trans.Electrochem.Soc., 1942, v.82, p.265-270.
259. Бяков В.М., Гришкин В.Л., Овчинников А.А. Рекомбинация ион-электронных пар в присутствии акцептора. - Препринт ИТЭФ-40, М., 1977.
260. Луцкич Ч.Б. Исследование центров захвата в щелочно-галонидных кристаллофосфорах. - Труды ИФА АН ЭССР, 1955, т.3, с.3-230.
261. Chen R. Methods for kinetic analysis of thermally stimulated process. - J.Mater.Sci., 1976, v.11, p.I521-I541.
262. Tale I.A. Trap spectroscopy for fractional glow technique. - Phys.stat.sol.(a), 1981, v.66, N 1, p.65-75.

263. Gunsul C.J.W., Martens M., Mehrkam L., Williams F. Inter-pair energy transfer and donor-acceptor dipairs. - J.Lumin. 1970, v.I,2, N I, p.94-105.
264. Dienes G.J., Hatcher R.D., Smoluchowski R. Formation and structure of H'-centres. - J.Phys.Chem.Sol., 1970, v.31, p.701-705.
265. Yoo M.H., Butler W.H. Steady-state diffusion of point defects in the interaction force field. - Phys.stat.sol.(b), 1977, v.77, N I, p.181-193.
266. Faraday B.J., Compton W.D. Defect accumulation in KCl under low-temperature X-irradiation. - Phys.Rev., 1965, v.138A, p.893-910.
267. Бурлацкий С.Ф., Овчинников А.А., Пронин К.А. Стохастическая агрегатизация реагирующих частиц и кинетика их гибели. - ЖЭТФ, 1987, т.92, в.2, с.625-637.
268. Karasawa T., Hirai M. The efficiency of F-centre formation in KCl between 10 K and 80 K. - J.Phys.Soc.Japan, 1972, v.33, p.1728-1734.
269. Dienes G.J., Smoluchowski R. Dynamics of replacement sequences and of crowdions. - J.Phys.Chem.Sol., 1976, v.37, p.92-97.
270. Srivasan T.M., Compton W.D. X-ray generation of colour centres. - Phys.Rev., 1967, v.137, p.A 264-272.
271. Saidoh M., Itoh N. Interaction of interstitials with monovalent impurities in KBr. - J.Phys.Soc.Japan, 1970, v.29, p.156-161; Sol.St.Comm., 1973, v.13, p.431-435.

272. Hirai M., Kondo J., Joshinari T., Ueta M. Color centre formation and bleaching in KCl and NaCl by electron<sup>beam</sup> irradiation. - J.Phys. Soc.Jap., 1971, v.30, p.440-448.
273. Hobbs L.W., Hughes A.E., Pooley D.A. Study of interstitial clusters in irradiated alkali halides. - Proc.Roy.Soc. A, 1973, v.332, p.167-185.
274. Call P.J., Hayes W., Scott J.P., Hughes A.E. Radiolysis of alkali-earth fluorides. - J.Phys.C: Sol.St.Phys., 1974, v.7, p.2417-2427.
275. Михайлов А.И. О возможной роли туннельного эффекта в радиационных реакциях в твердых органических веществах. - ДАН СССР, 1971, т.197, с.136-139.
276. Воеводский В.В. Физика и химия элементарных химических процессов. - М.: Наука, 1970.
277. Вайсбурд Д.И., Мелик-Гайказян И.Я. Накопление F центров в ионных кристаллах. - ДАН СССР, 1965, т.165, с.1029-1032.
278. Soul P.B. F centre saturation phenomena in KCl during low-energy electron irradiation. - Phys.stat.sol.(b), v.42, p.801-812.
279. Peak D., Corbett J.W. Diffusion-controlled reaction kinetics. - Phys.Rev.B, 1972, v.5, N4, p.1226-1237.
280. Чернов С.А., Гаврилов А.А., Эцин С.С. Влияние примесей гомологического катиона на процессы образования радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - Изв.АН Латв.ССР, сер.Физ.техн.н., 1983, № 6, с.27-34.
281. Чернов С.А., Гаврилов В.В., Малышев А.А. Генерация радиационных дефектов в ЩГК с примесью натрия. - ФТТ, 1984, т.26, в.1, с.289-291.

