

535.376

## РАСПАД ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ НА РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Ч. Б. Луцик, И. К. Витол, М. А. Эланго

### СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	223
2. Механизмы создания радиационных дефектов . . . . .	224
а) Создание дефектов при упругих соударениях (224). б) Создание дефектов при распаде электронных возбуждений (225).	
3. Электронные возбуждения . . . . .	226
4. Структурные точечные дефекты . . . . .	229
5. Создание дефектов при распаде экситонов и рекомбинация электронов и дырок . . . . .	232
а) Спектры создания дефектов (232). б) Создание дефектов при рекомбинациях электронов и дырок (234). в) Кинетика импульсного создания дефектов (235).	
6. Механизмы распада электронных возбуждений с рождением дефектов . . . .	236
а) Модели процессов распада (236). б) Энергетика и динамика процессов создания дефектов (237). в) Предполагаемые механизмы распада автолокализированных экситонов (239). г) Условия распада электронных возбуждений на дефекты (240).	
7. Рентгеновские возбуждения и создание дефектов . . . . .	241
8. Рекомбинация, перезарядка и стабилизация дефектов . . . . .	243
9. Эффективность и кинетика накопления $F$ - и $H$ -центров . . . . .	244
а) Экспериментальные данные для $KCl$ и $KBr$ (244). б) Изолированные пары (245). в) Стохастическое распределение пар (247).	
10. Заключительные замечания . . . . .	247
Цитированная литература . . . . .	248

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В течение последнего десятилетия среди многих актуальных проблем физики твердого тела в число важнейших выдвинулась проблема радиационной стойкости твердых тел. С одной стороны, это связано с бурным развитием ядерной энергетики, и нужны материалы с очень высокой радиационной стойкостью. С другой стороны, для вычислительной техники необходимы активные среды для оптических и электронно-лучевых запоминающих устройств, чувствительность которых к облучению выше, чем у существующих материалов.

Поиск и разработка радиационностойких и радиационночувствительных материалов должны опираться на ясное понимание механизмов создания радиационных дефектов в кристаллах. Радиационные повреждения в металлах и гомеополярных полупроводниках подробно описаны в монографиях <sup>1-4</sup>.

Цель настоящего обзора — рассмотреть особенности создания радиационных дефектов для еще одного важного класса твердых тел — ионных кристаллов-диэлектриков.

Изучением изменений свойств простейших ионных кристаллов (например, NaCl) под действием облучений еще на заре развития современной физики твердого тела занимались Рентген, Иоффе, Поль, Хильш, Курча-тов, Тартаковский и др.<sup>5-8</sup>. Создание квантовой теории кристаллов поставило эти исследования на прочную научную основу<sup>9-11</sup>.

Ключом к пониманию процессов радиационного дефектообразования в ионных кристаллах послужил простой факт. Было показано, что мощное облучение кристаллов NaCl нейтронами и  $\gamma$ -лучами в вертикальном канале ядерного реактора приводит практически к тем же результатам, что и облучение рентгеновскими лучами средних энергий и даже ультрафиолетовой радиацией, селективно создающей экситоны или разделенные электроны и дырки<sup>12</sup>. Это привело к предположению, что в основе радиационной нестабильности ионных кристаллов лежит распад электронных возбуждений на структурные френкелевские дефекты. Эта гипотеза была независимо и одновременно высказана и развита в СССР<sup>13-19</sup>, США<sup>20-22</sup> и Англии<sup>23-25</sup> и успешно выдержала десятилетнее испытание на прочность.

Несмотря на кажущуюся простоту, такой подход был неожиданным и необычным. Издавна в физике твердого тела рассмотрение электронных возбуждений и структурных дефектов велось раздельно. Обнаружение распада электронных возбуждений на структурные дефекты потребовало совместного рассмотрения этих явлений в рамках общей теории, к созданию которой теоретики приступили лишь в самое последнее время<sup>26, 27</sup>. Пока же остро ощущается необходимость обсудить на основе существующих экспериментальных данных общую физическую картину распада электронных возбуждений на структурные дефекты.

## 2. МЕХАНИЗМЫ СОЗДАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ

### а) Создание дефектов при упругих соударениях

В большинстве твердых тел, в том числе в металлах и полупроводниках, точечные радиационные дефекты возникают в основном в результате упругих соударений падающих на кристалл (или возникающих в кристалле) электронов, протонов и других первичных частиц с ядрами атомов кристалла (см. 1-4). При умеренных энергиях первичный акт взаимодействия прост — упругое парное соударение, подчиняющееся классическим законам сохранения энергии и импульса.

Если первичная частица имеет кинетическую энергию  $E_0$  и массу  $m$ , а масса атомов в кристалле  $M$ , то при парном соударении смещаемый из узла кристаллической решетки под углом  $\varphi$  к направлению падения первичной частицы атом приобретает энергию

$$E = E_0 \frac{4Mm}{(m+M)^2} \cos^2 \varphi, \quad (2.1)$$

Если передаваемая энергия больше некоторой пороговой величины  $E_d$ , то создается френкелевская пара дефектов. Выбитый из узла атом удаляется от возникшего пустого узла (вакансии) по междоузлиям (диффузия или каналирование) или в результате осуществления цепочки фокусирующихся столкновений. В случае  $E \gg E_d$  первичные смещенные атомы могут вызывать каскад вторичных смещений, в результате чего появляется несколько френкелевских пар. Ситуация может быть проанализирована на основе модельных представлений, берущих начало от работы Кинчина и Пиза<sup>28</sup>, с использованием современных методов вычислительной техники, примененных Виньярдом<sup>29</sup> и др. (см. подробный обзор<sup>30</sup>).

Характерной особенностью механизма упругих парных соударений является существование минимальной величины  $E_0$ , ниже которой создание дефектов невозможно.

При больших энергиях  $E$  модель упругих парных столкновений отказывает, и необходимо рассматривать взаимодействие первичной частицы не с одним атомом, а с некоторым участком кристалла. В результате такого взаимодействия возникают разупорядоченные участки кристалла (так называемые клинья). Обзор возникающих при этом явлений в полупроводниковых системах дан в монографии <sup>31</sup>.

Ударные механизмы создания радиационных дефектов универсальны. Они осуществляются и в ионных кристаллах. Машинный расчет таких процессов для NaCl и KCl выполнен в работе <sup>32</sup>. Экспериментально ударные механизмы дефектообразования изучены на монокристаллах MgO <sup>22, 33, 34</sup>. Для окиси магния пороговая энергия смещения электронами ионов кислорода составляет 330 кэв, чему соответствует энергия  $E_d = 60$  эв.

#### б) Создание дефектов при распаде электронных возбуждений

При взаимодействии частиц и квантов с твердыми телами основная доля их энергии расходуется на возбуждение электронной подсистемы кристаллов. Возникающие при этом разнообразные электронные возбуждения могут служить причиной возникновения радиационных дефектов.

Зейтц впервые рассмотрел возможность безызлучательной аннигиляции экситонов около изломов дислокаций, в результате чего излом дислокации может смещаться с одновременным рождением вакансии <sup>11</sup>. Эта гипотеза подверглась тщательной экспериментальной проверке на кристаллах с повышенной концентрацией дислокаций и на бездислокационных нитевидных кристаллах <sup>35, 36</sup>. Было убедительно показано, что дислокации не играют определяющей роли при создании радиационных дефектов в ионных кристаллах.

Варли впервые рассмотрел возможность создания френкелевских пар дефектов при двойной ионизации ионов галоида в щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК) <sup>37</sup>. В результате этого процесса возникает нестабильная группировка из семи расположенных рядом положительно заряженных ионов, которая в принципе может исчезать путем выталкивания положительно заряженного галоида из узла кристаллической решетки в междоузлие. Эта гипотеза также подвергалась подробной экспериментальной проверке вблизи порогов двойной ионизации галоидных ионов <sup>38</sup>. Было показано (см. подробнее гл. 7), что и процессы двойной (и многократной) ионизации кристаллообразующих частиц не играют решающей роли при создании радиационных дефектов в ЩГК.

Эксперименты показали <sup>12, 14, 39-41</sup>, что радиационные дефекты в ЩГК эффективно возникают при оптическом создании экситонов или разделенных электронов и дырок. Этот эффект в простейшем виде продемонстрирован на рис. 1, где сопоставлены кривые накопления центров окраски ( $F$ -центров) для монокристаллов NaCl, подвергнутых облучению нейтронами и  $\gamma$ -лучами в вертикальном канале ядерного реактора <sup>12</sup>, рентгеновскими лучами со средней энергией квантов 20 кэв <sup>12, 40</sup> и фотонами 7,8 эв <sup>40, 41</sup>, селективно создающими в NaCl экситоны. Во всех трех случаях после быстро растущей стадии следует менее эффективное нарастание числа  $F$ -центров до высоких плотностей порядка  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>, значительно превышающих возможное содержание структурных дефектов до облучения.

Совсем по-иному происходит процесс создания  $F$ -центров в MgO. Линейная стадия нарастания дефектов в этом случае наблюдается лишь

при облучении быстрыми электронами (1,5 Мэв) или в реакторе <sup>22</sup>, <sup>33</sup>, <sup>34</sup>. При воздействии рентгеновских лучей число  $F$ -центров быстро достигает насыщения (см. рис. 1), уровень которого определяется числом существовавших в кристалле до облучения кислородных вакансий <sup>42</sup>.

Таким образом, в некоторых (но не во всех) ионных кристаллах безызлучательный распад экситонов и безызлучательные рекомбинации

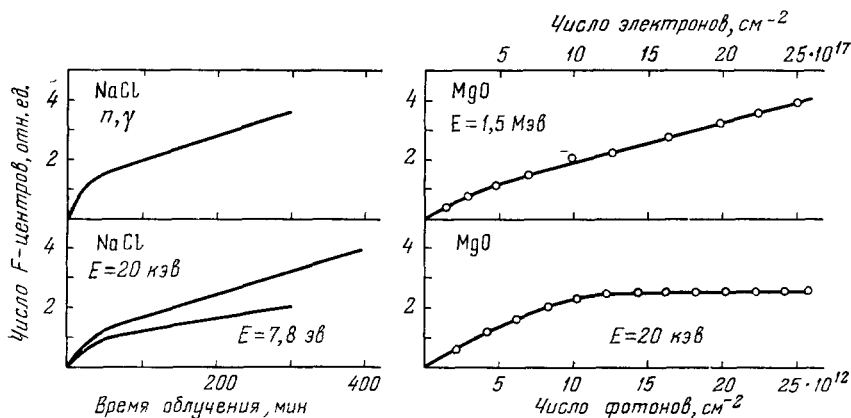


Рис. 1. Зависимость числа центров окраски от времени (дозы) облучения при комнатной температуре для монокристаллов NaCl и MgO.

Кристаллы NaCl облучались в вертикальном канале реактора ИРТ-2000 <sup>12</sup>, рентгеновскими лучами со средней энергией 20 кэв <sup>12</sup> или фотонами 7,8 эв <sup>40</sup>. Кристаллы MgO облучались электронами с энергией 1,5 Мэв <sup>23</sup> или рентгеновскими лучами 20 кэв <sup>42</sup>.

электронов и дырок могут служить причиной образования радиационных дефектов.

Рэбин и Клик <sup>43</sup> убедительно показали, что при гелиевых температурах процессы радиационного дефектообразования почти не зависят от наличия в кристалле примесных или структурных дефектов и сводятся к образованию френкелевских пар в регулярных участках кристаллической решетки (подробнее см. <sup>44</sup>).

