

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ ЛАТВИЙСКОЙ ССР

ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. П. СТУЧКИ

**КОТОМИН Евгений Алексеевич**

РОЛЬ ТУННЕЛИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ НАКОПЛЕНИЯ  
РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ И В ТЕОРИИ ДИФФУЗИОН-  
НО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ РЕАКЦИЙ

(01.04.07 - физика твердого тела)

**Д и с с е р т а ц и я**

на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель:

Зав. отделом Проблемной лабораторией  
физики полупроводников ЛГУ  
канд. физ.-мат. наук И. А. ТАЛЕ

Рига - 1975

# СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА I. ТУННЕЛЬНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ (Обзор) .....	8
§ 1. Классификация процессов, включающих туннелирование .....	8
§ 2. Проявления туннельного эффекта .....	12
I.2.1. Делокализация электронов во внешнем электрическом поле .....	12
I.2.2. Межзонное туннелирование .....	14
I.2.3. Процессы миграции электронов .....	15
I.2.4. Перенос ионов .....	17
ГЛАВА II. ТУННЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ЛОКАЛИЗОВАН- НЫХ ДЕФЕКТОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ .....	19
§ 1. Туннельная рекомбинация донорно-accep- торных пар в полупроводниках .....	19
§ 2. Туннельная рекомбинация в ШПК .....	25
2.2.1. Модели туннелирования .....	29
2.2.2. Эффективный радиус туннелирования ....	31
2.2.3. Кинетика затухания и пространственное распределение дефектов .....	36
2.2.4. Туннелирование из возбужденного состоя- ния .....	42

<b>Г Л А В А У. ТЕОРИЯ ДИФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМОЙ ТУННЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ .....</b>	<b>86</b>
§ 1. Диффузионная и зонная модели рекомбина- ционного процесса .....	87
§ 2. Теория диффузионно-контролируемых реак- ций .....	89
5.2.1. Отсутствие электростатического взаимо- действия .....	89
5.2.2. Учет кулоновского взаимодействия .....	91
§ 3. Теория диффузионно-контролируемой тун- нельной рекомбинации .....	93
5.3.1. Постановка задачи .....	93
5.3.2. Выбор начальных и граничных условий ...	94
5.3.3. Квазистационарное приближение .....	95
5.3.4. Константа скорости рекомбинации .....	97
5.3.5. Квазистационарный радиус рекомбинации..	98
5.3.6. Кинетика установления КРР .....	100
5.3.7. Учет кулоновского взаимодействия в тео- рии ДКТР .....	102
5.3.8. Обобщение на хаотическую смесь частиц..	108
§ 4. Интерпретация параметров в диффузионной и зонной моделях .....	109
§ 5. Применение теории ДКТР к $V_k$ центрам в ЩК .....	112
§ 6. Заключение по главе .....	117
<b>О Б Щ Е Е    З А К Л Ю Ч Е Н И Е    .....</b>	<b>120</b>
<b>Л И Т Е Р А Т У Р А    .....</b>	<b>123</b>

## В В Е Д Е Н И Е

Представления о туннелировании электрона сквозь потенциальный барьер, высота которого превышает его полную энергию, появились почти одновременно с квантовой механикой. Конкретные формы проявления этого процесса определяются природой барьера.

Среди многочисленных проявлений туннелирования можно назвать: 1) делокализацию электрона в сильном электрическом поле и межзонные переходы; 2) некоторые явления, связанные с переносом как электронов по локальным состояниям в легированных полупроводниках и неупорядоченных структурах, так и примесных ионов в кристаллах; 3) туннельную рекомбинацию пространственно разделенных дефектов; определяющей роли последней в процессах накопления радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) и диффузионно-контролируемой рекомбинации в полупроводниках и ЩГК посвящена эта работа.

К а ч е с т в е н н ы е представления о туннельной рекомбинации в ионных кристаллах развиты в работах Богана, Витола, Делбека, Келлера, Лушика, Миллера, Тале, Уеты, Юстера и др. Подобные представления используются также при интерпретации температурно-независимой рекомбинационной люминесценции в полупроводниках и органических соединениях /1,2/. Кроме чисто теоретического интереса к ЩГК, как прос-

Основными задачами работы являются:

1. Предложить единый подход к процессам накопления и отжига радиационных дефектов в ШК, основанный на учете как первичного механизма дефектообразования, так и ряда вторичных реакций включающих и туннелирование;

- проанализировать с развитой единой точки зрения существующие частные модели и обсудить их недостатки;

- рассмотреть две ранее не рассматривавшиеся модели.

2. Выполнить моделирование на ЭМ кинетики накопления локализованных  $F$ ,  $H$ -центров с учетом их туннельной рекомбинации;

- рассмотреть сопутствующие пространственные эффекты, в частности создание скоплений центров одного сорта;

- сравнить полученные результаты с предложенными ранее моделями и с известными экспериментальными данными.

3. Дать строгий математический анализ диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации донорно-акцепторных пар (ДАП) дефектов в полупроводниках и электронно-дырочных дефектов в ШК, учитывая, что туннельный переход может происходить с множества расстояний между партнерами;

- обосновать представления о квазиэстационарном радиусе рекомбинации подвижных дефектов, сделать оценку его величины для рекомбинации конкретных пар центров в ШК ( $\{V_K-F\}$ ,  $\{V_K-A^0\}$ ). Выяснить границы его применимости, рассмотреть влияние кулоновского взаимодействия на скорость рекомбинации;

- определить характерные признаки процесса ДСТР в твердом теле.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и пяти приложений. Первая глава дает краткий обзор разнообразных проявлений туннелирования в твердом теле. Вторая глава посвящена туннельной рекомбинации пространственно разделенных локализованных дефектов в полупроводниках и ШГК. (Эта глава не является чисто обзорной и содержит некоторые новые результаты, используемые в последующих главах). Третья глава развивает единый подход к описанию процессов накопления и отжига радиационных дефектов в ШГК. На основе этого подхода в двух последних главах проанализированы две важные модели. Четвертая глава содержит описание результатов выполненного на ЭВМ моделирования кинетики накопления локализованных  $F$ ,  $C$  центров и анализ получающегося в результате туннелирования неравномерного пространственного распределения дефектов. В пятой главе рассмотрена феноменологическая теория ДКТР и ее применение к процессу рекомбинации подвижных центров в донорно-акцепторных парах в полупроводниках и дырочных ( $H$ ,  $V_K$ ) дефектов с локализованными электронными в ШГК.

## Г Л А В А I

### ТУННЕЛЬНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

( о б з о р )

"Нельзя объять необъятное".

К. Прутков

#### § I. Классификация процессов включающих туннелирование

Туннелирование является квантомеханическим эффектом не имеющим аналогов в классической физике и заключается в возможности частице преодолеть потенциальный барьер, высота которого превышает полную энергию этой частицы. В классической физике подобный переход невозможен, так как это соответствует отрицательной кинетической энергии частицы в классически недоступной области барьера. В квантовой механике частица описывается волновой функцией  $\psi(\vec{r})$ ;  $|\psi(\vec{r})|^2$  имеет смысл плотности вероятности обнаружить частицу в данной точке  $\vec{r}$ . В области барьера (и за ним) волновая функция отлична от нуля, хотя и экспоненциально быстро спадает вдоль барьера. Предыдущее возражение классической физики здесь не состоятельно, поскольку, согласно принципу неопределенности, попытка определить координаты частицы (локализо-

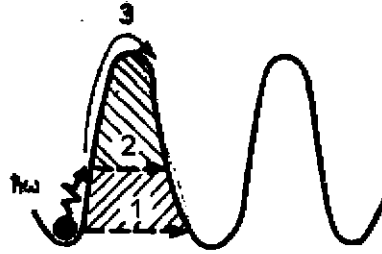
вать ее) приводит к неопределенности значения импульса (и, соответственно, энергии). В рамках нерелятивистской квантовой механики переход происходит **м г н о в е н - н о**. Это связано с тем, что уравнение Шредингера верно в пределе бесконечной скорости света. Следовательно, в рамках нерелятивистской квантовой механики нельзя проследить за процессом перехода. Важно отличать **мгновенность акта перехода от вероятности перехода**, которая, как было сказано, **экспоненциально м а л а**. Например,  $\alpha$  распад ядра урана происходит мгновенно, но среднее время жизни  $\alpha$  частицы в ядре "только" 4,5 миллиарда лет, тогда как естественные колебания внутри ядра (во время которых  $\alpha$  частица и может туннелировать) очень быстры -  $10^{22}$  колебаний в сек. Отсюда можно заключить, что вероятность "просачивания" частицы сквозь барьер примерно  $10^{-45}$ .

Пытаясь подчеркнуть разницу между туннелированием и классическим движением частицы в потенциальном поле - движением над барьером, говорят о движении туннелирующей частицы **п о д барьером (просачивании)**. Следует помнить об условности такой классической интерпретации эффекта туннелирования.

Процессы, связанные с туннелированием в твердом теле, могут быть классифицированы следующим образом:

**А.** Прямое туннелирование, происходящее без изменения энергии туннелирующей частицы в результате перехода. Сюда включается также туннелирование в электромагнитном поле, при этом поле уменьшает барьер и увеличивает вероятность туннелирования.





Р и с . I .

Повторим, что характерным свойством процесса туннелирования является прохождение частицы **п о д** потенциальным барьером (рис. I,1), тогда как в термоактивационном процессе частица движется **п о** потенциальному барьеру (рис. I,3).

**Б.** Туннелирование комбинированное с поглощением (излучением) квазичастицы-фонона или фотона (эффект Франца-Келдыша). Подобные процессы аналогичны термоактивационным процессам, однако туннелирование из состояния, созданного при поглощении квазичастицы, опять идет **п о д** барьером (см. рис. I,2).

Продолжая сравнение туннельных и термоактивационных процессов, следует отметить, что:

- туннелирование является адиабатическим процессом - во время электронного перехода ядерная подсистема неподвижна (как и в случае, например, поглощения и испускания фотона локальным центром в кристалле в Кондоновском приближении), тогда как термоактивированный процесс существенно **н е**

а д и а б а т и ч е н , т.е. происходит обмен энергией между электронной и ядерной подсистемами. Последний процесс, строго говоря, нельзя изображать, как это сделано на рис. I,3;

- кроме того, туннелирование является неоднородным процессом, связанным с пространственным переносом электрона на значительные по сравнению с постоянной решетки расстояния, тогда как термическая (и оптическая) активация связана с переходом в другое электронное состояние одного и того же центра, но не с пространственным переносом электрона.

Ниже кратко и качественно описаны явления, связанные с туннелированием:

1. Делокализация электрона в сильном электрическом поле (I.2.1) и межзонные переходы электрона в сильном электрическом поле (I.2.2).

2. Явления миграции: (а) электронов в легированных полупроводниках и неупорядоченных структурах (I.2.3), (б) примесных ионов в кристаллах (I.2.4).

3. Спонтанное туннелирование электрона с электронного центра на дырочный в полупроводниках (гл. 2, § I) и щелочно-галогидных кристаллах (гл. 2, § 2). Для краткости будем далее называть это туннельной рекомбинацией дефектов.

## § 2. Проявления туннельного эффекта

В этом параграфе кратко рассмотрены несколько различных проявлений одного и того же по природе туннельного эффекта. Многочисленные проявления (и историю) явления туннелирования в твердом теле можно найти в монографиях /10,11/ и обзоре /12/.

### 1.2.1. Делокализация электронов во внешнем электрическом поле

Феноменологически локальное электронное состояние, порожденное дефектом, характеризуется: (1) вероятностями оптической и тепловой ионизации, последняя имеет вид:

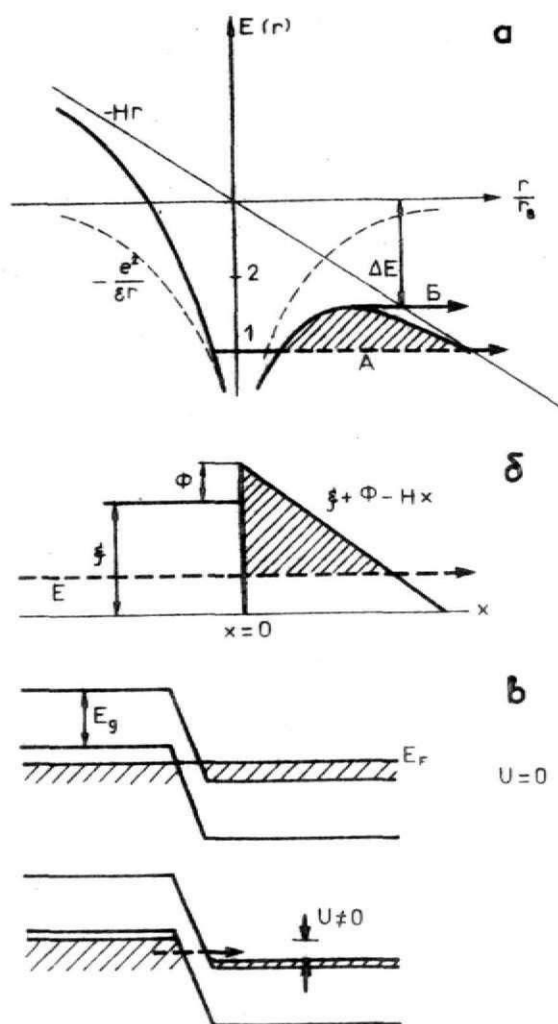
$$\omega = \omega_0 \exp\{-E/kT\}, \quad (1.1)$$

где  $\omega_0$  - частотный фактор,  $E$  - энергия ионизации,  $T$  - температура; (2) сечениями захвата квазичастиц и подвижных дефектов.

При наложении внешнего поля происходит пространственное перераспределение электронной плотности и меняются, вообще говоря, все параметры ( $\omega_0$ ,  $E$ , сечения).

Уменьшение внешним электрическим полем высоты барьера электрона в кулоновской ловушке было теоретически вычислено Френкелем /13/. Величина понижения активационного барьера

$$\Delta E = 2e\sqrt{eH/\epsilon}, \quad (1.2)$$



**Р и с . 2 .** Схематическое изображение туннелирования в поле через барьеры разной природы ( заштриховано ).

а - эмиссия электрона из локального состояния ( 1,2 - основное и возбужденное состояния, последнее несвязано в поле ),

б - холодная эмиссия из металла,

$E$  - энергия электрона,  $\xi + \Phi$  - уровень вакуума,  $H$  - напряженность внешнего поля /20/,

в - переход в туннельном диоде,

$E_g$  - ширина запрещенной зоны,  $E_F$  - уровень Ферми, вверху - без приложенного напряжения, внизу - после приложения напряжения  $U$  .

Занятые состояния заштрихованы.

Переход изображен пунктиром.

$\epsilon$  - диэлектрическая постоянная,  $e$  - заряд электрона,  
 $H$  - напряженность электрического поля.

Уменьшение барьера обуславливает следующие эффекты:

(а) Увеличение вероятности электрону туннелировать через понизившийся и сузившийся потенциальный барьер (см. рис. 2, а, А). Этот механизм впервые был предложен Оппенгеймером для объяснения автоионизации возбужденного атома водорода /14/ (см. также /15/).

(б) Понижение термической (термополевой) энергии ионизации (эффект Френкеля-Пула /16,17/ - рис. 2, а, Б).

(в) Интересно, что кроме эффектов (а), (б) существует промежуточный случай: туннелирование из состояния, созданного при поглощении фонона /12/ (ср. п. 1.2.3).

Первый эффект (а) очевидно является доминирующим при низких температурах, с ростом температуры растет роль эффекта Френкеля-Пула. Тщательный анализ вкладов обоих эффектов в ионизацию возбужденных F -центров в  $KCl$  при разных температурах дан в /18/ (см. также /19/). Это дает возможность оценить расстояние от возбужденного уровня до дна зоны проводимости.

Сходной с ионизацией локального состояния, обусловленного изолированным атомом или дефектом в кристаллической решетке, является автоионизация электрона из металла в сильном электрическом поле /20/ (внешняя холодная эмиссия - рис. 2, б), однако при этом переход происходит из зонных состояний.

Примером переходов между состояниями непрерывного спектра является также туннелирование, рассмотренное ниже.

### 1.2.2. Межзонное туннелирование

Идея межзонного туннелирования была предложена Френкелем в 1930 году /21/. В этом случае межзонных переходов барьер должен быть весьма узок, поскольку туннелирование обусловлено перекрыванием волновых функций электрона в обеих зонах. Узость барьера обусловлена электрическим полем, перекашивающим запрещенную зону (рис. 2,в). Волновая функция, как было сказано, экспоненциально быстро спадает в классически недоступной области, в данном случае - внутри запрещенной зоны. Наблюдаются межзонные туннельные переходы электрона в электрическом поле как в одном и том же полупроводнике, так и в сложных системах типа металл-изолятор-металл /21/, металл-полупроводник /22/, металл - локальное состояние в изоляторе /23/ и т.п. (см. подробнее /10/).

Примерами прямых межзонных переходов являются:

(1) предложенный Зинером /24/ механизм пробоя диэлектриков в сильном электрическом поле, который можно интерпретировать как внутреннюю автоэлектронную эмиссию и (2) туннелирование через  $p-n$  переход в туннельном диоде (рис. 2,в).

Ширина  $p-n$  перехода в сильнолегированном  $Ge$  составляет  $\approx 100 \text{ \AA}$ , т.е. это макроскопический барьер в атомном масштабе, хотя и в 100-1000 раз меньше ширины перехода обычного диода.

Фононная структура туннельного тока соответствует фононным эффектам в спектрах поглощения и рекомбинационного излучения. Туннельный эффект дает ценную информацию о плотности

состояний около краев зон сильнолегированного полупроводника, о примесных уровнях в запрещенной зоне, о спектре фононов. Туннелирование может комбинироваться с поглощением (эффект Франца-Келдыша /25/) и испусканием /26/ фотона (подробнее об этих эффектах см. /10,27/).

### 1.2.3. Процессы миграции электронов

Проводимость легированного полупроводника определяется двумя механизмами: /27,28/. (1) При достаточно высоких температурах проводимость обусловлена электронами, забрасываемыми с локальных уровней примеси в зону проводимости. (2) При низких температурах вероятность этого процесса мала и доминирующей может становиться прыжковая (примесная) проводимость. В некомпенсированном полупроводнике при низкой температуре все акцепторы заняты электронами, а часть доноров не занята. Из-за хаотического пространственного распределения доноров и акцепторов существует разброс их энергетических уровней. Не заполнены те донорные уровни, локальные состояния которых из-за кулоновского взаимодействия с близрасположенными акцепторами находятся выше уровня Ферми  $E_F$ . Прыжки электрона во внешнем поле обуславливают примесную прыжковую проводимость. Известно, что прыжковая проводимость  $\sigma_n$  является термоактивированным процессом:  $\sigma_n = \sigma_{n0} \exp \left\{ -E/kT \right\}$ .

Вероятность перехода между двумя состояниями ( $j \rightarrow i$ ) в квантовой механике имеет, как известно, вид "золотого пре-

вила Ферми":

$$P_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{ij}|^2 \delta(E_i - E_j - h\nu).$$

Поэтому условиями туннельного перехода являются как отличный от нуля матричный элемент  $M_{ij}$ , так и баланс энергий. Вид матричного элемента  $M_{ij}$  обсудим в § I главы II; сейчас заметим лишь, что прыжки осуществляются за счет экспоненциально малого перекрытия волновых функций электрона на соседних донорах. Выполнение второго (энергетического) условия и обуславливает наблюдаемую термическую активацию процесса туннелирования: переход электрона с донорного уровня с энергией меньше  $E_F$  на незаполненный уровень с энергией больше  $E_F$  необходимо сопровождается поглощением энергии фононов (термически активированное туннелирование).

Существует две области температур прыжковой проводимости: 1. При не очень низких температурах прыжки происходят на ближайšie незанятые донорные состояния с поглощением энергии фононов порядка энергии кулоновского взаимодействия ( $\Delta E = e^2/\epsilon(\text{конц.дон.})^{-1/3}$ ) донора и близрасположенного ионизованного акцептора. 2. При очень низких температурах поглощение столь значительной энергии (требующей нескольких фононов) невозможно и вероятнее переходы на более удаленные доноры, где перекрытие (и матричный элемент  $M_{ij}$ ) много меньше, но из-за удаленности по энергии близкие к исходному. Такие процессы не характеризуются определенной энергией активации и им соответствует темпера-



температурная зависимость  $\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^{1/4}$ ,  $T_0 = -\frac{16}{g(M)\tau_B^3}$ ,  
 $\tau_B$  - половина радиуса Бора водородоподобной волновой функции донора (см. гл. II),  $g(M)$  - плотность состояний на уровне Ферми.

Последнее соотношение справедливо как для легированных полупроводников, так и аморфных веществ [28-32], так как основной вклад в  $\sigma$  при очень низких температурах дают прыжки вблизи уровня Ферми, аналогичные в обоих случаях. (В легированных и компенсированных кристаллических полупроводниках в запрещенной зоне существуют локальные примесные уровни, а в аморфных веществах в запрещенной зоне существует непрерывная плотность состояний).

#### 1.2.4. Перенос ионов

Другой тип процессов переноса, связанных с туннелированием и наблюдающийся в кристаллах - туннелирование легкого примесного атома (или иона) по межузельям при низких температурах [10, 12, 33-38].

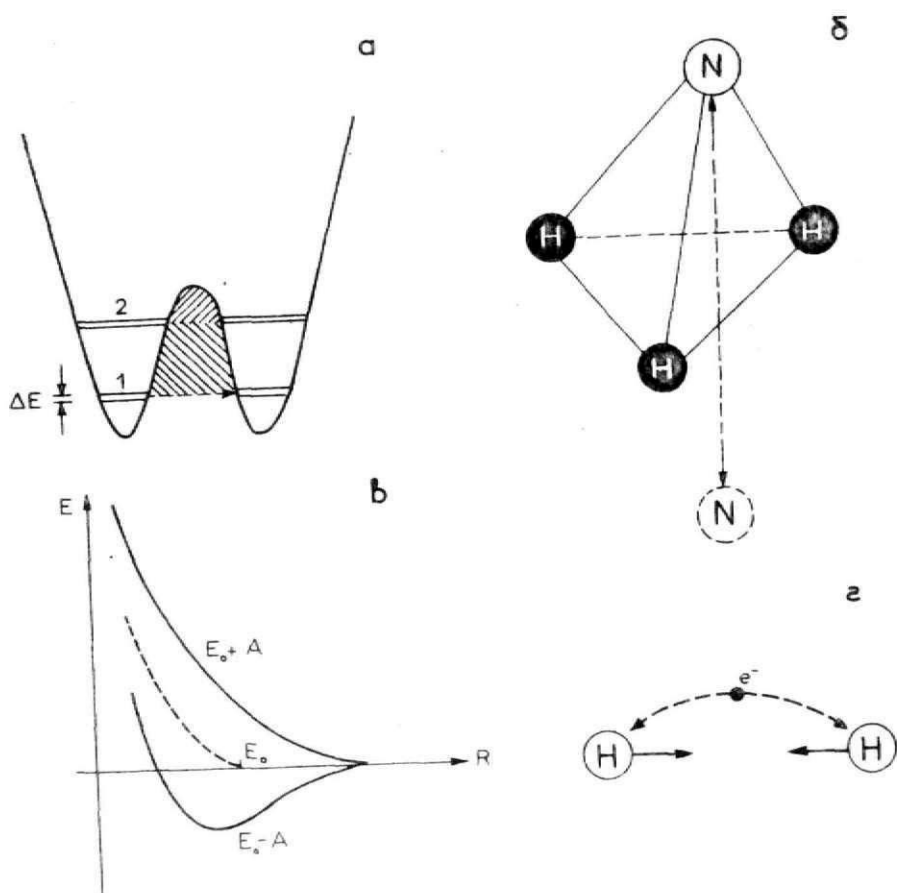
Обнаружено туннелирование: (а) протона в металлах,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (гл. 35 в [10]), во льду [33], (б) молекулярных ионов  $\text{OH}^-$  в  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ;  $\text{CN}^-$  в  $\text{NaCl}$  ([34, 35], гл. 35 в [10] и ссылки там), (в) легкого примесного иона в  $\text{KCl}(\text{Li}^+)$ ,  $\text{RbCl}(\text{Ag}^+)$ ,  $\text{NaBr}(\text{F}^-)$  (см. обзоры [36, 38]) и даже  $\text{Fe}(!)$  в  $\text{FeCl}_2$  [37].

Туннелирование примесного легкого иона доказано многочисленными экспериментами по низкотемпературной теплопроводности, теплоемкости, упругим свойствам, диэлектрической восприимчивости, параэлектрическому охлаждению, эффекту Месбауэра, поглощению в микроволновом диапазоне (/12,36,38/, гл. 36 в /10/).

Из этих работ следует, что туннелирование происходит между минимумами потенциальной энергии для иона в кристалле; механизм аналогичен туннелированию в молекулах. Известным примером туннелирования иона в молекулах является туннелирование атома азота в молекуле аммиака (нашедшее применение в первых мазерах (рис. 3,б)). По аналогии с последним Фейнманом /39/ предложена оригинальная интерпретация химической связи в ионе  $H_2^+$  как попередного туннелирования электрона между двумя протонами (модель осциллятора с двумя минимумами (рис. 3,а)).

Туннелирование электрона между двумя протонами объясняет химическую связь: обмен двух протонов виртуальным электроном приводит к их притяжению (рис. 3,г).

В следующей главе рассмотрим спонтанную рекомбинацию пространственно разделенных локализованных доноров и акцепторов, как в случае полупроводников (§ 1), так и в случае электронных и дырочных центров в ЦК (§ 2).



**Р и с . 3 .** Туннелирование между эквивалентными потенциальными минимумами.  
 а - соответствующая потенциальная яма с двумя минимумами, основное и возбужденное состояния расщеплены ( $\Delta E$ ),  
 б - туннелирование атома азота в молекуле аммиака,  
 в - представления о туннелировании объясняют химическую связь в двуатомной молекуле,  
 г - туннелирование электрона вызывает притяжение ионов в молекуле  $H_2^+$ .

## Г Л А В А П

### ТУННЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ДЕФЕКТОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

"Все что рождено  
достоинно гибели".

Мейстофель

#### § 1. Туннельная рекомбинация донорно- акцепторных пар

Межпримесная (донорно-акцепторная) рекомбинация в полупроводниках наблюдается в широком классе соединений:  $Ge$ ,  $Si$ , алмаз,  $GaP$ ,  $GaAs$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ ,  $SiC$  (см. обзоры /3, 40-42/. Донорно-акцепторная рекомбинация (ДАР) дает ценную информацию о расположении примеси в решетке, ее поляризуемости, мультипольных моментах, пьезоэлектрических свойствах /3,27/.

Х а р а к т е р н ы м и с в о й с т в а м и ДАР  
являются:

1. Температурная независимость интенсивности рекомбинационного свечения.

2. Тонкая структура спектра излучения, отражающая дискретность решетки.

3. Сдвиг спектра излучения со временем.

4. Сдвиг максимума полосы излучения с изменением интенсивности возбуждения.

5. Неэкспоненциальный характер затухания интенсивности люминесценции.

Обсудим кратко эти признаки.

I. Температурная независимость туннельной люминесценции обусловлена спонтанным механизмом переноса электрона без промежуточных зонных состояний, переход электронов в которые из локального состояния требует энергии активации. Туннелирование, аналогично упоминавшимся в гл. I явлениям, осуществляется благодаря перекрытию волновых функций электрона на доноре и акцепторе и является чисто квантовомеханическим эффектом. Величина, обратная среднему времени жизни  $\tau$  изолированной ФА пары, или вероятность рекомбинации  $W(\tau)$  (в единицу времени), равна:

$$\tau^{-1} = W(\tau) = W_0 \exp(-\tau/\tau_B), \quad (2.1)$$

где  $W_0$  - пост.,  $\tau$  - расстояние между донором и акцептором,  $\tau_B$  - половина радиуса Бора более делокализованной (диффузной) волновой функции, имеющей вид:

$$\psi \sim \exp(-\tau/2\tau_B), \quad \tau_B = \max(\tau_D, \tau_A).$$

Это соотношение получено самыми различными способами /40, 43-45/ (вплоть до использования методов квантовой теории поля /45/), но во всех работах делаются одни и те же предположения:

1) водородоподобность (одной или обеих) волновых функций и приближение эффективной массы;

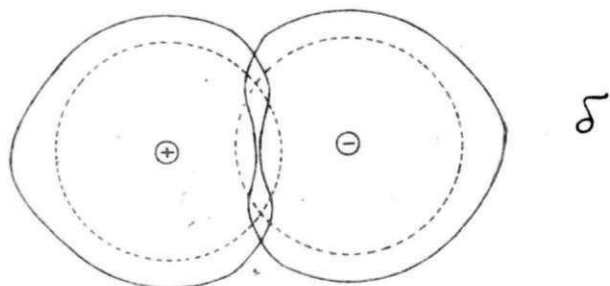
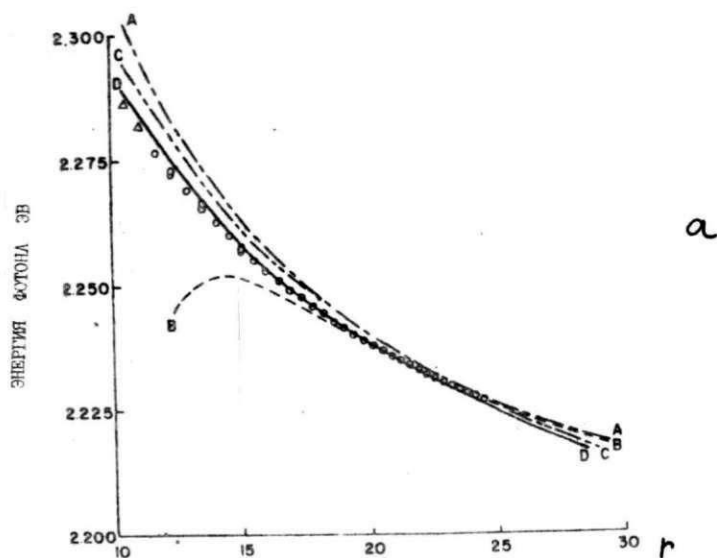
2) сферическая симметрия волновой функции, т.е. изотропия вероятности рекомбинации;

3) взаимная невозмущенность волновых функций донора и акцептора (приближение изолированных дефектов).

Условие невозмущенности применимо при  $\gamma \gg \gamma_A + \gamma_D$ , хотя при этом волновые функции полагаются слабо перекрывающимися. Кроме того, формула (2.1) справедлива при любых  $\gamma$  только если  $\gamma_D \gg \gamma_A$  или наоборот, а при  $\gamma_D \approx \gamma_A$  она имеет более сложный вид /44/. Однако, при  $\gamma \gg \gamma_A + \gamma_D$  можно пользоваться и формулой (2.1) не делая больших ошибок-ср. /9/. Попытки учета взаимного возмущения волновых функций сделаны в работах /46/ (см. рис. 4). Характерные для полупроводников значения параметров  $W_0, \gamma_B$  приведены в таблице I.

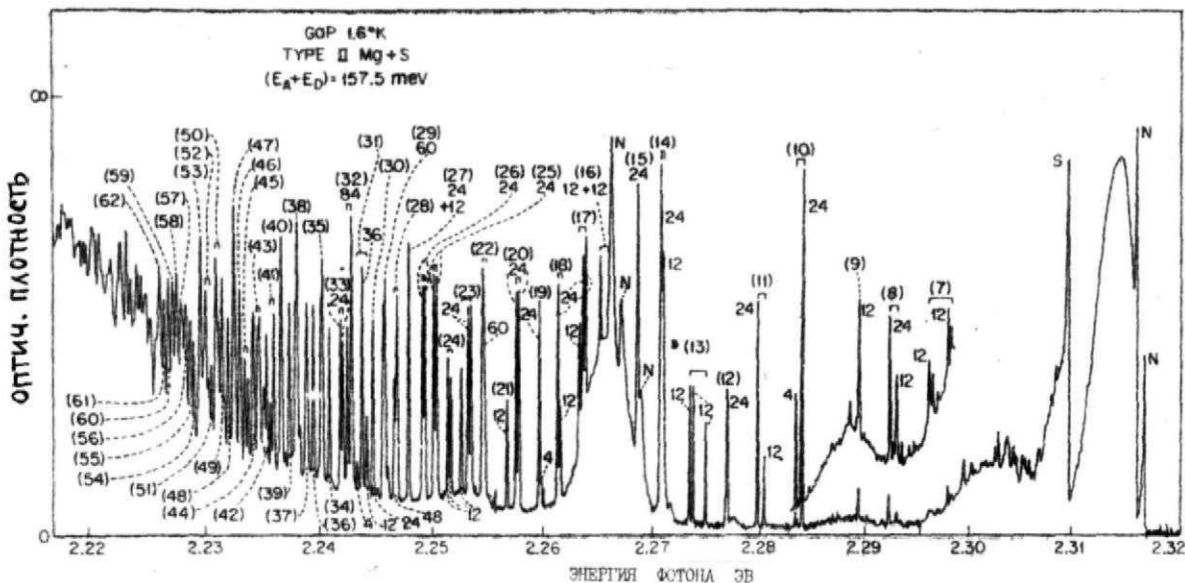
Из соотношения (2.1) ясно, что в процессах туннелирования важную роль играет пространственное распределение дефектов. Это не учитывается в рамках обычной зонной модели (см. гл. 3).

2. Линейчатый спектр излучения ДАР, содержащий сотни линий, отражает дискретность кристаллической решетки (см. рис. 5) и является как прямым доказательством осуществления процесса туннелирования, так и способом определения геометрии примеси в решетке. Впервые подобный квазILINEЙЧАТЫЙ спектр излу-



Р и с . 4. а-Сравнение экспериментального (о, Δ) спектра излучения  $GaP(Zn, S)$  теоретическими расчетами [46].

А и В соответствуют неучету и учету Ван-дер-Ваальсовского члена в (2.3), С, Д - два варианта учета "конфигурационного взаимодействия", в котором учтена несферичность - вследствие взаимного возмущения - волновых функций ( см. б ).



Р и с . 5 . Часть спектра излучения GaP(S, Mg)  
 ( снятого фотографическим способом ) / 31 .



Т а б л и ц а 1

Параметры вероятности рекомбинации  $W_0, \tau_B$   
некоторых донорно-акцепторных пар /3/

Полупроводник	Запрещ. зона, $E_g, \text{эВ}$	$W_0, \text{сек}^{-1}$	$\tau_B$	Глубина уровня донора, мэВ	Глубина уровня акцептора, мэВ
GaP(S,C)	2,34	$5 \times 10^5$	11	104	48
GaP(Te,Zn)	2,34	$8,5 \times 10^6$	10	90	64
SiC(N,Al)	2,40	$2,5 \times 10^5$	10	46	266
Si(P,B)	1,17	$3 \times 10^4$	7	45	46
	1,17	$7 \times 10^7$	50	8	35
InP	1,423	$3 \pm 2 \times 10^8$	50	6,5	28,5
GaAs	1,519	$3 \pm 2 \times 10^7$	12	42	200
GaN	3,50	$4 \pm 2 \times 10^8$	15	31	170
CdS	2,58	$10^7$	6	100	1000
ZnS(Al,Cu)	3,91	$3 \times 10^7$	-	895	64

ния наблюдался Гроссом (1963 г. /47/), однако правильная интерпретация полученных результатов в терминах ДАЦ была дана Томасом и Хопфилдом /48/.