282. Dauletbekova A., Elango A. Conversion of  $F-H_A$  pairs into  $d, I_A$  pairs in KBr-Li and KBr-Na at 30 K. - Phys.stat.sol.(b), 1981, v.108, N 2, p.299-305; 1982, v.112, N2, p.445-460.
283. Нечаев А.Ф. Радиолитз щелочно-галогидных кристаллов с гомологической катионной примесью.  
- Автореф.дис...канд.хим.наук. Ленинград, 1975.
284. Акилбекова А.А., Эланго А.А. Температурная зависимость и энергия активации дефектообразования в KBr с различной концентрацией дефектов. - ФТТ, 1980, т.22, в.12, с.307-3611.
285. Ross T.K. Metal corrosion. An Engineering Design Guide, Oxford: Univ.Press, 1977.
286. Stoneham A.M. Theory of Defects and Defect Processes. - Advances in Physics, 1979, v.28, N 4, p.457-492.
287. Чувылкин Н.Д., Казанский В.Б. Кластерный квантово-химический анализ спектроскопических характеристик поверхностных структур на окислах. - Журн.Физ.хим., 1987, т.61, № 3, с.745-755.
288. Toyozawa J. A proposed model of excitonic mechanism for defect formation in alkali halides. - J.Phys.Soc.Japan, 1978, v.44, p.482-487.
289. Гаврилов В.В., Нестерова С.Н., Ситдииков А.М., Чернов С.А., Эцин С.С. Температурная зависимость эффективности накопления и кинетики аннигиляции первичных Френкелевских дефектов в кристаллах KCl и KCl- $\gamma$  в области температур 15-80 К. - Изв. АН Латв.ССР, сер.Физ.техн.н., 1983, № 1, с.35-42.
290. Стоунхэм А.М. Теория дефектов. - М: Мир, 1978.
291. Физика примесных центров в кристаллах. - Таллин: Из-во АН ЭССР, 1972.

292. Петрашень М.И., Абаренков И.В., Березин А.А., Эварестов Р.А. Применение схемы Хартри-Фока для расчета электронных центров в ионных кристаллах. - В кн.: Проблемы теоретической физики, в.1: Из-во ЛГУ, 1974, с.208-262.
293. Кристофель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. - М.: Наука, 1974.
294. Левин А.А. Введение в квантовую химию твердого тела. - М.: Химия, 1974.
295. Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. т.1. - М.: Мир, 1984.
296. Волков С.В., Засуха В.А. Квантовая химия координационных конденсированных систем. - Киев: Наукова думка, 1985.
297. Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. - М.: Наука, 1984.
298. Дункен Х., Лыгин В.И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. - М.: Мир, 1980.
299. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. - М.: Химия, 1979.
300. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры./Под. ред. Сегал, в 2-х т. - М.: Мир, 1980.
301. Тележкин В.А., Толпыго К.Б. Теория электронной структуры радиационных дефектов в полупроводниках. - Физ.и техн.полупров., 1982, т.16, в.8, с.1337-1364.
302. Эварестов Р.А. Квантово-химические методы в теории твердого тела. - Л.: Из-во ЛГУ, 1982.
303. Computer Simulations of Solids./Eds. Catlow C.R.A., Mackrodt W.C.-Berlin: Springer, 1982.
304. Computational methods for large molecules and localized states in solids. - N.Y: Plenum Press, 1972.

305. Тезисы докладов 2 Всес.конф. по квантовой химии твердого тела. - Рига: ЛГУ, 1985.
306. Kung A.Y.S., Kunz A.B., Vail J.M. Unrestricted Hartree-Fock cluster analysis of F and F<sub>A</sub> centers in alkali halides. - Phys.Rev.B, 1982, v.26, N 6, p.3352-3360.
307. Vail J.M., Harker A.H., Harding J.H., Saul P. Calculations for electronic point defects with self-consistent lattice polarisation. - J.Phys.C: Sol.St.Ph., 1984, v.I7, NI2, p.3401-3414.
308. Котомин Е.А., Шлюгер А.Л. Квантово-химический подход к исследованию процессов в неметаллических кристаллах. - Журн. Физ.хим., 1987, т.61, № 3, с.745-755.
309. Shluger A.L., Kotomin E.A., Kantorovich L.N. Quantum-chemical simulation of impurity-induced trapping of a hole: [Li]<sup>o</sup> centre in MgO. - J.Phys.C: Sol.St.Ph., 1986, v.I9, p.4183-4199.
310. Pople J.A., Beveridge D.L. Approximate molecular orbital theory. - N.Y.: Mc Graw-Hill, 1970.
311. Lovchikov V.A., Evarestov R.A. Large unit cell calculations of solids in the CNDO approximation. - Phys.stat.sol.(b), 1977, v.I9, N 2, p.743-751.
312. Head J.D., Mitchell K.A.R., Williams M.L. Some comments on parameterisation of the CNDO method for LiF. - Molec.Phys., 1975, v.29, N 6, p.1929-1932.
313. Harker A.H., Larkins F.P. A large unit cell semiempirical molecular orbital approach to solids. - J.Phys.C: Sol.St. Phys., 1979, v.I2, p.2487-2517.
314. Perkins P., Marwaha A., Stewart J. An improved LCAOSCF method for three-dimensional solids and its application. - Theor.Chim.Acta, 1980, v.57, N I, p.I-15.
315. Jug K., Nanda D.N. SINDO/I. A semiempirical SCF MO method for molecular binding energy and geometry. - Theor.Chim. Acta, 1980, v.57, N I, p.95-105.