Анализ приведенных выше фактов привел Витола, Лущика и Эланго <sup>13-16</sup>, Херша <sup>20, 21</sup> и Пуули <sup>23-25</sup> к гипотезе о распаде электронных возбуждений в регулярных участках кристалла на френкелевские дефекты. Витол <sup>13</sup> и Херш <sup>20</sup> высказали гипотезу о распаде экситонов на нейтральные  $F$ -центры и междоузельные атомы галоида. Пуули <sup>23</sup> предположил возможность безызлучательных рекомбинаций электронов и дырок с рождением заряженных дефектов: галоидных вакансий и междоузельных ионов галоида. Чтобы перейти к рассмотрению этих процессов, мы должны предварительно более детально рассмотреть природу собственных электронных возбуждений и структурных дефектов в ионных кристаллах.

### 3. ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ

В ионных кристаллах могут существовать различные электронные возбуждения: электроны проводимости (в дальнейшем обозначены  $e$  и  $e^-$ ), дырки ( $e^+$ ), экситоны ( $e^0$ ) и т. д.

Собственные электронные возбуждения ионных кристаллов подробно изучены по спектрам характеристических потерь энергии электронов <sup>45</sup>, по спектрам поглощения тонких слоев <sup>46</sup> и спектрам отражения монокристаллов <sup>47</sup>, по которым могут быть вычислены спектры оптических постоянных  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ .

На рис. 2 приведены спектры поглощения для кристаллов KCl, KBr и KI<sup>46</sup>. Длинноволновые узкие полосы соответствуют созданию экситонов в Г-точке  $k$ -пространства. Так как дырочная компонента экситона ( $p$ -дырка) может существовать в двух состояниях с  $j = 3/2$  и  $j = 1/2$ , то созданию экситонов соответствуют две полосы поглощения со спин-орбитальным расщеплением около 0,1 эв в KCl, 0,5 эв в KBr и 0,9 эв в KI.

Спектры собственной люминесценции гораздо сложнее (см. рис. 2). Для KI давно была обнаружена интенсивная широкая полоса излучения 3,3 эв со значительным стоксовым сдвигом относительно собственного

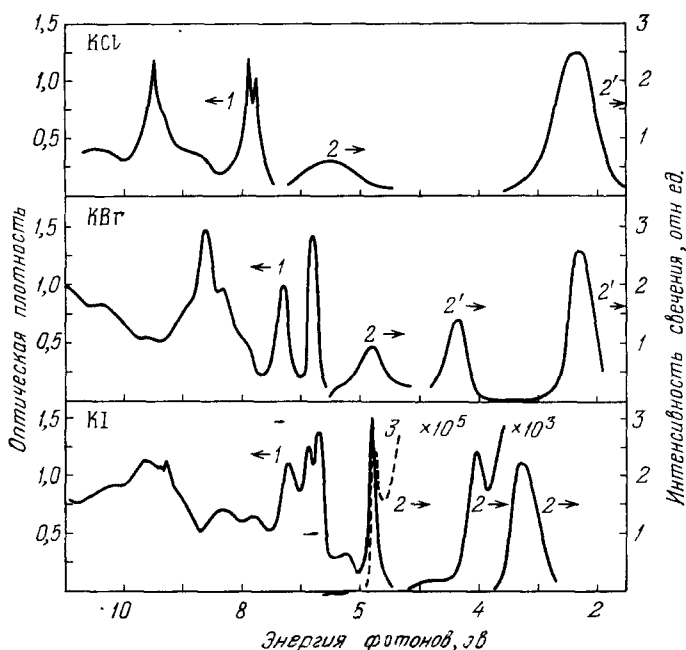


Рис. 2. Собственное оптическое поглощение (1) и собственная люминесценция (2, 2') KCl, KBr и KI.

Спектры поглощения (1) тонких пленок измерены при 77°K в работе<sup>45</sup>. Спектры люминесценции монокристаллов измерены при 77°K (2) при возбуждении электронами 5 кэв<sup>53</sup>,<sup>54</sup> или при 5°K (2') при возбуждении фотонами 8 эв<sup>56</sup>.

поглощения<sup>48</sup>, которая, как показали дальнейшие исследования<sup>49-52</sup>, соответствует излучательной аннигиляции двухгалоидных автолокализованных экситонов, дырочная компонента которых локализована на двух ионах галоида ( $X^-$ ) и имеет квазимолекулярную структуру  $X_2^-$ . Для KBr и KCl соответствующие полосы расположены при 2,4 и 2,3 эв. Указанные полосы люминесценции соответствуют триплет-синглетным переходам  $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g$ , имеют  $\pi$ -поляризацию и длительность  $10^{-6} - 10^{-3}$  сек. Для двухгалоидных экситонов в KBr и KI типа  $X_2^0$  обнаружены и синглет-синглетные переходы  $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g$  (4,4 и 4,2 эв) с  $\sigma$ -поляризацией и длительностью  $10^{-8} - 10^{-9}$  сек.

Недавно Куусмани и др. обнаружили (см.<sup>53</sup>) слабую люминесценцию ШГК, которая (пока без строгого доказательства) была приписана свечению автолокализованных одногалоидных экситонов  $X^0_e$  (6,7 эв в KCl; 6,2 и 5,7 эв в KBr; 5,1 эв в KI). Для щелочных иодидов обнаружено, кроме того, слабое краевое свечение свободных экситонов<sup>53-55</sup>. Для KI максимум этого свечения лежит при 5,75 эв и непосредственно примыкает к длинно-

волновой полосе собственного поглощения. Для свободных экситонов ЩГК существует продольно-поперечное расщепление <sup>56</sup>.

В ЩГК экситоны существуют, вероятно, в трех состояниях: в виде свободных экситонов ( $e^0$ ), в виде автолокализованных одногалоидных экситонов ( $X^0e$ ) и в виде автолокализованных двухгалоидных экситонов ( $X_2^-e$ ) <sup>53</sup>. Возбуждения  $X_2^-e$  при 4° и 77°K практически неподвижны. Их прыжковая диффузия эффективно проявляется при температурах выше 110°K в KI, 175°K в KBr и 210°K в KCl <sup>57</sup>.

Пробеги свободных экситонов в ЩГК резко увеличиваются при понижении температуры, когда процессы автолокализации в сильной степени замораживаются из-за того, что процесс самозахвата экситонов требует энергии активации <sup>53-57</sup>. Теоретическое рассмотрение этой проблемы провел Рашба <sup>58</sup>.

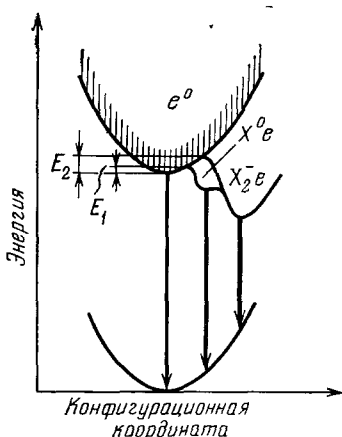


Рис. 3. Схематическая зависимость энергии свободных  $e^0$  и автолокализованных экситонов от конфигурационной координаты.

Указаны активационные барьеры  $E_1$  и  $E_2$  для одноцентровых  $X^0e$  и двухцентровых  $X_2^-e$  автолокализованных экситонов. Стрелками показаны излучательные переходы.

На основе существующих экспериментальных результатов можно предложить наглядную модель экситонных состояний в ЩГК. На рис. 3 приведены зависимости от обобщенной конфигурационной координаты тяжелых частиц энергии свободных и автолокализованных экситонов. В трехмерных системах автолокализация возможна лишь при конечных деформациях, для реализации которых нужна энергия активации. Для ЩГК можно рассматривать два активационных барьера: для одногалоидной и двухгалоидной автолокализации ( $E_1$  и  $E_2$ ). Возможны, конечно, и переходы между двумя автолокализованными состояниями. Для NaI, KI и RbI энергии активации для процесса двухцентровой автолокализации  $E_2 = 15-20$  мэв. Для KCl и KBr энергии активации одноцентровой автолокализации меньше энергии нулевых колебаний, и автолокализация не замораживается даже при 1,8°K <sup>56</sup>.

При энергиях фотонов больше ширины запрещенной зоны ( $E_g = 8,5; 7,2$  и  $6,4$  эв, в KCl, KBr и KI соответственно) в кристаллах возникают разделенные электроны и дырки. Электроны в ЩГК движутся по кристаллу столь быстро, что инерционная ионная поляризация в окрестности электрона проводимости незначительна, и эффективная масса поляронов в ЩГК менее чем в два раза превышает эффективную массу зонных электронов <sup>59</sup>. Дырки в ЩГК движутся по кристаллу значительно медленнее, и инерционная поляризация вызывает резкое возрастание эффективных масс дырочных поляронов. Явление автолокализации дырок в ЩГК усложняется возможностью превращения релаксированных одногалоидных дырок типа  $X^0$  в двухгалоидные молекулярные состояния типа  $X_2^-$ , которые обнаружены экспериментально методом ЭПР Кастнером и Кэнцигом во всех ЩГК и получили название  $V_K$ -центров <sup>60</sup>. До автолокализации зонные дырки успевают мигрировать по кристаллической решетке лишь на расстояния порядка  $10a$  ( $a$  — постоянная решетки) <sup>61, 62</sup>.

В ионных кристаллах энергия активации для автолокализации заряженных дырок (в отличие от нейтральных экситонов), как следует из существующих теорий <sup>63</sup>, не нужна. В ЩГК процесс образования  $V_K$ -центров не замораживается даже при экстремально низких температу-

рах <sup>64</sup>. В KCl и KBr при рекомбинации электронов с однокатионными дырками могут возникать экситоны типа  $X^0e$ , а при рекомбинации электронов с  $V_K$ -центрами — автолокализованные экситоны типа  $X_2^-e$ .

В течение последних лет благодаря применению синхротронного излучения спектры оптических постоянных ЩГК изучены в широкой области энергий, включая вакуумную ультрафиолетовую область и область мягких рентгеновских лучей. Установлено существование бестоковых возбуждений катионов (катионные экситоны) и внутренних электронных оболочек (рентгеновские экситоны). В галоидных солях лития, натрия и калия для создания катионных экситонов нужны соответственно энергии 60, 33 и 22 эв (см., например, <sup>65</sup>).

Обзор особенностей собственных электронных возбуждений в других бинарных ионных кристаллах дан в работах <sup>53, 56</sup>. Для наиболее интересных с точки зрения настоящего обзора монокристаллов MgO спектр  $\epsilon_2(h\nu)$

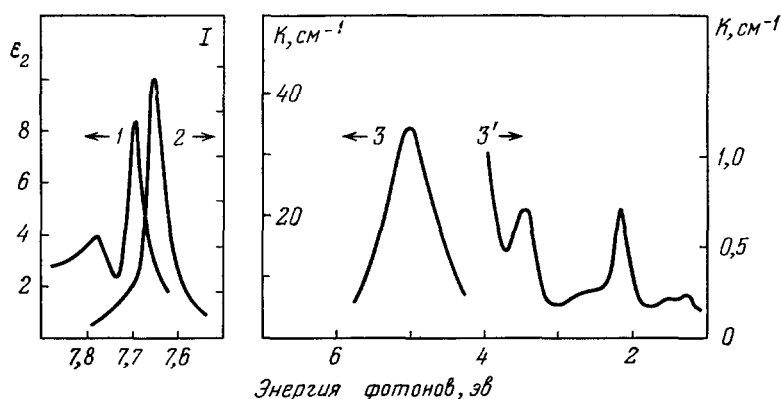


Рис. 4. Оптические характеристики монокристаллов MgO.

Измеренные при 77°K спектры  $\epsilon_2(h\nu)$  <sup>66</sup> (1) и катодолуминесценции <sup>67</sup> (2), а также измеренные при 300°K спектры поглощения кристаллов MgO, облученных нейтронами <sup>22</sup> (3, 3').