3. Очевидно, что в любой момент времени вероятность рекомбинации быстро уменьшается с увеличением расстояния  $r$  между партнерами. Однако, в тоже время - в случае хаотического распределения примеси в решетке - пропорционально  $r^2$  - растет число возможных партнеров для данного акцептора (донора), поэтому сглаженный спектр интенсивности люминесценции  $J \sim W(r) r^2$  имеет максимум. (В случае GaP этот максимум соответствует  $r \approx 50 \text{ \AA} /31/$ ).

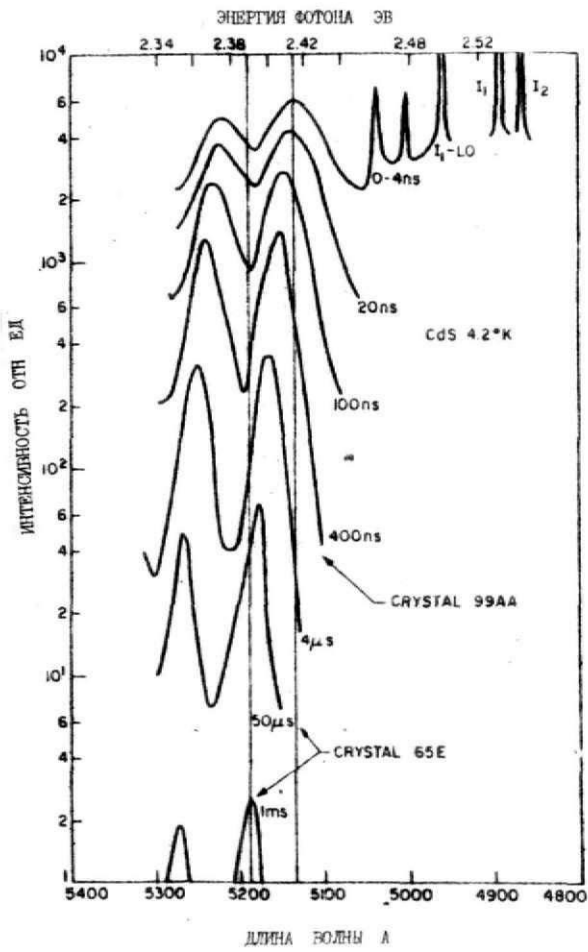
Обычно в полупроводниках реализуется случай нейтральной (до рекомбинации) пары, когда кулоновское взаимодействие между партнерами появляется после рекомбинации (напр., в GaP /43/).

Зависимость энергии излучаемого кванта от расстояния между партнерами нейтральной ДАЦ имеет вид

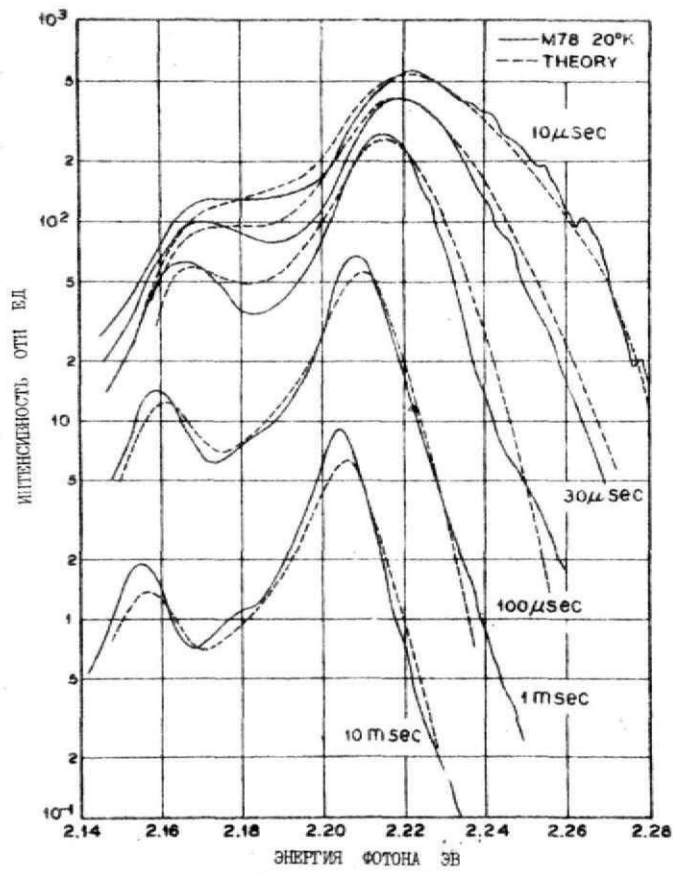
$$h\nu(r) = E_g - (E_A + E_D) - E_{\text{кул.}} + E_{\text{Ван.}}(r), E_{\text{кул.}} = -\frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (2.3)$$

где  $E_g$  - ширина запрещенной зоны,  $E_D$  - расстояние от дна зоны проводимости до донорного уровня,  $E_A$  - расстояние от вершины валентной зоны до акцепторного уровня,  $E_{\text{кул.}}$  - энергия кулоновского взаимодействия в ДАЦ,  $E_{\text{Ван.}}$  - энергия Ван-дер-ваальсовского взаимодействия.

Это выражение справедливо при условиях кулоновского изотропного взаимодействия дефектов и взаимной невозмущенности



Р и с . 6 . Сдвиг в длинноволновую сторону и сужение спектра излучения донорно-акцепторных пар в  $CdS$  со временем [3].



Р и с . 7 . Сдвиг со временем и сужение спектра излучения донорно-акцепторных пар в кристалле GaP(S,C) Пунктиром указан результат теоретического расчета [3].

волновых функций в паре. Для учета возмущения вводят корреляционные члены /46/ (ср. рис. 4),

Поскольку близкие пары имеют меньшее время жизни и рекомбинируют быстрее далеких, спектр излучения (согласно (2.1), (2.3)) должен со временем сдвигаться в длинноволновую сторону, причем высокоэнергетическая часть сдвигается быстрее (рис. 6,7). Однако, если до туннельного перехода ДАП заряжена, то /3/

$$h\nu(\tau) = E_g - (E_A + E_D) - \frac{9e^2}{8\epsilon\tau_B} \left( \frac{2\tau_B}{\tau} \right)^4.$$

Последний член учитывает поляризацию решетки двумя избыточными зарядами и соответствует взаимодействию заряда с индуцированными диполями. В случае (реализующемся также в GaP для примеси Bi, S, Se, Te в подрешетке P) спектр, очевидно сдвигается в коротковолновую сторону. Этот эффект слабее, чем в первом случае.

4. Сдвиг максимума спектра излучения в высокоэнергетическую сторону с ростом интенсивности возбуждения, обусловленный теми же причинами, что п. 3, впервые обнаружен и качественно объяснен в работе /49/. Количественно этот слабый эффект рассмотрен /50/, где предложен способ определения по сдвигу спектра параметров  $\tau_B$ ,  $h\nu(\infty) = E_g - (E_A + E_D)$ . Для полупроводников характерна большая величина  $\tau_B$  (порядка десятков Å) (см. табл. I). (Напомним, что для пары дефектов с разными  $\tau_B$  это больший из двух  $\tau_A, \tau_D$ ). Большие значения  $\tau_B$  обусловлены значительной делокализован-

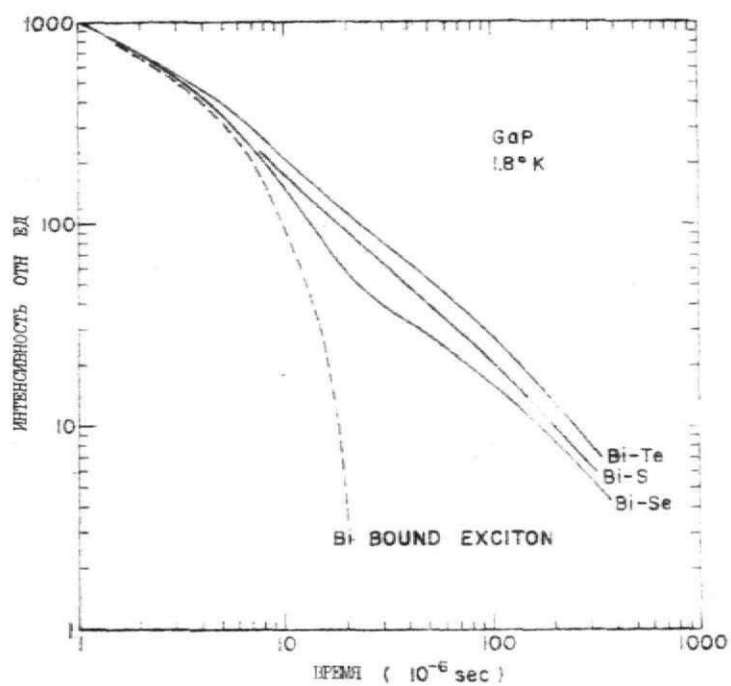
ностью (диффузностью) волновой функции мелких дефектов (в отличие от глубоких дефектов в полупроводниках, ШИ, где  $\tau_B$  порядка нескольких  $\text{\AA}$ ).

Неэкспоненциальный характер затухания ансамбля ДАИ обусловлен суперпозицией множества распадов пар с разными расстояниями  $r$  в паре и, следовательно, разными временами жизни  $\tau$ . При импульсном возбуждении и возможности наблюдения очень малых времен ( $t \approx \omega_0^{-1} \approx 10^{-6}$  сек.) наблюдается распад нескольких типов ближайших пар в кристаллической решетке. Однако при этом простое соотношение (2.1), строго говоря, неприменимо, поскольку следует рассматривать уже не изолированные или взаимно возмущенные дефекты, а единственный сложный дефект. Неэкспоненциальность затухания позволяет отделять затухания ДАИ от экситонной аннигиляции (рис. 8).

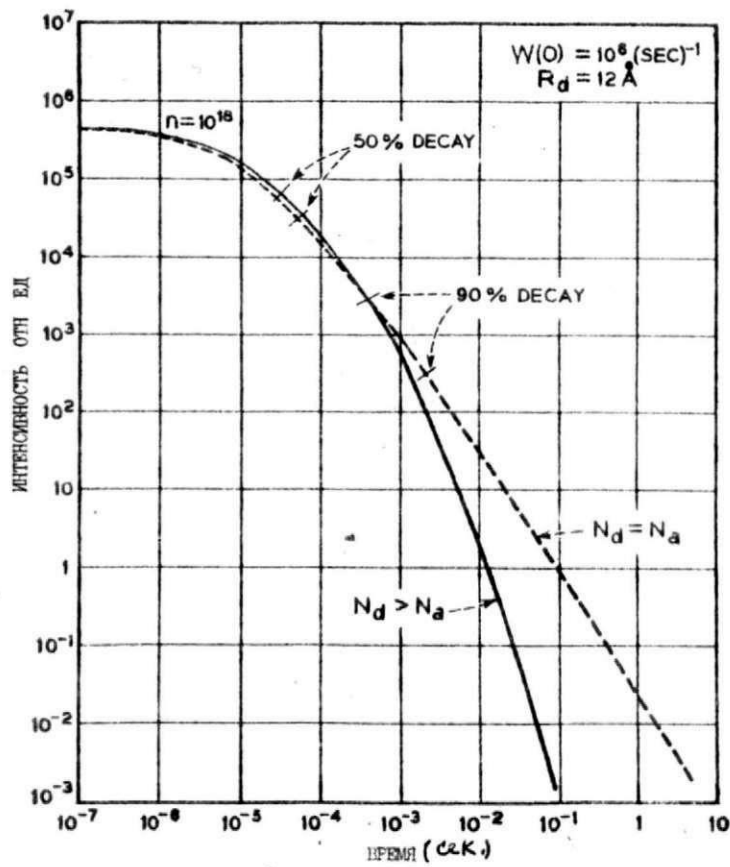
Интегральная кинетика затухания ТЛ в Gap при больших временах  $t \gg \omega_0^{-1}$  экспериментально и теоретически рассматривалась Томасом и Хоффманом /43/. Получено, что:

1. При больших концентрациях дефектов ( $\approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) интенсивность люминесценции  $J \sim t^{-2}$  в случае равных концентраций дефектов и затухает еще быстрее, если эти концентрации сильно различаются (рис. 9, 10).

2. При малых концентрациях ( $10^{17} \text{ см}^{-3}$ )  $J \sim t^{-1}$  независимо от соотношения концентраций.

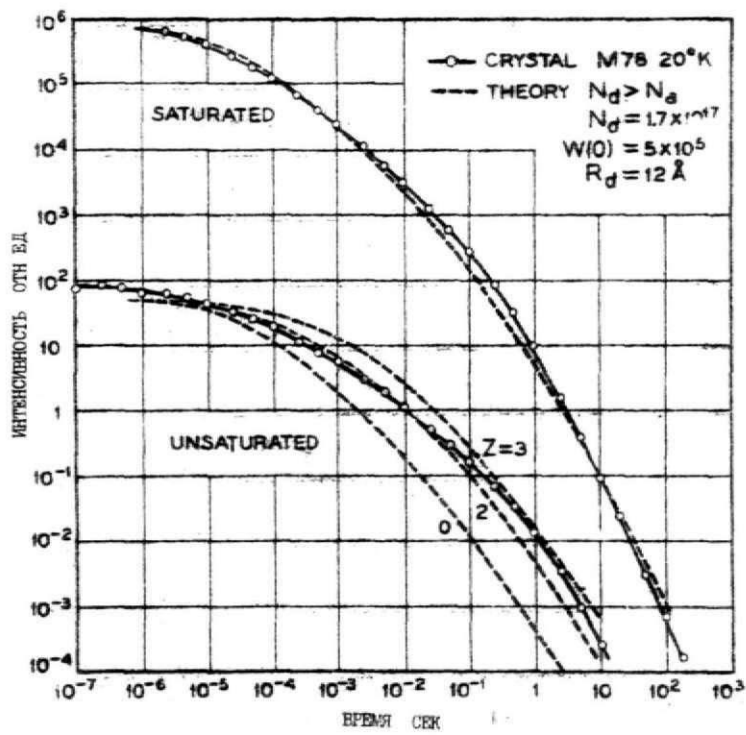


Р и с . 8 . Затухание низкотемпературной люминесценции GaP(Bi, S, Te, Se). Затухание локализованных  $B_i$  экситонов происходит по экспоненте, а донорно-акцепторных пар пропорционально  $t^{-1}$  [3].



Р и с . 9 . Кривые затухания интенсивности  
 люминесценции донорно-акцепторных  
 пар в GaP в случае полной и  
 частичной компенсации / 43 /.





Р и с . 10 . Сравнение теоретических и экспериментальных кривых затухания люминесценции донорно-акцепторных пар в GaP содержащем  $N_D = 10^{17} \text{ см}^{-3}$  в случае  $N_D > N_A$  / 43 /.

3. Начальная стадия затухания в обоих случаях не зависит от отношения концентраций.

На наш взгляд, эти данные могут быть интерпретированы как рост вероятности одному донору рекомбинировать с несколькими акцепторами (и наоборот) с увеличением концентрации дефектов. Подгонка теоретической формы кривой затухания (т.е. параметров  $W_0$ ,  $\tau_g$ ) к экспериментальной дает  $\tau_g \approx 10 \text{ \AA} (S \text{ \& } \text{GaP, P, S, C})$  (см. также табл. I).

Перейдем теперь к рассмотрению туннельной рекомбинации (TR) в ШГК, которая наряду с общими характерными для туннелирования свойствами имеет ряд особенностей.

## § 2. Туннельная рекомбинация в ШГК

Идентификация туннельной рекомбинации электронно-дырочных пар дефектов в ионных кристаллах, в частности в ШГК, весьма затруднена отсутствием характерной тонкой структуры спектров излучения. Наблюдающаяся большая полупериодная полоса излучения обусловлена сильным электрон-фононным взаимодействием. Сдвиг спектра излучения со временем в ШГК уверенно не наблюдается. Поэтому основными способами идентификации TR в ШГК являются температурная независимость излучения и неэкспоненциальность кинетики затухания, обусловленная наложением рекомбинаций пар с разными временами жизни.

Для количественного анализа процессов, связанных с туннельной рекомбинацией в ШК, необходимо применение некоторого аналитического соотношения вероятности рекомбинации  $W(r)$  дефектов. Представляется возможным применение соотношения (2.1) и в случае ШК. Строгое обоснование этого требует квантомеханического расчета матричного элемента, вычисленного на волновых функциях дефектов: например, F-центра и центра созданного в результате туннелирования. Такой расчет необходимо выполнить при различных расстояниях  $r$  между дефектами, а в случае ближайших соседей оценивать время жизни  $\tau$  одного сложного дефекта. Этот расчет весьма сложен, но позволил бы оценить: (1) возможность аппроксимировать (в результате расчета) полученное соотношение  $W(r)$  одной экспонентой аналогично (2.1); (2) область расстояний, где такая аппроксимация возможна; (3) величину параметров  $W_0, \tau_B$ .

Однако можно привести и качественные соображения о применимости соотношения (2.1) основанного на водородоподобности одной из волновых функций в ионных кристаллах.

Известно, что на расстояниях нескольких (и больше) постоянных решетки от дефекта применимо континуальное приближение, представления об эффективной массе, водородоподобности волновой функции. В случае, например, F-центра имеется множество работ основанных на водородоподобности волновой функции его основного состояния при  $r \gg r_0$ . Водородоподобность волновой функции F-центра подтверждает-

ся и экспериментальными данными ЭПР /51/, позволяющего определить заметную плотность волновой функции  $F$ -центра до 13 координационной сферы. Волновые функции дырочных центров, как показывает ЭПР, сильно локализованы /58/. (На этом основана, в частности, модель  $V_K$  центра как почти свободного  $X_2^-$  молекулярного иона - см. 2.2.1). Поэтому в формуле (2.1), применяемой к случаю рекомбинации  $F$ -центров с дырочными в ЦК,  $r_B$  видимо имеет смысл половины Боровского радиуса  $F$ -центра.

Теоретический расчет  $F$ -центра в *Nall* /53/ ( $a = 5,19 \text{ \AA}$ ) дает первый максимум волновой функции  $F$ -центра при  $r = 3,6 \text{ \AA}$ . Полагая, что это соответствует удвоенному Боровскому радиусу, имеем  $r_B = 0,35$  постоянных решетки. Далее полагая, что отношение  $r_B/a$  примерно постоянно во всех ЦК, имеем для *KCl*  $r_B = 2,1 \text{ \AA}$ . По данным спада концентрации  $F$ -центров вследствие туннелирования можно оценить величину  $r_B$  и средний радиус туннелирования (см. гл. 3). Получено /54/, что в *KCl*  $r_B = 0,35$  пост. решетки, что является веским аргументом за то, что оценка сделана верно и  $F$ -центр имеет больший Боровский радиус (по сравнению с дырочным центром).

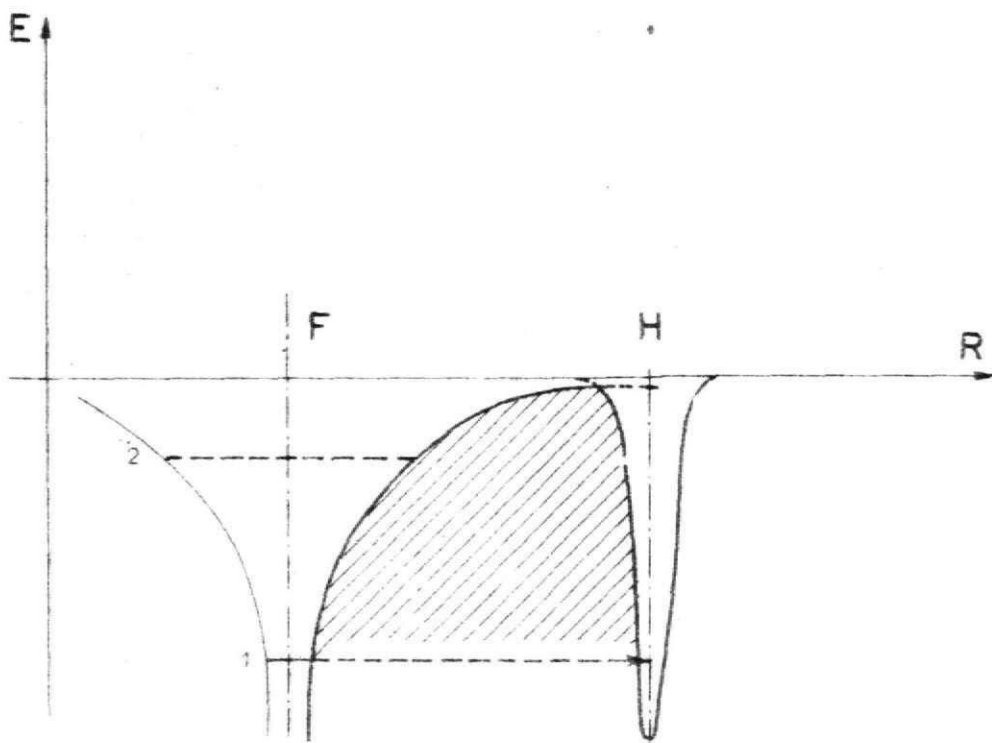
Не исключено, что соотношение (2.1) может быть получено и при более слабых, чем водородоподобность волновой функции, исходных предположениях.

В настоящее время соотношение (2.1) (и даже (2.3)) широко используется при интерпретации экспериментальных

данных по ТР в ШК (напр., /6-9, 54/) и будет применено в данной работе. При этом значение параметра  $\omega_0$  обычно полагается порядка  $10^6 \text{ сек}^{-1}$ , из данных по кинетике рекомбинации ближайших F, H пар при импульсном возбуждении электронным пучком /55/. Примерно эта же величина получается и при рассмотрении кинетики затухания туннельного свечения в полупроводниках (гл. 2, табл. I).

Фундаментальная идея туннельной рекомбинации F центров с дырочными впервые высказана Дэкстером еще в 1953 году /56/ (см. также /57/)<sup>рис. 11</sup> (много раньше идентификации донорно-акцепторных пар в полупроводниках /47/), тогда же впервые наблюдалось температурно-независимое послесвечение в ШК.

Непосредственная туннельная рекомбинация двух типов ближайших пар F, H (см. ниже)-центров наблюдалась Уетой /56/ - . При этом были измерены два характерных времени жизни - 2 мсек и 15 мсек - для пар, где (1) H центр является ближайшим соседом F центра и (2) удален от него на  $\frac{\sqrt{2}}{2}$  пост. решетки, соответственно. Из этих данных и получена упоминавшаяся оценка  $\omega_0 = 10^6 \text{ сек}^{-1}$ . Существенно, что для ближайших пар F, H центров спектр поглощения F центра значительно искажен из-за влияния очень близкого H центра, но при H центре находящемся на  $\frac{\sqrt{2}}{2}$  пост. решетки почти тот же, что для изолированного - центра. Это свидетельствует о большой степени локализованности волновой функции H центра (что, видимо, характерно и для других дырочных центров) и согласуется с многи-



Р и с . 11 . Схематическое изображение туннельной рекомбинации F и H центров. Барьер туннелирования из основного состояния заштрихован. Видно, что барьер для возбужденного ( 2 ) состояния значительно меньше.

ми другими данными, например, ЭПР /58 /. Поэтому при рассмотрении партнеров при туннелировании в ШПК при временах превышающих  $10^{-4}$  сек будем исходить из представления о переходах между взаимно невозмущенными электронными и дырочными центрами. Современные феноменологические представления об электронных состояниях участвующих в туннелировании партнеров обобщены в /59,60/.

### 2.2.1. Модели туннелирования

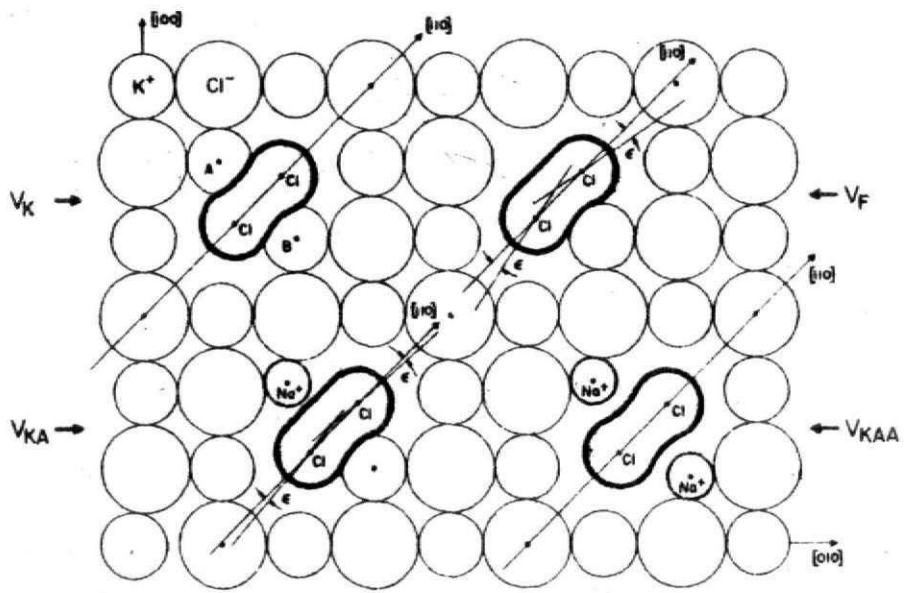
Данные по ТР показывают, что в ходе туннелирования в ШПК в качестве электронной компоненты выступают  $F$ ,  $A^{\circ}$  центры ( $A$  - активатор =  $In$ ,  $Te$ ), а в качестве дырочной:

1. Автолокализованная дырка ( $V_K$  центр =  $X_2^-$  молекулярный ион;  $X$  - галоген) в регулярном узле решетки (предполагается и  $H$  центр =  $X_4^{3-}$ ).

2.  $V_K$  или  $H$  центр, захваченные гомологической катионной примесью  $Li^+$ ,  $Na^+$  ( $V_{KA}$ ,  $H_A$  центры).

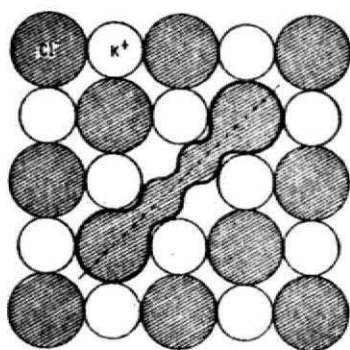
3.  $A^{2+}$  - дырка, захваченная на активаторе.

Автолокализация дырок осуществляется только в галогидных (и некоторых других ионных решетках), но не в полупроводниках. Модели упомянутых дырочных центров обсуждены в /58,61/ и приведены на рис. 12.

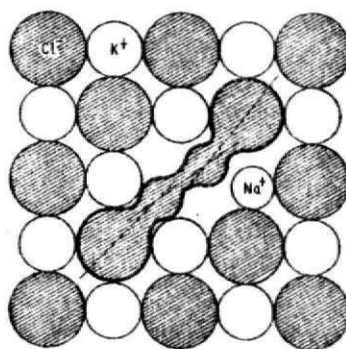


Р и с . 12 . , а - Модели  $V_K$  и производных от него центров.





H CENTER



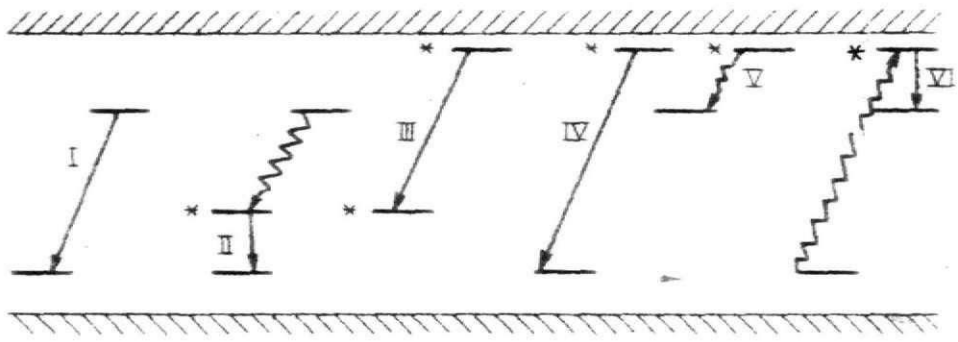
V<sub>1</sub> CENTER

б - модель H и H<sub>A</sub> (Na<sup>+</sup>) центров /61/.

В зависимости от состояний (возбужденное или основное), участвующих в туннелировании электронно-дырочной пары, можно предложить 4 типа излучательных переходов с переносом электрона, схематически изображенных на рис. 13 (I, II, III, IV). Кроме того, возможны безизлучательные переходы электрона с возбужденного электронного центра на соседний э л е к т р о н н ы й центр (У - см. ниже). Напомним, что конечным состоянием считается то, которое получается в р е з у л ь т а т е туннельного перехода; например, экситон, образовавшийся после з а х в а т а электрона  $V_K$ -центром.

Переходы I, III, IV характерны исключительно для туннельной рекомбинации (характерная туннельная люминесценция). Электронные переходы II наблюдаются и при прямом создании экситонов или  $A^{2+*}$  центров и генетически связаны с д ы р о ч н о й компонентой пары.

Аналогично, переходы VI генетически связаны с э л е к т р о н н о й компонентой пары. (Переходы с основного состояния дырочного центра на основное электронного не наблюдается и не показаны). Для излучательных переходов VI в  $KJ(Te)$ ,  $KVr(Te)$ ,  $KCl(Te)$  характерно свечение в полосе близкой к  $\alpha$  (аннигиляция экситона, локализованного возле анионной вакансии). Такой переход формально соответствует переносу д ы р к и . (При этом, как и в перечисленных случаях переноса электронов, переход происходит спонтанно; полная энергия кристалла понижается). Заключение о переносе д ы р к и подтверждается как отсутствием смещения полосы излуче-