316. Pantelides S.T., Mikish D.J., Kunz A.B. Correlation effects in energy band theory. - Phys.Rev.B, 1974, v.10, N 6, p.2602-2612.
317. Fowler W.B. Influence of electronic polarisation of the optical properties of insulators. -Phys.Rev., 1966, v.151, N 2, p.657-667.
318. Ermoshkin A.N., Kotomin E.A., Shluger A.L. The semiempirical approach to electronic structure of ionic crystal surface. - J.Phys.C: Sol St.Ph., 1982, v.15, N 4, p.847-861.
319. Бандура А.В., Новоселов Н.П., Эварестов Р.А. Использование метода ШПД с модифицированными потенциалами отталкивания. - Теор.эксп.хим., 1976, т.12, № 5, с.598-605.
320. Guseinov I.I. Analytical evaluation of one- and two-center hybrid integrals for Slater -type orbitals. - J.Chem.Phys., 1977, v.67, N 8, p.3837-3839.
321. Itoh N., Stoneham A.M., Harker A.H. The initial production of defects in alkali halides. - J.Phys.C: Sol.St.Ph., 1977, v.10, N 12, p.4197-4214.
322. Shluger A.L. Application of molecular models to electronic structure calculations of defects in oxide crystals. I. Parameterization of the modified INDO method.-Theor.Chim.Acta, 1985, v.66, p.355-363.
323. Geisser Ch., Shluger A.L. Application of molecular models to electronic structure calculations of defects in oxide crystals. -Phys.stat. sol.(b), 1986, v.135,N2,p. 669 - 680.
324. Cade P.E., Stoneham A.M., Tasker P.W. Self-trapped hole( $V_k$  centre) in NaCl-type alkali halides. - Phys.Rev.B, 1984, v.30, N 8, p.4621-4639.

325. Mainwood A., Stoneham A.M. Dimension changes due to aligned  $V_K$ -centers and H-centers in ionic crystals. - J.Phys.C: Sol. St.Phys., 1975, v.8, N 9, p.3059-3065.
326. Dakss M.L., Mieher R.L. ENDOR study of the H centre in LiF. - Phys.Rev., 1969, v.187, N 3, p.1053-1061.
327. Толпыго К.Б. Состояние теории поляризации идеальных ионных и валентных кристаллов. - УФН, 1961, т.74, в.2, с.269-288.
328. Kantorovich L.N. Multipole theory of the polarization of solids by point defects.II. The point-charge approximation. - Phys.stat.sol.(b), 1984, v.123, N 2, p.325-334.
329. Канторович Л.Н. Влияние поляризации кристаллов диэлектриков на строение и туннельную рекомбинацию радиационных дефектов. - Автореф.дис...канд.Физ.-мат.наук. Саласпилс, 1985.
330. Pantelides S.T. Comment on the valence-band widths of alkali halides. - Phys.Rev.B, 1976, v.13, N4, p.1843-1845.
331. Kotomin E.A., Shluger A.L. Quantum-chemical simulation of Frenkel defect separation in a LiF crystal. - Sol.St.Comm., 1981, v.40, N 6, p.669-672.
332. Гаврилов В.В., Чернов С.А., Эцин С.С. Кинетика аннигиляции Френкелевских пар дефектов в KCl при 16 К. - ФТТ, 1982, т.24, в.8, с.2481-2483.
333. Нестерова С.Н. Кинетика аннигиляции Френкелевских пар дефектов в щелочно-галогидных кристаллах с гомологическими анионными примесями. - Автореф.дис...канд.Физ.-мат.наук. Саласпилс, 1983.