приведен <sup>66</sup> на рис. 4. Узкая длинноволновая полоса соответствует созданию Г-экситонов. Недавно обнаружена (см. рис. 4) почти резонансная с поглощением крайняя люминесценция свободных экситонов в MgO <sup>67</sup>. В MgO ни экситоны, ни электроны, ни дырки не переходят в автолокализованное состояние.

#### 4. СТРУКТУРНЫЕ ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

В ЩГК могут существовать несколько типов точечных структурных дефектов: анионные и катионные вакансии ( $v_a^+$  и  $v_c^-$ ), междоузельные анионы и катионы ( $i_a^-$  и  $i_c^+$ ). Представление о возникновении пар дефектов  $v_a^+$  и  $i_a^-$ ,  $v_c^-$  и  $i_c^+$  введено Френкелем <sup>68</sup>. Шоттки показал возможность существования пар дефектов  $v_a^+$  и  $v_c^-$  <sup>69</sup>. В принципе могут существовать также пары  $i_a^-$  и  $i_c^+$ .

Для ЩГК теоретические расчеты энтальпии создания френкелевских и шоттковских пар дефектов ( $E_F$  и  $E_{II}$ ) в термодинамически равновесных условиях обсуждены в работе <sup>10</sup>. Недавно они были уточнены Шульце и Харди (табл. I) <sup>70</sup>. Во всех ЩГК  $E_{II} < E_F$ . Учитывая этот важный теоретический вывод, принято считать, что в ЩГК доминируют шоттковские дефекты. Эта ситуация действительно характерна для термодинамически равновесных условий <sup>11</sup>, однако попытка распространить пред-

ставление о преобладании дефектов Шоттки и на случай облученных ЩГК <sup>11</sup> столкнулась с непреодолимыми трудностями. В неравновесных

Таблица I  
Энтальпия дефектов Шоттки  
и Френкеля в ЩГК <sup>70</sup> (в эв)

Кристалл	$E_{Ш}$	$F_{Ф, a}$	$E_{Ф, k}$
NaF	2,49	3,39	3,53
NaCl	2,26	4,60	2,88
NaBr	2,11	4,84	2,56
NaI	1,77	5,15	2,00
KF	1,96	2,67	4,27
KCl	2,20	3,73	3,46
KBr	2,19	4,17	3,16
KI	2,00	4,26	2,73

условиях в ЩГК существуют не только дефекты Шоттки, но и френкелевские дефекты как в анионной подрешетке (см. обзоры <sup>44, 71</sup>), так и в катионной подрешетке (см. обзоры <sup>72, 73</sup>)

На рис. 5 приведены модели различных точечных дефектов в ЩГК с указанием используемых нами и принятых в литературе по ЩГК исторически сложившихся символических обозначений различных центров.

Существование в ЩГК анионных вакансий доказано измерениями ионной проводимости <sup>10, 11</sup>. Возбуждению ионов галоида около  $v_a^+$  соответствуют характерные  $\alpha$ -полосы на длинноволновом спаде экситонных полос поглощения <sup>74</sup>.

После захвата электронов анионными вакансиями возникают  $F$ -центры ( $v_a^+e^-$ ), которые по праву считаются наиболее изученными дефектами в твердых телах <sup>44</sup>.

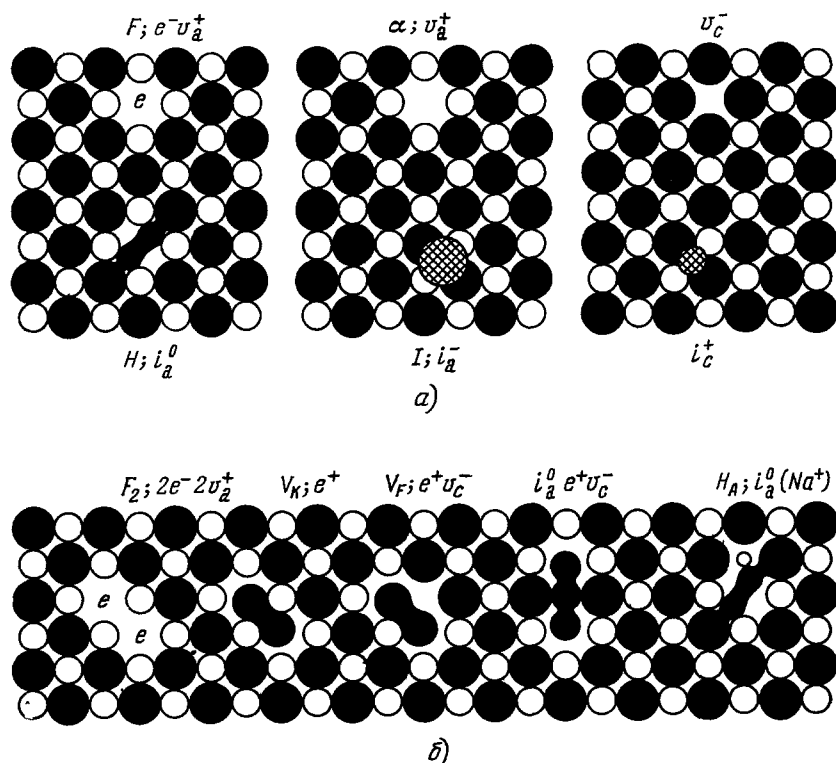


Рис. 5. Модели некоторых дефектов в щелочно-галоидных кристаллах.

а) Пары комплементарных дефектов, б) автолокализованная дырка и некоторые простейшие ассоциации дефектов.

На рис. 6 приведен спектр поглощения облученного при 5°K рентгеновскими лучами кристалла КВг. Полоса с максимумом 2,05 эв соответ-



ствует оптическому возбуждению  $F$ -центров. Полоса в области 6,2 эв соответствует возбуждению ионов галоида около анионных вакансий. Кроме  $F$ - и  $\alpha$ -центров в КВг при облучении возникают и так называемые  $H$ - и  $I$ -центры (3,3 эв и 5,4 эв).

$H$ -центры подробно изучены методом ЭПР <sup>75</sup>. Установлено, что они представляют собой молекулы  $X_2^-$ , расположенные в одиночных анионных узлах кристалла. Их поглощение близко к поглощению  $V_K$ -центров (молекул  $X_2$  в двух анионных узлах). В физико-химическом отношении  $H$ -центр эквивалентен междоузельному атому галоида. В КВг  $H$ -центры диффундируют по кристаллу при температурах  $T > 30^\circ\text{K}$ . Существование в ЩГК междоузельных ионов галоида впервые проявилось в опытах Гебхарда <sup>76</sup> по исследованию термосопротивления кристаллов. Междоузельные ионы галоида искажают большие участки кристаллической решетки и эффективно рассеивают фононы.

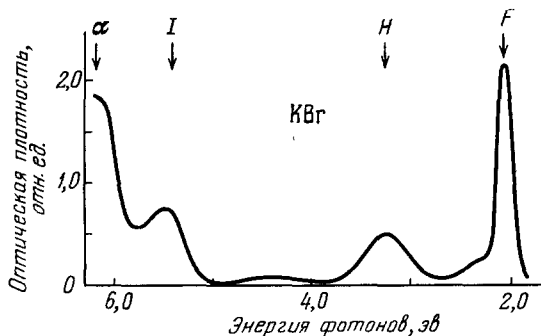


Рис. 6. Спектры поглощения кристалла КВг после облучения при  $5^\circ\text{K}$  рентгеновской радиацией.

Отжиг наведенного облучением термосопротивления происходит параллельно с отжигом полосы поглощения 5,4 эв в КВг, которая была приписана междоузельным ионам брома, так называемым  $I$ -центрам <sup>77</sup>. Эксперименты по параллельному исследованию изменений под действием облучения объема кристалла и постоянной решетки полностью подтвердили существование междоузельных ионов галоида и их соответствие  $I$ -центрам. В облученных кристаллах КВг  $I$ -центры отжигаются параллельно с  $\alpha$ -центрами в области температур 15— $30^\circ\text{K}$ . Обзор свойств  $H$ - и  $I$ -центров в ЩГК дан в работе <sup>71</sup>.

Катионные дефекты в ЩГК изучены пока явно недостаточно. Измерения ионной проводимости позволили получить некоторую информацию о числе и подвижности катионных вакансий <sup>10, 11</sup>. Под действием протонов и рентгеновских лучей связанная с движением  $v_c^-$  ионная проводимость NaBr, КВг и KCl увеличивается <sup>72, 78, 79</sup>. При захвате на  $v_c^-$  дырок, как показано методом ЭПР <sup>80, 81</sup>, возникают  $V_F$ -центры ( $v_c^-e^+$ ), являющиеся «антиподами»  $F$ -центров. При увеличении дозы облучения в ЩГК возникают более сложные образования из катионных вакансий, дырок и междоузельных атомов, имеющие структуру  $v_c^-e^+i_a^0$  <sup>72, 82-84</sup>. Спектральные характеристики таких центров (для КВг полоса поглощения 4,6 эв) определяются молекулами  $X_3^-$ , расположенными в двух анионных и одной катионной вакансиях.

Пока отсутствует строгое доказательство существования в облученных ЩГК междоузельных ионов щелочного металла. Имеются лишь указания на аномально быструю диффузию радиоактивного изотопа натрия в кристаллах NaCl при 300— $400^\circ\text{K}$ , которую нельзя приписать вакансионному механизму диффузии <sup>85</sup>. Эффективными ловушками  $i_c^+$  могут служить, как предполагается в <sup>84</sup>, ионы  $\text{NO}_2^-$ .

Структурные дефекты в ионных кристаллах  $\text{A}^{\text{II}}\text{BVI}$  изучены значительно хуже, чем в ЩГК. На рис. 4, б приведены изменения в спектрах поглощения монокристалла MgO после облучения в ядерном реакторе <sup>22</sup>. В спектре хорошо выражена полоса в области 5 эв (поглощение  $F^{+}$ - и  $F$ -

центров), представляющих собой один или два электрона, локализованных около анионной вакансии) и полосы в области 2,3 эв (поглощение  $V^-$ - и  $V^0$ -центров, представляющих собой одну или две дырки, локализованные около катионной вакансии)<sup>33, 88</sup>.

## 5. СОЗДАНИЕ ДЕФЕКТОВ ПРИ РАСПАДЕ ЭКСИТОНОВ И РЕКОМБИНАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК

### а) Спектры создания дефектов

Для исследования распада электронных возбуждений на структурные дефекты необходимо измерить относительную и абсолютную эффективности генерации различных структурных дефектов при селективном создании различных собственных электронных возбуждений вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) радиацией. Эта задача была решена благодаря применению высокочувствительных люминесцентных и фотоэлектрических методов обнаружения малых количеств центров окраски<sup>39, 41 87-90</sup>.

Прямой абсорбционный метод определения числа создаваемых ВУФ-излучением центров окраски дал определенные результаты только при

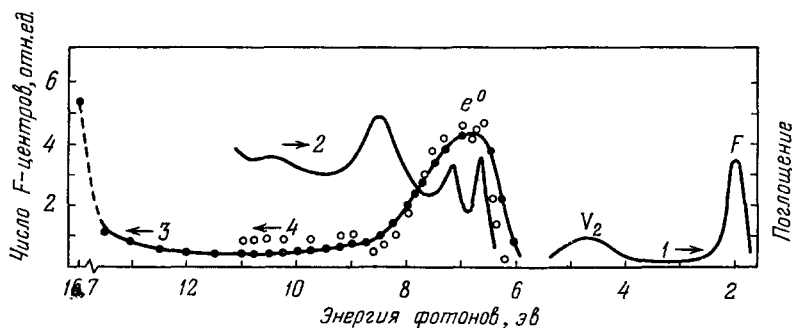


Рис. 7. Создание  $F$ -центров в кристаллах КВг ультрафиолетовой радиацией. Спектр поглощения тонкой пленки (2), изменения в спектре поглощения кристалла после облучения фотонами 6,5 эв<sup>90</sup> (1), спектры возбуждения фотостимулированной с  $F$ -центров люминесценции  $I_d(h\nu)$ <sup>91</sup> (3) и электронной эмиссии  $I_9(h\nu)$ <sup>88</sup> (4).