Р и с . 13 . Различные модели туннелирования .  
~~~~~> - безызлучательные переходы.

## Туннельная рекомбинация в ШК и типы переходов

| Рекомбинирующие пары и результат туннелирования               | Матрица             | Т и п перехода | Литература |
|---------------------------------------------------------------|---------------------|----------------|------------|
| $\{F - A^{2+}\} \rightarrow \alpha + A^+ + h\nu_{\alpha+A^+}$ | KJ(Te)              | II + VI        | /60/       |
| $\{F - V_K\} \rightarrow \alpha + h\nu_{\alpha+e^0}$          | KJ, KBr,<br>KCl     | II + VI*       |            |
| $\{F - V_{KA}\} \rightarrow \alpha + h\nu_{\alpha}$           | KJ(Na)              | VI             |            |
| $\{F - H\} \rightarrow \alpha + I + h\nu_{\alpha}$            | гипотеза            | VI             | /63, 64/   |
| $\{F - H_A\} \rightarrow \alpha + I_A + h\nu_{\alpha}$        | KBr(Te)             | VI             |            |
| $\{A^0 - V_K\} \rightarrow A^+ + h\nu_{A^{++} ?}$             | KJ(Te),<br>KBr(Te)  | VI + I?        | }          |
| $\{A^0 - V_{KA}\} \rightarrow A^+ + h\nu_{\alpha+ ?}$         | KJ(Te)              | VI + I?        |            |
| $\{A^0 - A^{2+}\} \rightarrow 2A^+ + h\nu_{A^{++} ?}$         | KJ(Te),<br>NaCl(Ag) | VI + I?        |            |
| $\{F^* - F\} \rightarrow \alpha + F' \rightarrow 2F$          | KCl                 | V              | /65, 66/   |
| $\{A^{+*} - A^+\} \rightarrow A^0 + A^{2+}$                   | KCl(In)             | V              | /67/       |

\* Экситонное свечение в KBr, KCl потушено при азотных температурах. В кристаллах KBr, содержащих гомологическую анионную примесь (V) видимо наблюдается свечение связанных экситонов (BrJ=\*) /62/.

ния со временем (поскольку излучение является **внутренним** процессом, аналогично переходам  $\Pi$ ), так и независимостью **создания** <sup>полосы</sup>  $\sqrt{\text{близкой к } \lambda}$  от типа дырочного центра. Заметим, что для одной пары возможны и **два** типа переходов одновременно. Наблюдающиеся в ШК туннельные рекомбинации и их типы приведены в таблице 2. Механизм переноса дырки пока не ясен; возможно, это комбинация двух электронных переходов /60,62,68,69/.

Для теоретического определения энергий излучательной рекомбинации необходим сложный квантовомеханический расчет квазимолекулы, включающей оба дефекта и их окружение.

### 2.2.2. Эффективный радиус туннелирования

Вследствие экспоненциального уменьшения вероятности (2.1) туннелирования с увеличением расстояния  $z$  между центрами кинетика процесса рекомбинации системы дефектов существенно зависит от их взаимного пространственного распределения (типографии). Опишем необходимые для дальнейшего количественного анализа простые математические понятия.

Рассмотрим две частицы  $A$ ,  $B$  в объеме  $V$  в момент  $t$ . Пространственное положение каждой частицы (напр.,  $A$ ) описывается **одночастичной** функцией распределения  $U_A(\vec{r}_A, t)$ . Вероятность найти частицу  $A$  в окрестности точки  $\vec{r}_A$  в элементе объема  $dV_A$  в момент  $t$  есть  $U_A(\vec{r}_A, t) \frac{dV_A}{V}$ .

Вероятность найти частицу  $A$  во всем объеме  $V$  в момент  $t$  есть

$$P_A(t) = \int U_A(\vec{r}_A, t) \frac{dV}{V}, P_A(0) = 1.$$

(Аналогично для частицы  $B$ ).

Если плотность вероятности найти частицу в любой точке объема  $V$  не зависит от координат, то  $U_A(\vec{r}_A, t) = \text{const.}$  не зависящая от  $\vec{r}_A$ .

Корреляции пары частиц между собой описываются двухчастичной функцией распределения (ДФР или парная плотность вероятности). Эта функция вводится так, что  $U_{AB}(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) \frac{dV_A dV_B}{V^2}$  есть вероятность одновременно в момент  $t$  найти частицу  $A$  в окрестности  $\vec{r}_A$  в объеме  $dV_A$ , а частицу  $B$  в окрестности  $\vec{r}_B$  в объеме  $dV_B$ . Поскольку  $U_A, U_B$  не зависят от координат, двухчастичная функция зависит только от относительного расстояния  $|\vec{r}_A - \vec{r}_B|$  между частицами:

$U_{AB}(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) = U_{AB}(r, t); r = |\vec{r}_A - \vec{r}_B|$ . При отсутствии диффузии изменение ДФР во времени описывается уравнением (опуская для простоты индекс  $AB$ ) /6/:

$$\frac{\partial U(r, t)}{\partial t} = -W(r) U(r, t); W(r) = \tau^{-1}(r). \quad (2.4)$$

Вероятность найти пару  $A, B$  на любом расстоянии партнеров друг от друга в момент  $t$  во всем объеме  $V$

$$P_{AB}(t) = P_A(t) = P_B(t) = \int U(r, t) \frac{dV}{V}, P_{AB}(0) = 1. \quad (2.5)$$

Скорость изменения вероятности обнаружить пару во всем объеме - интегральная интенсивность рекомбинации, говоря в терминах ансамбля пар, имеет вид

$$J(t) = - \int \frac{\partial u(r,t)}{\partial t} \frac{dV}{V} = \int W(r) u(r,t) \frac{dV}{V}. \quad (2.6)$$

Из (2.4), (2.1) имеем

$$u(r,t) = u(r,0) \exp(-w_0 t \exp\{-\frac{r}{r_B}\}). \quad (2.7)$$

В случае хаотического исходного распределения в паре

$$u(r,0) \equiv 1.$$

Представление об эффективном радиусе туннелирования (ЭРТ) можно ввести несколькими способами, дающими, однако, один результат.

1. Введем /6,60/ ЭРТ  $\hat{r}(t)$  так, что  $u(\hat{r},t) = \frac{1}{2} u(r,0)$ , - т.е. это расстояние, на котором вследствие туннелирования в момент  $t$  пропала половина пар.

Очевидно,

$$\hat{r}(t) = r_B \{ \ln(w_0 t) - \ln \ln 2 \} \approx r_B (\ln w_0 t). \quad (2.8)$$

Это соотношение, вообще говоря, верно лишь при  $t \gg w_0^{-1}$ , когда радиус туннелирования  $\hat{r} \approx r_B$  и (2.1) применимо.

2. Соотношение (2.8) можно получить и из несколько другого условия /54/:  $\hat{r}(t)$  таково, что в данный момент времени  $t$  парциальная интенсивность рекомбинации  $\frac{\partial u(\hat{r},t)}{\partial t}$  максимальна:  $\frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial u(r,t)}{\partial t} \Big|_{\hat{r}} = 0$ .  
(При этом предполагается, что  $\frac{\partial u(r,0)}{\partial r} \approx 0$ ).

Напомним, что (2.8) применимо в случае ансамбля изолированных пар.

3. Соотношение (2.8) можно получить, вводя  $\hat{r}(t)$  третьим способом. По определению среднего расстояния, выбирая в качестве функции распределения парциальную интенсивность рекомбинации  $\varphi(r,t) = W(r)U(r,t)$  в случае хаотического распределения в паре  $U(r,0) \equiv 1$  имеем

$$\hat{r}(t) = \frac{\int_0^{\infty} \exp\left\{-w_0 t \exp\left\{-\frac{r}{\tau_B}\right\} - \frac{r}{\tau_B}\right\} r^3 dr}{\int_0^{\infty} \exp\left\{-w_0 t \exp\left\{-\frac{r}{\tau_B}\right\} - \frac{r}{\tau_B}\right\} r^2 dr} = \frac{A}{B}. \quad (2.9)$$

В Приложении I сделана оценка обоих интегралов при больших временах  $t \gg w_0^{-1}$  и получено:

$$B \approx \frac{\tau_B^3}{t} \left[ (C + \ln w_0 t)^2 + \frac{\pi^2}{6} \right], \quad (2.10a)$$

$$A \approx \frac{\tau_B^4}{t} \left[ (C + \ln w_0 t) \left\{ (C + \ln w_0 t)^2 + \frac{\pi^2}{2} \right\} + 2\xi(3) \right] \quad (2.10b)$$

(ср. A с формулой 19 в /70/), где  $\xi(3) = 1,20206$  - дзета функция Римана аргумента 3,  $C = 0,577$  - const. Эйлера.

Тогда  $\hat{r}(t)$ , имеющее смысл среднего расстояния, с которого идет туннелирование в момент  $t$  (обычное среднее расстояние между двумя хаотически расположенными частицами в бесконечном объеме очевидно также бесконечно)

$$\hat{r}(t) = \frac{A}{B} = \tau_B \ln(w_0 t) \quad \text{при } t \approx \frac{10^3}{w_0}. \quad (2.11)$$



Простое соотношение (2.8, 2.II) показывает, что фронт функции распределения очень быстро сдвигается при малых временах  $t \approx 1/w_0$  из-за быстрой рекомбинации близких пар, а с ростом времени все медленнее (из-за малой вероятности рекомбинации далеких пар). Используя сделанную ранее оценку для F-центра в KCl  $\tau_B = 2,1 \text{ \AA}$  и взяв  $t = 10^3 \text{ сек.}$ ,  $w_0 = 10^6 \text{ сек}^{-1}$ , получаем  $\hat{r} = 40 \text{ \AA}$ . Таким образом, туннелирование даже в ШК, где  $\tau_B$  мало, происходит на весьма большие расстояния. Некоторые взятые из литературы оценки ЭРТ в ШК даны в таблице 3 (оценки по (2.8) представляются более точными). Наблюдающийся в полупроводниках сдвиг спектра туннельной люминесценции со временем (§ I, гл. 2) очевидно обусловлен движением фронта функции распределения пар дефектов по взаимным расстояниям.

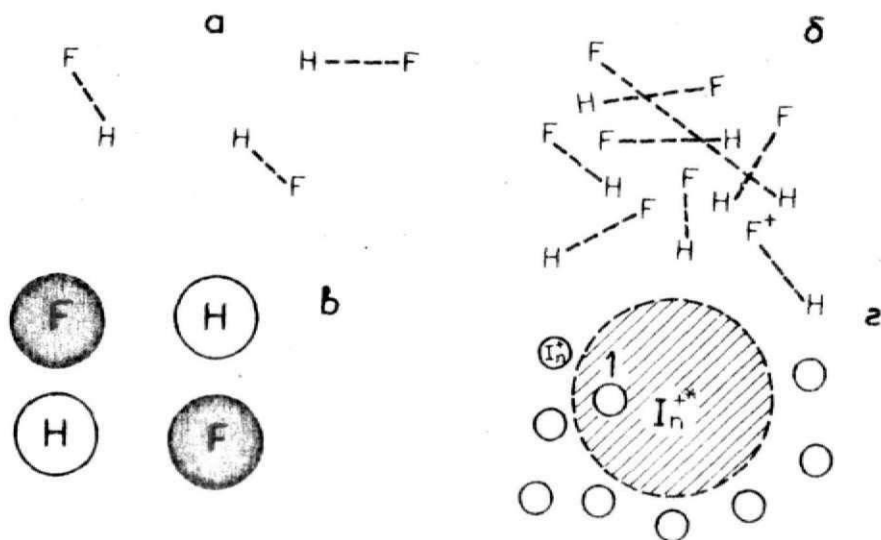
Сдвиг функции распределения и спектра излучения (и соответствующее увеличение ЭРТ) со временем характерны для туннелирования локализованных дефектов, когда справедливо (2.4). В случае подвижных дефектов даже при исходном хаотическом распределении дефектов обоих типов по расстояниям в парах и по объему благодаря микроскопической диффузии со временем установится независимый от времени радиус рекомбинации (см. гл. 5.).

### 2.2.3. Кинетика затухания в пространственное распределение дефектов

Поскольку интегральная кинетика затухания является единственным источником информации о туннелировании в ШК, возникает вопрос: что можно определить по этой кинетике? Как уже было сказано, подгонка теоретической кривой затухания к экспериментальной позволяет оценить параметры  $\omega_0$ ,  $\tau_B$ . Но особый интерес представляет изучение возможности восстановления исходного пространственного распределения (топографии) дефектов. Под топографией понимается не пространственное распределение дефектов одного сорта (т.е. одночастичная функция распределения), как, например, выявление скопления F-центров около дислокаций, а взаимные пространственные корреляции дефектов разного сорта (описываемые двухчастичной функцией распределения). Наличие корреляций дефектов разного типа позволяет делать предположения о генетическом происхождении таких пар дефектов, т.е., в частности, получать информацию о конкретных механизмах дефектообразования.

На рис. 14 схематически приведены различные модели взаимного пространственного распределения дефектов:

- (а) изолированные (генетические) пары F, H-центров,
- (б) хаотическая смесь F, H-центров равной концентрации,
- (в) квазирешетка из скоплений дефектов одного сорта (кластеров),
- (г) хаотическая смесь дефектов, где концентра-



Р и с . 14 . Различные модели взаимного расположения дефектов.

а - изолированные коррелированные пары,

б - хаотическая смесь дефектов равной концентрации,

в - квазирешетка из рыхлых агрегатов,

г - хаотическая смесь с большой разностью концентраций, заштрихована область содержащая пару ближайших дефектов разного типа.

ция одних (в данном случае возбужденных  $I_n^{+*}$ ) много больше, чем других (назовем это моделью Томаса-Хопфилда /43, 70/). В последнем случае можно рассматривать ансамбль систем, состоящих из одного донора, окруженного множеством акцепторов (и наоборот). При этом доноры не конкурируют между собой: доля акцепторов, которые могут рекомбинировать больше чем с одним донором, пренебрежимо мала.

Очевидно, что процесс мономолекулярен в модели а, бимолекулярен в моделях б, в, г. Соответственно порядок кинетики: первый - а, второй - б, и пока : не проанализировано - какой же порядок реализуется в квазирешетке из кластеров.

Предложенные модели несколько условны, но качественно отражают реальные ситуации. По мере процесса накопления (напр., F, H) центров при малых интенсивностях возбуждения с ростом поглощенной дозы могут последовательно реализоваться различные из упомянутых моделей.

1. Сначала существуют изолированные генетические пары F, H-центров, образованных распадом одного экситона и локализованных при гелиевых температурах (а) (см. гл. 3). При этом все рекомбинации происходят в генетических парах - (100% мономолекулярная рекомбинация).

2. С ростом общей концентрации центров в кристалле генетические пары перемешиваются и при концентрации центров, когда среднее расстояние в паре больше, чем между

парами, применима модель б. При этом для данного центра все центры противоположного типа (в том числе и генетический партнер) равноправны, т.е. теряется информация о генетических связях и доля рекомбинации между (бывшими) генетическими партнерами весьма невелика (см.гл.4.).

3. Дальнейшее накопление дефектов, ограниченное туннелированием, возможно приводит к созданию квазирешетки из скопленных множества дефектов одного сорта (кластеров) (в - см.гл.4: ). При этом очень существенно, что хотя частицы каждого сорта равно вероятно появляются в объеме, образуется структура, где одночастичная функция распределения из первоначальной постоянной превращается в периодическую функцию координат. Этот процесс создания упорядоченной структуры из хаотической смеси центров обусловлен как флуктуациями при рождении дефектов, так и селективным законом туннельной рекомбинации преимущественно близких пар, закрепляющим эти флуктуации, благодаря чему "живаает" система с как можно более разделенными дефектами противоположного сорта.

Процесс диффузии одной или обеих компонент (осуществляющийся при достаточно высокой температуре) должен перемешивать исходные генетические пары и создавать хаотическую смесь дефектов (модель б) даже при весьма небольшой общей концентрации дефектов. Диффузия играет важную роль в процессах кластерообразования.

Кроме качественных моделей а-г, в рамках модели а могут существовать различные функции парного исходного распределения (ФИР)  $\mathcal{U}_{AB}(r,0)$ . В случае отсутствия парных корреляций дефектов реализуется хаотическое распределение ( $\mathcal{U}_{AB}(r,0) \equiv 1$ ).

Известно [71], что в хаотической смеси дефектов ( $\mathcal{U}_A = \text{пост.}$ ) с макроскопической концентрацией  $N$  можно ввести "распределение ближайшего соседа", имеющего смысл плотности вероятности найти ближайший дефект на расстоянии  $r$  от данного, помещенного в начало координат. В частности, дефект в начале координат и окружающие (в том числе и ближайший дефект) могут быть разного типа и возможна их туннельная рекомбинация. Например, это электронный центр окруженный дырочными или возбужденный акти-ваторный ион среди невозбужденных (ср. 2.2.4).

В случае небольших концентраций окружающих дефектов и малых времен можно считать, что туннелирование электро-на происходит преимущественно на б л и ж а й ш и й дефект противоположного типа. (При этом мы пренебрегаем тройками и более сложными образованиями дефектов). В та-ком приближении можно рассматривать пару дефектов / в центре координат и ближайший / (а точнее, ансамбль таких пар) и использовать в вычислениях введенную выше двухчас-тичную функцию распределения. В приближении ближайшего соседа она имеет вид:

$$\mathcal{U}_{AB}(r,0) = NV \exp\left(-\frac{4}{3}\pi r^3 N\right).$$

Эта функция, согласно (2.5), нормирована на единицу:

$$\int U_{AB}(\tau, 0) \frac{dV}{V} = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\tau^3 N\right) 4\pi\tau^2 N d\tau = 1.$$

Иногда определяют вероятность как

$$P_{AB}(\theta) = \int U_{AB}(\tau, 0) d\tau = 1.$$

При таком условии нормировки

$$U_{AB}(\tau, 0) = 4\pi\tau^2 N \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\tau^3 N\right).$$

В случае парного хаотического распределения двух дефектов (модель а) интегральная интенсивность туннельной рекомбинации

$$J(t) = \int_0^{\infty} W(\tau) U(\tau, t) \frac{dW}{V} = \frac{4\pi W_0}{V} \int_0^{\infty} \exp\left(-W_0 t \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_B}\right) - \frac{\tau}{\tau_B}\right) \tau^2 d\tau \sim \quad (2.12a)$$

$\sim B$  (см. (2.10), т.е.

$$J(t) = \frac{\ln^2(W_0 t)}{t}, \quad t \gg W_0^{-1}. \quad (2.12b)$$

Временная зависимость кинетики затухания в модели Томаса-Хопфилда (рис. 14, г), проанализирована в работе /70/. Показано, что

$$\frac{J(t)}{J(0)} = \frac{\left[ (\ln W_0 t + C)^2 + \frac{\pi^2}{6} \right]}{2 W_0 t} \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\tau_B^3 N\right) \left\{ (\ln W_0 t + C)^3 + (\ln W_0 t + C) \frac{\pi^2}{2} + 2\xi(3) \right\}. \quad (2.13)$$

что в пределах малых, характерных для ШК, значений радиуса Бора ( $\tau_B^3 N \gg 0$ ) дает (2.12).

Аналогичное заключение на основе математически более качественных оценок сделано в работах Гайлитиса /6,72/.

В случае нехаотического распределения в паре в (2.12а) появится зависящая от  $\tau$  функция исходного распределения. Например, в случае захвата, полученного при ионизации активатора, электрона в конце прямолинейного отлета /73/

$$M_{AB}(\tau, 0) = \frac{e^{-\tau/R}}{4\pi\tau^2 R} \quad (2.15)$$

Гайлитисом /6,72/ показано, что подобная функция начального распределения приводит к закону затухания  $J(t) \sim t^{-(1+\frac{16}{R})}$ , заметно отличному от (2.8) и наблюдающемуся экспериментально /3,43/. Поэтому по экспериментальным данным кинетики затухания можно сделать качественный выбор между моделями хаотического и коррелированного распределения дефектов в парах /6,72/. В работах Витола и Гайлитиса /9/ развит метод позволяющий количественно оценить функцию исходного распределения дефектов в паре при помощи "метода парциальных светосумм".



#### 2.2.4. Туннелирование из возбужденного состояния

Эффект туннелирования электрона из возбужденного состояния  $A^{+*}$  и  $F^*$  центров на аналогичные соседние невозбужденные электронные центры (схематически изображенный на рис. 13,  $V$ ) <sup>опт. сел.</sup> наблюдается в /67/ ( $In^+$  -центр) и /65,66/ (F-центр), соответственно. Вероятность туннелирования зависит от распределения соседей в окрестности возбужденного центра, т.е. их концентрации (в предположении хаотического распределения).

Поскольку возбуждается лишь малая часть центров, применима модель  $\Gamma$  (рис. 14), т.е. изолированный единственный возбужденный центр, окруженный множеством невозбужденных. Эта модель привлекательна в нескольких отношениях:

- (1) волновая функция возбужденного состояния диффузна и водородоподобна, и следовательно, применение соотношения (2.1) более обосновано, чем в случае невозбужденного центра,
- (2) можно по экспериментальным данным оценить параметры  $\tau_B, W_0\tau$  ( $\tau$  - время жизни возбужденного состояния).

Рассмотрим вероятность электрону на  $A^{+*}$  туннелировать на ближайшего невозбужденного соседа за время жизни

$\tau$ . Представляя в

$$u(\tau, t) = u(\tau, 0) \exp\{-W(\tau)t\}, \quad u(\tau, 0) = NV \exp\left\{-\frac{4\pi}{3}\tau^3 N\right\}$$

$N$  - концентрация невозбужденных центров,

имеем

$$u(\tau, t) \frac{dV}{V} = 4\pi\tau^2 N \exp\left\{-\frac{4\pi}{3}\tau^3 N - W_0 t \exp\left\{-\frac{\tau}{\tau_B}\right\}\right\} d\tau \quad (2.16)$$

Скорость изменения вероятности найти возбужденный центр через время  $t$

$$\dot{P}(t) = \int_0^{\infty} U(\gamma, t) W(\gamma) d\gamma = -\tau_B^3 4\pi N W_0 \int_0^{\infty} \exp \left\{ -\frac{4\pi \tau_B^3 N}{3} \left( \frac{\gamma}{\tau_B} - W_0 t \exp\left(-\frac{\gamma}{\tau_B}\right) \right)^2 d\left(\frac{\gamma}{\tau_B}\right) \right. \quad (2.17)$$

Обозначим  $\ell = \frac{\gamma}{\tau_B}$ ,  $\gamma = \frac{4\pi N}{3}$ ,  $4\pi W_0 N = \beta$ ,  $a = \tau_B^{-1}$ .

Полагая  $W_0 t \ll 1$ ,  $t \leq \tau$ , пренебрегаем последним членом в (2.17) при этом  $\dot{P} = \text{const.}$  не зависящая от  $t$ .

(При столь малых временах скорость рекомбинации постоянна).

Как было сказано, в случае ШГК  $\tau_B^3 N$  мало. Поэтому разлагая в ряд по малому параметру  $\gamma a^{-3} = \frac{4\pi \tau_B^3 N}{3}$ ,

имеем:

$$\frac{\beta}{a^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\gamma)^n}{n!} \frac{1}{a^{3n}} \int_0^{\infty} e^{-\ell} \ell^{3n+2} d\ell = \frac{\beta}{a^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\gamma)^n (3n+2)!}{a^{3n} n!} \quad (2.18)$$

$$= \frac{\beta}{a^3} \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{-\gamma}{a^3} \right)^n \frac{(3n+2)!}{n!}$$

Ограничиваясь тремя первыми членами в (2.18), получаем:

$$\dot{P}(t) = -4\pi N W_0 \tau_B^3 \left[ 2 - 5! \tau_B^3 \frac{4\pi N}{3} + \left[ \frac{4\pi N}{3} \right]^2 \tau_B^3 \frac{8!}{2} \right] \quad (2.19a)$$

Вероятность туннелирования при предположении малого времени жизни  $\tau$ ;  $W_0 \tau \ll 1$ ,

$$1 - P(t) = -\dot{P} \tau = 4\pi W_0 \tau_B^3 \tau \left[ 2N + AN^2 + BN^3 + \dots \right] \quad (2.19b)$$

Видно, что вероятность туннелирования при малых концентрациях линейна по концентрации дефектов, затем начинается уменьшение наклона, обусловленное квадратичным членом в (2.196) (ср. рис. 2 /67/).

Задача решается в явном виде до конца благодаря:

- (1) малому времени жизни  $\tau \ll \omega_0^{-1}$  возбужденного состояния,
- (2) малой доле возбужденных центров.

В /67/ для  $I_h^{+*}$  центров в KCl получено подгонкой параметров на ЭВМ  $\omega_0 \tau = 0.03$ , откуда для обычно наблюдаемого  $\tau \approx 10^{-8}$  сек.  $\omega_0 = 3 \cdot 10^6$  сек $^{-1}$  в хорошем согласии с упомянутой оценкой, (2)  $\tau_B \approx$  пост. решетки =  $3.17 \text{ \AA}$ . Радиус возбужденного состояния  $I_h^{+*}$  оказывается весьма мал: порядка  $r_0$  основного состояния F центра ( $2 \text{ \AA}$ ).

## Г Л А В А  Ш

### ПРЕДПОСЫЛКИ ЕДИНОГО ПОДХОДА К НАКОПЛЕНИЮ И ОТЖИГУ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

В природе все перепутано и  
слито, а мы пытаемся найти  
в ней простоту.

**Фейнман**

Достойного синтеза пока не  
видно и каждый из нас обла-  
дает лишь частью истины.

**Сент-Экзюпери**

Образование дефектов в твердом теле под действием иони-  
зирующего излучения является результатом множества электрон-  
ных и ионных микропроцессов и, таким образом, представляет  
собой сложный интегральный эффект. Тем не менее, тщательное  
и всестороннее исследование этого эффекта является одним из  
плодотворных способов выяснения механизма радиационного де-  
фектообразования и связанных с ним электронно-ионных процес-  
сов в твердом теле. Несмотря на громадный накопленный экспе-  
риментальный материал, в настоящее время предложено лишь  
разрозненное множество феноменологических моделей с целью  
описания частных экспериментальных фактов (см. § 4). Эти мо-  
дели оперируют набором феноменологических параметров, физи-

ческий смысл и величина которых часто не определены. Не существует единого подхода к рассмотрению накопления и отжига радиационных дефектов даже в ШК, способного на основе физически обоснованных предпосылок не только качественно, но и количественно описать всю совокупность микропроцессов, ответственных за дефектообразование, и объяснить с единого взгляда накопленные экспериментальные данные.

В данной главе сделана попытка на основе основных экспериментальных данных (§ 1) предложить принципы построения упомянутого единого подхода (§ 2), основанного на учете комплекса как первичных процессов дефектообразования, так и цепи вторичных реакций (§ 3), включающих и туннелирование. С выдвинутой точки зрения анализируется информативная возможность существующих частных моделей (§ 4) и оцениваются дальнейшие нерешенные задачи представляющие принципиальный интерес (§ 5).

## § 1. Основные экспериментальные данные по накоплению радиационных дефектов

### 3.1.1. Кинетика накопления

Обширные экспериментальные данные по этому вопросу проанализированы в серии обзоров (напр., /74/). Мы перечислили только наиболее существенные факты, необходимые для исходных предпосылок (§ 2) и анализа предлагаемой в главе IV модели.

а) В области гелиевых температур ( $4^{\circ}\text{K}$ ), когда все дефекты локализованы, наблюдается:

1) нелинейность кривой накопления  $F$ -центров (концентрация в зависимости от дозы облучения); наблюдается замедление первоначальной скорости накопления  $\frac{dF}{dt}$  /74/, стадия насыщения /75,76/ и даже последующего спада /76, 77/. Аналогичные стадии насыщения и спада наблюдаются и для  $H$ -центров /75/;

2) зависимость кривой накопления от интенсивности облучения /75,77/ - большей интенсивности соответствует большая концентрация в области насыщения;

3) нелинейность кривой накопления  $\alpha(F^+)$ ,  $I$  центров (являющихся продуктом туннельной рекомбинации пары  $F$ ,  $H$ ) /78,79/;

4) большая величина отношения концентраций  $\frac{\alpha}{F}$ , растущая с дозой облучения и уменьшением интенсивности при той же дозе /74,78,80,81/;

5) аномально большая для Пуассоновского распределения доля парных агрегатных центров -  $F_2$  /82/ и  $H_2$  /61, 82-84/;

6) образование больших рыхлых агрегатов  $H$ -центров /85/;

7) накопление больших концентраций  $F$ -центров превышающих  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  /74,80,82/.

б) В области подвижности дырочных (включая  $V_K$ ) центров (очень условно - комнатные температуры) наблюдаются аналогичные эффекты насыщения и спада концентрации F-центров /77,82,86/, зависимости кривой накопления от интенсивности облучения /77,86/, роста с дозой числа парных агрегатных центров /86/, накопление концентраций F-центров до  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  /74,80,87/, образование больших агрегатов H-центров (резко ускоряющееся при температурах выше делокализации H-центров /85/) и, возможно, F-центров /74/. Однако, анализ этих фактов гораздо сложнее вследствие возможности реакций с участием подвижных дефектов (ср. 3.3.2).

### 3.1.2. Первичный механизм генерации радиационных дефектов

В настоящее время экспериментально доказано, что радиационные дефекты в ШПК создаются посредством экситонного механизма /74,80/, предложенного независимо тремя авторами - Пули /88/, Витолом /63,89/, Хершем /90/. Предложенные варианты механизма основаны на общем предположении, что радиационные дефекты в ШПК создаются в актах безызлучательных распадов экситонов в анионных узлах идеальной решетки. Различны, однако, предполагаемые первичные продукты распада - Херш полагает, что это F, H-центры, а Пули -  $\alpha$  и I-центры. Экспериментально импульсными исследованиями было доказано, что первичными радиационными дефектами являются F, H-центры, причем значительная их часть рас-

положена на небольших взаимных расстояниях /55,91,92/.

Упомянутые авторы расходятся также и в мнении о возможных механизмах пространственного разделения пары дефектов после их рождения в акте безызлучательного распада экситона. Пули полагает, что разделение дефектов происходит путем ухода из анионного узла галогидного иона посредством серии фокусированных ударов вдоль анионной цепочки по направлению  $\langle 110 \rangle$ . Это фактически соответствует перемещению целой цепочки анионов на величину порядка постоянной решетки. Такой процесс требует значительных затрат энергии, оценки величины которой колеблется от нескольких до 25-30 эв /64,80/; в последнем случае энергии, освобождающейся при распаде экситона, не хватает для разделения дефектов.

Херш предполагает, что от созданного на месте распада F-центра уходит галогидный атом, причем, при рождении атом должен получить избыточную энергию  $\approx 1$  эв. Обладая этой энергией, атом способен мигрировать по межузьям, а при рассеянии этой энергии локализуется в форме H-центра. Непосредственное экспериментальное доказательство одного из способов ухода дырочной компоненты затруднительно. В данной главе для нас существенно, что F, H-центры рождаются в виде генетических пар со значительной пространственной корреляцией между партнерами. Экситонный механизм сам по себе не способен объяснить кинетику во времени накопления радиационных дефектов в чистых ШГК, так как он характеризуется только вероятностью безызлучательного распада экситона (независящей от времени и интенсивности облу-