334. Нестерова С.Н., Рулев Ю.П. Туннельная рекомбинация  $v_k - TI^0$  центров в KCl. - Изв. АН Латв.ССР, сер.Физ.техн.н., 1980, № 5, с.48-52.
335. Нестерова С.Н. Уточнение величины радиуса туннелирования пар  $v_k - TI^0$  центров в кристаллах KCl-Tl. - Изв. АН Латв.ССР, сер.Физ.техн.н., 1981, № 3, с.44-45.
336. Андреев А.А., Косарев А.И., Коугия К.В., Шлимак И.С. Туннельная рекомбинация в a-Si (H) в области "высоких" температур 300-500 К. - Физ.техн.полупр., 1984, т.18, в.9, с.1647-1650.
337. Kotomin E.A., Nagornyi A.N., Tale I.A., Tale V.G. Impurity hopping recombination in mixed and heavily doped alkali halide crystals.-Int.Conf.Defects in Insulating Crystals, Riga, 1981. Preprint N 26.
338. Barland M., Duval E., Nonailhat A. Migration et recombinaison des porteurs de charge dans KI:Tl. - J.Physique, 1980, v.41, p.75-82.
339. Ranfagni A., Mugnai D., Bacci M., Viliiani G., Fontana M.P. - The optical properties of thallium-like impurities in alkali halide crystals. -Adv.in Phys., 1983, v.32, N 6, p.823-905.
340. Evarestov R.A., Ermoshkin A.N. The periodic defect model for impurity centers in the KCl crystal. - In: Abstr.Int.Conf. Defects in Insulating Crystals. -Riga, Zinatne,1981,p.444-445.
341. Завт Г.С., Кристофель Н.Н., Шуличенко Б.В. Расчет примесных электронных состояний в кристалле KCl методом функций Грина. - В кн.: Физика примесных центров в кристаллах. - Таллин: Из-во АН ЭССР, 1972, с.53-62.
342. Ермошкин А.Н., Котомин Е.А., Тале И.А., Эварестов Р.А. По-

- ложение уровней  $\text{Ti}^0$  центра относительно зон кристалла KCl.  
- Опт.и спектр., 1982, т.53, в.1, с.186-188.
343. Осминин В.С., Завт Г.С., Зазубович С.Г., Нийлиск А.И. Переходы с переносом заряда в  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{In}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{2+}$  центрах в KCl. - Изв. АН СССР, сер.физ., 1974, т.38, № 6, с.1235-1237.
344. Алукер Э.Д., Семенова В.О механизме ионизации активатора в щелочно-галлоидных кристаллах при низких температурах. - Изв. АН Латв.ССР, сер.физ.техн.н., 1973, № 5, с.12-17.
345. Алукер Э.Д., Флеров В.И., Чернов С.А. Влияние температуры на вероятность автолокализации и захвата дырок примесными центрами в щелочно-галлоидных кристаллах. - ФТТ, 1979, т.12, в.12, с.3660-3665.
346. Алукер Э.Д., Мезина И.П. Рекомбинация и захват дырок в KCl-Ti при термовысвечивании. - Опт.и спектр., 1975, т.39, в.1, с.101-106; 313-316.
347. Zazubovich S.G. Luminescence due to trapping of holes by  $\text{In}^+$  and  $\text{In}^+v_c$  centers in KCl. - Phys.stat.sol.(b), 1972, v.50, N 2, p.785-793.
348. Осминин В.С. Оптическая делокализация дырок с  $\text{Ti}^{++}$  центров в KCl-Ti. - ФТТ, 1974, т.16, в.2, с.560-561.
350. Adair M., Leung C.H., Song K.S. Equilibrium configuration of the self-trapped exciton in  $\text{CaF}_2$  and  $\text{SrF}_2$ . - J.Phys.C: Sol.St.Phys., 1985, v.18, p.L909-913.
351. Williams R.T., Song K.S., Faust W.L., Leung C.H. Off-centre self-trapped excitons and creation of lattice defects in alkali halide crystals.-Phys.Rev.B,1986,v.33,N10,p.7232-7240.
352. Мендзиня А.С., Тале И.А. Туннельная люминесценция в кварцевых стеклах. - В кн.: Ученые записки ЛГУ им.П.Стучки, 1973, т.182, с.64-75.

353. Шлюгер А.Л. Моделирование образования пары дефектов Френкеля в диоксиде кремния. - В кн.: Моделирование на ЭВМ структурно-чувствительных свойств в кристаллических матрицах. - Л: ФТИ, 1986, с.117-118.
354. Sokolov V.O., Sulimov V.B. Semi-empirical calculations of oxygen vacancy. - *Phys.stat.sol.(b)*, 1986, v.135, N 1, p.369-377.
355. Соколов В.О., Сулимов В.Б. Численное моделирование дефектов в кварцевом стекле. - Препринт № 149, ИОФ АН СССР, 1986.