облучении ЩГК в области длинноволнового спада экситонного поглощения. На рис. 7 приведены изменения в спектре поглощения монокристалла КВг высокой чистоты после многочасового облучения при 295°К фотонами 6,5 эв. Облучение приводит к созданию  $F$ -центров (полоса с максимумом 2,05 эв) и  $V_2$ -центров (полоса с максимумом 4,7 эв). Удастся создавать до  $10^{18}$  центров в 1 см<sup>3</sup>, что значительно превышает возможное число анионных вакансий в кристалле до облучения<sup>90 \*</sup>).

Для измерения спектра создания  $F$ -центров равными по числу квантов потоками ВУФ-радиации разных частот Лущик, Лийдья, Яэк и Кязмбре впервые применили методы, основанные на детектировании  $F$ -центров по интенсивности рекомбинационной люминесценции  $I_d$ <sup>39, 40, 87</sup> или электронной эмиссии  $I_9$ <sup>88, 89</sup>, возникающими в облученном кристалле при подсветке фотонами в области  $F$ -полосы поглощения. На рис. 7 приведены спектры  $I_d(h\nu)$  и  $I_9(h\nu)$  для кристаллов КВг. С максимальной эффективностью  $F$ -центры в КВг создаются при 295°К фотонами 6,4—8,0 эв, которые приводят к селективной генерации экситонов<sup>88-91</sup>.

\*) Возникновение  $F$ -центров в КВг при аналогичном облучении наблюдал Смакула в 1930 г.<sup>91</sup>. Им были использованы выращенные в воздушной атмосфере кристаллы с большим содержанием ОН-ионов, которые эффективно преобразуются в  $F$ -центры.

$F$ -центры создаются также и при оптическом создании разделенных электронов и дырок формулами  $h\nu > 8 \text{ эв}$ , что приводит к рекомбинационному рождению экситонов. Резкое нарастание числа создаваемых  $F$ -центров наблюдается в области  $16,7 \text{ эв}$ , где фотоны создают настолько горячие фотоэлектроны, что они имеют достаточную энергию для создания «вторичных» экситонов электронным ударом<sup>92, 93</sup>.

Аналогичные спектры создания  $F$ -центров при  $295^\circ\text{K}$  были измерены для  $\text{NaCl}$ <sup>12, 89, 94</sup>,  $\text{KCl}$ <sup>88, 91, 95</sup> и  $\text{KI}$ <sup>39, 88, 93</sup>. Спектры создания  $F$ -центров получены для  $\text{KI}$ <sup>50, 87</sup> и  $\text{KCl}$ <sup>95</sup> при  $80^\circ\text{K}$ , а для  $\text{KI}$  и  $\text{KBr}$  и при  $5^\circ\text{K}$ <sup>96</sup>.

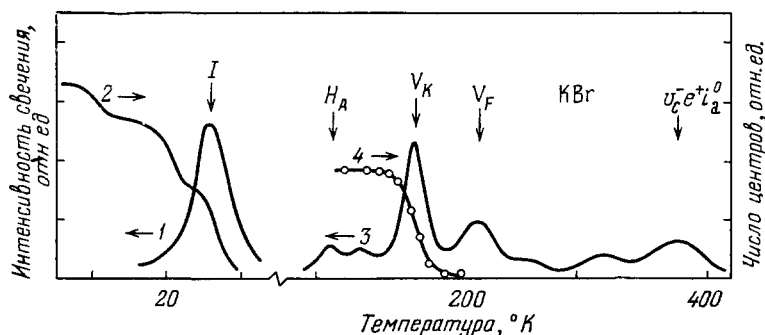


Рис. 8. Термостимулированная люминесценция кристаллов  $\text{KBr}$  после облучения фотонами  $7,8 \text{ эв}$  при  $5^\circ\text{K}$ <sup>96</sup> (1) и  $80^\circ\text{K}$ <sup>99</sup> (3), а также изменения оптического поглощения  $I$ -центров (2) и ЭПР-сигнала  $V_K$  центров (4). Скорость нагрева кристаллов около  $0,15 \text{ град/сек.}$

Абсолютная квантовая эффективность создания долгоживущих  $F$ -центров при оптической генерации одногалоидных экситонов в  $\text{KBr}$  при  $295^\circ\text{K}$  не ниже  $0,1$ <sup>97, 98</sup>.

Для обнаружения продуктов распада электронных возбуждений на структурные дефекты были применены также варианты термоактивационной спектроскопии. После облучения  $\text{KBr}$  при  $5^\circ\text{K}$  или  $80^\circ\text{K}$  кристалл нагревался с постоянной скоростью. В процессе нагрева регистрировалась интенсивность свечения, возникающего при рекомбинации различных комплементарных дефектов (рис. 8). Пики термостимулированной люминесценции (ТСЛ) характеризуют области температур, где становятся подвижными различные дефекты. После облучения  $\text{KBr}$  фотонами  $7,8 \text{ эв}$  при  $5^\circ\text{K}$  возникает пик ТСЛ  $26^\circ\text{K}$ , который соответствует высокотемпературной стадии термического отжига  $I$ -центров<sup>96</sup>. После облучения  $\text{KBr}$  фотонами  $7,8 \text{ эв}$  при  $80^\circ\text{K}$  возникают пики ТСЛ  $110^\circ$ ,  $145^\circ$ ,  $175^\circ$ ,  $235^\circ$ ,  $330^\circ$ ,  $390^\circ\text{K}$ <sup>99</sup>. Пик  $157^\circ\text{K}$  соответствует отжигу сигнала ЭПР  $V_K$ -центров, пик  $110^\circ\text{K}$  — отжигу поглощения  $H_A$ -центров ( $i_a^0$  около  $\text{Na}^+$ ), пик  $235^\circ\text{K}$  — отжигу  $V_F$ -центров, пик  $390^\circ\text{K}$  — отжигу  $v_c^- e^+ i_a^0$ -центров.

Исследование спектров создания указанных выше пиков ТСЛ ВУФ-радиацией позволило показать, что при оптической генерации экситонов и разделенных электронов и дырок в  $\text{KBr}$  и  $\text{KCl}$  создаются центры, в состав которых, несомненно, входят междоузельные атомы галоида<sup>95, 99</sup>.

Таким образом, кроме  $F$ -центров продуктом распада экситонов в  $\text{KBr}$  и  $\text{KCl}$  являются и  $H$ -центры, что может служить прямым экспериментальным подтверждением гипотезы<sup>13, 20</sup>. При  $5^\circ\text{K}$  для  $\text{KBr}$  после воздействия фотонов  $6,9$  и  $7,7 \text{ эв}$ , создающих экситоны и разделенные электроны и дырки, удалось зарегистрировать появление  $I$ -пика ТСЛ<sup>96</sup>. Для  $\text{KBr}$  и  $\text{NaBr}$  при оптической генерации экситонов и электронно-дырочных пар обнаружено создание катионных вакансий<sup>72, 73, 82</sup>.

Экситоны в KCl и KBr мигрируют до автолокализации на малые расстояния (5а и 15а соответственно)<sup>57</sup>. Это создает благоприятные условия для распада экситонов без участия дорадиационных дефектов, число которых доведено в очищенных зонной плавкой KCl и KBr до уровня  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ <sup>72, 100</sup>.

В работе<sup>101</sup> продукты распада экситонов в кристаллах KBr зарегистрированы электронно-микроскопическим методом. Была использована методика Бетге — Дистлера с предварительным декорированием дефектов

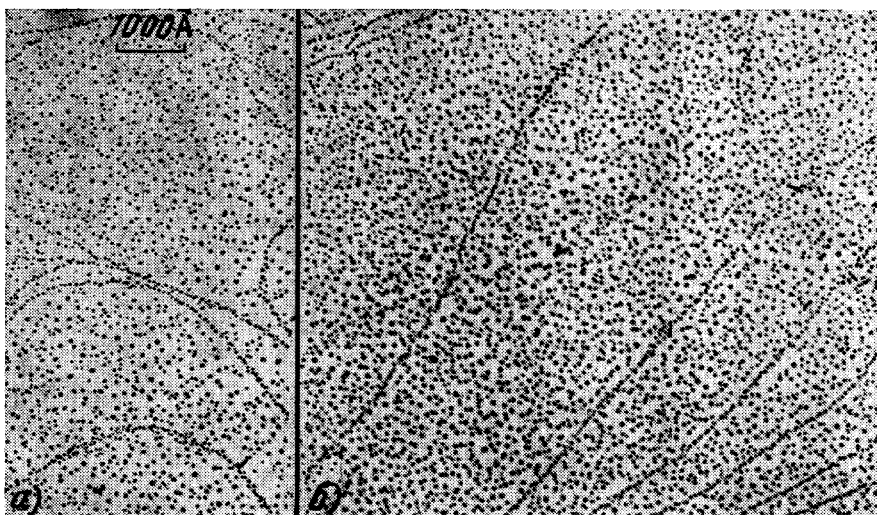


Рис. 9. Электронно-микроскопическое наблюдение декорированных золотом продуктов распада экситонов на поверхности [100] кристаллов KBr<sup>101</sup>.

Поверхность не облучалась (а), поверхность облучалась (б) фотонами 6,7 эв.

металлическим золотом. На рис. 9 приведены электронно-микроскопические картины двух сколов KBr. Один из них до декорации был облучен создающими экситоны фотонами 6,7 эв, другой не облучался. Генерация экситонов приводит к многократному увеличению числа дефектов. Аналогичные растущие с дозой эффекты получены для KCl и NaBr.

#### б) Создание дефектов при рекомбинациях электронов и дырок

Изыскный эксперимент, свидетельствующий о возможности возникновения *F*- и *H*-центров при рекомбинации электронов с  $V_K$ -центрами, осуществили методом ЭПР Паттен и Келлер<sup>102</sup>. Кристалл KCl—Tl был облучен при 77°K рентгеновскими лучами. При захвате  $e^-$  ионами таллия  $Tl^+$  возникли атомы таллия  $Tl^0$ . Эквивалентное число  $e^+$  локализовалось в виде  $V_K$ -центров. Оптическое разрушение  $Tl^0$ -центров при 26°K приводило к рекомбинации электронов с  $V_K$ -центрами и появлению *H*-центров, при этом сигнал ЭПР  $V_K$ -центров уменьшался, появлялся сигнал ЭПР *H*-центров. Оценки показали, что на 100 рекомбинаций в KCl—Tl рождается 2—3 стабильных *H*-центра.

Холл, Хьюз и Пуули<sup>103</sup> изучили процесс создания *H*-центров в кристаллах KCl — Rb при рекомбинации электронов с предварительно оптически ориентированными линейно поляризованным светом  $V_K$ -центрами. При рекомбинациях возникали неориентированные *H*-центры.

Зазубович и Осминин<sup>104</sup> наблюдали создание  $F$ -центров и  $H$ -центров в облученных кристаллах  $KCl - Ti$  при оптическом освобождении дырок с  $Tl^{2+}$ -центров и их туннельной рекомбинации с электронами  $Tl^0$ -центров. О числе  $F$ -центров судили абсорбционным методом, а о появлении  $H$ -центров по  $H$ -пику ТСЛ ( $43^\circ K$ ).