чения) и функцией начального распределения созданной пары  $F, H$  -центров по взаимным расстояниям. Для объяснения кинетики накопления необходим учет также **в т о р и ч - н ы х** реакций между дефектами, т.е. их аннигиляции, рекомбинации, захвата и агрегатизации (см. § 3).

## § 2. Исходные предпосылки предлагаемого подхода

Описание накопления и отжига радиационных дефектов должно базироваться на предположениях о получаемом в первичном акте дефектообразования взаимном пространственном распределении генетических пар, механизме их миграции, механизме взаимодействия между дефектами.

Основываясь на этом, мы полагаем, что для как количественного, так и качественного <sup>анализа</sup> описанных в § I экспериментальных закономерностей достаточно исходить из нижеследующих предпосылок.

2.1. Процесс накопления дефектов состоит из двух существенно различных, но взаимосвязанных стадий:

а) образование пространственно разделенных **п е р - в и ч н ы х** продуктов дефектообразования (согласно модели п. 3.1.2); этот процесс требует затраты энергии,

б) цепь **в т о р и ч н ы х** реакций между дефектами, приводящая в конечном счете к образованию стабильных дефектов. Эти реакции не требуют затраты энергии.

2.2. Первичные продукты дефектообразования - F и H -центры - значительно коррелированы в пространстве вследствие механизма их создания. Получающаяся функция исходного распределения в паре не зависит от температуры, интенсивности облучения и других внешних условий.

2.3. В результате разветвляющейся цепи реакций между дефектами общее число накопленных дефектов всегда меньше числа созданных.

2.4. Имеются два вида качественно различных вторичных реакций с участием радиационных и дорадиационных дефектов:

- непосредственное их взаимодействие при сближении на малое расстояние,

- спонтанный перенос электрона (туннелирование) между двумя пространственно разделенными дефектами с образованием пары новых дефектов.

2.5. К реакциям непосредственного взаимодействия между дефектами относятся:

- аннигиляция пар комплементарных дефектов,

- захват подвижного дефекта другим неподвижным дефектом или их скоплением,

- агрегатизация подвижных дефектов одного сорта с образованием парных агрегатных центров. (Последние два типа реакций обратимы, но требуют затраты энергии для диссоциации).

2.6. Возможность и эффективность туннельных рекомбинационных процессов определяется электронной структурой пары дефектов и экспоненциально быстро растет с уменьшением расстояния между ними. Туннелирование осуществляется как между подвижными, так и неподвижными дефектами.

2.7. Инерционная миграция дефектов совершается посредством термически активированных хаотических блужданий по кристаллической решетке.

2.8. Эффективность всех вторичных реакций в процессе накопления радиационных дефектов зависит от числа уже накопленных стабильных продуктов дефектообразования и их пространственного распределения. Это является следствием пп. 2.4, 2.6, 2.7. Таким образом, вероятность появившемуся дефекту выжить зависит от пространственного распределения остальных дефектов.

Вследствие пп. 2.6, 2.7 ряд рекомбинационных процессов представляет собой диффузионно-контролируемую туннельную рекомбинацию.

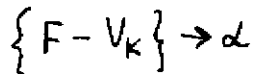
### § 3. Вторичные реакции

#### 3.3.1. Туннельная рекомбинация

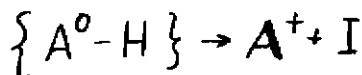
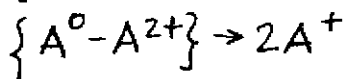
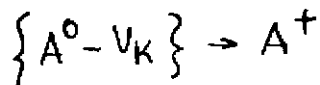
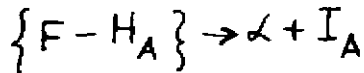
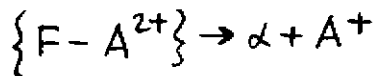
Механизм туннельной рекомбинации описан в главе II. Здесь мы его рассмотрим как источник появления новых пар дефектов.

Как сказано выше, в результате туннельной рекомбинации пары первичных дефектов ( F , H ) /63,64/ появляются 4 типа дефектов: F , H ,  $\alpha$  , I центры. Их туннельная рекомбинация с другими дефектами в свою очередь приводит к созданию новых дефектов (ср. с таблицей 2 , отмечаем в правой части только дефекты):

- в чистых кристаллах



- в активированных кристаллах



(Механизм образования  $V_K$  ,  $A^{2+}$  ,  $A^0$  ,  $H_A$  центров не обсуждаем).

Из общих соображений ясно, что туннельный механизм рекомбинации не зависит от внешних условий - температуры, источника возбуждения, дозы и т.п. Однако, хотя физическая суть механизма не зависит от указанных дефектов, эффективность этого процесса зависит от них через изменение пространственного разделения дефектов. В случае локализованных дефектов (геллиевые температуры) туннелирование является единственной вторичной реакцией.

Формально, согласно (2.1), любая пара, состоящая из электронного и дырочного центров с любым расстоянием  $r$  между ними имеет конечную вероятность рекомбинации. Однако, время жизни пары экспоненциально растет с расстоянием  $r$ , поэтому за конечное время вследствие туннельной рекомбинации распадаются лишь близкие пары дефектов. Как показано в главе II, доминирующий вклад в интенсивность туннельной рекомбинации в момент  $t$  после прекращения возбуждения дают пары разделенные эффективным радиусом туннелирования (ЭРТ)  $\hat{r}(t) = r_B \ln(\omega_0 t)$ ,  $t \gg \omega_0^{-1}$ . Пары с меньшими  $r$  в основном уже прорекомбинировали к этому моменту. Из оценки  $\hat{r}$  следует, что при временах порядка секунд и больше (т.е. много больше  $\omega_0^{-1}$ ) ЭРТ меняется очень медленно и его можно считать постоянным. В процессе накопления дефектов каждая генетическая пара имеет собственный отсчет времени, протекшего после ее рождения. Кроме того, непонятен смысл времени при рекомбинации дефектов, принадлежащих разным <sup>(т.е.</sup> появившимся в разные моменты времени) генетическим парам. Однако полукачественно можно полагать, что и в случае накопления дефектов можно использовать указанную оценку, понимая в ней под временем  $t$  время прошедшее с начала накопления. По-видимому, такая оценка будет несколько завышенной.

Учет зависимости времени жизни пары дефектов от расстояния между ними существенно усложняет математический анализ явления, связанных с туннелированием (ср., напр., / 70/). Для полукачественного анализа соотношение (2.1) можно упрощ-

тять, предложив следующий ступенчатый характер времени жизни пары дефектов:  $\tau(\gamma) = \begin{cases} \tau_0, & \gamma \leq \gamma_0, \\ \infty, & \gamma > \gamma_0. \end{cases}$  При этом пары живут сколь угодно долго, если расстояние между партнерами превышает некоторое  $\gamma_0$  и постоянное конечное время, в противном случае. Назовем это приближением явного радиуса рекомбинации с конечным временем жизни ( $ЯРР(\tau_0)$ ). Дальнейшим упрощением является предположение о нулевом времени жизни ( $ЯРР(0)$ ); пара дефектов мгновенно рекомбинирует, сблизившись на взаимное расстояние  $\gamma_0$ .

Параметры  $\gamma_0$ ,  $\tau_0$  вводятся формально, в рамках феноменологического соотношения (2.1) для вероятности рекомбинации и непосредственно могут не сопоставляться с конкретным механизмом рекомбинации, а выступать в качестве подгоночных параметров при сравнении с экспериментальными данными. Например, при описании процесса коллоидообразования в жидкости Смолуховским /93/ предложено условие, что только при сближении в ходе броуновского движения двух ионов на взаимное расстояние  $\gamma_0$ , равное сумме их радиусов (т.е. при столкновении ионов), происходит их слипание и выход из дальнейшего процесса. Эта работа положила начало теории диффузионно-контролируемых реакций, нашедшей широкое применение в твердом теле /73, 94/. Вэйт /95/ рассматривал аннигиляцию двух радиационных дефектов в германии - вакансию и межузельный атом - в ходе их диффузии, где  $\gamma_0$  имеет смысл минимального расстояния порядка пост. решетки, меньше которого эта пара уже неустойчива и неизбежно аннигилирует. Однако во многих работах условие  $ЯРР(0)$  исполь-

зуется некритично, без учета конкретного механизма рекомбинации. Строго говоря, это приближение неприменимо, если механизмом рекомбинации является туннельный (особенно при малых  $t$ ), так как возможна рекомбинация с множества расстояний между дефектами), а введение здесь в некотором приближении ЯРР(0) требует величины последнего, значительно превышающей постоянную решетки, что часто не принимается во внимание.

В § 4 будет рассмотрено использование приближения ЯРР(0) при описании кинетики накопления радиационных дефектов как при гелиевых температурах, так и при комнатных температурах - в теории скоростей реакций, описывающей диффузию и рекомбинацию неподвижных дефектов.

### 3.3.2. Другие вторичные реакции

Из обширных экспериментальных данных /74,80/ следует, что состав и концентрация конечных продуктов дефектообразования в ЦПК определяется следующими основными факторами:

а) температурой, б) наличием примеси, в) интенсивностью и временем облучения.

Экспериментально наблюдаемая эффективность накопления радиационных дефектов, как было сказано, обусловлена вторичными реакциями, а их скорость определяется природой и концентрацией существующих при данной температуре дефектов. С ростом температуры все новые типы дефектов становятся нестабильными, делонализуются и исчезают в ходе процессов их ан-

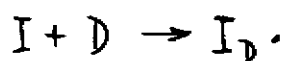
нигиляции, рекомбинации и захвата другими дефектами. Поэтому в различных температурных интервалах наблюдается накопление различных радиационных дефектов /74,80/ вследствие различных вторичных реакций. При подробном анализе температурной зависимости кинетики накопления дефектов в ШК целесообразно рассматривать температурные интервалы, соответствующие последовательной делокализации следующего ряда дефектов: 1) I центр, 2) H центр, 3)  $V_k$  центр, 4)  $\alpha$ , F -центры. В главе IV будет подробно рассмотрена кинетика накопления F, H,  $\alpha$ , I -центров ниже температуры делокализации I центра (гелиевая температура), а также очень кратко и выше делокализации  $V_k$  центра; в главе V - процессы, идущие выше температуры делокализации  $V_k$  -центров (условно - комнатная температура).

В п. 3.3.I была обсуждена единственная вторичная реакция имеющая место во всех температурных интервалах - туннельная рекомбинация. В результате последней появляются уже <sup>минимум</sup>четыре типа дефектов (F, H,  $\alpha$ , I). Дальнейшие превращения дефектов идут в ходе других вторичных реакций. Например, при температурах делокализации I центра; в ходе диффузии он неизбежно участвует в одной из реакций:

а) аннигиляция:  $I + \alpha \rightarrow$  регулярный узел решетки,

б) захват:  $I + F \rightarrow$  электрон,

в) захват на до радиационном дефекте (D)



В ходе этих реакций подвижные I центры пропадают, а



появившийся в реакции б) электрон вызывает новую цепь реакций. В цели данной работы не входит анализ этих довольно сложных цепей реакций. Заметим лишь, что участие туннельной рекомбинации во вторичных процессах требует учета и пространственного распределения дефектов; например, уход  $H$  -центра (при температурах выше делокализации) от близкого генетического партнера -  $F$  -центра - может предотвратить их туннельную рекомбинацию и способствовать накоплению  $F$  -центров.

Особенно важны среди вторичных реакций образование парных агрегатных центров ( $H_2$ ) /84/ (при встрече двух подвижных  $H$  -центров) и необсуждавшаяся до сих пор реакция  $V_k + H \rightarrow H^+$ . Продукты обеих реакций неподвижны, т.е. реакции дают способ локализации подвижных  $H$  центров и являются неиссякаемым стоком для последних. В случае чистых кристаллов при высоких температурах только эти реакции способны объяснить накопление  $F$  -центров.

Движение дырочных ( $H$ ,  $V_k$ ) центров выше температуры их делокализации имеет диффузионный характер /58,61/. Этим процессом, как было сказано, стимулируется эффективность их туннельной рекомбинации с электронными центрами. Поэтому описание процессов накопления радиационных дефектов в области температур подвижности дырочных центров следует рассматривать как диффузионно-контролируемую туннельную рекомбинацию (гл. V).

#### § 4. Модели процессов накопления и отжига

В качестве критериев классификации моделей, описывающих указанные в предыдущих параграфах процессы, представляется разумным выбрать следующие:

а) температурный интервал - все дефекты локализованы, нет диффузии, или часть дырочных центров совершает диффузионные блуждания;

б) включено или выключено возбуждение - кинетика накопления или отжига радиационных дефектов;

в) применяется ли приближение ЯРР (не различая пока конечное и нулевое время жизни) или ЭРГ.

На основе подобной классификации можно рассматривать восемь качественно различных типов моделей схематически изображенных на таблице 4.

Обсудим кратко эти модели (а также более частные подмодели) с точки зрения их способности объяснить наиболее существенные экспериментальные факты (§ I) и предсказать новые эффекты. Далее первая цифра обозначает номер модели по таблице 4, а вторая - номер более частной подмодели.

#### Модели I-4 (отсутствие диффузии)

I.I. В /77/ выполнено аналитическое рассмотрение модели кинетики накопления F-центров основанной на приближении ЯРР(0) и не связанного с конкретным механизмом реком-

Т а б л и ц а 4

Классификация моделей накопления и отжига  
радиационных дефектов

| Кинетика \ Модель | Нет диффузии |     | Есть диффузия |     |
|-------------------|--------------|-----|---------------|-----|
|                   | ЯРР          | ЭРТ | ЯРР           | ЭРТ |
| Накопление        | 1            | 2   | 5             | 6   |
| Отжиг             | 3            | 4   | 7             | 8   |

бинации. Ход кривой накопления получается из следующих элементарных вероятностных соображений,

Плотность вероятности  $P(r)$  найти ближайший  $H$ -центр на расстоянии  $r$  от данного  $F$ -центра, появляющегося равновероятно в любом анионном узле решетки, при предположении хаотического распределения дефектов по объему имеет, как известно [71], вид (ср. 2.2.3, п. 3)

$$P(r) = 4\pi r^2 N \exp\left(-\frac{4\pi}{3} r^3 N\right),$$

$N$  - концентрация  $H$ -центров (равная концентрации  $F$ -центров). Вероятность не найти ближайший  $H$ -центр в запрещенном объеме  $V_0 = \frac{4\pi}{3} r_0^3$  вокруг появляющегося  $F$ -центра означает вероятность выживания последнего.

Эта вероятность, очевидно, есть

$$1 - \int_0^{r_0} 4\pi r^2 N \exp\left\{-\frac{4\pi}{3} r^3 N\right\} dr = \exp\{-V_0 N\},$$

где  $V_0 N$  - доля объема занятого  $H$ -центрами и запрещенного для появления  $F$ -центра.

Скорость накопления  $\frac{dF}{dt}$  определяется произведением скорости создания  $F, H$ -центров ( $\alpha$  пар/сек  $\text{см}^{-3}$ ) в ходе первичного процесса дефектообразования на полученную выше вероятность попасть в благоприятные для выживания условия, т.е.

$$\frac{dF}{dt} = \alpha \exp\{-V_0 F\}. \quad (3.1)$$

(учитывая, что  $F = H$ .)

Из (3.1) следует ход кривой накопления

$$F(t) = \frac{1}{v_0} \ln(v_0 \alpha t + 1), \quad (3.2)$$

где  $\alpha t$  - число пар  $F$ ,  $H$  -центров, созданных за время  $t$  (доза),  $v_0 \alpha t$  - объем, занимаемый  $H$  -центрами, созданными за время  $t$ . Согласно (3.1), насыщение кривой накопления **никогда** не будет достигнуто, так как даже, если весь объем кристалла будет заполнен запрещенными областями ( $v_0 F = 1$ ), то скорости накопления  $\frac{dF}{dt} = \alpha/e$ , т.е. формально уменьшится только в  $e$  раз по сравнению с первоначальной. **Коренной** недостаток этой модели - неучет перекрывания областей близкорасположенных дефектов одного сорта. Благодаря этому перекрыванию объем приходящийся на один дефект в таком скоплении оказывается меньше  $v_0$ . Однако, неравномерное распределение дефектов по объему в принципе не может быть рассмотрено в рамках приведенного подхода и требует или привлечения гораздо более сложного математического аппарата, или моделирования процесса накопления на ЭВМ. Полученный авторами/77/ результат (3.1) способен объяснить только **начало** уменьшения скорости на кривой накопления  $F$  -центров, когда перекрыванием областей различных  $F$  -центров можно пренебречь.

Для объяснения или же экспериментально наблюдаемого насыщения и спада концентрации  $F$  -центров авторы привлекают дополнительное предположение о существовании некоторой обратной реакции, связывая ее в случае используемого ими протонного облучения с превращением  $F$  -центров в  $U$  -центры.

Однако, даже эта обратная реакция, как отмечено самими авторами, вряд ли способна объяснить спад концентрации. Модель также неспособна объяснить другие перечисленные в § I экспериментальные данные; например, зависимость кривой накопления от интенсивности облучения (ср. с моделью 2).

Интересно, что полученная авторами формальная оценка величины  $\gamma_0 = 40 \overset{\circ}{\text{A}}$  находится в хорошем согласии с оценкой ЭРТ  $\hat{\gamma} = 35 \overset{\circ}{\text{A}}$  (при том же времени накопления).

I.2. Другими авторами /95/ было предпринято непосредственное моделирование процесса накопления на ЭВМ в рамках того же приближения ЯРР(0). Предполагалось, что запрещенные объемы центров как разных, так и одного типа не могут перекрываться. Если бы не последнее условие, можно было бы ожидать появление скопления центров одного сорта со значительно перекрывающимися объемами (ср. с моделью 2). Полученная кривая накопления аппроксимировалась формулой

$$F(t) = F(\infty) \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{\beta t + 1}} \right\}. \quad (3.3)$$

Параметры  $F(\infty)$ ,  $\beta$  определялись из подгонки расчетной кривой к экспериментальной, полученной при комнатных температурах; конкретный механизм рекомбинации не предполагался. Поскольку в ходе моделирования дефекты локализованы, полученные результаты следовало бы сопоставлять с экспериментами при г е л е в ы х температурах.

2. В следующей главе описана модель /96/, учитывающая - в соответствии с предложенным выше подходом - взаимное пространственное расположение дефектов и их туннельную рекомбинацию. Будет показано, что в ходе туннелирования появляются пространственные корреляции дефектов в форме рыхлых скоплений (агрегатов) содержащих центры одного сорта. Появление агрегатов видимо обусловлено как пространственными флуктуациями в появлении дефектов, так и разрастанием этих флуктуаций вследствие действия механизма рекомбинации, препятствующего созданию близких пар центров противоположного сорта. При этом конкретная форма закона рекомбинации не представляется принципиально существенной и агрегаты могут появиться не только в данной модели, но и в обоих приближениях ЯРР (модель I).

Зависимость хода кривой накопления от интенсивности облучения естественно получается в рамках модели 2, но не наблюдалась в моделях I.1, I.2. Это можно понять из следующих соображений. Если создаваемый центр (напр.,  $F$ ) или мгновенно рекомбинирует, попав в запрещенную область, или время его жизни ограничено лишь возможностью такой же мгновенной рекомбинации в будущем при появлении в его окрестности  $H$ -центра, то ясно, что кинетика накопления в таком (ЯРР(0)) приближении не может зависеть от интенсивности облучения. Если же велика вероятность создаваемому центру попасть в область уже существующей пары  $F, H$ -центров с конечным временем жизни, то ясно, что кинетика накопления в этом ( $W(\tau)$  или ЯРР)

случае зависит от интенсивности облучения, поскольку время жизни системы из трех (или более) различных центров отличается от случая двух центров.

Изложенные соображения о возможности появления агрегатов и существования зависимости кривой накопления от интенсивности облучения в приближении ЯРР могут быть проверены в ходе моделирования аналогичного /96/.<sup>х)</sup>

4. В главе II § 2 были рассмотрены модели, описывающие обусловленный туннелированием спад концентрации в рамках четырех видов взаимного распределения дефектов, именно (рис. 14): а) изолированных коррелированных пар, б) хаотической смеси равной концентрации дефектов, в) квазирешетки из агрегатов, содержащих множество центров одного сорта, г) распределение с неравной концентрацией дефектов двух сортов, позволяющее рассматривать пару, состоящую из одного дефекта, концентрация которых меньше и его ближайшего соседа другого сорта. Модель в) до сих пор не рассматривалась и предложена впервые. Заметим, что представляет интерес рассмотрение возможности превращения модели б) → в); образование агрегатов в ходе затухания первоначально хаотической достаточно плотной смеси дефектов. Это возможно выполнить в рамках моделирования аналогичного /96/.

#### Модели 5-8 (учет диффузии)

5. В работах Фармса /97/ и Агулло-Лопеза с сотр. /98/ предложена феноменологическая модель кинетики накопления

---

х) Модель 3, основанная на приближении ЯРР, не имеет смысла.



радиационных дефектов с учетом диффузии, основанная на следующей системе уравнений в полных производных:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dF}{dt} = \alpha - \sigma HF \\ \frac{dH}{dt} = \alpha - \sigma FH - \sigma HS - \sigma H^2 - \sigma HH_2 \\ \frac{dH_2}{dt} = \sigma H^2 \\ \frac{ds}{dt} = -\sigma HS \end{array} \right. \quad (3.4)$$

где  $F$ ,  $H$ ,  $H_2$ ,  $S$  - макроскопические концентрации  $F$ ,  $H$ ,  $H_2$ -центров и дорадиационных центров захвата диффундирующих  $H$ -центров. Уравнения описывают рождение пары  $F$ ,  $H$ -центров (через скорость их создания  $\alpha$ ), их рекомбинацию, уменьшение числа подвижных  $H$ -центров из-за рекомбинации с  $F$ -центрами, образования  $H_2$ ,  $H_3$ -центров, захвата на центрах захвата. Все эти процессы описываются единственным параметром  $\sigma$ . Оба параметра ( $\sigma$ ,  $\alpha$ ) считаются постоянными.  $\sigma$  имеет размерность  $\text{см}^3/\text{сек}$  и обычно интерпретируется как объем реакции подвижного дефекта (или квазичастицы), равный произведению сечения захвата (или рекомбинации) на путь проходимый в единицу времени; подвижный дефект рекомбинирует (или захватывается), если в этом объеме найдутся другие взаимодействующие с ним дефекты.

Теория скоростей реакций, частным случаем которой является (3.4), основана на следующих предположениях:

- используемые феноменологические параметры являются независимыми от координат и времени постоянными;

- постоянная захвата (рекомбинация) связывается с газокинетическими представлениями о сечении захвата (рекомбинации) и длине пробега. Сечение захвата, в свою очередь, связывается с представлениями о явном радиусе захвата ( $\sigma = \pi r_0^2$ );

- физический смысл параметров не обсуждается в рамках феноменологической модели и поэтому величина этих параметров может быть определена только из более общей теории.

Подобная теория имеет ограниченную область применимости, так как уравнения в полных производных с постоянными параметрами неспособны описать эффекты, связанные с пространственной корреляцией дефектов; неявно предполагается равномерное распределение дефектов по объему.

Зависимость параметров от времени в (3.4) может быть получена, например, в теории диффузионно-контролируемых реакций (см. главу V, § I), основанной на уравнениях в частных производных и учитывающей пространственные корреляции дефектов.

Система уравнений (3.4) неспособна корректно описать процесс накопления F, H-центров, в ходе которого про-

исходит диффузия  $H$ -центров. Ясно, что скорость реакции в значительной степени зависит от скорости диффузионного блуждания  $H$ -центра, вероятности его встречи с другим  $H$ -центром или скоплением  $H$ -центров. Последнее зависит от размеров и числа таких скоплений  $H$ -центров, что не может быть правильно учтено в предлагаемой авторами /97, 98/ постановке задачи.

Корректным способом описания обсуждавшихся выше процессов является система весьма сложных диффузионных уравнений (связанных с многочастичными функциями распределения - ср. /99/) или непосредственное моделирование этих процессов подобное /96/, но включающее брауновское блуждание  $H$ -центров (ср. § 5).

6. Радиационное накопление дефектов в рамках модели, учитывающей туннелирование, до сих пор не рассматривалось. Соответствующие проблемы обсуждаются в § 5.

7. Затухание (отжиг) в приближении ЯРР(0) в твердом теле обычно рассматривается в рамках одной из двух моделей.

7.1. Зонная модель /73/ основана на системе в полных производных для макроскопических концентраций. Эта модель аналогична обсуждавшейся в п. 5 и неспособна учесть эффекты, связанные с пространственной корреляцией дефектов. Модель была предложена для описания рекомбинации электрона (переходящего с локального состояния в зону проводимости) с ионизированным активаторным центром. Поскольку зонный

электрон является состоянием всего кристалла и его координата неопределена, а длина пробега в идеальном кристалле бесконечна, то зонная модель является адекватным способом описания такой рекомбинации.

7.2. Диффузионная модель (гл. IV в /73/) подробно обсуждается в главе V; здесь лишь заметим, что она применима в другом предельном (по отношению к зонной модели) случае малой длины пробега дефекта или квазичастицы.

8. Теория отжига радиационных дефектов, учитывающая их диффузию и туннелирование, рассматривается в главе V.

## § 5. Выводы

В заключение главы обсудим одну из важнейших моделей (6) кинетики накопления дефектов с учетом их диффузии, локализации, агрегатизации и туннельной рекомбинации. Эта весьма сложная задача может быть промоделирована аналогично модели 2 /96/ (см.гл. IV), но с учетом броуновского блуждания подвижных H-центров. Необходимость такого моделирования, в частности, связана с потребностью корректного учета обсуждавшихся в п. 5 пространственных эффектов. Например, агрегатизация подвижных H-центров в чистых кристаллах, видимо, является основной причиной накопления F-центров.

Моделирование позволит ответить на следующие давно поставленные, но нерешенные вопросы:

- учет каких вторичных реакций может описать температурную зависимость эффективности накопления F-центров в ШК, содержащую спад при температурах делокализации H-центров и рост в районе 100°K, каково влияние функции начального распределения в генетической паре на эту зависимость;

- какова связь формально определяемой по эффективности накопления величины  $\frac{d \ln F}{d(-1/kT)}$ , имеющей размерность энергии, с энергией активации диффузии H-центров и другими параметрами модели;

- как идет процесс образования агрегатов H и F-центров.

В случае активированных кристаллов в области не очень больших доз и для больших концентраций примеси, способной локализовать H-центры, можно воспользоваться следующей довольно простой частной моделью, включающей только три дефекта. (1) Родается пара F, H-центров (с некоторой функцией начального распределения в паре), (2) F-центр остается локализованным, а H диффундирует и в ходе блужданий может или (3) рекомбинировать с F-центром (с вероятностью (2.1)) или (4) локализоваться на примеси. Эту локализацию можно учесть как захват H-центра на сфере радиуса  $R \gg r_B$ ,  $R \approx \frac{0.5}{3\sqrt{N}}$ , N - концентрация примеси, R - среднее расстояние между примесными ионами. Модель позволит определить температурную зависимость вероятности "выживания" F-центра вследствие захвата примесью его комплементарного партнера.

## Г Л А В А    I V

### МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАКОПЛЕНИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ F/H ЦЕНТРОВ / 96 /

"Затратив достаточное количество усилий, всегда можно из бесконечного множества теорий выбрать удовлетворяющие конечному множеству экспериментов".

Борн

В этой главе рассмотрена модель, описывающая накопление F, H центров при гелиевой температуре, а при некоторых дополнительных условиях - и при комнатной температуре. Модель развита на основе предложенного в предыдущей главе единого подхода к анализу процессов накопления и спада концентрации дефектов и имеет весьма общий характер. На основе единственной обратной реакции - туннельной рекомбинации - оказывается возможным объяснить множество не интерпретированных до сих пор экспериментальных фактов (гл. 3, § I).

#### § I. Выбранная модель

Перечислим и кратко обсудим исходные <sup>70</sup>предположения, положенные в основу модели и основанные на рассмотренных в предыдущей

главе представленных о процессе дефектообразования.

1. В анионной подрешетке с постоянной скоростью  $\lambda$  пар/сек  $\text{см}^{-3}$  возникают пары локализованных пространственно хорошо разделенных F, H центров. Каждый центр занимает один узел решетки. Движение "горячего" атома галогена до локализации в форме H центра не рассматривается.

2. Центры каждого сорта (F, H) равновероятно могут появиться в любой точке рассматриваемого объема  $V$ , т.е. одночастичные функции распределения (см. гл. 2, § 2)

$U_F(\tau, 0) = U_H(\tau, 0) \equiv 1$ . Это соответствует равномерному возбуждению кристалла, т.е. рентгеновскому или ультрафиолетовому облучению. Парная (двухчастичная) функция распределения также выбрана соответствующей хаотическому распределению дефектов

$U_{FH}(\tau, 0) \equiv 1$ ; нет корреляции в генетических парах. Таким образом, для любого центра его генетический партнер ничем (кроме времени появления) не выделяется из других центров того же сорта. В реальном эксперименте /91,92/ наблюдается корреляция F, H центров в генетической паре. Корреляции в генетических парах, однако, не смогут дать качественно новых эффектов в рамках нашей модели, а если концентрация дефектов достаточно велика, чтобы среднее расстояние между генетическими парами было порядка среднего расстояния внутри пары, то корреляция теряет смысл. (Это имеет место при концентрациях порядка  $10^{18}$  -  $10^{19}$  центров/ $\text{см}^3$ ). В рамках настоящей модели специально не делаются никаких корреляций центров в первичном акте дефектообразования, поэтому если какие-либо корреляции появляются, они обусловлены вторичным процессом туннельной рекомбинации.

3. Из (2.1) следует, что вероятность любой произвольно выбираемой пары центров  $\{F_i - H_j\}$  ( $i, j = 1, 2, \dots, N$ ,  $N$  — число пар в объеме  $V$  в момент  $t$ ) прожить  $\tau$  секунд

$$P_{ij}(\tau) = \exp(-w_0 \tau \exp(-\frac{\tau_{ij}}{\tau_B})).$$

В частности это относится к генетическим парам  $\{F_i - H_i\}$  — при этом явно использовано отсутствие корреляции внутри генетических пар. Вероятность некоторому центру (например,  $F_\ell$ ,  $\ell = 1, 2, \dots, N$ ) прожить  $\tau$  секунд есть вероятность прожить  $\tau$  секунд в с е м возможным парам  $\{F_\ell - H_k\}$  ( $k = 1, \dots, N$ ) центров разного сорта, одним из которых является  $F_\ell$ .

Уничтожение центра  $F_\ell$  означает одновременное разрушение  $N$  таких пар. Из основ теории вероятности (вероятность реализации набора событий) вероятность  $P_\ell$  центру  $F_\ell$  прожить  $\tau$  секунд

$$P_\ell(\tau) = \prod_{k=1}^N P_{\ell k}(\tau) = \prod_{k=1}^N \exp(-w_0 \tau \exp(-\frac{\tau_{k\ell}}{\tau_B})). \quad (4.1)$$

4. Рассматривается Марковский процесс: вероятность любому центру прожить  $\tau$  секунд, начиная с данного момента, не зависит от его предьстории (т.е. времени, прошедшего с момента рождения). Поэтому в момент появления очередной генетической пары все центры можно заново перенумеровать не интересуясь их "прошлым".



## § 2. Машинное моделирование

Аналитическое рассмотрение предложенной модели весьма сложно и поэтому было выполнено машинное моделирование.

Процесс накопления  $F$ ,  $H$  центров моделировался в кубе  $V_0 = 92a \times 92a \times 92a$  ( $a = 5\text{Å}$ ). Объем этого куба соответствует 100 парам  $F$ ,  $H$  центров при макроскопической концентрации  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Такое число пар достаточно для статистики, но в то же время не требует чрезмерно много машинного времени. Параметры закона вероятности рекомбинации выбраны:  $w_0 = 10^6$  сек,  $\gamma_B = 0,8a / 60/$ . Выбор значений параметров не влияет на качественные результаты моделирования.

Процесс накопления радиационных дефектов представляется в виде поочередного появления генетических пар центров через равные интервалы времени  $\tau = 1 / \alpha V_0$  и затухания в течение  $\tau$  секунд до появления следующей пары.

Программа ЭВМ состоит из большого цикла, содержащего следующие операции.

1. Появление очередной пары  $F$ ,  $H$  центров. Каждый центр характеризуется тремя декартовыми координатами  $(x, y, z) = [(\xi_i \cdot 92) / 1000]$ ,  $\xi_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) - случайное число  $\in (1, 1000)$ ,  $[ \quad ]$  - обозначает целую часть действительного числа.

2. После появления очередной пары центров  $\tau$  секунд длится затухание, в течение которого часть центров может

исчезнуть вследствие туннельной рекомбинации. Последний процесс учитывается следующим образом.

Согласно (4.1), для каждого центра  $(F_i, H_j, i, j = 1, 2, \dots, N)$  вычисляется вероятность прожить  $\tau$  секунд до появления следующей пары центров. (Для сокращения вычислительного времени для каждого центра (скажем,  $F_e$ ) учитывались только те центры противоположного сорта  $H_k$  для которых  $P_{ek} \leq 0,99$ , т.е. вероятность рекомбинировать за время  $\tau$  не превышает 1%. (Это соответствует  $\alpha_{ek} \leq 1\%$  пост. решетки при  $\alpha = 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$ ).

Во время затухания, длящегося  $\tau$  секунд, часть центров пропадает, т.е. нам надо перевести вероятностное описание на язык случайных событий. Полагается, что некоторый центр "переживает" эти  $\tau$  секунд, если

$P_i - \xi_i \geq 0$ , где  $P_i$  - определенная по (4.1) вероятность выжить,  $\xi_i$  - случайное число  $\in [0, 1]$ . В противном ( $P_i < \xi_i$ ) случае центр пропадает. Эта процедура выполняется независимо для всех F и H центров после каждого периода  $\tau$ , поэтому некоторому пропадающему центру явно не сопоставляется пропадающий партнер другого типа (например, ближайший центр). Однако, если существует пара близких F, H центров, то вероятность исчезнуть обоим центрам согласно (4.1) велика, т.е. с большой (но не 100%) вероятностью такая пара исчезнет.

В конце каждого цикла, длящегося  $\tau$  секунд, пропадает равное число F, H центров. Они "забываются" ЭВМ и после

появления новой генетической пары все центры перенумеровываются снова и цикл повторяется, не учитывая предысторию существующих центров. Именно здесь существенно используется то, что процесс - Марковский.

В ходе моделирования мы оперируем только координатами существующих центров. Благодаря отсутствию диффузии эти координаты неизменны. Анализируя координаты "выживающих" центров можно сделать заключение об их пространственной корреляции (см. ниже), а общее число центров в кубе деленное на его объем дает макроскопическую концентрацию, откуда определяется и кривая накопления.

Можно оценить, что выбранный объем куба достаточно велик, чтобы пренебречь тем, что центры появляющиеся около его граней находятся в неравноправных условиях с центрами, близкими к середине куба.

### § 3. Полученные результаты и обсуждение

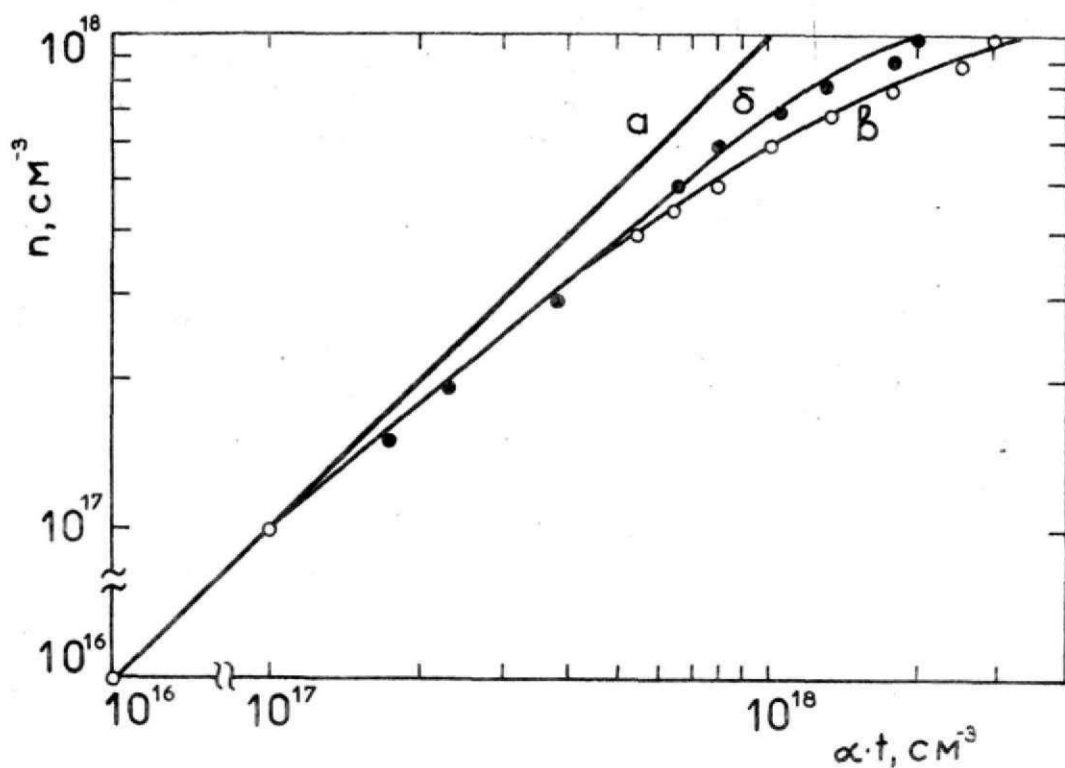
Приведем результаты моделирования и сравним их с перечисленными в § 1, гл. 3 экспериментальными фактами. Хотя модель предложена для описания процессов при гелиевых температурах, она полагается ограниченно применимой и в области комнатных температур при дополнительных условиях: (1) температура достаточно велика, чтобы  $N$  центры быстро диффундировали и (2) концентрация примеси достаточно велика, чтобы эти диффундирующие  $N$  центры - за время малое по сравнению

с  $\tau$  - захватывались примесью, образуя  $H_A$  центры, и доля  $H$  центров, рекомбинировавших с  $F$  в ходе диффузии была пренебрежительно мала. В такой ситуации острая локализация  $H$  центров аналогична их автолокализации при гелиевых температурах.

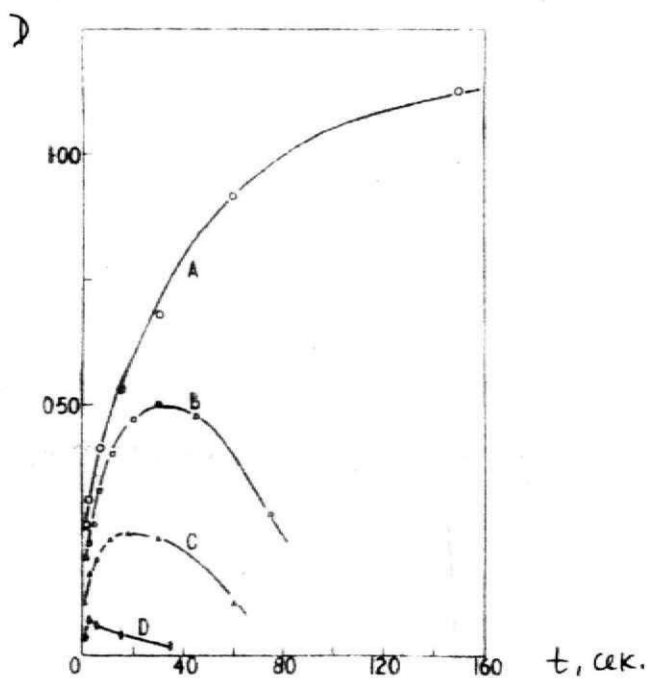
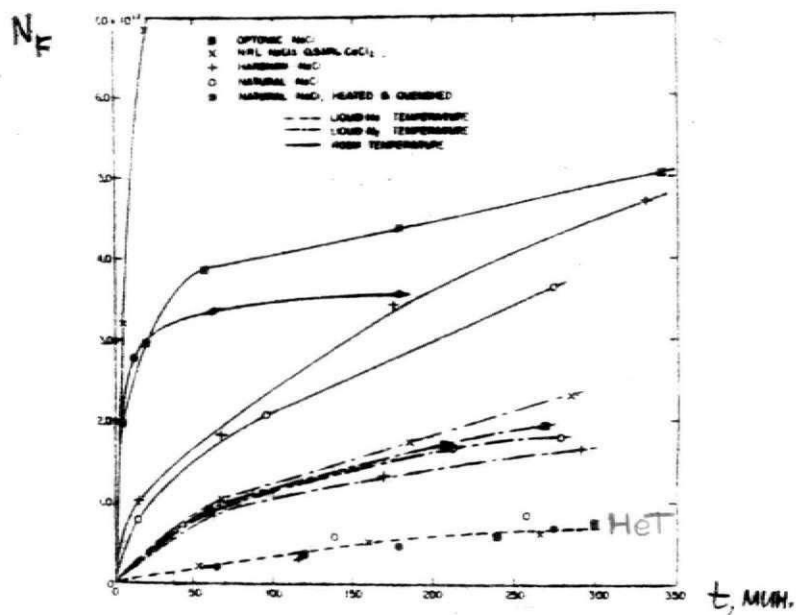
#### 4.3.1. Кривая накопления

На рис. 15 приведена кривая накопления  $F$ ,  $H$  центров при двух различных скоростях  $\alpha$  создания первичных радиационных дефектов. Скорость  $\alpha = 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$  по порядку величины соответствует неинтенсивному, например, рентгеновскому возбуждению, тогда как  $\alpha = 10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$  - интенсивному возбуждению (например, электронным пучком).

Как видно, до  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  концентрация накопленных центров растет пропорционально дозе ( $\alpha \times \text{время}$ ). Выше этой концентрации скорость накопления,  $\frac{dF}{d(\alpha \cdot t)}$ , уменьшается из-за значительного эффекта туннельной рекомбинации в достаточно плотной смеси центров. Для меньших  $\alpha$  уменьшение скорости начинается при меньших концентрациях из-за того, что возрастание времени  $\tau \sim 1/\alpha$  между появлением очередной пары центров приводит к увеличению вероятности рекомбинации существующих центров (см. (4.1)). Это заключение хорошо согласуется с экспериментальными кривыми накопления при гелиевых / 77 / и комнатных / 86 / температурах (рис. 16, 17).



Р и с . 15 . Смоделированная кривая накопления, до концентрации дефектов -  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ .  
 а - отсутствие рекомбинации,  
 б, в соответствуют накоплению с учетом туннелирования при  $\alpha = 10^{19}$  и  $10^{16} \text{ сек.}^{-1}$   $\text{см}^{-3}$ , соответственно.



Р и с . 16 . Экспериментальные кривые накопления F центров при температуре жидкого гелия, 77°K.

A, B, C, D - соответствуют уменьшению интенсивности облучения.

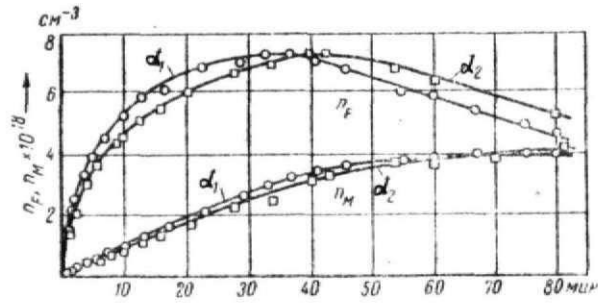


Рис. 17. Зависимость  $n_F$ ,  $n_M$  в монокристаллах LiF от времени облучения протонами с энергией 2,7 Мэв (концентрация  $F$ -центров вычислялась по скорректированному согласно (3, 5) коэффициенту поглощения в максимуме  $F$ -полосы:  $k_F = k_{Fmax} - 0,65 k_M$ . Интенсивность пучка протонов  $\alpha_2 = 0,7\alpha_1$  / 86/.

Из-за необходимости весьма значительного вычислительного времени моделирование не доведено до стадии насыщения и спада наблюдающихся на экспериментальной кривой накопления (рис. 16).

Однако, кажется вполне естественным, что указанное более раннее уменьшение скорости накопления при меньших  $\alpha$  приведет к меньшим значениям максимально накапливаемой концентрации в области насыщения - в соответствии с наблюдаемыми данными (рис. 16). Как было отмечено в гл. 3, в рамках существующих моделей (I.1, I.2) кривая накопления зависит только от дозы и не зависит от  $\alpha$  (при постоянной дозе). Физический смысл предсказанного насыщения и спада обсудим в 4.3.3.

Только половина созданных центров "выживает" при накопленной концентрации  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  при  $\alpha = 10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$  и треть центров - при  $\alpha = 10^{16} \text{ сек}^{-1} \text{ см}^{-3}$ . Первая оценка формально находится в отличном согласии с экспериментальными данными /91/ по возбуждению электронным пучком. Однако, в этих же экспериментах отмечена значительная парная корреляция рекомбинирующих F, H центров. В нашей модели корреляция не учтена; ясно, что ее учет приведет к увеличению полученной оценки. С другой стороны, выбранная на основе /60/ в моделировании величина  $\tau_B$  возможно завышена (ср. /54/), что может компенсировать отсутствие корреляции и приводит к полному согласию с экспериментом.

Моделирование также показывает, что центры рекомбинируют, как правило, не в генетических парах; для рекомбина-



ции в генетических парах не превышает несколько процентов. Это очевидное следствие принятого отсутствия парной корреляции. Ее учет должен привести к значительному увеличению этой величины (ср. /100 /). Поскольку каждая рекомбинарующая пара  $F$ ,  $H$  центров превращается в пару  $\alpha$ ,  $I$ , из рис. 15 ясно, что отношение  $\frac{\alpha}{F}$  растет с дозой и с уменьшением  $\alpha$  при той же дозе, что действительно отмечено во многих работах /74, 80-82 /.

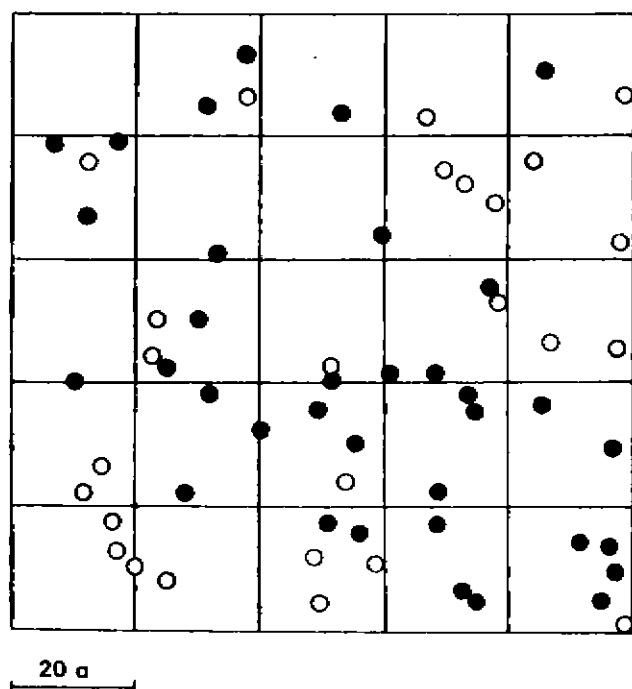
#### 4.3.2. Пространственные корреляции центров

Особый интерес представляет анализ пространственного распределения дефектов и взаимной корреляции центров в ходе кинетики накопления.

Напомним, что центры появляются равновероятно в любом свободном узле анионной подрешетки и не коррелированы в парах в первичном акте дефектообразования.

Поэтому пространственные корреляции центров могут появиться только благодаря вторичному процессу туннельной рекомбинации.

На рис. 18 приведена проекция на плоскость  $z = 0$  координат  $F$ ,  $H$  центров из слоя  $z = 30 + 60$  пост. решетки при накопленной концентрации  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $\alpha = 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$ . Хорошо видно неравномерное распределение центров по объему.

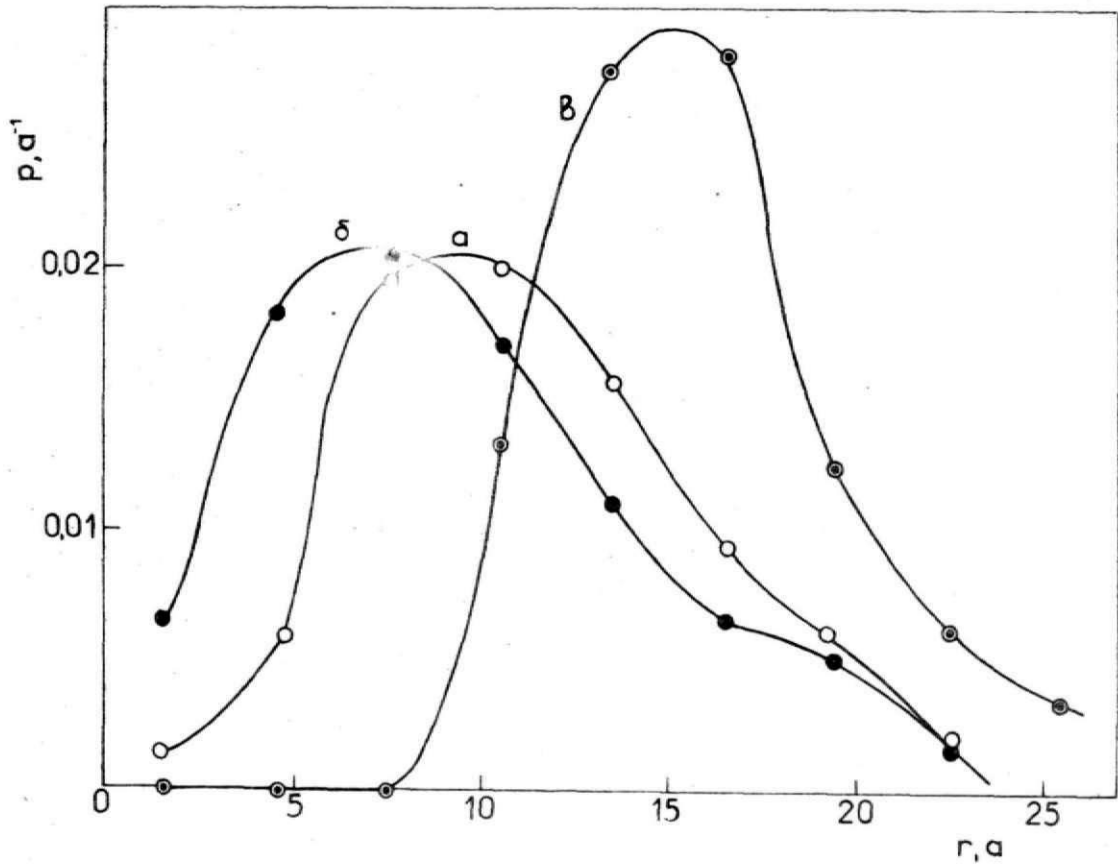


Р и с . 18 . Проекция координат центров из слоя  $z = 30 \div 60a$  на плоскость  $z = 0$  .  
Видно неравномерное распределение центров по объему ;

- - Н центр.
- - центр.

Рис. 19 представляет плотность вероятности найти ближайший F или H центр на расстоянии  $r$  от данного, помещенного в начало координат. Поскольку в начале координат может также быть F или H центр, возможно четыре функции парного распределения: F-F, F-H, H-F, H-H. Так как в рамках нашей модели F, H центры неразличимы (и мы можем поменять их обозначения), то F-F  $\equiv$  H-H, F-H  $\equiv$  H-F и мы имеем две двухчастичные функции распределения: для центров одного (F-F) и разного (F-H) сорта. Кривая  $\alpha$  соответствует парным распределениям при концентрации  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> накоплению центров при отсутствии туннельной рекомбинации. Среднее расстояние  $\bar{r}$  хорошо соответствует среднему в хаотической смеси частиц при суммарной концентрации  $N / \pi^3 / \bar{r} = \frac{0.554}{\sqrt[3]{N}}$ . Естественно, что 2 функции парного распределения неразличимы: F-H  $\equiv$  H-F (поскольку разные типы центров различимы только из-за вероятности туннелирования).

Учет туннелирования приводит к разделению парных функций распределения центров одного и разного типов. Функция распределения центров одного типа<sup>(б)</sup> сдвинута в сторону меньших, по сравнению с хаотическим распределением, расстояний, что можно интерпретировать как скопление центров одного сорта в рыхлые скопления (агрегаты). Функция распределения центров разного сорта (в) сдвинута в сторону больших  $r$  - по сравнению с хаотическим - и отличается от нуля только при  $r \geq 10$  постоянных решетки - на



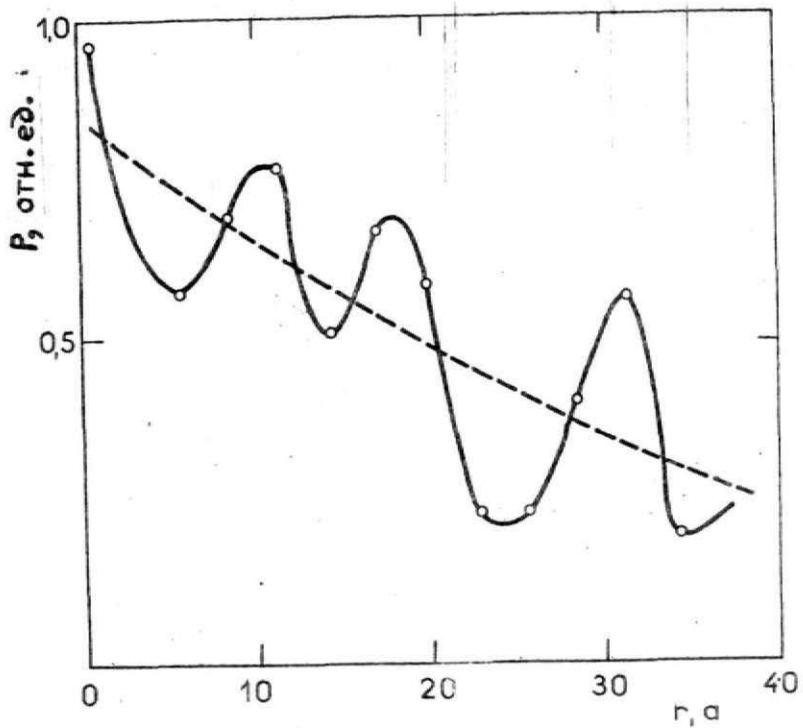
**Р и с .19.** Плотности вероятности найти ближайший дефект на расстоянии  $r$  от данного:  
**а** - отсутствие рекомбинации, функции распределения  $F-H \equiv F-F$ ;  
**б** - функции распределения  $F-F \equiv H-H$ , получающиеся в результате туннелирования,  
**в** - функции распределения  $F-H \equiv H-F$ , получающиеся в результате туннелирования.

меньших расстояниях происходит эффективная туннельная рекомбинация. Поэтому разные агрегаты, содержащие центры разного сорта разделены ~~взаимными~~ расстояниями не менее 10 постоянных решетки ( $50 \text{ \AA}$ ).

На рис. 20 приведена другая функция распределения - плотность вероятности найти центр того же сорта, что и помещенный в начало координат, на расстоянии  $r$  в единице объема. Вычислялась величина  $\eta_{F(N)}(r) = \frac{\Delta N_{F(N)}[r, r+\Delta r]}{4\pi r^2 N_{F(N)} \Delta V}$  - доля  $F(N)$  центров в сферическом слое радиуса  $r$  и толщиной  $\Delta r$ . (Величина последней выбиралась достаточно большой, чтобы в сферическом слое было достаточно много центров для статистики, но достаточно малой, чтобы определяемая функция распределения не получилась очень сглаженной). Полученная одночастичная функция распределения усреднялась по всем центрам помещаемым в начало координат.

В случае хаотического распределения  $\eta(r) = \text{const.}$  не зависящая от  $r$ . В свою очередь, усреднение по всем частицам в случае их хаотического распределения по объему дало бы постоянную даже в случае, если бы  $\eta(r)$  не было постоянной. Конечные размеры области обуславливают слабый спад  $\eta(r)$  с ростом  $r$  (см. рис. 20) из-за того, что для центров находящихся вблизи грани куба отсутствует часть центров на расстоянии  $r$  превышающем расстояние до грани.

Из рис. 20 видна периодическая структура одночастичной функции распределения. Расстояние между максимумами колоколообразных кривых можно интерпретировать



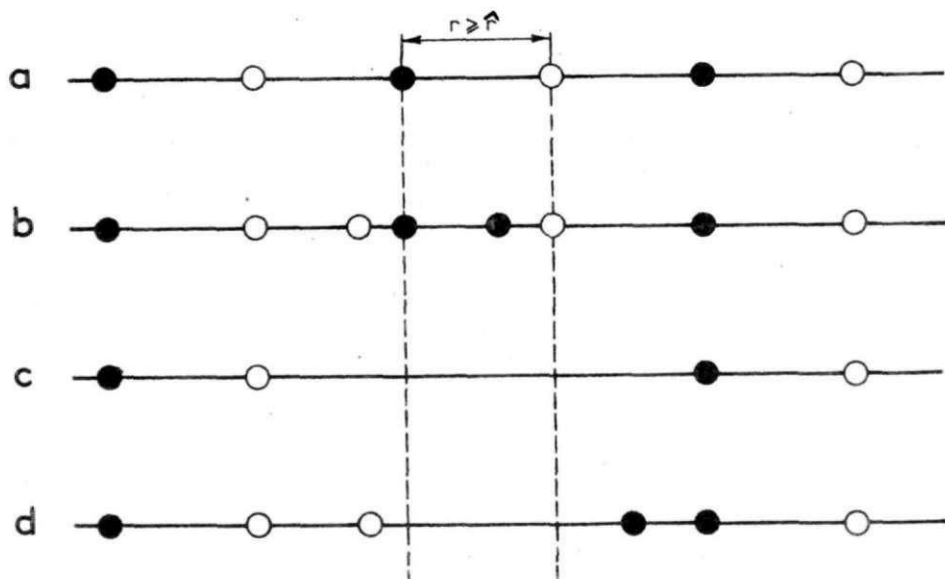
**Р и с . 20 .** Плотность вероятности найти центры того же сорта на расстоянии  $r$  в единичном объеме. Пунктиром показано распределение при отсутствии рекомбинации.

как расстояние между центрами агрегатов одного сорта ( $\approx 15$  пост. решетки), а половине этого расстояния сопоставил диаметр агрегата другого типа. Итак, можно грубо оценить размер рыхлого агрегата и межагрегатное расстояние как 10 пост. решетки ( $50 \text{ \AA}$ ) (в случае, когда выживает  $1/3$  центров).

Создание агрегатов объясняет возможность накопления макроскопических концентраций  $F$  центров даже при гелиевых температурах, превышающих  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  /74,80/. В случае хаотического распределения центров по объему среднее расстояние между ними (в том числе между  $F$  и  $H$  центрами) составит при концентрации  $10^{19} \text{ см}^{-3}$   $25 \text{ \AA}$ , тогда как по оценке, сделанной выше,  $F$ ,  $H$  центры эффективно туннелируют уже на расстояниях  $50 \text{ \AA}$ . При создании же агрегатов высокая макроскопическая концентрация обусловлена локальной плотностью центров в агрегате, превышающей макроскопическую на несколько порядков.

#### 4.3.3. Образование агрегатов

Кратко и очень схематично обсудим возможную кинетику образования агрегата. Рассмотрим новосозданный  $H$  центр (рис. 21, б). Если он появляется вблизи  $F$  центра, их туннельная рекомбинация происходит с большой вероятностью (фиг. с), а если он появляется около другого  $H$  центра (не имеющего поблизости  $F$  центра), такая коррелированная



**Р и с 21.** Схематическая модель появления кластера.

**a** - расстояние между разноименными центрами превышает ЭП ( $r^*$ ),

**b** - появление пары новых центров,

**c** - их рекомбинация с существующими центрами,

**d** - попадание в область одноименных центров не вызывает туннелирования и способствует агрегатизации.



пара двух  $N$  центров имеет большие шансы "выжить" (фиг.  $d$ ). Еще большие шансы выжить имеет система трех  $N$  центров. Стабильность такого образования по отношению к появлению  $F$  центра растет с ростом числа центров в скоплении. С ростом дозы и уменьшением доли "выживших" центров  $\left( \frac{F(t)}{\alpha \cdot t} \right)$  идут два процесса: 1) формирование границ рыхлого агрегата центров одного сорта, 2) рост числа парных, тройных и т.д. центров в скоплениях. При больших макроскопических концентрациях центров рыхлые агрегаты превращаются в плотные кластеры, а затем коллоиды.

В ходе формирования рыхлого агрегата скорость накопления  $\frac{dF}{d(\alpha \cdot t)}$  падает, так как, грубо говоря, выживают только те центры, которые при рождении падают в агрегат своего типа. Вероятность этого же попадания пропорциональна доле объема, занимаемого агрегатами данного сорта, к общему объему и резко уменьшается с уменьшением и уплотнением агрегатов. В рыхлом агрегате существует <sup>большое</sup> количество парных агрегативных центров ( $F_2, H_2$ ). Долю парных агрегативных ( $\approx 3\%$ ) среди всех центров можно оценить из рис. 19 - это не что иное, как вероятность найти центр того же сорта на расстоянии  $\frac{\sqrt{2}}{2}$  пост. решетки. Из этого же рис. видно, что для парных центров в случае хаотического (Пуассоновского) распределения много меньше оценки выполненной на основе моделирования.

Парные агрегативные центры при гелиевой температуре, видимо, появляются из-за двух процессов:

1) захват горячего атома галогена  $H$  центром в ходе первичного процесса дефектообразования / 84 /.

2) вероятность двух  $H$  ( $F$ ) центров - случайно оказавшимися ближайшими соседями - выжить в результате вторичного процесса больше, чем в случае двух изолированных центров (настоящая модель). Первый процесс, видимо, стимулирует второй.

При достаточно больших дозах экспериментальная кривая накопления демонстрирует насыщение и спад концентрации центров (рис. 16). В терминах настоящей модели это логично можно объяснить превращением рыхлых агрегатов в плотные коллоиды: новый центр (напр.,  $H$ ) или рекомбинирует, или становится ближайшим соседом уже существующего в агрегате

$H$  центра, образуя  $H_2$  центр (при этом пропадают два одиночных центра, что и дает спад). Такое объяснение связывает область спада одиночных  $H$  ( $F$ ) центров с ростом числа парных центров ( $H_2$ ,  $F_2$ ) (и, вообще говоря, более сложных агрегатов центров). Такая связь действительно наблюдалась как при гелиевых / 82 /, так и комнатных / 86 / температурах. Это объяснение спада концентрации очевидно справедливо при любых источниках возбуждения (ср. / 77 /).

#### 4.3.4. Заключение

Из вышесказанного видно, что предложенная модель, основанная на туннельной рекомбинации, объясняет многие характерные экспериментальные данные по кинетике накопления  $F, H$  центров при гелиевых и даже комнатных температурах (гл. 3, § 1). Эти свойства не могут быть объяснены в рамках ранее предложенных моделей накопления (гл. 3, § 4).

Предложенная модель не претендует на объяснение **в с е х** известных экспериментальных фактов. Особенно это относится к области комнатных температур, где на кинетику накопления влияет, в частности, концентрация и пространственное распределение доррадиационных дефектов, способных захватить подвижные  $H$  центры. Этот захват обуславливает необъяснимое моделью специфическое поведение начальных стадий кривой накопления / 74 /. Однако при накоплении достаточно большой концентрации  $F$  центров согласно нашей модели должна начаться их туннельная рекомбинация с  $H$  центрами, локализованными на дефектах.

#### § 4. Нерешенные проблемы

В заключение главы кратко перечислим пока нерасмотренные в рамках предложенной модели проблемы.

1. Из-за необходимости большого вычислительного времени в настоящее время моделирование не выполнено до стадии насыщения и последующего спада на кривой накопления. Можно ожидать, что получатся кривые накопления  $F$ ,  $F_2$  центров аналогичные приведенным на рис. 17. Возможно, что при больших дозах появится новая стадия спада концентрации парных агрегатов ( $F_2$ ,  $H_2$ ) центров за счет роста  $F_3$ ,  $H_3$ . Неясно изменение размеров агрегатов с ростом дозы облучения.

2. Не выполнено моделирование с учетом пространственной корреляции центров в генетической паре. Такая корреляция, повидимому, не приведет к качественно новым эффектам, но уменьшит скорость накопления  $\frac{dF}{d(\alpha \cdot t)}$ .

3. В предложенной модификации модели  $F$ ,  $H$  центры равноправны (вследствие неучета движения "горячего" атома галогена до локализации в форме  $H$  центра) и образуют агрегаты равного размера. Однако, в ходе этого движения, как было сказано, могут образовываться не только  $H$  центры, но и идти, указанные в гл. 3, § 3 реакции, стимулирующие создание скоплений  $H$  центров и разрушение скоплений  $F$  центров. Существенно проследить влияние последних на процесс накопления дефектов и образование агрегатов  $H$ ,  $F$  центров.

4. Из приведенных выше (гл. 3, § 4) общих соображений можно ожидать появления агрегатов и при вероятности рекомбинации заданной в приближении явного радиуса рекомбинации. Представляет интерес промоделировать кинетику накопления

в этом приближении и надежно подтвердить предсказание возможности появления агрегатов.

5. Изучение закона затухания интенсивности рекомбинации может обнаружить характерные для агрегатов особенности и тем самым дать способ их идентификации (т.е. модели в рис. 14,в) по экспериментальным данным. Как было сказано, не исключено появление агрегатов при затухании первоначально хаотической смеси  $F$ ,  $H$  центров в случае их большой концентрации.

Рассмотрение перечисленных задач представляет значительный интерес для прогресса наших представлений о процессах дефектообразования и является программой дальнейших исследований.

## Г Л А В А У

### ТЕОРИЯ ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМОЙ ТУННЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

... И каждый шаг нам  
гибелью грозит.

Пушкин

И тот, кто с песней по  
жизни шагает, тот никогда  
и нигде не пропадет!

Лебедев-Кумач

В настоящей главе развивается теория диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации (ДКТР - модель 8 согласно предложенной в главе III классификации). Последняя - в отличие от теории диффузионно-контролируемых реакций, основанной на приближении ЯРР(0) - учитывает вероятность осуществления с множества расстояний туннельной рекомбинации диффундирующих (одного и обоих) пространственно разделенных дефектов. Теория применима, в частности:

а) в ионных кристаллах в случае туннельной рекомбинации медленно движущихся дырочных ( $H$ ,  $V_K$ ) центров с локализованными электронными;

б) в легированных полупроводниках при туннельной рекомбинации электрона, движущегося туннельными прыжками по локаль-

ныи примесным состояниям в запрещенной зоне (гл. I, § 2), с локализованной на акцепторе дыркой.

Поскольку длина пробега в этих случаях мала (порядка постоянной решетки в случае (а) и нескольких в случае (б)), процесс описывается диффузионными уравнениями с не рассматривавшимся до сих пор рекомбинационным членом.

Как уже было сказано в главе II, физическая суть туннельного механизма рекомбинации не зависит от внешних условий (в частности, температуры), но вероятность акта туннелирования существенно зависит от расстояния между дефектами, поэтому процесс диффузии стимулирует эффективность туннельной рекомбинации.