#### в) Кинетика импульсного создания дефектов

Важный вклад в понимание процессов создания радиационных дефектов в ЦГК дало проведенное Уэта, Хирай и др. исследование кинетики создания и исчезновения короткоживущих центров окраски с применением сильноточных электронных ускорителей, дающих наносекундные импульсы электронного пучка с энергией порядка  $1\text{ Мэв}$ <sup>105-108</sup>. С помощью импульсной абсорбционной техники в широком диапазоне температур ( $1,8 - 300^\circ K$ ) измерены спектры короткоживущего возбужденного поглощения кристаллов  $KCl$ <sup>105</sup>,  $KBr$ <sup>106</sup>,  $KI$ <sup>107</sup>,  $NaCl$ <sup>107</sup>. В спектрах проявляются как поглощение на триплетных двухгалоидных экситонах (см. также<sup>109</sup>), так и поглощение  $F$ -центров.

Измерены температурные зависимости эффективности создания  $F$ -центров ( $\eta_F$ ). Для  $KCl$  и  $KBr$   $\eta_F$  возрастает в пять раз при нагреве от  $1,8$  до  $4^\circ K$  с энергией активации около  $1$  и  $2\text{ мэв}$  соответственно, а при дальнейшем нагреве изменяется мало<sup>64</sup>. Для  $KI$   $\eta_F$  очень мало в области  $4 - 100^\circ K$  и резко возрастает в области  $100 - 120^\circ K$  (энергия активации  $130\text{ мэв}$ )<sup>107</sup>. Для  $KI$  и  $RbI$  замораживание создания стабильных  $F$ -центров наблюдалось и при облучении в области экситонной полосы поглощения<sup>20, 39, 87</sup>.

В работах<sup>105-108</sup> показано, что число  $F$ -центров во всех изученных кристаллах возрастает до максимального значения за время меньше  $10\text{ нсек}$ . Лишь в кристаллах с большим содержанием дорадиационных анионных вакансий время нарастания числа  $F$ -центров исчисляется микросекундами и совпадает с временем жизни  $F$ -центров в возбужденном  $2p$ -состоянии. В последнем случае  $F$ -центры возникают при захвате электронов анионными вакансиями. В кристаллах же с малым количеством дорадиационных анионных вакансий  $F$ -центры возникают в основном  $1s$ -состоянии.

При импульсном облучении в  $KBr$  зарегистрировано также создание  $H$ - и  $\alpha$ -центров. При  $5^\circ K$  число создаваемых  $F$ ,  $H$ -пар в  $50$  раз больше, чем число  $\alpha$ ,  $I$ -пар. После прекращения облучения число  $F$ ,  $H$ -пар быстро уменьшается, а число наблюдаемых  $\alpha$ ,  $I$ -пар меняется мало, в результате числа  $F$ ,  $H$ - и  $\alpha$ ,  $I$ -пар примерно выравниваются. Этот эффект интерпретирован как результат аннигиляции «близких»  $F$ ,  $H$ -пар, существование которых проявляется, в частности, в том, что полосы поглощения  $F$ - и  $H$ -центров непосредственно после прекращения облучения несколько уширены по сравнению с более удаленными друг от друга центрами<sup>108</sup>.

Время создания  $F$ - и  $H$ -центров оказалось во всех кристаллах более коротким, чем время жизни триплетных, а в  $KCl$  и синглетных двухгалоидных экситонов. Отсюда сделан важный вывод, что распад на  $F$ - и  $H$ -центры идет не из излучательного релаксированного состояния двухгалоидных экситонов.

Брэдфорд, Вильямс и Фауст<sup>110</sup> изучили создание  $F$ -центров в кристаллах  $KCl$  под действием пикосекундных лазерных вспышек, создающих в двухфотонном процессе электроны и дырки. Время создания  $F$ -центров в  $KCl$  при  $10^\circ K$  оказалось около  $10^{-11}\text{ сек}$ , т. е. на два порядка больше периода оптических колебаний.

## 6. МЕХАНИЗМЫ РАСПАДА ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ С РОЖДЕНИЕМ ДЕФЕКТОВ

### а) Модели процессов распада

Херш и Пуули<sup>20, 23</sup> рассмотрели распад автолокализованных двухгалоидных экситонов на структурные дефекты как результат преддиссоциации возбужденных молекул  $X_2^-e$ . Для свободных двухатомных и многоатомных молекул подобные процессы изучены давно<sup>111, 112</sup>. На рис. 10 приведены адиабатические потенциалы двухатомной молекулы как функции расстояния между ядрами. При фотовозбуждении (переход  $1 \rightarrow 2$ ) в соответствии с принципом Франка — Кондона возникает состояние со значительным избытком колебательной энергии. Если у молекулы

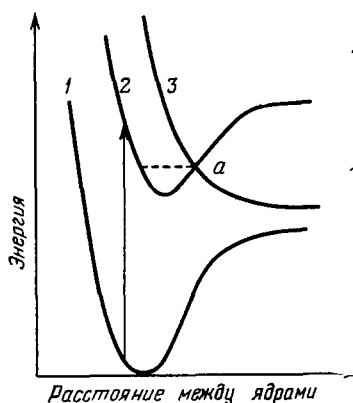


Рис. 10. Адиабатические потенциалы двухатомных молекул (схематически).

имеется состояние 3 с репульсивным потенциалом, то при прохождении в ходе колебательной релаксации области *a* становятся возможными безызлучательные переходы  $2 \rightarrow 3$ , и осуществляется диссоциация молекулы на атомы.

Для двухатомных молекул в кристаллической решетке ситуация, конечно, сложнее. Однако и в этом случае можно рассмотреть фотодиссоциацию молекул  $X_2^-e$ , занимавших первоначально два анионных узла, на ион  $X^-$  в узле решетки и ион  $X^-$  в междоузлии с освобождением одного анионного узла (этому по Пуули<sup>23</sup> соответствует рождение *I*- и  $\alpha$ -центров).

По Хершу<sup>20</sup> (рис. 11, *a*) фотодиссоциация молекул  $X_2^-e$  может приводить к переводу атома галоида  $X^0$  в междоузлие с освобождением одного анионного узла, в котором остается электрон (образуется *F*-центр). Затем междоузельный атом галоида может принять энергетически более выгодную конфигурацию *H*-центра.

Витол, Лущик и Эланго (см., например,<sup>113</sup>) рассмотрели другую модель распада двухгалоидных экситонов  $X_2^-e$ , смысл которой поясняет взятый из<sup>113</sup> рис. 11, *б*. Молекула  $X_2^-$ , занимавшая первоначально два анионных узла (1), при переходе из одного электронного состояния экситона в другое (что сопровождается выделением колебательной энергии) может сместиться в один анионный узел, оставив электрон в другом анионном узле (2). Если избыток колебательной энергии у  $X_2^-$  достаточен для обеспечения сильного взаимодействия с соседним по направлению  $\langle 110 \rangle$  ионом  $X^-$ , то дальше может произойти эстафетное смещение состояния  $X_2^-$  в следующий узел кристаллической решетки (3). В результате происходит распад двухгалоидного экситона на *F*- и *H*-центры. Ито и Сайдо<sup>114</sup> предположили, что от места рождения *H*-центр удаляется в возбужденном состоянии.

Лущик<sup>115, 116</sup> предложил еще одну модель распада экситонов на френкелевские дефекты. Если в кристалле рождается одноголоидный автолокализованный экситон  $X^0e$ , который затем превращается в двухгалоидный автолокализованный экситон  $X_2^-e$ , то в момент перехода между этими состояниями, которые сильно отличаются равновесными положениями тяжелых частиц, должны возникать интенсивные колебания. Для двухгалоидного экситона молекулярного типа эти колебания должны

иметь (и действительно имеют, как показывает анализ спектров горячей люминесценции двухгалогидных экситонов<sup>55, 56</sup>) локальный характер, что позволяет сконцентрировать колебательную энергию на  $X_2^-e$ -центре

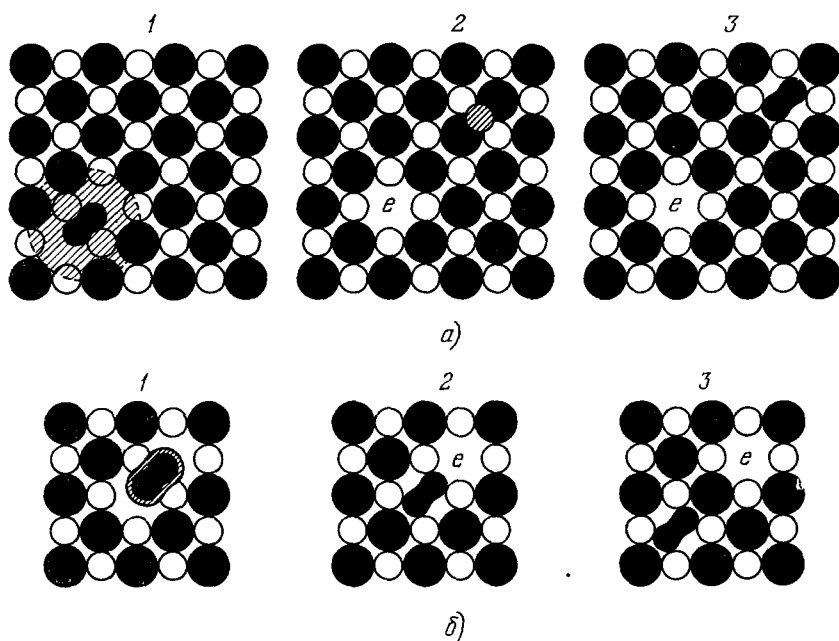


Рис. 11. Стадии процессов диссоциации (а) (по<sup>20</sup>) и смещения (б) (по<sup>113</sup>) молекул  $X_2^-e$ , приводящие к созданию  $F$ - и  $H$ -центров в щелочно-галогидных кристаллах.

и препятствует ее быстрой диссипации в кристалле-термостате. Предполагается, что в результате этого возможно создание  $F$ - и  $H$ -центров или передача энергии ближайшим катионам кристалла с рождением катионных френкелевских дефектов.

#### б) Энергетика и динамика процессов создания дефектов

Для кристаллов KCl Смолуховский и др.<sup>26</sup> осуществили теоретический расчет различных вариантов рождения френкелевских дефектов при рекомбинации электронов с автолокализованными дырками. Были оценены энергии создания заряженных и нейтральных анионных френкелевских пар  $v_a^+$  и  $i_a^-$ ,  $v_a^+e^-$  и  $i_a^0$ . Расчеты показали, что в случае преддиссоциации молекул  $X_2^-e$  с рождением  $v_a^+$  и  $i_a^-$  нужно затратить 12—15 эв. Если в результате преддиссоциации рождаются  $F$ -центры и нерелаксированные междоузельные атомы галоида, то нужно затратить 8,2 эв. Минимальные затраты энергии (5—7 эв) нужны для образования вместе с  $F$ -центром релаксированного  $H$ -центра. На основании этих теоретических расчетов сделан вывод, что основной механизм первичного распада электронных возбуждений на дефекты сводится к созданию  $F$ - и  $H$ -центров, а обнаруженные в облученных кристаллах  $\alpha$ - и  $I$ -центры возникают непосредственно при распаде электронных возбуждений, а в результате вторичных реакций. Эланго продолжил рассмотрение энергетики создания анионных френкелевских дефектов, определив с помощью энергетических

циклов энергии -создания  $F^-$  и  $H^-$ -центров для некоторых ЩГК. Для КСІ им получена величина 7 эв <sup>117</sup>.