### § I. Диффузионная и зонная модели рекомбинационного процесса

Как уже отмечалось в третьей главе, зонная и диффузионная модели являются двумя различными способами описания рекомбинационных явлений в твердом теле. Зонная модель применима, когда рекомбинирующая квазичастица (например, электрон) "размазана" по кристаллу. Модель неспособна детально описать ее движение и параметрами модели являются сечения захвата (рекомбинации), макроскопические концентрации дефектов, частотные факторы и энергии активации локальных состояний порожденных дефектами. Таким образом, она

не способна описать пространственные эффекты, связанные с микроскопической концентрацией, в частности учесть пространственную корреляцию дефектов (например, в гинетических парах - ср. гл. 2) и описать их движение и мономолекулярные реакции в твердом теле. Последними возможностями и обладает диффузионная модель.

Теория диффузионно-контролируемых реакций (ДКР), основанная на приближении явного радиуса рекомбинации (ЯРР(0) - см. гл. II, § 2), развита в основополагающих работах В.В. Антонова-Романовского / 73, 101 / и Т. Вейта / 94 /. В дальнейшем эта теория разрабатывалась В.В. Антоновым-Романовским / 102 /; В.Л. Виноцким с сотрудниками, Д.Х. Калининем / 103 /, И. Штейнбергом / 104 / и другими авторами. Теория ДКР применяется к исследованию широкого круга явлений, связанных с рекомбинацией и аннигиляцией радиационных дефектов / 73, 94 /, тушением флуоресценции возбужденных молекул в растворе, безызлучательной передачей энергии / 104 /, участием диффундирующих центров в спонтаннолирующих / 105 /, химических реакциях в треках частиц / 106 / и т.д.

Сравнительно недавно стало ясно, что туннельный механизм рекомбинации медленно диффундирующего дефекта (или квазичастицы) требует отхода от условия явного радиуса рекомбинации. Впервые на это обратил внимание А.А. Гайлитис, выполнивший моделирование процесса диффузии с учетом туннелирования на ЗЕМ и предложивший некоторые полукачественные оценки получающегося радиуса рекомбинации / 6, 7 /. В настоящей



работе развивается более детальная и количественная теория диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации. Для упрощения дальнейшего сравнения теорий ДКР и ДКТР кратко перечислим в следующем параграфе основные результаты первой. Полагая, что концентрации дефектов невелики, будем рассматривать далее только парное взаимодействие дефектов. Используем терминологию функций распределения Вэйга / 94 / (несколько отличную от / 73 /).

## § 2. Теория диффузионно-контролируемых реакций

### 5.2.1. Отсутствие электростатического взаимодействия

Диффузионное уравнение для двухчастичной (парной) функции распределения  $u_{AB}(\tau, t)$  (см. гл. II, § 2) имеет вид

$$\frac{\partial u_{AB}(\tau, t)}{\partial t} = \mathcal{D} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right\} u_{AB}(\tau, t) - P_t u_{AB}(\tau, t); \quad (5.1)$$

$$P_t = 4\pi z_0^2 \mathcal{D} \left. \frac{\partial u_{AB}(\tau, t)}{\partial \tau} \right|_{\tau_0}$$

где  $\tau_0$  - явный радиус рекомбинации,  $\mathcal{D} = \mathcal{D}_A + \mathcal{D}_B$  - суммарный коэффициент диффузии,  $\tau$  - расстояние между партнерами.

Начальное и граничное условия: функция начального распределения

$$\begin{aligned} u_{AB}(\tau, 0) &= u(0); \\ u_{AB}(\tau, t) &= 0; \quad \tau = \tau_0 \end{aligned}$$

Обычно предполагается [73, 94], что двухчастичную функцию распределения можно представить в виде произведения радиальной функции распределения (РФР)  $R(r)$  и временной части  $T(t)$

$$U_{AB}(r, t) = R(r)T(t). \quad (5.2)$$

Используя условие суперпозиции [94] - партнеры не коррелированы на большом расстоянии - имеем

$$U_{AB}(\infty, t) = U_A(t)U_B(t), \quad (5.3)$$

$U_A(t)$  - одностичная функция распределения - вероятность найти частицу А в объеме реакции  $V$  в момент  $t$ . (В случае ансамбля пар она имеет смысл концентрации частиц).

Наложив условие  $R(r) \rightarrow 1$ ,  $r \rightarrow \infty$ , имеем (ср. гл. 4 в [73]):

$$T(t) = U_A(t)U_B(t). \quad (5.4)$$

В случае хаотического (равновероятного) начального распределения в паре  $U(0) \equiv 1$ , имеем радиальную функцию распределения

$$R(r) = 1 - \frac{r_0}{r} + \frac{2r_0}{\sqrt{\pi}r} \int_0^{(r-r_0)/2\sqrt{8t}} e^{-s^2} ds, \quad (5.5a)$$

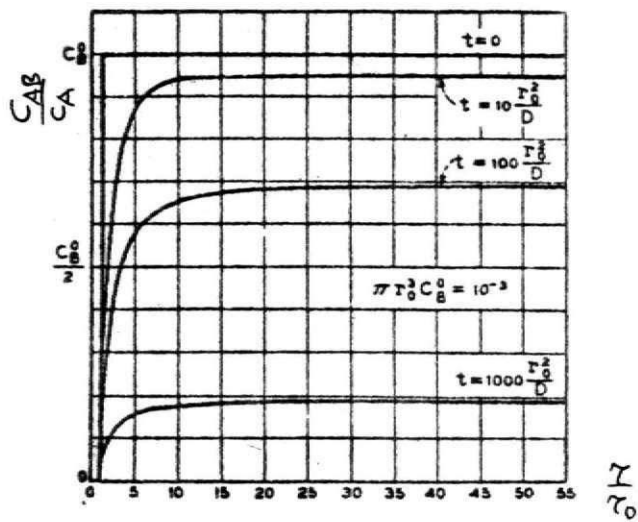
а через достаточно большое время имеем РФР

$$R(r) \simeq 1 - \frac{r_0}{r}, \quad (5.5b)$$

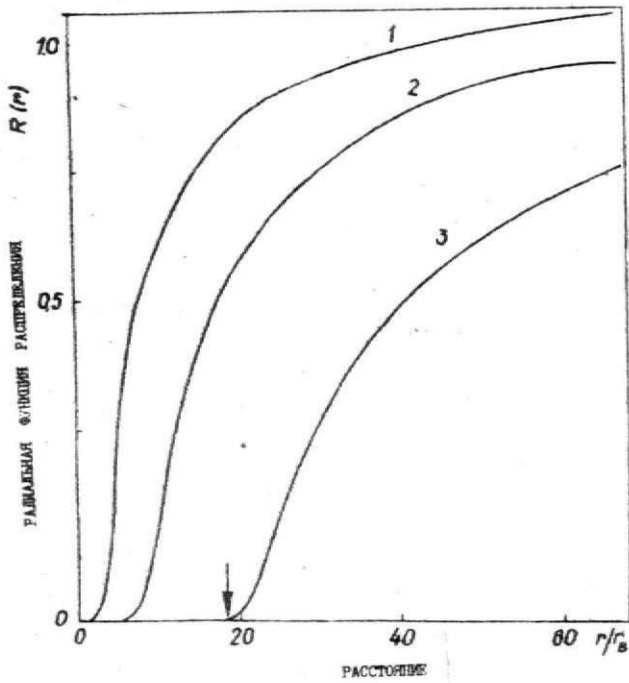
изображенную на рис. 22, а.

При этом константа скорости рекомбинации  $k(t)$ , определяемая уравнением

$$\frac{dU_A(t)}{dt} = \frac{dU_B(t)}{dt} = -\frac{k(t)}{V} U_A(t)U_B(t), \quad (5.6)$$



a



b

Р и с . 22 . Радиальная функция распределения.  
 а - диффузионно- контролируемая рекомбинация,  $\alpha = 10$ ,  
 б - диффузионно- контролируемая туннельная рекомбинация,  
 $\alpha = 1 - 10, 2 - 100, 3 - 4 \cdot 10^4$ .

имеет вид

$$k(t) = 4\pi\tau_0 D \left\{ 1 + \frac{\tau_0}{\sqrt{\pi D t}} \right\} \quad (5.7a)$$

Видно, что через переходное время  $t \Rightarrow \left(\frac{D}{\tau_0^2}\right)^{-1}$  устанавливается стационарный режим рекомбинации с  $k$  независящий от времени:

$$k = 4\pi D \tau_0 \quad (5.7b)$$

В случае термоактивационного механизма диффузии

$$D = D_0 \exp\left\{-\frac{E_a}{kT}\right\}, \quad (5.8)$$

где  $D_0$  = постоянная,  $E_a$  - энергия активации диффузии,  $T$  - температура.

Формально  $k(t) \rightarrow \infty$  при  $t \rightarrow 0$ . Это обусловлено бесконечным градиентом функции начального распределения в точке  $r = \tau_0$ , в чем легко убедиться, выбрав другое начальное условие, например,  $U(0) = 1$ ,  $r \geq 2\tau_0$ ,  $U(0) = 0$ ,  $r \in [\tau_0, 2\tau_0)$ .

### 5.2.2. Учет кулоновского взаимодействия

В случае электростатического взаимодействия, используя представление об устанавливаемом через достаточно большое время стационарном процессе рекомбинации (и, следовательно, игнорируя функцию начального распределения (ФНР) частиц в паре) получается константа скорости реакции, аналогичная (5.7b), где  $\tau_0$  следует заменить на эффективный радиус рекомбинации

$$\tau_{эфф} = \frac{1}{\int_{\tau_0}^{\infty} e^{\varphi/kT} \frac{d\tau}{\tau^2}}, \quad (5.9)$$

где  $\varphi(\tau)$  — потенциальная энергия взаимодействия.

В случае кулоновского взаимодействия

$$\varphi(\tau) = \frac{q_A q_B}{\epsilon \tau}, \quad (5.10)$$

где  $q_A, q_B$  — заряды взаимодействующих частиц,  $\tau$  — расстояние между ними,  $\epsilon$  — низкочастотная диэлектрическая постоянная.

Представляя (5.10) в (5.9), имеем (ср. также [94])

$$\tau_{эфф} = \frac{q_A q_B / \epsilon k T}{e^{\frac{q_A q_B}{\epsilon k T \tau_0}} - 1}. \quad (5.11)$$

В случае  $|q_A q_B| \gg \epsilon k T \tau_0$  имеем для  $\tau_{эфф}$  два варианта:

а) притяжение ( $q_A, q_B$  различного знака)

$$\tau_{эфф}^+ = \frac{|q_A q_B|}{\epsilon k T} \exp(-q_A q_B / \epsilon k T \tau_0), \quad (5.12)$$

б) отталкивание ( $q_A, q_B$  — одного знака)

$$\tau_{эфф}^- = \frac{q_A q_B}{\epsilon k T} \exp(-q_A q_B / \epsilon k T \tau_0). \quad (5.13)$$

Очевидно, что  $\tau_{эфф}^+ > \tau_0, \tau_{эфф}^- < \tau_0$ .

Если же  $|q_A q_B| \ll \epsilon k T \tau_0$ , то кулоновским взаимодействием можно пренебречь и по определению  $\tau_{эфф} = \tau_0$ .

Итак, согласно теории ДКР, отношение  $\tau_{эфф}^+ / \tau_0 \sim T^{-1}$  и уменьшается с ростом  $T$ .

### § 3. Теория диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации /107-109/

Нам известна единственная работа / 99 /, где на примере передачи диффундирующим экситоном энергии активаторному центру рассматривалась зависящая от расстояния между партнерами  $\tau$  вероятность процесса (в данном случае - передачи энергии). Конкретно рассматривался случай вероятности  $W(\tau) \sim \tau^{-m}$ ,  $m = 3,4,5$ ; автором предложен способ введения явного радиуса рекомбинации в этом случае.

Мы рассмотрим случай учета туннельной рекомбинации партнеров, вероятность процесса при этом зависит от расстояния по закону (см. (2.1))  $W(\tau) = W_0 \exp(-\frac{\tau}{\tau_B})$ . В §§ 3,4 рассмотрим формальные результаты и сравним их с теорией ДКР, а в § 5 обсудим применимость теории ДКР в случае  $V_K$  центров в ШК.

#### 5.3.1. Постановка задачи

Рассмотрим следующую модель: (I) в исходный момент времени  $t = 0$  в объеме  $V$  находятся две частицы А и В, (II) плотность вероятности найти каждую частицу в любой точке объема  $V$  не зависит от координат, (III) частицы диффундируют с коэффициентами диффузии  $D_A$  и  $D_B$  соответственно, (IV) обе частицы одновременно исчезают с вероятностью  $W_0 \exp(-\frac{\tau}{\tau_B})$  (в единицу времени), (V) задача сферически сим-

интеграла, т.е. решение не зависит от угловых переменных. (Случай системы частиц обсужден в 5.4.). Поскольку  $U_A, U_B$  не зависят от координат, двухчастичная функция зависит только от расстояния между частицами  $U_{AB}(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) = U_{AB}(r, t)$ . Рассматривается процесс микроскопической диффузии: макроскопические концентрации дефектов постоянны во всем объеме.

Изменение ДФР во времени описывается уравнением (ср. (5.1)):

$$\frac{\partial U_{AB}(r, t)}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right\} U_{AB}(r, t) - w_0 e^{-\frac{r}{r_B}} U_{AB}(r, t). \quad (5.14)$$

Напомним, что вероятность найти пару А, В при любом расстоянии партнеров друг от друга в момент  $t$  в объеме  $V$

$$P_{AB}(t) = P_A(t) = P_B(t) = \int U_{AB}(r, t) \frac{dV}{V}, \quad (5.15)$$

$P_A(t) = U_A(t)$  вероятность найти частицу А (аналогично В). Скорость изменения вероятности обнаружить пару А, В получим подстановкой (5.14) в продифференцированное уравнение (5.15), учитывая, что поток на бесконечности равен нулю:

$$\dot{P}_{AB}(t) = \dot{P}_A(t) = \dot{P}_B(t) = -4\pi \int U_{AB}(r, t) w_0 e^{-\frac{r}{r_B}} r^2 \frac{dr}{V}. \quad (5.16)$$

### 5.3.2. Выбор начальных и граничных условий

Пусть  $U_{AB}(r, 0) = U_0(r)$ , где  $U_0(r)$  задано, (5.17)

$U_{AB}(r, t)$  ограничено при  $t = 0, \infty$ , (5.18)

В частном случае хаотического распределения  $U_0(r) = 1$ .

Учитывая, что каждый партнер занимает конечную область радиуса  $\sim \tau_B$ , можно было бы наложить условие  $U_{AB}(\tau, t) \equiv 0$  для  $\tau \leq \tau_B$  (и искать решение в области  $\tau > \tau_B$ ), но это затрудняет решение и, как будет показано в следующем пункте, мало изменит результат.

### 5.3.3. Квазистационарное приближение

Предположим наличие двух существенно различных масштабов времени: именно, характерное время изменения одночастичных функций ( $\tau_1$ ) много больше характерного времени изменения двухчастичных функций ( $\tau_2$ ). Иначе говоря, полагаем, что спустя время  $\tau_2$ , распределение частиц А, В по взаимным расстояниям при заданных значениях одночастичных функций можно считать стационарным. Таким образом, двухчастичная функция распределения оказывается зависящей от времени как параметра только через зависимость от времени одночастичных функций. Можно оценить  $\tau_2$  как  $\frac{R^2}{D}$ , где  $R$  - характерный размер задачи. (В случае ЯРР роль  $R$  играет  $\tau_0$ ; через  $\frac{R^2}{D}$  еще влиянием члена, зависящего от начальной функции распределения, на константу реакции  $k$  можно пренебречь).

Таким образом, будем искать решение задачи в предлагаемом квазистационарном приближении в виде

$$U_{AB}(\tau, t) = R(\tau)T(t) \quad (5.19)$$



Аналогично сказанному о ДКР (§ 2), предполагаем

$$R(\tau) \rightarrow 1, \tau \rightarrow \infty; T(t) = U_A(t) U_B(t).$$

В квазистационарном приближении не рассматривается процесс установления стационарного пространственного распределения (т.е. времена меньше  $\tau_2$ ).

Приближенное решение уравнения (5.14) в виде произведения (5.19) а priori как было сказано, использовалось в работах [73,94], строго математическое обоснование этого приема для ДКР дано в приложении 2.

Итак, для радиальной функции распределения (РФР)  $R(\tau)$  имеем стационарное уравнение диффузии

$$\oint \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + \frac{2}{\tau} \frac{\partial}{\partial \tau} \right\} R(\tau) - W_0 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_B}\right) R(\tau) = 0. \quad 5.20$$

Решение уравнения (5.20) при условиях (5.18) и  $R(\tau) \rightarrow 1, \tau \rightarrow \infty$  имеет вид

$$R(\tau) = \frac{2\tau_B}{\tau} \left[ K_0(z) - \frac{K_0(\alpha)}{I_0(\alpha)} I_0(z) \right], \quad (5.21)$$

где  $I_0(z)$ ,  $K_0(z)$  - модифицированные функции Бесселя нулевого ранга,  $\alpha = 2\tau_B \sqrt{\frac{W_0}{D}}$ ,  $z = \alpha e^{-\tau/\tau_B}$ . Вид  $R(\tau)$  для разных  $\alpha$  приведен на рисунке 22.6.

Для больших  $\tau \gg \tau_B$  вторым слагаемым в (5.21) можно пренебречь, а в области насыщения воспользоваться асимптотикой для  $K_0(z)$  при  $z \rightarrow 0$ .

Тогда

$$R(\tau) \approx \frac{2\tau_B}{\tau} \left[ \ln \frac{2}{\alpha} + \frac{\tau}{2\tau_B} \right] = 1 - \frac{2\tau_B}{\tau} \ln \frac{2}{\alpha} + \frac{2\tau_B}{\tau} \ln \frac{2}{\alpha}, \quad (5.22)$$

$\gamma = e^C$ ,  $C$  - постоянная Эйлера.

При больших  $\alpha$  можно пренебречь последним членом в (5,22); тогда

$$R(\tau) \approx 1 - \frac{2\tau_B}{\tau} \ln \alpha, \quad \tau \gg \tau_B. \quad (5,22a)$$

Видно, что насыщение достигается тем медленнее, чем больше  $w_0$  и меньше  $\mathcal{D}$ . Напомним, что в теории ДКР

$$R(\tau) = 1 - \frac{\tau_0}{\tau}, \quad \tau \geq \tau_0.$$

При  $\tau \rightarrow 0$  можно оценить  $R(\tau) \approx [I_0(\alpha)]^{-1}$ , а при больших  $\alpha$   $R(\tau) \sim e^{-\alpha}$ , т.е. вероятность найти пару на близком расстоянии экспоненциально мала. Поэтому условие  $U_{AB}(\tau, t) \equiv 0, \tau \leq \tau_B$  мало изменило бы полученное решение. Значение РФР необходимо для расчета спектров излучательной рекомбинации и константы скорости рекомбинации. Вычислим последнюю.

#### 5.3.4. Константа скорости рекомбинации

Определим теперь интенсивность рекомбинации, т.е. скорость изменения вероятности найти пару А, В в момент  $t$  (или скорость изменения концентрации - в терминах ансамбля частиц).

Представляя (5.19) в (5.16) и учитывая (5.4), имеем:

$$\begin{aligned} \dot{P}_{AB}(t) &= \dot{P}_A(t) = -\frac{4\pi}{V} \int_0^\infty U_{AB}(\tau, t) w_0 e^{-\frac{\tau}{\tau_B}} \tau^2 d\tau = \\ &= -\frac{4\pi}{V} U_A U_B \int_0^\infty R(\tau) w_0 e^{-\frac{\tau}{\tau_B}} \tau^2 d\tau. \end{aligned} \quad (5.23)$$

В приложении 3 соответствующий интеграл вычислен; в итоге имеем

$$\dot{P}_{AB}(t) = \dot{P}_A(t) = \dot{P}_B(t) = -\frac{k(t)}{V} U_A U_B, \quad (5.24)$$

где квазистационарная константа реакции  $k$

$$k = 4\pi D \tau_B \left\{ 2 \ln \frac{\alpha}{2} + 2C + \frac{2K_0(\alpha)}{I_0(\alpha)} \right\}. \quad (5.25)$$

Представив в (5.25) определение  $\alpha$ :

$$k = 4\pi D \tau_B \left[ -\ln D + \ln (w_0 \tau_B^2) + \frac{2K_0(2\tau_B \sqrt{\frac{w_0}{D}})}{I_0(2\tau_B \sqrt{\frac{w_0}{D}})} \right]. \quad (5.26)$$

При больших  $\alpha$   $\frac{K_0(\alpha)}{I_0(\alpha)} \sim e^{-2\alpha}$  и

$$k = 4\pi D \tau_B \left\{ -\ln D + \ln (w_0 \tau_B^2) + 2C \right\}. \quad (5.27)$$

### 5.3.5. Квазистационарный радиус рекомбинации

Определим в нашей модели квазистационарный радиус рекомбинации (КРР) так, что подобно модели ЯРР,  $k = 4\pi D R$

т.е.

$$R = \tau_B \left[ 2 \ln \frac{\alpha}{2} + 2C + \frac{2K_0(\alpha)}{I_0(\alpha)} \right]. \quad (5.28a)$$

При больших  $\alpha$

$$R \approx \tau_B \left[ 2 \ln \frac{\alpha}{2} + 2C \right]. \quad (5.28b)$$

Формула (5.26) справедлива для любого механизма диффузии, как термоактивационного, так и температурно-независимого туннельного. В случае термоактивационного механизма диффузии

$$R \approx \tau_B \left\{ \frac{E_a}{kT} + \ln \frac{W_0 \tau_B^2}{D_0} + 2c + \frac{2K_0(\alpha)}{I_0(\alpha)} \right\}, \quad (5.29a)$$

а если первый член доминирует, то

$$R \approx \tau_B \frac{E_a}{kT}. \quad (5.29b)$$

На основе полукачественных соображений А. Гайлитисом / 6 / сделана оценка  $R$ , близкая к (5.29a), а при  $E_a \gg kT$  дающая (5.29b).

При  $E_a \gg kT$  величина  $R$  может быть велика (по сравнению с  $\tau_B$ ) даже для принятой нами экспоненциально быстро спадающей с  $\tau$  вероятностью рекомбинации. Из (5.29a) следует слабая температурная зависимость  $R(T)$ . При не слишком быстром изменении температуры КРР следует за изменением последней. Квазистационарный радиус рекомбинации играет роль, подобную  $\tau_0$  в приближении явного радиуса рекомбинации, но; во-первых, выражается через другие параметры, во-вторых, температурно-зависимым, в-третьих, может принимать довольно большие значения (ср. 5.3.7), тогда как  $\tau_0$  всегда полагается порядка размера частиц (т.е. несколько ангстрем).

Повторим, что КРР устанавливается после не рассматриваемого нами переходного периода  $\tau_2 \approx R^2/D$ ; введение понятия о таком радиусе возможно только при интерпретации интегральных эффектов (изменение концентрации частиц), но не в эффектах, связанных с видом пространственного распределения партнеров (напр., расчет спектра излучения).

### 5.3.6. Кинетика установления KPP

В рамках предложенного аналитического подхода не удастся явно проследить динамику установления KPP. Однако численное моделирование на ЭВМ легко позволяет это сделать. Гайлитисом / 6,7 / выполнено моделирование на ЭВМ кинетики термоактивационной диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации. Модель аналогична рассмотренной в 5.3.1.

Кратко опишем выполненное / 6,7 / моделирование.

Решалось уравнение

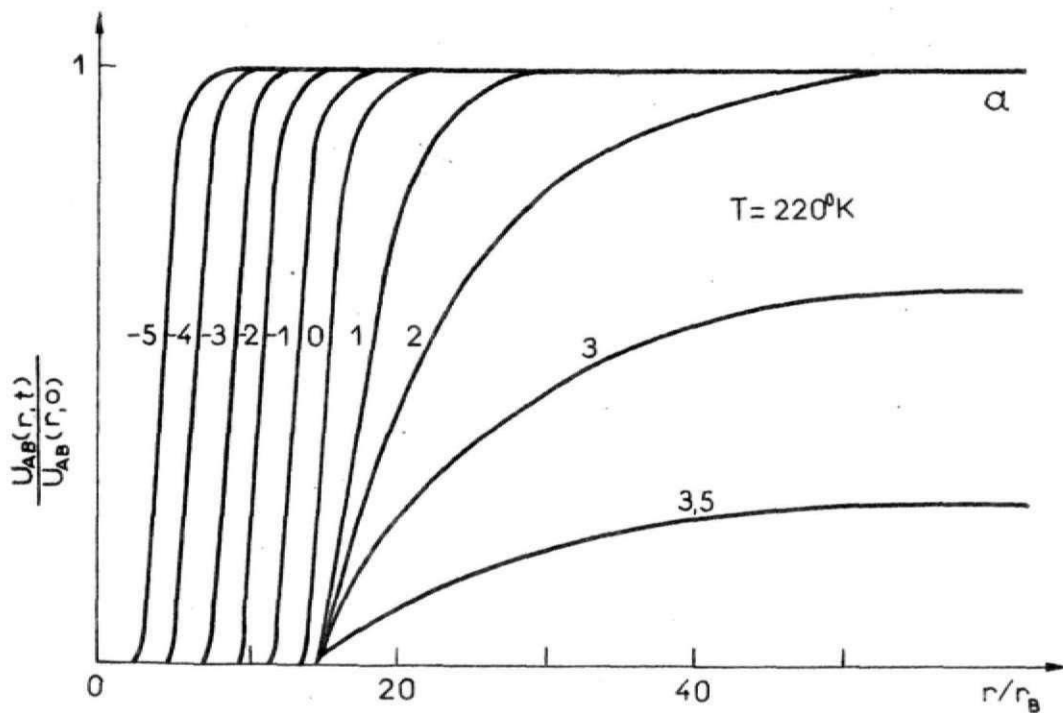
$$\frac{\partial U_{AB}(\tau, t)}{\partial t} = \oplus \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + \frac{2}{\tau} \frac{\partial}{\partial \tau} \right\} U_{AB}(\tau, t) - W(\tau) U_{AB}(\tau, t),$$

с условиями

$$U_0(\tau) = 1,$$

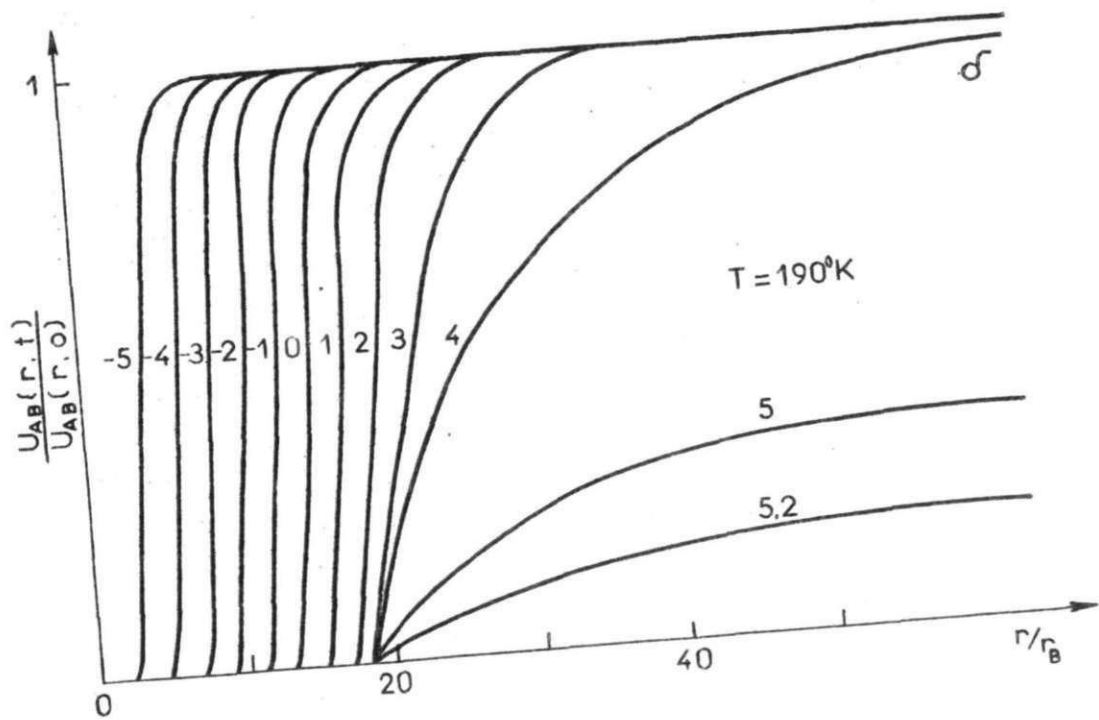
$$\left. \frac{\partial U_{AB}(\tau, t)}{\partial \tau} \right|_{R_0} = 0.$$

Первое условие предполагает хаотичность распределения в паре, второе - отражение частиц от границы области - сферы большого радиуса  $R_0$ . Численное решение выполнено методом баланса по простой однослойной схеме. На рис. 23 а, б приведены результаты расчета в форме  $\frac{U_{AB}(\tau, t)}{U_{AB}(\tau, 0)}$  от  $\frac{\tau}{\tau_B}$  при двух различных температурах (величины параметров даны под рис.). Графически показана динамика установления KPP. С ростом температуры KPP уменьшается и устанавливается быстрее (ср. а и б). Величина переходного времени  $\tau_2$  хорошо соответствует оценке  $R^2/D$ , где  $R$  - KPP. При больших временах



Р и с . 23 . Моделирование процесса диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации на ЭВМ. Принято исходное хаотическое распределение. Видно, что квазистационарный радиус рекомбинации ( КРР ) устанавливается только через некоторое зависящее от температуры время.

Цифры означают  $\lg t$ ,  $t$  - время после начала процесса. Величины параметров:  $R_0 = 650 \text{ \AA}$ ,  $\Phi_0 = 0,4 \cdot 10^{-2} \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$ ,  $E_a = 0,5 \text{ эВ}$ ,  $\tau_B = 10 \text{ \AA}$ .



распределение близко к РФР (уравнение (5.21)<sup>X</sup>.

Сделаем оценку КРР при 190°K по формуле (5.286) для больших  $\alpha$  (см. данные под рис. 23).  $E_a/kT = 30,5$ ,  
 $\ln \frac{W_0 \tau_0^2}{D_0} = -12,9; 2C = 1,54$ , откуда  $R = 190 \text{ \AA}$ , что точно совпадает с КРР из рис. 23 ( $\delta$ ) и рис. 22 ( $\delta, \text{кр. 3}$ ). Отсюда видно, что даже при  $E_a \gg kT$  второй член в (5.29) надо учитывать.

На рис. 24 приведена зависимость интегральной интенсивности рекомбинации от времени (в пределах 13 порядков по времени и 9 по интенсивности). Видно, что:

1) при очень малых временах ( $t \sim W_0^{-1}$ ) крутизна затухания мала, что обусловлено конечным  $W_0$ ;

2) позже крутизна увеличивается и затухание идет по закону, который соответствует туннелированию хаотически распределенных в паре недиффундирующих частиц и может быть получен из (5.14) при учете того, что  $D = 0$ .

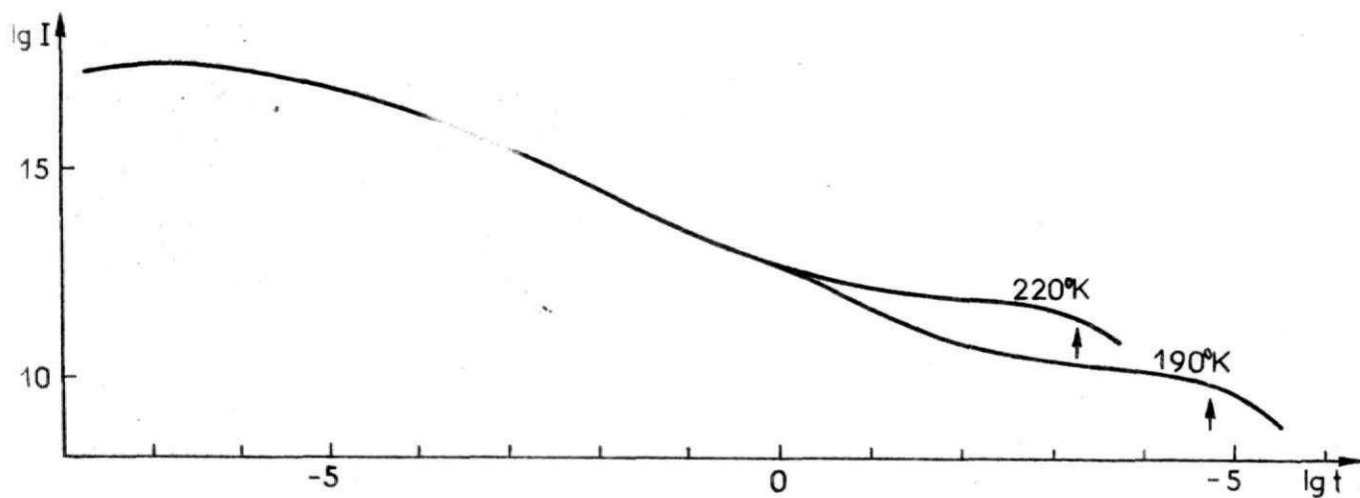
Как было показано (гл. 2 § 2), в случае хаотического распределения в паре

$$\dot{P}_{AB}(t) \sim \frac{\ln^2(W_0 t)}{t}, t \rightarrow \infty.$$

3) после истечения некоторого времени "включается" диффузия - появляется поток (к началу координат) плотности вероятности обнаружить вторую частицу (обусловленный градиентом  $U_{AB}(\tau, t)$ ). Это выражается в уменьшении наклона

<sup>X</sup> РФР, приведенная на рис. 22,  $\delta$  (кривая 3) соответствует величине  $\alpha = 4 \cdot 10^{+4}$ , которая получена по данным моделирования (см. рис. 23,  $\delta$ ).





Р и с . 24 . Изменение интенсивности рекомбинации со временем при разных температурах. Представления о КРР применимы при временах превышающих отмеченные стрелкой /6/.

кривой затухания;

4) еще через некоторое время окончательно устанавливается пространственное распределение и КРР.

Итак, моделирование демонстрирует, что установление КРР является сложным четырехстадийным процессом.

### 5.3.7. Учет кулоновского взаимодействия в теории ДКТР

А. Первое приближение. Обобщим полученные выше результаты на случай кулоновского взаимодействия в теории ДКТР. В качестве первого грубого приближения можно предположить применимость теории ДКТР, но заменяя  $\gamma_0$  в (5.9) на КРР ( $R$ ) из (5.28а), т.е. вводим

$$R_{\text{эфф}} = \frac{q_A q_B / eKT}{\exp(q_A q_B / eKTR) - 1} \quad (5.30)$$

Если первый член в скобках в формуле (5.28а) является доминирующим, то величина

$$a = \frac{q_A q_B}{eKTR} = \frac{q_A q_B}{\epsilon \gamma_B E a}$$

не зависит от температуры; при учете следующих членов в (5.28а),  $a$  уменьшается с температурой.

Температурная зависимость  $R_{\text{эфф}}/R$  отлична от той же для  $\gamma_{\text{эфф}}/\gamma_0$  в модели ЯРР.

Для случая притяжения:

$$\frac{R_{\text{эфф}}^+}{R} = \frac{-|q_A q_B| / \epsilon k T}{[\exp(-q_A q_B / \epsilon k T R) - 1] R}; \quad (5.31a)$$

если  $|q_A q_B| \gg \epsilon k T R$ , то

$$\frac{R_{\text{эфф}}^+}{R} = \frac{|q_A q_B| / \epsilon k T}{\tau_B \left[ \frac{E_a}{k T} + f_n \frac{W_0 \tau_B^2}{D_0} + 2C + \frac{2K_0(\alpha)}{I_0(\alpha)} \right]}, \quad (5.31б)$$

а если первый член в (5.28а) доминирует, то

$$\eta = \frac{R_{\text{эфф}}^+}{R} = \frac{q_A q_B}{\epsilon \tau_B E_a}, \quad (5.31в)$$

т.е.  $\eta$  - температурно-независимая величина в отличие от результата ДКР  $\frac{\tau_{\text{эфф}}^+}{\tau_0} \sim \frac{1}{T}$ . (Учет следующих членов в (5.28а) дает слабое уменьшение  $\eta$  с температурой - см. (5.31б).

Экспериментальное определение соответствующей температурной зависимости позволило бы сделать выбор между двумя обсуждаемым моделями.

Известно, что введение диэлектрической постоянной оправдано, если рекомбинация происходит между состояниями, разделенными несколькими (и более) постоянными решетками. Поскольку  $R_{\text{эфф}}^+ \gg R$ , а  $R$  обычно составляет несколько постоянных решетки, то в этом случае введение  $\epsilon$  тем более корректно, даже учитывая неточность дефектов.

**Б. Точная постановка проблемы.** Диффузионно-контролируемая туннельная рекомбинация с учетом электростатического взаимодействия описывается уравнением (ср. /<sup>94</sup>/):

$$\oint \left[ \Delta U_{AB}(\tau, t) + \frac{1}{kT} \nabla(U_{AB}(\tau, t) \nabla \varphi(\tau)) \right] = W(\tau) U_{AB}(\tau, t), \quad (5.32)$$

$\varphi(\tau)$  - потенциальная энергия взаимодействия пары. (Пока не задаемся конкретным видом вероятности рекомбинации).

Второй член в скобках описывает дрейф в центральном поле.

В квазистационарном приближении ищем решение (5.32) в виде

$$U_{AB}(\tau, t) = T(t) R(\tau), \quad (5.33)$$

где радиальную функцию распределения  $R(\tau)$  полагаем удовлетворяющей стационарному уравнению диффузии

$$\oint \left[ \Delta R(\tau) + \frac{1}{kT} (R(\tau) \Delta \varphi(\tau) + \frac{dR}{d\tau} \frac{d\varphi}{d\tau}) \right] = W(\tau) R(\tau). \quad (5.34a)$$

Наложим граничное условие

$$R(\tau_B) = 0. \quad (5.34b)$$

(Это условие означает конечные размеры дефектов).

Отделяем в (5.34a) угловые переменные. Считая, что решение сферически симметрично, имеем:

$$\frac{d^2 R}{d\tau^2} + \left\{ \frac{2}{\tau} + \frac{\varphi'}{kT} \right\} \frac{dR}{d\tau} + \left[ \frac{\Delta \varphi}{kT} - \frac{W(\tau)}{D} \right] R = 0. \quad (5.35)$$

Вводя подстановку

$$R = \frac{y}{\tau} e^{-\varphi/2kT},$$

получаем

$$y'' + \left[ \frac{\psi''}{2} + \frac{\psi'}{\tau} - \frac{\psi'^2}{4} - \frac{W(\tau)}{D} \right] y = 0. \quad (5.36)$$

где  $\psi = \frac{\varphi}{kT}$ . В случае кулоновского взаимодействия, учитывая  $\varphi = -\frac{q_A q_B}{\epsilon r}$  и подставляя  $W(r) = W_0 \exp(-r/\tau_B)$ , имеем

$$y'' - \left[ \frac{g^2}{4r^4} + \frac{W_0 e^{-r/\tau_B}}{D} \right] y = 0, \quad (5.37)$$

где

$$g = -\frac{q_A q_B}{\epsilon kT}.$$

Скорость изменения вероятности найти пару А, В в момент  $t$  в объеме  $V$  (интенсивность рекомбинации - для ансамбля):

$$\dot{P}_{AB}(t) = -\frac{1}{V} \int_{\tau_B}^{\infty} W(r) U_{AB}(r, t) dN = -\frac{4\pi W_0 U_A U_B}{V} \int_{\tau_B}^{\infty} e^{-r/\tau_B} R(r) \times r^2 dr = -\frac{k}{V} U_A U_B, \quad (5.38)$$

где  $U_A, U_B$  - плотность вероятности найти частицу А (В) (полагаем, что эти плотности не зависят от координат, т.е. частицы равномерно распределены по объему).

Согласно формулам (П 5.5), (П 5.6) Приложения 5,  $k$  определяется асимптотическим поведением  $y(r)$  при

$r \rightarrow \tau_B$  и  $r \rightarrow \infty$ . Так как решение уравнения (5.37) неизвестно в аналитическом виде, то в качестве приближения возьмем значения констант  $\alpha$  и  $\beta$  в (П 5.5), которые получаются при отсутствии кулоновского члена (это даст, по-видимому, заниженную оценку  $k$ ).

Тогда

$$k = k_0 + 4\pi D \left[ -\frac{g}{2} + \frac{\tau_B}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{e^{-\alpha'}}{d'^{3/2}} e^{-g/2\tau_B} \right], \alpha' = \alpha e^{-1/2},$$

где  $k_0$  - константа скорости реакции без кулоновского взаимодействия (см. 5.3.4),  $g$  определено формулой (5.37).

Эта формула справедлива для малых  $\mathcal{D}$ , когда член  $q^2/4\tau^4$  в (5.37) можно рассматривать как малое возмущение на расстояниях порядка  $\tau_B$ , т.е.

$$\frac{q^2}{4\tau_B^4} \ll \frac{W_0}{\mathcal{D}}$$

В этом случае  $\alpha' \gg \frac{|q|}{2\tau_B}$  и для  $k$  имеем

$$k = k_0 - 2\pi\mathcal{D}g,$$

или, вводя эффективный радиус рекомбинации  $R_2^+$ ,

$$R_2^+ = R - \frac{g}{2}, \quad (5.39)$$

где  $R$  - КРР (см. (5.28а),  $g < 0$  в случае притяжения.

В случае кулоновского взаимодействия КРР имеет смысл радиуса захвата, отличного от радиуса рекомбинации (см. рис. 25).

При больших значениях  $\mathcal{D}$  можно сделать приближение, противоположное предыдущему: пренебречь в уравнении (5.37) членом  $\frac{W_0}{\mathcal{D}} e^{-\tau/\tau_B}$  по сравнению с  $\frac{q^2}{4\tau^4}$ . Физическая интерпретация этого приближения затруднительна, но пределы применимости определяются условием