В табл. II приведены энергии свободного и автолокализованного одногалоидных экситонов в КСІ, энергия автолокализованного двухгалоидного экситона и теоретически вычисленные термодинамически равновесные энергии создания различных френкелевских дефектов:  $\nu_a^+e^-$  и  $i_a^0$ ,

Таблица II

Энергии различных состояний экситонов  
и дефектов в кристаллах КСІ

Состояние	Энергия, эв	Литература
Экситон:		
свободный	7,8	56
автолокализованный одногалоидный	$\sim 7,5$	56
автолокализованный двухгалоидный	$\sim 6$	109
Пары дефектов:		
$\nu_a^+e^- + i_a^0$	5—7	26
	$\sim 7$	117
$\nu_a^+ + i_a^-$	3,7	70
$\nu_c^- + i_c^+$	3,4	70
Минимальная энергия распада:		
$e^0 \rightarrow \nu_a^+e^- + i_a^0$	5—7	26
$e^0 \rightarrow \nu_a^+ + i_a^-$	12—15	26

$\nu_a^+$  и  $i_a^-$ ,  $\nu_c^+$  и  $i_c^+$ , а также вычисленные минимальные энергии распада экситонов на некоторые френкелевские дефекты. Хотя в условиях равновесия пары  $\nu_a^+e^-$  и  $i_a^0$  менее выгодны по энергии, чем пары  $\nu_a^+$  и  $i_a^-$ , энергия создания пары заряженных дефектов при распаде экситона значительно больше, чем для пары нейтральных. Ситуация может коренным образом измениться, если распад экситонов осуществляется не в регулярных узлах решетки, а около дорадикационных дефектов. Около катионной вакансии, например, распад экситона с созданием  $\nu_a^+$  и  $i_a^-$  уже не требует преодоления столь высокого барьера. Для создания катионных дефектов  $\nu_c^+$  и  $i_c^+$  минимальная энергия распада никем строго не оценивалась.

Анализ динамических нестабильностей в двухгалоидном автолокализованном экситоне  $X_2^-e$  осуществили Витол и Грабовскис <sup>119</sup>, Ито и Сайдо <sup>114</sup>, Тоезава <sup>27</sup>. Их основная идея состоит в том, что одновременное существование внутримолекулярных колебаний частиц галоида вдоль оси молекулы  $X_2^-$  ( $Q_1$ -нестабильность) и смещений молекулы  $X_2^-$  как целого относительно узлов кристаллической решетки ( $Q_2$ -нестабильность) значительно облегчает смещение молекул  $X_2^-$  из двух анионных узлов в один узел. Тоезава <sup>27</sup> причиной такого смещения считает перемешивание четных и нечетных электронных состояний.

В работе <sup>119</sup> рассмотрен еще один вид колебательной неустойчивости в кристалле с двухгалоидными экситонами, в результате которой после возбуждения локального  $Q_1$ -колебания значительная часть колебательной энергии преобразуется в смещения ближайших к  $X_2^-$  катионов, расположенных перпендикулярно оси молекулы ( $Q_3$ -нестабильность). В результа-



те этого процесса при распаде двухгалоидных экситонов могут в принципе возникать катионные френкелевские дефекты  $v_c^-$  и  $i_c^+$ . Такая ситуация может возникать в кристаллах NaBr и NaI, а также при распаде экситонов в кристаллах KCl — Li или KBr — Na около легких и малых по размеру примесных ионов <sup>116</sup>.

Как показали эксперименты <sup>102, 120</sup>, распад экситонов на анионные френкелевские дефекты облегчен в кристаллах KCl — Br и KBr — I. Этот факт истолкован как результат выгодного для образования дефектов несимметричного распределения энергии между примесными и собственными ионами галоида.

Сложен для рассмотрения заключительный этап распада электронных возбуждений на дефекты — разделение компонент френкелевской пары на расстояния в несколько постоянных решетки при низких температурах, когда тривиальное диффузионное движение релаксированных *H*-центров заморожено.

Пуули предположил, что разделение рождающихся *F*- и *H*-центров происходит в результате последовательности фокусирующих соударений по цепочкам анионов в направлениях  $\langle 110 \rangle$  <sup>23</sup>. Такая модель представляется заманчивой, однако надо иметь в виду, что экситоны эффективно распадаются на *F*- и *H*-центры даже в кристаллах MgF<sub>2</sub>, в которых из-за низкой симметрии кристаллической решетки фокусирующие соударения невозможны (см., например, <sup>121</sup>), а в KCl ориентированные *V<sub>K</sub>*-центры преобразуются в неориентированные *H*-центры <sup>103</sup>.

Для изучения сложного процесса разлета компонент рождающейся френкелевской пары представляется перспективным применение предложенного в работе <sup>122</sup> метода вычисления функции начального распределения френкелевских пар по расстояниям между ее компонентами путем изучения кинетики туннельной люминесценции.

#### в) Предполагаемые механизмы распада автолокализованных экситонов

Из существующих экспериментальных данных и теоретических соображений следует, что рождение *F*- и *H*-центров в кристаллах KCl, KBr и KI с большой эффективностью происходит в результате превращения одногалоидного автолокализованного экситона в двухгалоидный.

При облучении кристалла ионизирующими излучениями автолокализованные акситоны  $X^0e$  могут возникать как при рекомбинации электронов с автолокализованными одногалоидными дырками, так и при возбуждении кристаллической решетки электронным ударом. Обнаруженный в работах <sup>123–125</sup> эффект значительного ослабления начальной эффективности создания *F*-центров при введении в кристаллы KCl и KBr ионов Ag<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup> и Pb<sup>2+</sup>, которые легко захватывают электроны и препятствуют рекомбинационному рождению экситонов, показывает, что для радиационного дефектообразования важно рекомбинационное рождение экситонов. Описанное недавно <sup>126</sup> ослабление при 6° К эффективности создания *F*-центров в KBr в результате введения ионов Na<sup>+</sup> при отсутствии зависимости от содержания натрия люминесценции рекомбинационно рожденных двухгалоидных экситонов можно объяснить тем, что для эффективного создания *F*- и *H*-центров требуется рекомбинационное рождение автолокализованных экситонов  $X^0e$ .

После возникновения одногалоидного автолокализованного экситона в момент превращения



существует возможность смещения молекулы  $X_2^-$  в один узел кристаллической решетки с образованием релаксированного  $H$ -центра и  $F$ -центра. Возможно, этот процесс требует обнаруженной экспериментально для  $KCl$  и  $KBr$  <sup>64</sup> энергии активации  $E_3 \approx 1-2$  мэв.

Согласно работе <sup>108</sup> в кристаллах  $KBr$  эффективность процесса создания  $F$ -центров при  $T > 30^\circ K$  уменьшается, одновременно увеличивается число фиксируемых по поглощению триплетных двухгалоидных экситонов. Эту ситуацию можно объяснить, предположив, что в  $KBr$  энергия активации для одноцентральной автолокализации  $E_1$  меньше, чем для двухцентральной  $E_2$  (см. рис. 3). Согласно работам <sup>20, 39, 87, 107</sup> в кристаллах  $KI$  и  $RbI$  процесс создания  $F$ -центров замораживается при  $T < 100^\circ K$ , что понятно, если в этих кристаллах  $E_1 > E_2$  и при низких температурах преимущественно рождаются двухгалоидные автолокализованные экситоны.

В основе этого рассмотрения лежит идея, что распад экситона на дефекты наиболее эффективен при прохождении состояния одногалоидного автолокализованного экситона. Судя по квантовому выходу свечения одногалоидных экситонов ( $10^{-3}$ ), время их жизни составляет примерно  $10^{-11}$  сек, что близко к определенному экспериментально времени создания  $F$ -центров в  $KCl$  и  $KBr$  пикосекундными лазерными вспышками <sup>110</sup>. В момент рождения двухгалоидного экситона по реакции (6.1) возникают интенсивные локальные колебания в молекуле  $X_2^-$ , которые могут привести к смещению  $X_2^-$  в один узел кристаллической решетки с образованием релаксированного  $H$ -центра и  $F$ -центра.

Конечно, рассмотренный конкретный механизм распада экситонов на френкелевские дефекты нельзя считать единственным. Эксперименты показывают, что создание  $F$ ,  $H$ -пары, несомненно, происходит при рекомбинации электронов с релаксированными  $V_K$ -центрами <sup>102, 103</sup> по реакции



Возникновение локальных колебаний при рекомбинации электронов с  $V_K$ -центрами возможно при переходах с верхних возбужденных (например,  $2p_z$  <sup>27</sup>) в нижайшее состояние  $X_2^-e$ -центра. С этой точки зрения можно понять и недавние результаты Вильямса <sup>118</sup>, который обнаружил увеличение эффективности создания  $F$ -центров в кристаллах при генерации большого числа релаксированных автолокализованных экситонов  $X_2^-e$  и их последующего возбуждения лазерным излучением (694 нм) из нижайшего в более высокие состояния.

Необходимо отметить, что эффективность создания дефектов при переходах, стартующих с нижайшего электронного состояния  $X_2^-e$ , мала <sup>105-108</sup>.

#### г) Условия распада электронных возбуждений на дефекты

Независимо от деталей рассматриваемых в этом разделе механизмов распада электронных возбуждений на структурные дефекты ясно, что в их основе лежит электрон-колебательное взаимодействие, обеспечивающее превращение потенциальной энергии электронных возбуждений в смещения ионов порядка постоянной решетки.

На основе законов сохранения энергии и импульса можно обсудить условия возможности распада электронных возбуждений на френкелевские дефекты. Если энергия собственных электронных возбуждений ( $E_e$ ) больше энергии создания радиационных дефектов ( $E_d$ ), а время жизни

электронных возбуждений в элементарной ячейке ( $\tau_l$ ) больше периода колебаний кристаллообразующих частиц ( $\tau_v$ ), то электрон-колебательное взаимодействие может привести к распаду электронного возбуждения на френкелевские дефекты. Неравенства  $E_e > E_d$  и  $\tau_l > \tau_v$  можно рассматривать как приближенные условия возможности распада электронных возбуждений с рождением дефектов за счет электрон-колебательных взаимодействий.

В кристаллах всегда можно создать высокоэнергетические электронные возбуждения с  $E_e > E_d$ , но подавляющее большинство из них имеет очень короткое время жизни (таковы многие рентгеновские возбуждения и оптические возбуждения — резонансы), либо слишком короткое время жизни в фиксированной элементарной ячейке кристалла (таковы свободные экситоны во многих кристаллах). В этих случаях распад электронных возбуждений на дефекты маловероятен. Лишь в некоторых кристаллах совмещаются неравенства  $E_e > E_d$  и  $\tau_l > \tau_v$ .

Особенно благоприятна ситуация для распада тех электронных возбуждений, которые перешли в автолокализованное состояние. В этом случае неравенство  $\tau_l > \tau_v$  явно выполнено. Проведенный в <sup>53, 56</sup> анализ возможностей автолокализации экситонов в различных ионных кристаллах показал, что одноцентровые и двухцентровые самозахваченные экситоны существуют в галоидных солях щелочных и щелочноземельных металлов, в гидриде лития, в некоторых галоидных солях свинца и серебра. Все эти системы имеют низкую радиационную стойкость. Ионные кристаллы, для которых автолокализация экситонов отсутствует ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), имеют исключительно высокую радиационную устойчивость.

Отметим, что неравенство  $\tau_l > \tau_v$  может в принципе выполняться и для некоторых электронных возбуждений — резонансов, энергии которых больше, чем минимальная энергия межзонных переходов. Несмотря на частичную автоионизацию таких возбуждений, часть из них может, как недавно показано <sup>53, 127</sup>, распадаться с излучением («надкраевая люминесценция»). Для некоторых возбуждений такого типа в принципе возможен и безызлучательный распад на дефекты. Для гомеоплярных полупроводников, у которых в случае стабильных экситонов  $E_e < E_d$ , давно накапливаются факты о существовании подпороговых механизмов радиационного дефектообразования (см. обзор <sup>128</sup>). Не исключено, что в основе этого явления лежит распад малоподвижных экситонов — резонансов на структурные дефекты.

## 7. РЕНТГЕНОВСКИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ И СОЗДАНИЕ ДЕФЕКТОВ

Как уже отмечалось, Варли <sup>37</sup> высказал идею, что главной причиной создания френкелевских дефектов в ионных кристаллах при воздействии излучений небольшой энергии является многократная ионизация анионов, в результате чего их узельное положение окажется нестабильным из-за электростатического отталкивания со стороны окружающих катионов. Стародубцев и Кив <sup>129</sup> показали, что аналогичная ситуация может возникнуть и в валентных полупроводниках в результате того, что многократно ионизованный атом в гомеоплярной системе приводит к поляризации окружения и уменьшению эффективного числа ковалентных связей.

Механизм Варли широко привлекался для обсуждения экспериментальных результатов по радиационному дефектообразованию в ионных кристаллах (см. обзоры <sup>130, 131</sup>). Проведенные теоретические оценки <sup>132</sup> показали, однако, что время жизни многократно ионизованных состояний

анионов определяется временем захвата электронов соседних анионов и составляет  $10^{14}$ — $10^{15}$  сек. Это меньше периода колебаний решетки и, вероятно, слишком мало для накопления импульса, необходимого для смещения аниона в междоузлие. Этот вывод подтвердился и в ходе машинного моделирования процесса<sup>133</sup>.

Эланго<sup>134</sup> отметил, что многократно заряженные состояния атомов в кристаллах могут быть с некоторой селективностью созданы ионизацией определенных внутренних электронных оболочек этих ионов фотонами, принадлежащими ультрамягкой рентгеновской области спектра. Например, в хлоридах щелочных металлов пороговая энергия создания ионов  $\text{Cl}^+$  совпадает с  $L_{2,3}$ -краем поглощения  $\text{Cl}^-$  (энергия кванта 202 эв). Саар и Эланго<sup>38</sup> исследовали создание френкелевских дефектов в кристаллах  $\text{KCl}$  —  $\text{Na}$  при облучении фотонами энергии  $195 \pm 4$  и  $215 \pm 5$  эв. Было показано, что эффективность создания  $H_A$ - и  $F$ -центров квантами указанных энергий одинакова с точностью 5%. Из этого факта следует, что вероятность распада состояния  $\text{Cl}^+$  на две дырки значительно превышает вероятность выхода галоида в междоузлие. Круз-Видал и др.<sup>135</sup> провели тщательное исследование влияния ионизации  $K$ -оболочек  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$ , приводящей к 4—5-кратной ионизации соответствующих ионов, на эффективность создания  $F$ -центров в  $\text{KBr}$ ,  $\text{RbBr}$  и  $\text{KCl}$  и также получили отрицательный эффект.

Рассмотренные выше результаты являются экспериментальным доказательством весьма малой эффективности механизма Варли в ЩГК. Эти кристаллы состоят из плотноупакованных атомов с разноименными зарядами и имеют высокую степень симметрии решетки. Эти обстоятельства препятствуют быстрому накоплению импульса, необходимого для выброса аниона в междоузлие.

В ионных кристаллах осуществляется, по-видимому, коллективный аналог процесса Варли — кулоновский взрыв области кристалла, из которой в результате ионизирующего действия заряженных частиц удалено большое количество электронов<sup>136</sup>. Об этом свидетельствуют наглядные эксперименты Гегузина и др.<sup>137</sup>.

В последние годы накопились экспериментальные данные, показывающие, что многократная ионизация атомов приводит к созданию точечных дефектов в полупроводниках (см.<sup>128,138</sup>).

Представляет также принципиальный интерес выяснить возможность распада на структурные дефекты возбуждений, связанных с внутренними электронными оболочками катионов и анионов. Энергия этих возбуждений составляет десятки и сотни электрон-вольт, а время жизни может превышать период колебаний решетки. Исследования<sup>139–142</sup> показали, что ультрамягкое рентгеновское излучение создает  $F$ -центры во всех исследованных ЩГК. Важную роль в процессе создания дефектов играют приповерхностные потери энергии, обусловленные диффузией на поверхность носителей тока с глубины 100—10 000 Å. В спектрах запасаения энергии рентгеновских лучей около  $K$ -края  $\text{Li}^+$  в  $\text{LiF}$ <sup>139</sup> и  $L_{2,3}$ -края  $\text{Cl}^-$  в  $\text{NaCl}$ <sup>141</sup> удалось обнаружить тонкую структуру, связанную с особенностями распада рентгеновских экситонов. Эксперименты, проведенные с использованием синхронного излучения<sup>142</sup>, показали, что при облучении кристаллов  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  квантами энергии 45—130 эв можно создать более  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>  $F$ -центров. При интерпретации полученных результатов не возникало, однако, необходимости привлечения особых не сводящихся к распаду низкоэнергетических экситонов механизмов создания дефектов. Поиск таких механизмов более перспективен в кристаллах, в которых низкоэнергетические электронные возбуждения не способны создавать дефекты (например, в окислах металлов).

# 8. РЕКОМБИНАЦИЯ, ПЕРЕЗАРЯДКА И СТАБИЛИЗАЦИЯ ДЕФЕКТОВ

Процессы распада экситонов на структурные дефекты в принципе можно описать в виде следующих реакций (см., например, <sup>15</sup>):

$$e^0 \rightarrow v_a^+ e^- + i_a^0, \quad (8.1)$$

$$e^0 \rightarrow v_a^+ + i_a^-, \quad (8.2)$$

$$e^0 \rightarrow v_c^- e^+ + i_c^0, \quad (8.3)$$

$$e^0 \rightarrow v_c^- + i_c^+. \quad (8.4)$$

Как было показано выше, эффективное осуществление реакции (8.1) для KCl и KBr следует считать строго доказанным. Существуют серьезные доводы в пользу осуществления в KBr и особенно NaBr реакции (8.4) <sup>72, 73</sup>. Описаны некоторые возможные проявления реакции (8.2) <sup>96</sup>.

Не все возникающие при распаде экситонов дефекты могут существовать в течение длительного времени. Этому препятствуют рекомбинации *комплементарных* френкелевских дефектов ( $v_a^+$  и  $i_a^-$ ,  $v_c^-$  и  $i_c^+$ ,  $v_a^+ e^-$  и  $i_a^0$ ,  $v_c^- e^+$  и  $i_c^0$ ) с восстановлением регулярной решетки ( $R$ ). Отжиг дефектов осуществляется, например, в результате реакции

$$v_a^+ e^- + i_a^0 \rightarrow R \quad (8.5)$$

или даже в результате рассмотренной в работе <sup>143</sup> реакции

$$v_a^+ e^- + i_a^0 \rightarrow R + h\nu. \quad (8.6)$$

В течение длительного времени могут сохраняться только те френкелевские пары, оба компонента которых устойчиво локализованы в пространственно разделенных участках кристаллической решетки. При гелиевых температурах в ЩГК практически все дефекты ( $v_a^+$ ,  $i_a^-$ ,  $i_a^0$ ,  $v_a^+ e^-$ ,  $v_c^-$ ,  $i_c^+$ ,  $v_c^- e^+$ ) после колебательной релаксации неподвижны. В области температур 20—50°K становятся подвижными  $i_a^-$  и  $i_a^0$ , в области температур 150—250°K начинают участвовать в прыжковой диффузии  $v_c^-$  и  $v_c^- e^+$ , при температурах выше комнатной, возможно, мигрируют  $v_a^+ e^-$ .

Прыжковая диффузия дефектов ведет к рекомбинационной аннигиляции комплементарных дефектов, если только не произошла стабилизация дефектов в результате ассоциации некомплементарных дефектов. В ЩГК обнаружены высокостабильные ассоциаты некоторых одинаковых некомплементарных дефектов:  $F_2$ -центры ( $2v_a^+ 2e^-$ ),  $F_3$ -центры ( $3v_a^+ 3e^-$ ) и, возможно,  $H_2$ -центры ( $2i_a^0$ ). Изучается возможность парных и тройных ассоциаций неодинаковых некомплементарных дефектов  $i_a^- i_c^+$ ,  $v_a^+ v_c^-$ ,  $v_c^- i_a^0$ ,  $v_a^+ i_c^0$ ,  $v_c^- i_a^0 i_a^0$ ,  $v_c^- i_a^0 e^+$  и др. В реальных кристаллах стабилизация дефектов возможна и на различных примесях. Например, эффективными ловушками  $H$ -центров служат имеющие меньший размер примесные ионы металлов.

Как отмечено в работе <sup>15</sup>, одним из путей стабилизации дефектов является выход некоторых из них на поверхность кристалла. В результате миграции на поверхность  $i_a^-$  и  $i_c^+$  возможен рост поверхностных кристаллитов, обнаруженных электронно-микроскопическими методами <sup>144</sup>, миграция на поверхность  $i_a^0$  и  $i_c^0$  приводит к выделению из кристалла галоида и щелочного металла, что обнаружено масс-спектрометрическими методами <sup>145, 146</sup>.

Если дефекты разделены друг от друга всего на несколько постоянных решеток, то эффективными становятся туннельные электронные переходы между дефектами. Особенно интересна была бы реакция

$$v_a^+ e^- + i_a^0 \rightarrow v_a^+ + i_a^-, \quad (8.7)$$

ведущая к перезарядке дефектов и превращению  $F$ ,  $H$ -пар в  $\alpha$ ,  $I$ -пары<sup>26</sup>. Эта реакция, которую еще предстоит изучить, может сопровождаться туннельной люминесценцией. Возможна и хорошо изученная по характерной туннельной люминесценции<sup>147</sup> реакция



## 9. ЭФФЕКТИВНОСТЬ И КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ $F$ - И $H$ -ЦЕНТРОВ

### а) Экспериментальные данные для $KCl$ и $KBr$

Эффективность и кинетика накопления радиационных дефектов в ионных кристаллах определяется эффективностью сложных процессов создания, рекомбинации, перезарядки и стабилизации, рассмотренных в предыдущих разделах.

Экспериментально показано (см. обзоры<sup>22, 41, 44</sup>), что в широком интервале поглощенных доз  $D$  и температур облучения доминирующими

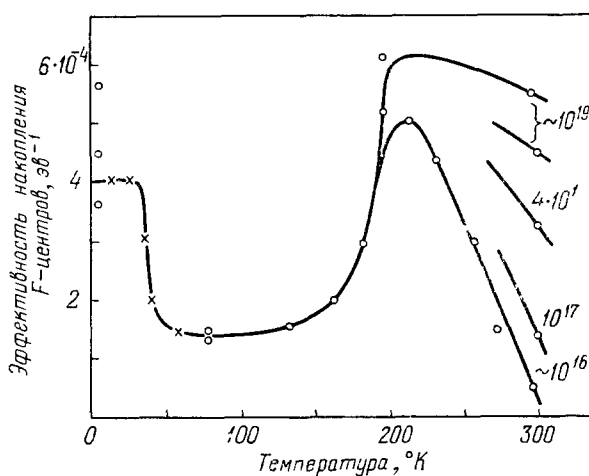


Рис. 12. Температурная зависимость эффективности накопления  $F$ -центров в кристалле  $KCl$ . Область  $10-50^\circ K$  по<sup>108</sup>, область  $4^\circ K$  и  $80-300^\circ K$  по<sup>22</sup>. Справа указаны мощности поглощенной дозы в  $\text{эв} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$ .