$$\frac{q^2}{4\tau^4} \gg \frac{W_0}{\mathcal{D}} e^{-\tau/\tau_B} \quad \text{или} \quad \frac{1024 W_0 \tau_B^4 e^{E_a/KT}}{\mathcal{D}_0 e^4 (q_A q_B)^2} \ll 1 \quad (5.40)$$

В приложении 4 в этом приближении интеграл в уравнении

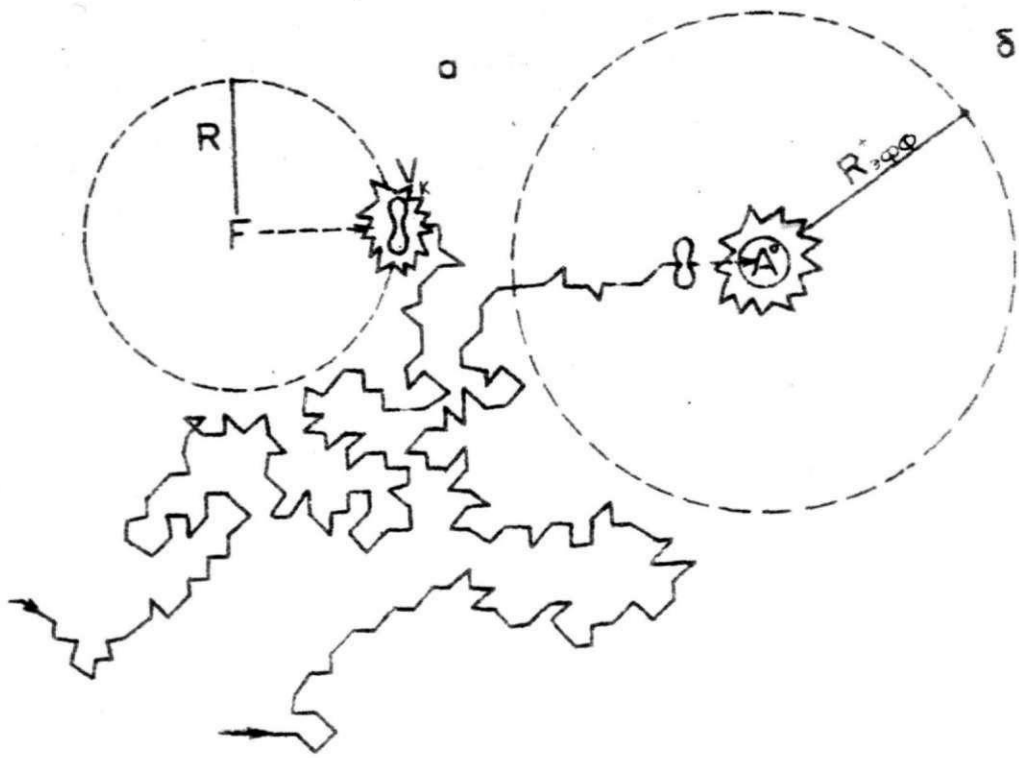
(5.38) вычислен:

$$\int_{\tau_B}^{\infty} e^{-\tau/\tau_B} R(\tau) \tau^2 d\tau = \frac{I - \frac{5}{6} \tau_B^3 e^{-g/\tau_B}}{1 - e^{-g/\tau_B}}, \quad (5.41)$$

где

$I = 2(g\tau_B)^{3/2} K_3(2\sqrt{g/\tau_B})$  - в случае отталкивания ( $g > 0$ ) и

$I = \tau_B^3 \theta \left[ \frac{1}{6} \left( \frac{|g|}{\tau_B} \right)^3 E_i \left( \frac{|g|}{\tau_B} \right) - e^{\frac{|g|}{\tau_B}} \left\{ \frac{1}{3} + \frac{|g|}{6\tau_B} + \frac{1}{6} \left( \frac{|g|}{\tau_B} \right)^2 - 2 \left( \frac{|g|}{\tau_B} \right)^{2/3} \right\} \right]$



Р и с . 25 . Схематическое изображение процесса туннельной рекомбинации  $V_k$  центра с незаряженным ( а ) и заряженным ( б ) электронными центрами. Радиус захвата в последнем случае ( $R_{эфф}^+$ ) значительно больше, чем в первом ( $R$ ), но акт рекомбинации происходит на меньшем расстоянии.

$$\times K_3 \left( 2\sqrt{|q|/\tau_B} \right) -$$

в случае притяжения ( $q < 0$ ), где  $e^{-1} < \theta < 1$ ,  $E_i$  - интегральная показательная функция,  $K_3$  - функция Макдональда 3-го ранга.

При больших  $|q|/\tau_B$  член  $K_3(2\sqrt{|q|/\tau_B})$  экспоненциально мал и им можно пренебречь, а для  $E_i$  воспользоваться асимптотическим разложением

$$E_i \left( \frac{|q|}{\tau_B} \right) \approx e^{\frac{|q|}{\tau_B}} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k (k-1)! \left( \frac{\tau_B}{|q|} \right)^k. \quad (5.43)$$

$\frac{|q|}{\tau_B} \rightarrow \infty$

Из (5.38) и (5.42) видно, что  $k \sim \omega_0 R^{*3}$  ( $R^*$  - параметр с размерностью см) вместо комбинации  $\mathcal{D}R$  в отсутствие кулоновского взаимодействия (когда  $k$  очень слабо зависит от  $\omega_0$ ).

Из формул (5.41) и (5.42) видно, что константа реакции не содержит коэффициента диффузии  $\mathcal{D}$  (при достаточно больших коэффициентах диффузии, когда условие (5.40) выполняется). Так как  $KPR$  входит в  $k$  в виде произведения  $\mathcal{D}R$ , то в этом приближении нельзя ввести представления о квазистационарном радиусе рекомбинации. При этом закон Аррениуса, т.е. пропорциональность константы реакции  $e^{-E_a/kT}$ , не выполняется: ведь член  $e^{-E_a/kT}$  появляется в  $k$  из-за того, что  $k \sim \mathcal{D}!$  (см. 5.3.4.). Однако, можно думать, что при малых коэффициентах диффузии, характерных для рассматриваемых ниже (§ 5)  $V_k$  центров, такой радиус можно ввести подобно тому, что мы называли первым приближением.



### 5.3.8. Обобщение на хаотическую смесь частиц

До сих пор мы рассматривали задачу двух частиц. Попробуем теперь рассмотреть смесь хаотически распределенных частиц двух сортов, содержащую  $C_A$  частиц сорта А и  $C_B$  сорта В в единице объема. Под хаосом мы понимаем то, что любые расстояния между частицами как одного сорта, так и разных сортов равновероятны - другими словами, все генетические связи порваны и частицы перемешаны в ходе диффузии (см. гл. 2, § 2). Это значит, что для любой частицы нет привилегированного партнера другого сорта. Тогда можно умозрительно выделить  $C_A C_B$  идентичных невзаимодействующих пар (каждый  $A_i$  с каждым  $B_j$  и наоборот).

Из (5.24) легко получить (учитывая  $C_A = N_A / V$ )

$$\dot{C}_A(t) = \dot{C}_B(t) = -k C_A(t) C_B(t). \quad (5.44)$$

Эта оценка является несколько заниженной, так как не учитывается взаимодействие трех и более частиц: каждая частица имеет только одного партнера для рекомбинации. Иначе говоря, мы пренебрегаем вероятностью найти в объеме  $3R^3$  (где  $R$  есть КРР) более двух частиц разного сорта. Это имеет место в не слишком плотной смеси, где среднее расстояние между частицами много больше  $R$ ;

$$\frac{0,544}{\sqrt[3]{C_A + C_B}} \gg R,$$

что при  $R \lesssim 100 \text{ \AA}$  справедливо при концентрациях  $\lesssim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Для построения строгой теории следовало бы исходить из уравнений для многочастичных функций распределения, удовлетворяющих некоторой системе зацепленных уравнений (ср., напр., /99/).

#### § 4. Интерпретация параметров в диффузионной и зонной моделях

Как хорошо известно /73 /, зонная модель дает следующее уравнение кинетики рекомбинации зонных электронов и локализованных дырок:

$$\dot{C}_h(t) = \dot{C}_e(t) = - \frac{\sigma_h C_h C_e \omega_{oe} e^{-E_e/kT}}{\sigma_h C_h + \sum_i \sigma_{ei} N_{ei}} \quad (5.45)$$

$C_h$  - концентрация дырочных центров,  $C_e$  - концентрация электронов на электронных центрах захвата,  $E_e$  - энергия активации (глубина) ловушки,  $\omega_{oe}$  - ее частотный фактор,  $\sigma_h$  - сечение захвата электрона локализованной дыркой,  $\sigma_{ei}$  - сечение повторного захвата электрона электронным центром  $i$ -го сорта и  $N_{ei}$  - концентрация последних ( $N_{ei} \gg C_e$ ).

В случае же термоактивационной диффузии дырок и их рекомбинации с локализованными электронными центрами  $i$ -го сорта имеем (в квазистационарном приближении)

$$\begin{aligned} \dot{C}_h(t) = \dot{C}_e(t) &= - 4\pi D_{oh} R_i C_h C_{ei} e^{-E_h/kT} = & (5.46a) \\ &= C_h C_{ei} e^{-E_h/kT} \omega_{oh_i} \end{aligned}$$

откуда при  $C_h \ll C_{ei}$

$$C_h(t) = C_h(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad \frac{1}{\tau} = 4\pi D R_i C_{ei}, \quad (5.46b)$$

где  $\tau$  - время жизни,  $E_h$  - энергия активации диффузии дырки,  $\omega_{oh_i} = 4\pi D_{oh} R_i$  - дырочный частотный фактор,  $R_i$  - КРР дырок с электронными центрами  $i$ -го типа (величина  $R_i$  зависит от природы центра и его заряда - см. п. 5.3.7).

Сравнивая (5.45) и (5.46a), видим формальное сходство уравнений. Однако, как было сказано (§ I), в зонной модели  $E_e$ ,  $\omega_{oe}$  характеризуют параметры локального состояния (ловушки), тогда как в диффузионной модели параметры  $E_h$ ,  $\omega_{oh}$  характеризуют термоактивационное движение дырки.

При исследовании элементарных процессов термоактивационного опустошения локальных состояний в неизотермическом режиме (термостимулированная люминесценция (ТСЛ), фракционное термовысвечивание (ФТВ) / 110 /, метод постоянного сигнала (ПС) / 111 /) формальная обработка экспериментальных данных позволяет определить два параметра - энергию ( $E$ ) и эффективный частотный фактор ( $\omega_o^*$ ), удовлетворяющие уравнению

$$\dot{C} = -\omega_o^* C^\gamma e^{-E/kT},$$

$\gamma$  - порядок процесса;  $\gamma = 1$  или  $2$  (или меняется в ходе процесса).

Интерпретация параметров  $E$ ,  $\omega_o^*$  зависит как от порядка процесса (для  $\omega_o^*$ ), так и от выбора модели (см. табл. 5). Поэтому при интерпретации результатов экспери-

Таблица 5

Интерпретация энергии (E) и эффективного частотного фактора ( $\omega_0^*$ ) в зонной и диффузионной модели

| Порядок кинетики                  | Зонная модель |                                                          | Диффузионная модель                                    |                   |
|-----------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------|
|                                   | E             | $\omega_0^*$ x                                           | E xx                                                   | $\omega_0^*$      |
| Первый<br>(вырожденный<br>второй) | $E_e$         | $\omega_{oe}$                                            | $E_h + \frac{KT^2}{\omega_0^*} \frac{d\omega_0^*}{dT}$ | $\omega_{oh} c_e$ |
| Второй                            | $E_e$         | $\frac{\sigma_h \omega_{oe}}{\sum_i \sigma_{ei} N_{ei}}$ | $E_h + \frac{KT^2}{\omega_0^*} \frac{d\omega_0^*}{dT}$ | $\omega_{oh}$     |

x Предполагается независимым от температуры.

xx Из (5.28a), (5.46)

$$\frac{KT^2}{\omega_0^*} \frac{d\omega_0^*}{dT} \approx \frac{-KT}{1 + \frac{KT}{E} \left\{ \ln \frac{\omega_0^* \tau_0^2}{\omega_0} + 2c \right\}} < 0.$$

мента необходимо:

- 1) удостовериться в элементарности процесса (проверяется при помощи ФТВ и ИС);
- 2) знать порядок процесса (для определения  $\omega_0^*$ , который дает ИС);
- 3) выбрать модель: зонную или диффузионную (ср. / 8 /).

Представляет интерес перечислить характерные признаки диффузионной модели, которые могут быть использованы при выборе между моделями.

1. Временная задержка разгорания интенсивности люминесценции при скачкообразном повышении температуры, обусловленная конечной скоростью диффузии партнеров.

2. В случае диффузионной кинетики первого (точнее, вырожденного второго) порядка (например, в активированных кристаллах) величина  $\omega_0^* \sim C_e$  и линейно растет в пределах нескольких порядков с ростом концентрации электронных центров. Увеличение  $\omega_0^*$  приводит к сдвигу температуры максимума в спектре ТСЛ в сторону низких температур.

3. Величина эффективной энергии зависит от температуры из-за добавки, обусловленной температурной зависимостью (см. примечание XX к табл. 5).

4. Температурная зависимость  $\omega_{oh} \sim (KT)^{-1}$ . Многочисленные измерения  $\omega_{oe}$  в ШК методом ИС, произведенные в нашей лаборатории, не позволяют выявить зависимость  $\omega_{oe}$  от температуры. Заметим, что в работе / 6 / получено (при помощи полуклассической теории излучения):

$$\omega_{oe} \sim \frac{e^{E_e/kT}}{e^{E_e/kT} - 1} \approx \text{const.}, \text{ при } E_e \gg kT.$$

5. Сдвиг спектров излучательной рекомбинации по шкале энергии во время переходного периода и "стабилизация" спектра через  $\tau_2$  после установления КРР.

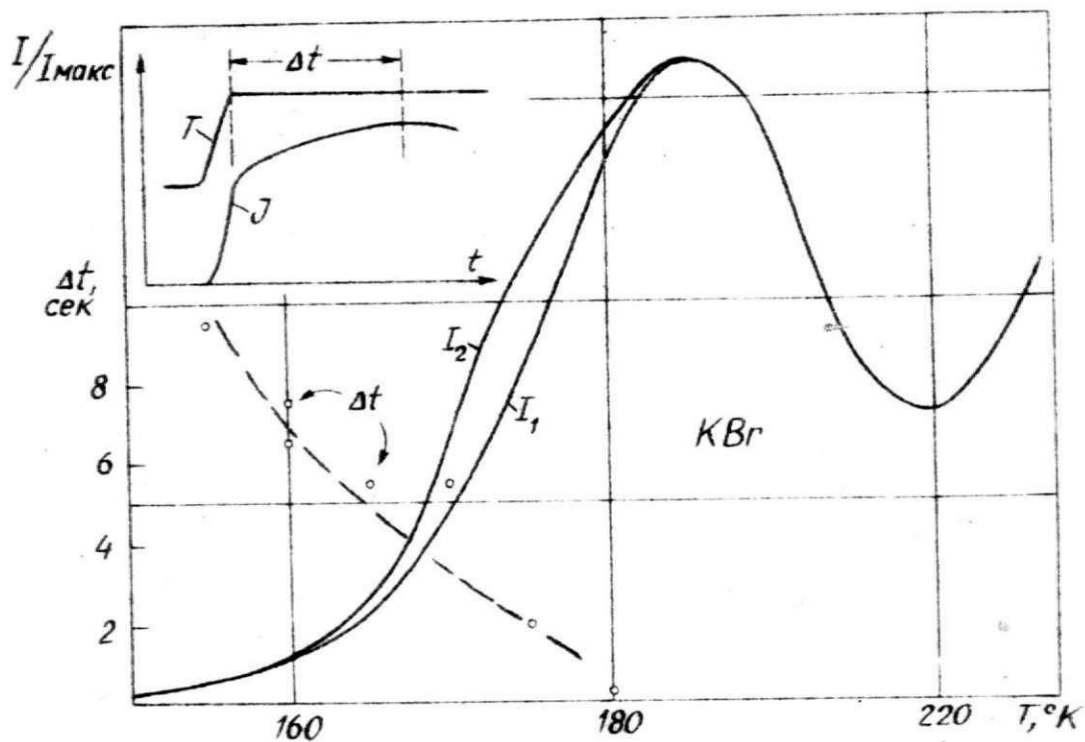
### § 5. Применение теории ДКТР к $V_K$ -центрам в ШК /112/

Обсудим применимость развитой теории в случае  $V_K$ -центров в ШК.

Многочисленные экспериментальные данные по  $V_K$ -центрам ( $X_2^-$ -молекулярный ион) в ШК подтверждают применимость диффузионной модели к описанию их движения. Приведем некоторые результаты (соответственно упомянутым выше пунктам).

1. Наблюдалась временная задержка разгорания интенсивности люминесценции в районе  $V_K$ -пика в КВТ после скачкообразного повышения температуры / 8 / (см. рис. 26). Этот эффект был предсказан по результатам моделирования диффузии со скачкообразным изменением температуры - / 6 /. (Очевидно задержка тем больше, чем меньше коэффициент диффузии  $V_K$ -центра при данной температуре).

2. Линейная зависимость  $\omega_0^*$  от концентрации электронных центров и соответствующий низкотемпературный сдвиг максимума ТСЛ ( $T_m$ )  $V_K$ -пика в случае кинетики первого (выявленного второго) порядка отмечены в нескольких работах



Р и с . 26 . Диффузионно- контролируемая  
 туннельная рекомбинация  $V_K$  центров  
 Показана кривая термовысвечивания  
 и зависимость времени нарастания  
 интенсивности люминесценции от  
 величины скачкообразно повышаемой  
 температуры; задержка вызвана  
 конечной скоростью диффузии  
 $V_K$  центра / 8 / .

(см. табл. 6 и рис 27). Впервые это явление было верно интерпретировано в работе / 6 /; интерпретации других авторов обсуждать не будем.

На рис. 27, б приведена зависимость величины обратной времени жизни  $V_K$  -центров в  $KCl(U)$  от концентрации электронных  $U$  -центров. Наблюдающаяся зависимость адекватно соответствует формуле (5.466)  $\frac{1}{\tau} \sim C_e$ . Поскольку прямая должна выходить из начала координат, заключаем, что концентрация  $F$  -центров составляет порядка  $0,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

3. Зависимость  $E(T)$ : для  $V_K$  -центров в ШК никем, по-видимому, не исследовалась. Исследование затруднено тем, что поправка энергии ( $\approx 0,02$  эв) мала по сравнению с самой энергией (порядка нескольких десятых электрон-вольта). Наблюдаемое концентрационное повышение энергии необъяснимо в рамках нашей модели.

Экспериментальные данные по температурной зависимости  $\omega_{oh} \sim (KT)^{-1}$  и сдвигу спектров излучательной рекомбинации нам известны. Из таблицы 6 на примере  $NaCl$  видно, что в неактивированных кристаллах  $\omega_{oh}^*(V_K) \approx 10^7 \text{ сек.}^{-1}$ , что много меньше характерной величины для электронных центров ( $\omega_{oe}^* \approx 10^{11-12} \text{ сек.}^{-1}$ ). Столь малое  $\omega_o^*$  может быть одним из аргументов в пользу дырочного характера исследуемого центра.

Таким образом, указанные экспериментальные данные подтверждают применимость диффузионной модели к описанию термодинамического движения  $V_K$  -центров.

Известно несколько попыток применить теорию ДКР /105, 118 /



Изменение  $T_M$  и  $\omega_0^* V_K$ -пика ТСД при изменении концентрации активатора

| ЩГК  | Электронный центр | Концентрация активатора, мол. % | $\omega_0^*$ , сек. <sup>-1</sup> | E, эВ | $T_M$ , °K | Литература               |
|------|-------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------|------------|--------------------------|
| NaCl | Ag                | $5 \cdot 10^{-3}$               | $1,5 \cdot 10^7$                  | 0,36  | 182        | /113/                    |
|      |                   | $45 \cdot 10^{-3}$              | $5 \cdot 10^8$                    | 0,38  | 170        |                          |
|      |                   | 0,2                             | $1,2 \cdot 10^{12}$               | 0,43  | 161        |                          |
|      |                   | 0,22                            | $3 \cdot 10^{12}$                 | 0,44  | 162        |                          |
|      |                   | 0,38                            | -                                 | -     | 157        |                          |
| CsBr | Te                | неактивированный                | $10^{11}$                         | 0,5   | 205        | /114/                    |
|      |                   | $10^{-3}$ x                     | $10^{14}$                         | 0,6   | 196        |                          |
| CsJ  | Na                | $1,2 \cdot 10^{-4}$             | -                                 | -     | 99         |                          |
|      |                   | xx                              | -                                 | -     | 87         | /115/                    |
| KCl  | F                 | нет, аддитивно окрашен          | $10^9$                            | 0,5   | 205        | П.Кулис (неопубликовано) |
|      |                   | $7,2 \cdot 10^{-3}$             | $10^{11}$                         | 0,5   | 195        |                          |
| KCl  | U                 | xx                              | $10^{15}$                         | -     | -          |                          |
|      |                   | $4,3 \cdot 10^{-4}$             | $1,7 \cdot 10^{14}$               | -     | -          | /116/                    |
| KBr  | Te                | нет                             | -                                 | 0,4   | 177        | /117/                    |
|      |                   | $10^{-2}$                       | -                                 | 0,42  | 167        |                          |

Примечание:

x 0,01 мол. % TeBr в расплаве.

xx Промежуточные точки пропущены.

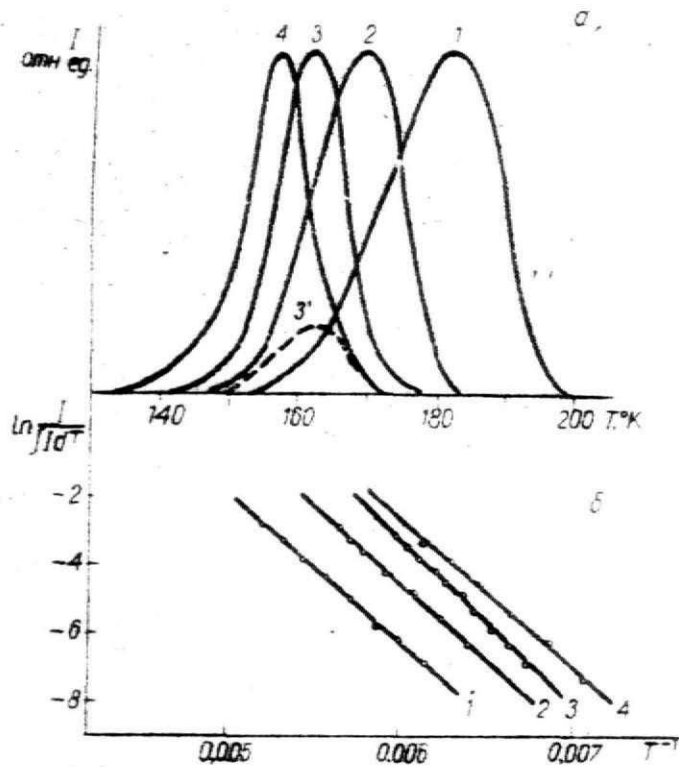
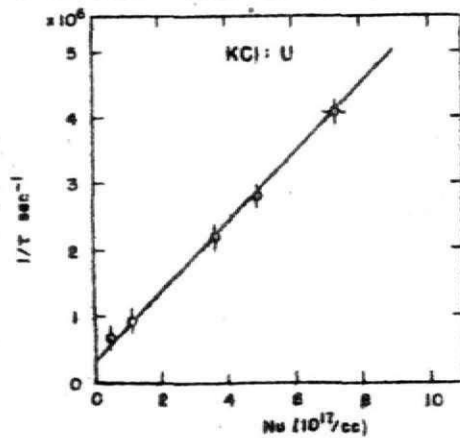


Рис 27 а — кривые термовсвечения для рентгенизованных при 100 °К кристаллов NaCl-Ag и б — зависимости  $\ln \frac{I}{I_0}$  от  $T^{-1}$ . 1 — NaCl-Ag 0,005; 2 — 0,045; 3 — 0,22; 4 — 0,38 мол.%. Кривые 1—4 получены после рентгенизации в течение 10 мин., а кривая 3' для NaCl-Ag 0,22 мол.% — после рентгенизации в течение 10 сек./113/.



б — зависимость величины обратной времени жизни  $\nu_k$  центра в KCl от концентрации U центров./116/.

к количественному описанию диффузионной рекомбинации  $V_K$ -центров (например, /105/). Мы не будем обсуждать эти работы, заметим только, что учет конкретного (туннельного) механизма рекомбинации приводит к выбору весьма заниженного значения  $\tau_0$  /105/. Так, в /105/ в качестве необходимого исходного значения принято  $\tau_0 = 14 \text{ \AA}$  на основании данных по температурно-независимому механизму захвата дырок на  $Te^+$ . Однако этот механизм захвата горячих (нерелаксированных) дырок на активаторе существенно отличается от обсуждаемого захвата релаксированных (до  $\chi_2^-$  состояния) диффундирующих дырок ( $V_K$ ) и эта оценка  $\tau_0$  некорректна. (Другие данные по захвату горячих дырок на активаторе дают оценку на порядок больше (ср., напр. /113/)).

По формуле (5.28а) мы можем оценить КРР при рекомбинации пар  $\{F-V_K\}$ . Оценим его, подставив в (5.28а) величину коэффициента диффузии в виде

$$D = \frac{d^2}{12} f e^{-E_h/kT} \quad (5.48)$$

где  $d$  - половина постоянной решетки,  $f$  - частотный фактор переориентации на  $60^\circ$ .

Имеем для  $KCl$  :  $\{ E_a = 0,54 \text{ эв}, f = 4 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}, d = 3,14 \text{ \AA}, \tau_B = 2,1 \text{ \AA}, W_0 = 10^7 \text{ сек}^{-1} \}$  оценку КРР при температуре  $177^\circ K$  (немного выше температуры делокализации -  $173^\circ K$ )  $R \approx 50 \text{ \AA}$  ( $R$  уменьшается с ростом температуры - см. табл. 7).

Заметим, что хотя величина  $K_{RP}$  может быть велика (при температурах около делокализации), скорость рекомбинации м а л а из-за малости коэффициента диффузии (см. (5.27)).

В /118/ была сделана попытка применить теорию ДР с учетом кулоновского взаимодействия в случае  $V_K$ -центров, используя формулу (5.12). Авторы отмечают, что эта формула при низких температурах дает значения  $\tau_{эфф.}^+ \approx 400 \text{ \AA}$  при  $85^\circ\text{K}$  и  $7000 \text{ \AA}$  при  $4^\circ\text{K}$ , п р е в ы ш а ю щ и е среднее расстояние между электронными ловушками (при концентрации последних  $\approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). На основании этого полагается, что формула дает "очевидно слишком большие значения"  $\tau_{эфф.}^+$  так как стабильные  $V_K$ -центры не смогут образовываться. Однако имеет смысл говорить о термоактивационном радиусе рекомбинации (5.12) только при температурах, п р е в ы ш а ю щ и х температуру делокализации релаксированной дырки ( $V_K$ -центра). Ниже этой температуры можно говорить только о горячих (нерелаксированных) дырках (диффузионный характер движения которых весьма проблематичен) или предполагаемой туннельной диффузии  $V_K$ -центров /119,120/, когда эта формула также неприменима.

В работе /105/ сделаны оценки отношения радиусов захвата диффундирующих  $V_K$ -центров на  $Te^0$  и  $Te^+$ -центров в  $KCe-Te$ , основываясь на экспериментальных данных работы /121/, в которой обнаружено уменьшение на 0,3% концентрации  $Te^+$ -центров после нагрева возбужденного кристалла выше температуры делокализации  $V_K$ -центров, что интерпретирова-

но как результат захвата дырки на активаторе с образованием  $Te^{2+}$ . Однако, в КСс в районе пика  $V_K$  разрушаются и  $F'$ -центры, поэтому уменьшение концентрации  $Te^+$  можно также интерпретировать и как захват на  $Te^+$  электрона (освободившегося из  $F'$ ) с образованием  $Te^0$ -центра. Основываясь на этом, мы полагаем, что интерпретация данных /121/ неоднозначна и, следовательно, оценки /105/ некорректны. Кроме того, оценки /105/ некорректны математически, так как используют газокинетические соотношения при описании диффузии  $V_K$ -центра. Точная оценка требует подгонки параметров в системе уравнений /105/, описывающих изменение концентраций  $V_K$  и рекомбинирующих с ним электронных центров в процессе диффузии  $V_K$ , используя  $k$  из уравнения (5.27).

Оценка температуры, при которой закон Аррениуса не выполняется, дает для КСс ( $\tau_B = 2,1 \text{ нс}$ ;  $\omega_0 = 10^7 \text{ сек}^{-1}$ ;  $\Phi_0 = 3,28 \cdot 10^{-3}$ ;  $\varepsilon \approx 5$ ;  $E_a = 0,54 \text{ эВ}$ ) величину температуры  $\approx 400^\circ\text{К}$ , что значительно выше температуры разрушения  $Te^0$ -центров ( $300^\circ\text{К}$ ), поэтому: во-первых, предсказанный эффект нарушения закона Аррениуса не будет наблюдаться в неимпульсных режимах исследования в КСс, что, по-видимому, верно и для  $V_K$ -центров в других ШК), во-вторых, можно надеяться, что реальная величина  $R_{\text{ста}}^+$  находится между оценками (5.30) и (5.39).

В заключение параграфа приведем значения в случае КСс квазистационарного радиуса рекомбинации  $V_K$ -центров на нейтральном центре ( $F$  или  $A^+$ -обозначено  $R$ ) и притягиваю-

Т а б л и ц а 7

Величины квазистационарных радиусов рекомбинации  $V_K$ -центров с незаряженными ( $F, A^+$ ) и заряженными ( $A^0$ ) электронными центрами

| $T, ^\circ K$ | Нет кулоновского взаимодействия |             | Кулоновское взаимодействие ( $A^0$ ) |               |                   |                |                               |           |
|---------------|---------------------------------|-------------|--------------------------------------|---------------|-------------------|----------------|-------------------------------|-----------|
|               | $R, \text{Å}$                   | $(5.285)^x$ | $R_{\text{эфф.}}^+, \text{Å}$        | $(5.30)^{xx}$ | $R_2^+, \text{Å}$ | $(5.39)^{xxx}$ | $\frac{R_{\text{эфф.}}^+}{R}$ | $^{xxxx}$ |
| 177           | 51                              |             | 196                                  |               | 146               |                | 3,83                          |           |
| 190           | 46                              |             | 179                                  |               | 136               |                | 3,90                          |           |
| 210           | 38,8                            |             | 160                                  |               | 119               |                | 4,1                           |           |
| 230           | 33                              |             | 145                                  | <sup>xx</sup> | 105               |                | 4,4                           |           |
| 250           | 28,3                            |             | 133                                  |               | 95                |                | 4,7                           |           |
| 280           | 22,4                            |             | 119                                  |               | 82                |                | 5,32                          |           |
| 300           | 19                              |             | 111                                  |               | 74,5              |                | 5,85                          |           |

<sup>x</sup> Член  $\frac{2K_0(\alpha)}{I_0(\alpha)}$  не учитывается, т.к.  $\alpha$  велико при рассматриваемых температурах.

<sup>xx</sup> Экспоненциальный член в уравнении (5.30) надо учитывать при  $T \leq 230^\circ K$ .

<sup>xxx</sup> Величина  $R_{\text{эфф.}}^- \approx 2 \text{Å}$  \_\_\_\_\_, поэтому рекомбинация при кулоновском отталкивании крайне маловероятна.

<sup>xxxx</sup> Как видно, это отношение возрастает с температурой, в отличие от теории ДКР, где оно уменьшается пропорционально  $T^{-1}$ .

щем ( $A^0$  - обозначено  $R_{эфф}^+$ ,  $R_2^+$ ), а также отношение  $R_{эфф}^+/R$  в диапазоне температур от температуры делокализации  $V_K$ -центра до температуры делокализации электронов с  $Te^0$ -центра (таблица 7). Заметим, что природа электронного центра ( $A^0, A^+$ ) определяется только одним параметром  $\tau_B$ ; который за неимением лучшего взят  $2,1 \text{ \AA}$ , как и для F-центра, что, наверное, является переоценкой реальной величины.

Повторим еще раз, что оценки КРР не зависят от вида функции начального распределения пар.

## § 6. Заключение по главе

Подведем краткие итоги по пятой главе.

1. Предложена и развита феноменологическая теория ДКГР. Теория справедлива как при туннельном, так и термоактивационном механизме диффузии в ионных кристаллах и легированных полупроводниках.

2. Получена константа скорости рекомбинации (уравнение (5.27)).

3. Введен квазистационарный радиус рекомбинации, который в случае термоактивационной диффузии имеет вид

$$R = \tau_B \left\{ \frac{E_a}{kT} + \ln \frac{w_0 \tau_B^2}{D_0} + 1,54 + \frac{2K_0(\alpha)}{I_0(\alpha)} \right\}$$

Для пар  $\{F-V_k\}$  в  $KCl$  сделана оценка  $R(177^\circ K) \approx 50 \text{ \AA}$ . Предполагается, что эта оценка по порядку величины справедлива и в других ШТК несколько выше температуры делокализации  $V_k$ -центров и уменьшается с ростом температуры.

4. Результаты сравнены с зонной феноменологией, дана интерпретация формально определяемых энергии ( $E$ ) и эффективного частотного фактора ( $\omega_0^*$ ). Интерпретация  $E$ ,  $\omega_0^*$  зависит от модели и порядка процесса.

5. Перечислены характерные свойства диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации и показано, что этими свойствами, в частности, обладают  $V_k$ -центры в ШТК. Представляет интерес основанный на этих свойствах поиск процесса ДНТР в полупроводниках и неупорядоченных структурах. При этом условия наблюдения некоторых характерных эффектов (напр., сдвиг спектра излучения со временем и его стабилизация, зависимость эффективной энергии от температуры (определяемая методами ИС, ФТВ)) могут сказаться благоприятнее, чем в щелочно-галогидных кристаллах. Не исключено, что по высокоэнергетическому краю полосы излучения (соответствующему рекомбинации ближайших пар) удастся непосредственно определить КРР и динамику его установления, что невозможно в ШТК.

6. Предполагается применимость развитой феноменологии к диффузии других дырочных дефектов в ШТК;  $H$ -центров



(в работе /61/ предполагается температурная зависимость  $E$ ,  $\omega_{oh}^*$ ) протонов и качественная применимость к дырочным центрам, освобождающимся из ловушек ( $V_{KA}$ ,  $V_F$ ,  $H_A$  и др.). Для  $V_F$ -центров отмечен характерный низкотемпературный сдвиг максимума пика ТСЛ при росте концентрации активатора в  $KBr-Ca$  /122/. Однако величины параметров  $E$ ,  $\omega_{oh}^*$  в общем случае зависят и от параметров ловушки.

7. Предложены два приближения при описании ДКТР с учетом кулоновского взаимодействия.

8. Показано, что при определенном соотношении параметров нельзя ввести понятие эффективного радиуса рекомбинации. При этом закон Аррениуса не выполняется, т.е. константа реакции не содержит член  $e^{-E/kT}$ , что может быть обнаружено анализом изолированных пиков термостимулированной люминесценции методами фракционного термовывечивания и постоянного сигнала. Этот эффект является прямым следствием вероятности рекомбинации  $W(r)$  и не существует в теории ДКТР /73, 94/. Оценки показывают, что условие этого невыполнения для  $V_k$ -центра в  $KCl$  (и других ШК) имеет место при температурах выше разрушения  $Te^0$ -центра. Однако возможно, что условие невыполнения имеет место в ходе ДКТР других дырочных центров ( $H$ -центр, протон) и в других соединениях (неупорядоченные структуры, полупроводники). Наблюдение невыполнения закона Аррениуса в ДКТР представляет значительный интерес, и может быть критерием разделения случаев взаимодействия заряженных и незаряженных центров.

## ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными результатами настоящей работы является следующее.

1. Проанализирована роль туннелирования в многочисленных эффектах наблюдаемых в твердом теле.

2. Сформулированы принципы единого подхода к описанию процессов радиационного накопления и отжига дефектов. Подход учитывает как процессы первичного образования генетических пар  $F$ ,  $H$  -центров, так и цепь вторичных реакций между дефектами. Одной из основных вторичных реакций (а при гелиевых температурах - единственной) является туннельная рекомбинация пространственно разделенных дефектов. Указана важная роль взаимного пространственного распределения дефектов в процессах накопления и отжига.

3. На основе этого единого подхода проанализированы существующие в настоящее время частные модели процессов накопления и отжига радиационных дефектов и обсуждена их способность объяснить известные экспериментальные данные. Указано, что многие необъяснимые этими моделями явления могут быть рассмотрены в ходе моделирования процесса на ЗЕМ.

4. Основываясь на предложенном подходе впервые рассмотрены две модели:

- накопления радиационных дефектов при гелиевых температурах,

- диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации.

5. Рассмотрение первой задачи выполнено посредством моделирования процесса накопления на ЭВМ с учетом того, что вероятность выживания или туннельной рекомбинации любого первичного продукта дефектообразования зависит от пространственного распределения дефектов другого типа в его окрестности. Модель объясняет многие неинтерпретированные до сих пор в рамках существующих моделей экспериментальные данные; в частности появление скоплений (агрегатов), содержащих центры одного сорта, зависимость кривой накопления от интенсивности облучения. Показано, что на основе единственной обратной реакции - туннельной рекомбинации - можно объяснить нелинейность кривой накопления локализованных  $F$ ,  $H$  -центров, включающую область насыщения и последующего спада концентрации.

6. Аналитически впервые выполнено рассмотрение кинетики диффузии и туннельной рекомбинации дырочных ( $V_K, H$ ) центров с локализованными электронными центрами в ШК.

Теория применима в случае как термоактивационного, так и туннельного механизма диффузии. Последний предлагается для  $V_K$  -центров при очень низких температурах. Теория также применима для легированных полупроводников при рекомбина-

ции электрона (блуждающего путем туннельных перескоков по привнесенным состояниям) с локализованной на акцепторе дыркой.

7. В рамках теории диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации рассмотрен случай кулоновского взаимодействия партнеров. Предсказано несоблюдение закона Аррениуса при высоких температурах в случае кулоновского взаимодействия  $V_K$ -центров с  $\Gamma$  центрами (A - активатор). Наблюдение этого эффекта (не существующего в модели диффузионно-контролируемых реакций) может помочь при определении зарядового состояния рекомбинирующих центров.

Выражаю глубокую благодарность И. ТАЛЕ за многолетнее руководство моей работой и введение в тематику данной работы. Выражаю глубокую признательность А. ГАЙЛИТИСУ, Д. МИЛДЕРУ, И. ФАБРИКАНТУ за многочисленные стимулирующие дискуссии по теме данной работы.

Искренне благодарю Г. БИРМАНЕ, М. ГЕДЗ, М. ЦЕРИНО за большую помощь в оформлении работы.

Приложение I  
Оценка интегралов А, В в (2.9).

$$I_1 = \int_0^{\infty} e^{-w(r)t} w(r) z^2 dz = \tau_B^3 \int_0^1 e^{-t\tau} \ln^2 \frac{\tau}{w_0} d\tau =$$

$$= -\tau_B^3 \int_0^1 e^{-w_0 t \tau} w_0 \tau \ln^2 \tau \frac{d\tau}{\tau} = w_0 \tau_B^3 \int_0^1 e^{-w_0 t \tau} \ln^2 \tau d\tau.$$

где  $\tau = e^{-z/\tau_B}$ . Берем, дифференцируя по параметру  $\rho$

$$I = w_0 \tau_B^3 \left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} \left( \int_0^1 e^{-w_0 t \tau} \tau^\rho d\tau \right) \right\}_{\rho=0} =$$

$$= w_0 \tau_B^3 \left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} \left( \frac{1}{(w_0 t)^{\rho+1}} \int_0^{w_0 t} e^{-\tau} \tau^\rho d\tau \right) \right\}_{\rho=0} =$$

$$= w_0 \tau_B^3 \left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} \left( \frac{\gamma(\rho+1, w_0 t)}{(w_0 t)^{\rho+1}} \right) \right\}_{\rho=0}.$$

$\gamma$  - неполная гамма-функция. Выделяем главный член:

При больших  $t$  :

$$\gamma(\rho+1, w_0 t) \approx \Gamma(\rho+1) - (w_0 t)^{\rho-1} e^{-w_0 t} \sum_m \frac{(-1)^m \Gamma(m-\rho)}{(w_0 t)^m \Gamma(-\rho)}$$

$\Gamma$  - ГАММА функция.

$$\frac{d^2}{d\rho^2} \left[ \frac{\Gamma(\rho+1)}{(w_0 t)^{\rho+1}} \right] = \frac{\Gamma(\rho+1)}{(w_0 t)^{\rho+1}} \left\{ \left\{ \Psi(\rho+1) - \ln(w_0 t) \right\}^2 + \Psi'(\rho+1) \right\}.$$

Полагая  $\rho = 0$  и учитывая, что:

$$\psi(1) = C = 0,577 - \text{пост. Эйлера,}$$

$$\psi'(1) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \text{имеем:}$$

$$I_1 = \frac{\tau_B^3}{t} \left\{ (C + \ln W_0 t)^2 + \frac{\pi^2}{6} \right\}.$$

Оценим второй интеграл

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_0^{\infty} e^{-W(\tau)t} W(\tau) \tau^3 d\tau = -W_0 \tau_B^4 \int_0^1 e^{-W_0 t \tau} \ln^3 \tau d\tau = \\ &= -W_0 \tau_B^4 \left\{ \frac{d^3}{d\rho^3} \left( \int_0^1 e^{-W_0 t \tau} \tau^\rho d\tau \right) \right\}_{\rho=0} = \\ &= -W_0 \tau_B^4 \left\{ \frac{d^3}{d\rho^3} \left[ \frac{\gamma(\rho+1, W_0 t)}{(W_0 t)^{\rho+1}} \right] \right\}_{\rho=0}. \end{aligned}$$

Действуя аналогично и выделяя главный член, имеем:  
при  $\rho = 0$ :

$$I_2 = \frac{\tau_B^4}{t} \left[ (C + \ln W_0 t) \left[ (C + \ln W_0 t)^2 + \frac{\pi^2}{6} \right] + 2 \zeta(3) \right],$$

$\zeta(3)$  - дзета-функция Римана аргумента 3.

Обоснование квазистационарного приближения

Рассмотрим нестационарную задачу (5.14) и (5.17),  
(5.18). Разделим переменные:

$$U_{AB}(z, t) = e^{-\lambda t} \frac{V(r)}{r}. \quad (П2.1)$$

Уравнение для  $V(r)$

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{W_0}{\mathcal{D}} e^{-r/r_B} + \frac{\lambda}{\mathcal{D}} \right] V_\lambda(z) = 0. \quad (П2.2)$$

Его конечное в 0 решение с точностью до постоянной

$$V_\lambda(z) = I_{ip}(\alpha) I_{-ip}(z) - I_{-ip}(\alpha) I_{ip}(z), \quad (П2.3)$$

где

$$z = \alpha e^{-r/r_B}, \quad \alpha = 2\tau_B \sqrt{\frac{W_0}{\mathcal{D}}}, \quad p = 2\tau_B \sqrt{\frac{\lambda}{\mathcal{D}}},$$

$I_{ip}$  — модифицированные функции Бесселя с мнимыми индексами.

Спектр положительных значений  $\lambda$  непрерывен, так как при  $\lambda > 0$   $V_\lambda(z)$  осциллирует и ограничено на бесконечности. При  $\lambda < 0$  условие ограниченности на бесконечности требует  $I_{2\tau_B \sqrt{|\lambda|/\mathcal{D}}}(\alpha) = 0$ . Так как это уравнение решений не имеет, то дискретный спектр отсутствует совсем.

Итак,

$$U_{AB}(z, t) = \frac{1}{z} \int_0^\infty g(\lambda) e^{-\lambda t} \left\{ I_{ip}(\alpha) I_{-ip}(z) - I_{-ip}(\alpha) I_{ip}(z) \right\} d\lambda. \quad (П2.4)$$

$b(\lambda)$  находим из начального условия (5а)

$$\frac{1}{2} \int_0^{\infty} b(\lambda) V_{\lambda}(\tau) d\lambda = u_0(\tau); \quad (\text{П2.5})$$

В силу плотности функций  $V_{\lambda}(\tau)$  равенство (П2.5) можно рассматривать как разложение функции  $u_0(\tau)$  по полному набору  $V_{\lambda}(\tau)$ . Для нахождения коэффициентов  $b(\lambda)$  умножим это равенство на  $\tau V_{\lambda'}^*(\tau)$  и проинтегрируем по  $\tau$ . Воспользуемся свойством ортогональности функций  $V_{\lambda}(\tau)$  доказательство которого можно найти в курсах квантовой механики (ср. /123/).

$$\int_0^{\infty} V_{\lambda}^*(\tau) V_{\lambda'}(\tau) d\tau = N_{\lambda} \delta(\lambda - \lambda'). \quad (\text{П2.6})$$

Тогда

$$b(\lambda) = \frac{1}{N_{\lambda}} \int_0^{\infty} V_{\lambda}^*(\tau) \tau u_0(\tau) d\tau. \quad (\text{П2.7})$$

Найдем теперь  $N_{\lambda}$  по методу, изложенному, например, в /124/, т.е. рассмотрим  $\int_0^{\infty} V_{\lambda}^*(\tau) V_{\lambda'}(\tau) d\tau$  и, не ставя своей целью доказательство ортогональности, учтем лишь ту часть, которая дает бесконечность при  $\lambda \rightarrow \lambda'$ .

Воспользуемся асимптотикой функции Бесселя:

$$I_{\pm ip}(z) \approx \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{\pm ip} \frac{e^{\pm ipz/2\tau_B}}{\Gamma(1 \pm ip)}, \quad (\text{П2.8})$$

где  $\Gamma$  - гамма-функция,

имеем

$$\int_0^{\infty} V_{\lambda}^*(\tau) V_{\lambda'}(\tau) d\tau \approx \frac{|I_{ip}(\alpha)|^2}{|\Gamma(1+ip)|^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{ip(p'-p)}{2\tau_B}} d\tau =$$



$$= \left| \frac{I_{ip}(\alpha)}{\Gamma(1+ip)} \right|^2 4\pi\sqrt{\lambda\mathcal{D}} \delta(\lambda' - \lambda). \quad (12.9)$$

Таким образом,

$$N_\lambda = 4\pi\sqrt{\lambda\mathcal{D}} \left| \frac{I_{ip}(\alpha)}{\Gamma(1+ip)} \right|^2, \quad (12.10)$$

и окончательный результат

$$U_{AB}(\tau, t) = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty b(\lambda) e^{-\lambda t} V_\lambda(\tau) d\lambda, \quad (12.11)$$

где

$$b(\lambda) = \frac{1}{4\pi\sqrt{\lambda\mathcal{D}}} \left| \frac{\Gamma(1+ip)}{I_{ip}(\alpha)} \right|^2 \int_0^\infty V_\lambda^*(\tau) \tau U_0(\tau) d\tau,$$

$V_\lambda(\tau)$  определено равенством (12.3).

$$\left| \Gamma(1+ip) \right|^2 = \frac{\pi p}{\operatorname{sh}(\pi p)}.$$

Полученный результат и есть искомое решение задачи при  
л о б н х временах. Исследуем решение при больших временах.

Известно, что асимптотику можно получить, разлагая  
 $b(\lambda)V_\lambda$  в ряд по степеням  $p = 2\sqrt{\lambda\mathcal{D}}$  и интегрируя разло-  
жение почленно. Таким образом, рассматриваем поведение  
 $b(\lambda)V_\lambda$  при  $p > 0$ . Выразим  $V_\lambda$  через  $I_{ip}, K_{ip}$  -

$$V_{\lambda}(\tau) = \frac{2i \operatorname{sh}(\pi p)}{\pi} \left\{ I_{ip}(\alpha) K_{ip}(z) - K_{ip}(\alpha) I_{ip}(z) \right\}. \quad (\text{II.12})$$

Далее, при  $p \rightarrow 0$

$$V_{\lambda}(\tau) \approx \frac{2i \operatorname{sh}(\pi p)}{\pi} I_0(\alpha) \frac{V_{\text{KC}}(\tau)}{2r_B} \approx \frac{ip}{r_B} I_0(\alpha) V_{\text{KC}}, \quad (\text{II.13})$$

где

$$V_{\text{KC}} = 2r_B \left[ K_0(z) - \frac{K_0(\alpha)}{I_0(\alpha)} I_0(z) \right], \quad (\text{II.14})$$

$V_{\text{KC}} = z R(\tau)$ ,  $R(\tau)$  удовлетворяет (5.24).

Для  $\beta(\lambda)$  имеем

$$\beta(\lambda) = -\frac{i}{2\pi \mathcal{D} I_0(\alpha)} \int_0^{\infty} V_{\text{KC}}(\tau) \tau U_0(\tau) d\tau. \quad (\text{II.15})$$

Подставив это выражение в (II.II), получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{\text{AB}}(\tau, t) &\underset{t \rightarrow \infty}{\approx} R(\tau) \frac{1}{\pi \mathcal{D}^{3/2}} \int_0^{\infty} V_{\text{KC}}(\tau) \tau U_0(\tau) d\tau \int_0^{\infty} e^{-\lambda t} \lambda^{1/2} d\lambda = \\ &= R(\tau) \frac{\int_0^{\infty} R(\tau) \tau^2 U_0(\tau) d\tau}{2\pi^{1/2} (\mathcal{D}t)^{3/2}} = R(\tau) T(t). \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

Таким образом показано, что при больших временах решение (II.II) представимо в виде произведения  $R(\tau)$  (см. (5.19)) на функцию, зависящую только от времени и  $U_0(\tau)$ . Это обосновывает идею квазистационарного приближения в теории ДКТР.

Вместо громоздкого непосредственного вычисления интеграла

$$J = W_0 \int_0^{\infty} R(\tau) e^{-\tau/\tau_B} z^2 d\tau \quad (\text{ПЗ.1})$$

применим следующий метод.

Введем  $V(\tau) = z R(\tau)$  и перепишем уравнение (5.20) в виде

$$\left[ \frac{d^2}{dz^2} - \Phi(\tau) \right] V(\tau) = 0, \quad \Phi(\tau) = \frac{W_0}{\mathfrak{D}} e^{-\tau/\tau_B}. \quad (\text{ПЗ.2})$$

(Решение уравнения (ПЗ.2) нам уже известно).

Определим, учитывая, что  $R(\tau) \rightarrow 1, \tau \rightarrow \infty$ ,  $V(\tau)$  как решение, равное нулю в  $\tau = 0$  и имеющее асимптотику  $V(\tau) \sim \tau + a, \tau \rightarrow \infty$ ,  $a$  — постоянная, определяемая ниже.

Тогда из общей теории интегральных уравнений /125/ следует, что  $V(\tau)$  удовлетворяет уравнению:

$$V(\tau) = \tau - \int_0^{\tau} \tau' \Phi(\tau') V(\tau') d\tau' - \tau \int_{\tau}^{\infty} \Phi(\tau') V(\tau') d\tau' \quad (\text{ПЗ.3})$$

При  $\tau \rightarrow \infty$  имеем:

$$a = \int_0^{\infty} \tau' V(\tau') \Phi(\tau') d\tau' = \frac{-J}{\mathfrak{D}}. \quad (\text{ПЗ.4})$$

Теперь ищем асимптотику  $V(\tau)$  при  $\tau \rightarrow \infty$ .

Из выражения (5.19)

$$V(\tau) = 2\tau_B \left\{ K_0(z) - \frac{K_0(\alpha)}{I_0(\alpha)} I_0(z) \right\}, \quad (\text{ПЗ.5})$$

$$K_0(\alpha e^{-r/r_B}) \sim -I_0(\alpha e^{-r/2r_B}) \ln\left(\frac{\alpha}{2} e^{-r/2r_B}\right) + \Psi(1) \sim$$

$$\sim \frac{r}{2r_B} - \ln \frac{\alpha}{2} - C, \quad (\text{ПЗ.6})$$

где  $C$  - постоянная Эйлера (0,577...)

$$V(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} r - 2r_B \left\{ C + \ln \frac{\alpha}{2} \right\} - 2r_B \frac{K_0(\alpha)}{I_0(\alpha)}, \quad (\text{ПЗ.7})$$

откуда, сравнивая с  $V(r) \sim r + a, r \rightarrow \infty$ , имеем

$$a = -r_B \left\{ 2C + 2 \ln \frac{\alpha}{2} + \frac{2K_0(\alpha)}{I_0(\alpha)} \right\}. \quad (\text{ПЗ.8})$$

Итак, имеем

$$J = 2r_B \left[ 2C + 2 \ln \frac{\alpha}{2} + \frac{2K_0(\alpha)}{I_0(\alpha)} \right], \quad (\text{ПЗ.9})$$

а константа реакции  $k$

$$k = 4\pi D r_B \left\{ 2 \ln \frac{\alpha}{2} + 2C + \frac{2K_0(\alpha)}{I_0(\alpha)} \right\}. \quad (\text{ПЗ.10})$$

Для  $R(\tau)$  имеем из (5.37), если (5.40) выполняется:

$$R(\tau) = \frac{e^{-g/\tau} - e^{-g/\tau_B}}{1 - e^{-g/\tau}}, \quad \tau \geq \tau_B, \quad (\text{П4.1})$$

и для (5.44)

$$C_A(t) = \frac{-4\pi W_0 C_A C_B}{1 - e^{-g/\tau_B}} \left\{ \int_{\tau_B}^{\infty} e^{-g/\tau - \tau/\tau_B} \tau^2 d\tau - e^{-\frac{g}{\tau_B}} \int_{\tau_B}^{\infty} e^{-\tau/\tau_B} \tau^2 d\tau \right\} \quad (\text{П4.2})$$

Рассмотрим в (П4.2) первый интеграл. В случае  $g > 0$  (отталкивание) подынтегральная функция быстро убывает при  $\tau \rightarrow 0$ , поэтому распространим пределы интегрирования  $(0, \infty)$ .

Тогда интеграл сводится к табличному:

$$I_1 = 2(g\tau_B)^{3/2} K_3(2\sqrt{g/\tau_B}) \approx 2\sqrt{\frac{\pi}{2}} g^{5/4} \tau_B^{-7/4} e^{-2\sqrt{g/\tau_B}} \quad (\text{П4.3})$$

при больших  $\sqrt{g/\tau_B}$ .

Рассмотрим теперь случай притяжения ( $g < 0$ ):

$$I_1 = \tau_B^3 \int_1^{\infty} e^{\frac{g}{x\tau_B} - x} x^2 dx. \quad (\text{П4.4})$$

Деформируем контур интегрирования, как показано на рис., рассмотрим интегралы по контуру. Тогда можно сделать оценку

для интеграла по  $(1, i\varepsilon)$   $i\varepsilon = \frac{|g|}{x\tau_B}$

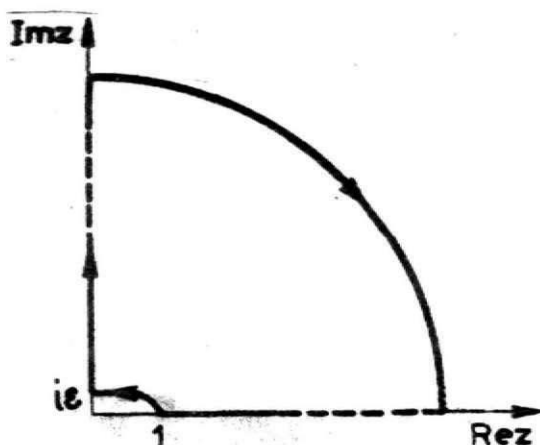
$$I_1^1 = \int_1^{i\varepsilon} e^{\frac{|g|}{x\tau_B} - x} x^2 dx = \theta \int_1^{i\varepsilon} e^{\frac{|g|}{x\tau_B}} x^2 dx, \quad \frac{1}{e} < \theta < 1 \quad (\text{П4.5})$$

Далее,

$$I_1^1 = -\theta \int_1^{1/i\varepsilon} e^{\frac{|g|}{\tau_B t}} \frac{dt}{t^4} = \theta \cdot \frac{1}{6} \left( \frac{|g|}{\tau_B} \right)^3 E_i \left( \frac{|g|}{\tau_B} - \theta e^{\frac{|g|}{\tau_B}} \right) \times \left[ \frac{1}{3} + \frac{1}{6} \frac{|g|}{\tau_B} + \frac{1}{6} \left( \frac{|g|}{\tau_B} \right)^2 \right]. \quad (\text{П4.6})$$

Второй интеграл по  $(i\varepsilon, \infty)$  сводится к табличному при  $\varepsilon \rightarrow 0$

$$I_1^2 = -i \int_{\varepsilon}^{\infty} e^{\frac{|g|}{i r_B y} - iy} y^2 dy = 2 \left( \frac{|g|}{r_B} \right)^{3/2} K_3 \left( 2 \sqrt{|g|/r_B} \right) \quad (\text{П4.7})$$



Р и с.

Интеграл  $I_1^3$  по дуге стремится к нулю. Таким образом, имеем:

$$I_1 = r_B^3 \int_1^{\infty} e^{\frac{|g|}{x r_B} - x} dx = r_B^3 \theta \left\{ \frac{1}{6} \left( \frac{|g|}{r_B} \right)^3 E_i \left( \frac{|g|}{r_B} \right) - \right. \quad (\text{П4.8}) \\ \left. - e^{\frac{|g|}{r_B}} \left\{ \frac{1}{3} + \frac{1}{6} \frac{|g|}{r_B} + \frac{1}{6} \left( \frac{|g|}{r_B} \right)^2 \right\} - 2 \left( |g| r_B \right)^{3/2} K_3 \left( \sqrt{|g|/r_B} \right) \right\}$$

Второй интеграл в (П4.2) берется элементарно:

$$\int_{r_B}^{\infty} e^{-z/r_B} z^2 dz = \frac{5}{e} r_B^3 \quad (\text{П4.9})$$

Таким образом,

$$\dot{C}_A(t) = - \frac{4 \pi W_0 C_A C_B}{1 - e^{-g/r_B}} \left[ I_1 - \frac{5}{e} r_B^3 e^{-g/r_B} \right], \quad (\text{П4.10})$$

где  $I_1$  определяется из (П4.3) - в случае отталкивания и (П4.8) - в случае притяжения.

Обобщим метод, изложенный в (5.3.4) для нахождения константы реакции  $k$  при наличии кулоновского взаимодействия. Перепишем уравнение (5.37) в интегральном виде

$$y(\tau) = y_0(\tau) - \frac{\tau e^{g/2\tau}}{g} \int_{\tau_B}^{\tau} \tau' e^{-g/2\tau'} \Phi(\tau') y(\tau') d\tau' - \tau e^{-g/2\tau} \int_{\tau}^{\infty} \tau' e^{g/2\tau'} \Phi(\tau') y(\tau') d\tau'; \quad \tau \geq \tau_B; \quad (ПБ.1)$$

где  $\Phi(\tau) = \frac{W_0}{D} e^{-\tau/\tau_B}$ ;  $y_0(\tau)$  — решение уравнения (5.37) при отсутствии члена  $\Phi(\tau)$ , т.е.

$$y_0(\tau) = \tau (c_1 e^{g/2\tau} + c_2 e^{-g/2\tau}); \quad (ПБ.2)$$

где константы  $c_1, c_2$  подлежат определению.

Согласно внешним граничным условиям

$$y(\tau) \simeq \beta(\tau - \tau_B); \quad y(\tau) \simeq \tau + a; \quad (ПБ.3)$$

$\tau \rightarrow \tau_B$                        $\tau \rightarrow \infty$

(коэффициент  $I$  при  $\tau$  выражает условие нормировки).

Подставляя условия (ПБ.3) в (ПБ.1) с учетом (ПБ.2) получаем

$$c_1 e^{\frac{g}{2\tau_B}} + c_2 - \frac{I_+}{g} = 0; \quad \beta = c_1 e^{g/2\tau_B} \left[ 1 - \frac{g}{2\tau_B} \right] + c_2 e^{-g/2\tau_B} \left( 1 + \frac{g}{2\tau_B} \right) - \frac{e^{-g/2\tau_B}}{g} \times \quad (ПБ.4)$$

$$\times \left( 1 + \frac{g}{2\tau_B} \right) I + c_1 + c_2 = \frac{I_-}{g} + 1;$$

$$\frac{g}{2} (c_1 - c_2) = \frac{I_-}{2} + a;$$

где

$$I_{\pm} = \int_{\tau_B}^{\infty} \tau e^{\pm g/2\tau} \phi(\tau) \psi(\tau) d\tau.$$

Исключая из системы (П5.4)  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $I_{+}$ , получаем

$$I_{-} = -\left(a + \frac{g}{2}\right) - \beta \tau_B e^{-g/2\tau_B}. \quad (\text{П5.5})$$

Из соотношения  $y = \tau R e^{g/2\tau}$  и формулы (5.39) следует

$$k = 4\pi D I_{-} = 4\pi D R_2^{+}. \quad (\text{П5.6})$$

Таким образом, зная поведение решения уравнения (5.37) вблизи точки  $\tau_B$  и на  $\infty$ , можно определить константу реакции  $k$ .



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М., "Мир", 1970.
2. Yoshinaga K., Yamamoto N., Tsubomura H. J.Lumin., 1971, 4, 417.
3. Dean P.J. Progress in Solid State Chemistry, 1973, 8, New York.
4. J. Luminescence, 1973, 2 -Труды международной конференции по физике и технологии полупроводниковых источников и детекторов света.
5. Белова Н.А., Бонч-Бруевич В.Л. Туннельные диоды. М., "Наука", 1966.
6. Гайлитис А.А. Диссертация, 1972. Рига, Латв.госуниверситет.
7. Гайлитис А.А., Витол И.К. Изв. АН СССР, сер.физ., 1971, 35, 7, 1301.
8. Тале И.А., Гайлитис А.А. Изв. АН СССР, сер.физ., 1971, 35, 7, 1336.
9. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовскис В.Я. Уч.записки Латв.гос.унив., 1974, т. 208, 16; J. de Physique, 1973, Coll. C9, Suppl. 11-12, 34.
10. Tunneling Phenomena in Solids. Ed. E. Burstein, S. Lundqvist, N.Y., 1969. (Есть перевод: Туннельные явления в твердом теле. М., "Мир", 1972. Однако здесь опущены главы 35, 36 о туннелировании ионов).
11. Duke C.B. Tunneling in Solids, N.-Y., 1969.
12. Maruyamaurti V., Pohl R.O. Rev.Mod.Phys., 1970, 42, 2, 201.

13. Френкель Я.И. ЖЭТФ, 1938, 8, 1893.
14. Oppenheimer J.R. Phys.Rev., 1928, 31, 66.
15. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Квантовая механика. М., Физматгиз. 1963, с. 326.
16. Frenkel J. Phys.Rev. 1938, 54, 647.
17. Poole H.H. Phil.Mag, 1921, 42, 488.
18. Ewema R.N., Smoluchowski R.S. Phys.Rev., 1964, 133, 6A, 1724.
19. Spinolo G., Fowler W.B. Phys.Rev., 1965, 138, 2A, 661.
20. Fowler R.H., Nordheim L. Proc.Roy.Soc. (London), 1923, A119, 173.
21. Frenkel J. Phys.Rev., 1930, 36, 1604.
22. Френкель Я.И., Иоффе А.Ф. Phys.Z.Soviet-Union, 1932, 1, 60.
23. Lundström I., Svensson C.J. Appl.Phys., 1972, 43, 12, 5045.
24. Zener C. Proc.Roy.Soc., 1934, 145, 523.
25. Келдыш Л.В. ЖЭТФ, 1964, 47, 1945.
26. Morgan T.N. Phys.Rev., 1966, 148, 890.
27. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках, М., "Мир", 1973.
28. Шкловский Б.И. Физ. и техн. полупров., 1972, 6, 7, II97; 2335.
29. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах, М., "Мир", 1974.
30. Bergnasconi J. Phys.Rev., 1973, B7, 6, 2252.

31. Paul D.K., Mitra S.S. Phys.Rev.Lett., 1973, 31, 1000.
32. Mott N. Phil.Mag., 1969, 19, 835.
33. Chen M., Onsager L. J. Chem.Phys., 1974, 60, 2, 405.
34. Rosenbaum R.L. Phys.Letters, 1973, 43A, 2, 141.
35. Кноп К., Кэнзиг В. Helv.Phys.Acta, 1974, 46, 889.
36. Rollefson R.J. Phys.Rev., 1972, B5, 8, 3235.
37. Johnson D.P., Dash J.G. Phys.Rev., 1968, 172, 983.
38. Lüty F. J. de Physique, 1973, Coll. C9, Suppl. 11-12, 34,
39. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике, М., "Мир", т. 8, 1966.
40. Williams F. Phys.Stat.Sol., 1968, 25, 493.
41. Williams E.W., Bell H.B. Semiconductors and semi-metals, N.-Y., 1972.
42. Shionoya S. The Luminescence of Inorganic Solids, N.-Y., 1966.
43. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustiniak W.M. Phys. Rev., 1965, A140, 202.
44. Curie D. J. de Physique, 1967, Coll. C3, Suppl. 5-6, 28, C3-105.
45. Novotny V. Canad. J.Phys., 1969, 47, 1971.
46. Меркам Л., Вильямс Ф. Изв. АН СССР, сер.физ., 1973, 37, 803; J.Luminescence, 1973, 2, 35; Phys.Rev., 1972, B6, 3753.
47. Гросс Е.Ф., Недзвецкий Д.С. Докл. АН СССР, сер.физ., 1962, 146, 1047; 1963, 152, 309.
48. Thomas D.G., Hopfield J.J. Phys.Rev.Lett, 1963, 10, 162.
49. Кра К., Shionoja Sh. J.Phys.Chem.Sol., 1968, 29, 1843.

50. Закс Б., Гальперин А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1973, 2, 551; Phys.Rev. 1972, B15.
51. Fowler В. Physics of Colour Centers, ed. Fowler, ch. 2, N.-Y., 1968.
52. Петрашень М.И., Абаренков И.В., Эварестов Р.А. Квантовая механика. Из-во Ленингр. университета, ч. I, 1974, с. 208; Physica Stat.Sol., 1971, 40, 433.
53. Абаренков И.В. Диссертация, Лен. гос. унив., 1959.
54. Миллер Д.К., Тале И.А. Уч. записки Латв. гос. ун., 1974, т. 208, с. 36.
55. Ueta M., Kondo Y., Hirai M., Yoshinari T. Phys.Soc, Jap., 1969, 26, 1000.
56. Dexter D.L. Phys.Rev., 1954, 93, 985.
57. Seitz F. Rev.Mod.Phys., 1954, 26, 1, 79.
58. Kabler M.N., Points Defects in Solids, ed. Slifkin, N.-Y., ch. 6, 1972.
59. Боган Я.Р. Изв. АН Латв.ССР, сер. физ., 1969, 3, 58; диссертация, Латв. гос. унив., 1969.
60. Боганс Я.Р., Валбис Я.А., Кандерс У.А. и др. Изв. АН СССР, сер. физ., 1973, 37, 4, 741.
61. Itoh N. Cryst.Latt.Def., 1972, 3, 115.
62. Грабовские В.Я., Витол И.К. Уч. записки Латв. гос. ун., 1974, 208, 31.
63. Витол И.К. Диссертация, Латв. гос. унив., 1969.
64. Smoluchowski R., Lazareth O.W., Hatcher R.D. Phys.Rev. Lett.; 1971, 27, 19, 1288.
65. Экабер М., Шнэгт Р.А., Рэдин И.Р. Изв. АН СССР, сер. физ., 1973, 37, 4, 697.

66. Reguzzoni E. Sol.State comm., 1968, 6, 675.
67. Лейман В.И. Физ.тв.тела, 1972, 14, 12, 3650.
68. Delbecq C.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. Phys.Rev., 1966, 151, 599.
69. Delbecq C.J., Toyozawa Y., Yuster P.H. Phys.Rev., 1974, B9, 4497.
70. Onsager L., Stewart A.M. J. Ph.C: Sol.St.Phys., 1974, 2, 645.
71. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии, М., ИЛ, 1947.
72. Гайлитис А.А. Уч.записки Латв.гос.унив., 1973, т. 193, 17.
73. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров, М., "Наука", 1966,
74. Sonder E., Sibley W.A. Point Defects in Solids, v. 1, p. 201, N.Y., 1972.
75. Faraday B.F., Compton W.D. Phys.Rev., 1965, 138A, 893.
76. Pooley D., British J. Appl.Physics, 1966, 17, 855.
77. Hughes A.E., Pooley D. J. Ph.C.: Solid State Phys., 1971, 4, 1963.
78. Balzer R., Peisl H., Waidelich W. Phys.Stat.Solidi, 1969, 31, K29.
79. Farnum E.H., Royce B.S.H. Phys.Rev., 1969, 187, 1160.
80. Crawford J.H. Adv. in Physics, 1968, 17, 93.
81. Behr A., Peisl H., Waidelich W. Phys.Stat.Solidi, 1967, 21, K9.

82. Faraday B.F., Rabin H., Compton W.D. Phys.Rev.Lett., 1961, 2, 57.
83. Itoh N., Kawamata T., Hiraio T., Kanzaki H. J.Phys. Soc.Jap., 1967, 23, 453.
84. Itoh N., Saidoh M. Phys.Stat.Solidi, 1969, 33, 649; J.Phys.Chem.Solids, 1973, 34, 1165.
85. Hobbs L.W., Hughes A.E., Pooley D. Proc.Roy.Soc., 1973, A332, 167.
86. Вайсбурд Д.И., Мелик-Гайказян И.Я. Докл. АН СССР, 1965, 165, 1029.
87. Soul P.B. Phys.Stat.Solidi, 1970, 42, 801.
88. Pooley D. Proc.Phys.Soc., 1966, 87, 257; Pooley D., Runciman W.A. Solid St. Comm., 1966, 4, 351.
89. Витол И.К., Изв. АН СССР, сер.физ., 1966, 30, 564.
90. Herah H.M. Phys.Rev., 1966, 148, 928.
91. Hirai M., Kondo Y., Yoshinari T., Weta M., J.Phys. Soc.Jap., 1971, 30, 440.
92. Kondo Y., Hirai M., J.Phys.Soc.Jap., 1971, 30, 1965.
93. Smoluchowski M.V.Z. physik.Chem., 1917, 92, 192.
94. Waite T.R. Phys.Rev., 1957, 107, 463; 471; J.Chem. Phys., 1958, 28, 103.
95. Herrmann F., Pinard D.P. J.Phys.Chem.Sol., 1971, 32, 2649.
96. Тале И.А., Миллер Д.К., Котомин Е.А. Ученые записки Латв.гос.унив., 1974, 208, 43.
97. Farge Y. J.Phys.Chem.Solids, 1969, 30, 1375.

98. Agullo-Lopez F., Jaque F. *J.Phys.Chem.Solids*, 1973, 34, 1949.
99. Шехтман В.Л. *Опт. и спектроскопия*, 1972, 33, 284; 776.
100. Aluker E.D., Lasis D.J. *Phys.stat.solidi*, 1973, 19, 759.
101. Антонов-Романовский В.В. *Труды ФИАН*, 1942, 2, 157.
102. Антонов-Романовский В.В., *Физ.тверд.тела*, 1963, 5, 1339; 1345, 1969, 11, 2827, 1971, 13, 853; *phys.stat.solidi*, 1967, 19, 417.
103. Калинин Ю.Х. *Радиационная физика*, Рига, "Зинатне", 1973, 7, 115.
104. Steinberg I., Katchalski E. *J.Chem.Phys.*, 1968, 48, 2404.
105. Dietrich H.B., Murray R.B. *J.Lumin.*, 1972, 5, 155.
106. Monchick L., Magee J.L., Samuel A.H. *J.Chem. Phys.*, 1957, 26, 935.
107. Фабрикант И.И., Котомин Е.А. *Уч.записки Латв.гос.ун.*, 1974, 208, 78.
108. Фабрикант И.И., Котомин Е.А., *Уч.записки Латв.гос.ун.*, 1974, 208, 108.
109. Fabrikant I., Kotomin E. *J.Lumin.*, 1975.
110. Gobrecht H., Hoffmann D. *J.Phys.Chem.Solids*, 1966, 27, 509.
111. Гайлитис А.А., Янсонс Я.Л., Витол И.К., *Изв. АН СССР*, 1969, 33, 977.
112. Котомин Е.А. *Уч.записки Латв.унив.*, 1974, 208, 93.
113. Лушик Ч.Б., Васильченко Е.А., Лушик Н.Е., Цунг Л.А. *Труды ИФА АН ЭССР*, 1972, 39, 3.

- II4. Васильченко Е.А. Труды ИФА АН ЭССР, 1972, 39, 47.
- II5. Панова А.Н., Ширай Н.Е. Опт. и спектр., 1972, 32, 212; Изв. АН СССР, 1971, 35, 7, 1348.
- II6. Weta M. J. phys.Soc. Jap., 1967, 23, 1265.
- II7. Тале И.А. Диссертация. Латв.гос.унив., 1974.
- II8. Keller F.J., Murray R.B. Phys.Rev., 1966, 150, 670.
- II9. Song K.S. J.phys.Chem.Solids, 1970, 31, 1389.
- I20. Popp R.P., Murray R.B. J. phys.ChemSolids, 1972, 33, 601.
- I21. Delbecq Ch.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. Phys.Rev., 1966, 151, 599.
- I22. Инги Х.Р., Мальшева А.Ф. Труды ИФА АН ЭССР, 1972, 39, II2.
- I23. Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. М., Наука, 1971.
- I24. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Квантовая механика. М., Наука, 1963.
- I25. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М., Наука, 1971.