стабильными дефектами в кристаллах  $KCl$  и  $KBr$  являются пары  $F$ - и  $H$ -центров, локализованные в регулярных узлах решетки или около других дефектов. При этом концентрация  $F$ -центров  $N_F$  растет линейно с  $D$  до значений  $10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а при больших  $D$  насыщается на уровне  $10^{19}-10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Энергия  $E_F = D/N_F$ , расходуемая на создание высокоэнергетическим излучением одного стабильного  $F$ -центра в начале облучения, зависит от конкретного кристалла через отношение

размеров галоида и междоузельной пустоты (диаграмма Рэбина — Клика) — чем выше это отношение, тем больше  $E_F$ <sup>43</sup>. При температуре  $4^\circ K$   $E_F$  для  $KCl$  и  $KBr$  имеет значение около  $2000 \text{ эв}$ <sup>148</sup>. Температурная зависимость эффективности накопления  $F$ -центров  $N_F/D$  приведена на рис. 12. Выше температуры делокализации  $H$ -центров (около  $30^\circ K$ )  $N_F/D$  резко уменьшается и приобретает зависимость от имеющихся в кристалле ловушек для  $H$ -центров. При температурах  $100-200^\circ K$   $N_F/D$  снова увеличивается с кажущейся энергией активации  $0,03-0,10 \text{ эв}$ <sup>16, 149</sup>. Появляется также сильная зависимость  $N_F/D$  от концентрации и вида различных дорадиационных дефектов и интенсивности облучения, т. е. нарушается закон взаимозаместимости:  $N_F$  не является однозначной функцией  $D$ . При  $200-250^\circ K$   $N_F/D$  достигает максимального значения и уменьшается с дальнейшим повышением температуры с энергией активации  $0,4-0,6 \text{ эв}$ .

Из общих соображений следует, что  $N_F$  должно быть пропорционально концентрации созданных экситонов  $N_e$ , выходу распада экситонов на  $F$ - и  $H$ -центры  $\eta_F$  и вероятности выживания созданных центров до момента наблюдения  $\rho_F$

$$N_F = N_e \eta_F \rho_F. \quad (9.1)$$

При облучении высокоэнергетической радиацией экситоны в ионных кристаллах возникают в основном путем рекомбинации электронов и дырок. Число созданных при облучении электронно-дырочных пар в полупроводниках и изоляторах можно выразить как  $D/q$ , где  $q$  — средняя энергия, необходимая для создания одной электронно-дырочной пары (в случае ЩГК  $q = (1,7-2,0) E_g$  <sup>19, 150</sup>). Следовательно, в условиях, когда можно пренебречь захватом электронов и дырок центрами захвата,  $N_e = D/q$ .

Значение  $\eta_F$  может быть определено в условиях, когда дефекты создаются пикосекундными лазерными импульсами. Единственный такой эксперимент, проведенный до настоящего времени, дал в случае KCl при температуре 10°K значение  $\eta_F = 0,15$  <sup>110</sup>. Зависимость  $N_F$  от времени и температуры облучения в KCl и KBr определяется в основном множителем  $\rho_F$ .

### б) Изолированные пары

Из экспериментальных данных следует, что среднее смещение  $H$ -центра от генетически связанного  $F$ -центра составляет несколько постоянных решеток. Поэтому можно ожидать, что при малых  $N_F$  генетические пары  $F$ - и  $H$ -центров можно считать невзаимодействующими (изолированными). Признаком изолированности пар дефектов можно считать линейную зависимость  $N_F$  от  $D$ , часто наблюдаемую до  $10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

В случае изолированных пар  $\rho$  зависит от времени  $t$  через  $n$  — пространственное распределение пар дефектов <sup>121, 122, 151, 152</sup>

$$\rho(t) = \int_0^\infty n(r, t) dr, \quad (9.2)$$

которое нормировано при  $t = 0$  (рис. 13). Физическая интерпретация выражения (9.2) простая — в момент создания дефектов  $t = 0$  все пары считаются выжившими.

Если причиной изменения  $n(r, t)$  является только туннельная перезарядка, вероятность которой приближенно описывается как

$$w = w_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right), \quad (9.3)$$

где  $w_0$  и  $r_0$  — параметры, имеющие в случае  $F$ -центров значения около  $10^6 \text{ сек}^{-1}$  и 0,8 а соответственно <sup>153</sup>, то, согласно <sup>122</sup>,

$$\rho_T(t) = \int_0^\infty n(r, 0) \exp\left[-w_0 t \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)\right] dr. \quad (9.4)$$

Несложный анализ (9.4) показывает, что средний радиус  $r_T$  сферы, внутри которой успели осуществиться туннельные переходы, расширяется со временем по закону

$$r_T(t) = r_0 \ln(w_0 t), \quad (9.5)$$

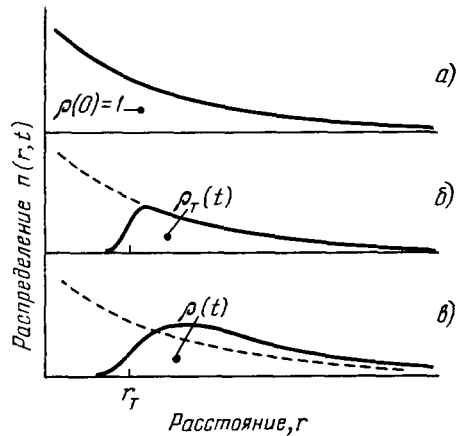


Рис. 13. Распределение числа  $F$ -,  $H$ -пар по расстояниям между партнерами:

а) в момент образования, б) через время  $t$  с учетом туннельной перезарядки, в) через время  $t$  с учетом туннельной перезарядки и диффузии  $H$ -центров.

а  $\rho_T(t)$  примерно равно доле пар с  $r > r_T(t)$ , т. е.

$$\rho_T(t) = \int_{r_T}^{\infty} n(r, t) dr. \quad (9.6)$$

Если причиной изменения  $n(r, t)$  является диффузионно-контролируемый процесс, нахождение аналитического вида  $n(r, t)$  и соответствующего  $\rho_R(t)$  затруднительно<sup>153, 154</sup>. Общий характер этой функции, однако, остается прежним: вероятность выживания увеличивается с ростом  $r$ . Кроме того, можно ожидать возрастающего размазывания  $n(r, t)$  по  $r$  при повышении температуры из-за перелокализации  $H$ -центров на все более глубокие и далекие центры захвата (рис. 13).

В большинстве реальных ситуаций туннельные и диффузионные процессы действуют одновременно. В отдельных случаях, например, когда диффузионно-контролируемый рекомбинационный процесс происходит намного быстрее туннельной перезарядки (область высоких температур), можно приближенно писать

$$\rho(t) = \rho_T(t) \rho_R(t). \quad (9.7)$$

Применительно к  $F$ ,  $H$ -парам величина  $\rho_F$  может быть оценена лишь приблизительно. Анализ результатов работ<sup>102, 106, 148</sup> показывает, что при 4°K для времен выживания больше минуты  $\rho_F \approx 0,1$ . Согласно работе<sup>155</sup> среднее расстояние между стабильными при 300°K  $F$ -центрами и захваченными  $H$ -центрами составляет  $7a$ , откуда следует, что  $r_T < 7a$ .

Температурная зависимость  $\rho_F$ , вытекающая из вышеизложенного,

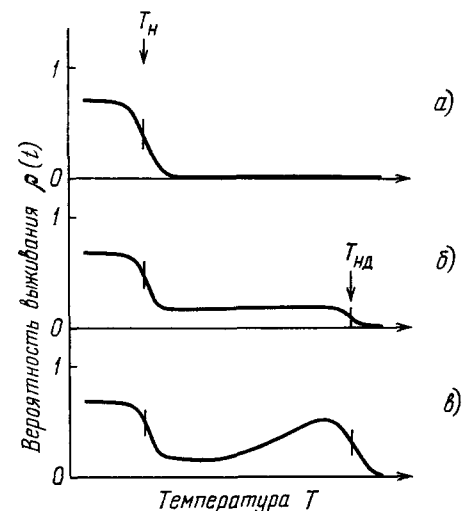


Рис. 14. Схематическая зависимость от температуры вероятности выживания  $F$ -центров.

а) Кристаллы без ловушек для  $H$ -центров; б), в) кристаллы с ловушками  $H$ -центров одного сорта с учетом туннельной перезарядки (б), туннельной перезарядки и диффузии  $H$ -центров (в).

показана схематически на рис. 14. Кривая а) соответствует случаю идеального кристалла без центров захвата  $H$ -центров. В области температур от 4°K до  $T_H = 30-60^\circ\text{K}$   $H$ -центры локализируются в регулярной решетке. Из-за рекомбинации и перезарядки близких пар  $\rho_F$  имеет некоторое стационарное значение меньше единицы. При  $T > T_H$  происходит полная рекомбинация и  $\rho_F \rightarrow 0$ . В кристаллах с центрами захвата для  $H$ -центров при  $T > T_H$  некоторая часть  $H$ -центров сохраняется на них до температуры  $T_{Hд}$  (кривая б)). Диффузия  $H$ -центров из зоны туннельных переходов приводит к дополнительному температурнозависимому увеличению  $\rho_F$  (кривая в)) с кажущейся энергией активации несколько меньшей<sup>16, 154</sup>, чем энергия активации тепловой диффузии  $H$ -центров.

Наблюдаемые в эксперименте температурные зависимости  $N_F/D$  (рис. 12) имеют вид, похожий на кривую в) на рис. 14. Сложность детальной интерпретации реальных кривых объясняется наличием нескольких сортов центров захвата для  $H$ -центров, а также некоторыми другими температурно-зависящими процессами (подвижность вакансий и  $V_K$ -центров). Еще большее усложнение кинетики накопления радиационных дефектов и ее температурной зависимости обуславливают различные дорадиацион-



ные дефекты, приводящие (кроме уже рассмотренного захвата  $H$ -центров) к захвату электронов и дырок, что выражается через уменьшение эффективного значения  $N_e^{125}$ , а также к уменьшению среднего расстояния между  $F$ - и  $H$ -центрами <sup>152</sup>.

#### в) Стохастическое распределение пар

При больших дозах облучения необходимо принимать во внимание перекрестное взаимодействие компонент различных пар. Это проявляется в отклонении кинетики накопления дефектов от линейной и появлении бимолекулярных стадий отжига дефектов <sup>22, 25, 44</sup>. С ростом дозы распределение дефектов в кристалле стремится к стохастическому, при котором вероятность  $p$  найти ближайший  $F$ -центр на расстоянии  $R$  от произвольно выбранного  $H$ -центра равна

$$p(R) = 4\pi N_F R^2 \exp\left(-\frac{4}{3}\pi R^3 N_F\right). \quad (9.8)$$

По (9.8) можно вычислить долю  $H$ -центров, случайно попавших в сферу неустойчивости с заданным радиусом около  $F$ -центров. Из (9.8) следуют главные отличия стохастического распределения: спад эффективности накопления с ростом  $N_F$ , немномолекулярная кинетика рекомбинации дефектов, зависимость накопления от мощности облучения при одинаковой дозе (нарушение закона взаимозаместимости) и др. Моделирование на ЭВМ процесса накопления с учетом туннельной перезарядки провели Тале, Миллер и Котомин <sup>153</sup>. Они получили качественно согласующуюся с опытом кинетику накопления  $F$ - и  $H$ -центров и показали возможность агрегации одноименных дефектов.

В большинстве реальных случаев облучения распределение дефектов имеет сложный парно-стохастический характер.

Дальнейшее увеличение мощности и дозы облучения приводит к ряду интересных эффектов в ШГК <sup>44</sup>: создание металлического коллоида и предколлоидных центров окраски <sup>156</sup> (см. также обзор Шварца и др. <sup>157</sup>), возникновение дислокаций (Андроникашвили и др. <sup>158</sup>) и дислокационных петель <sup>159</sup>, хрупкое разрушение кристаллов (Вайсбурд и др. <sup>160</sup>), и к другим явлениям, детальное рассмотрение которых выходит за рамки настоящей работы.<sup>1</sup>

## 10. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Большой экспериментальный материал показывает, что в твердых телах радиационные дефекты возникают не только как следствие хорошо изученных ранее упругих соударений высокоэнергетических частиц с ядрами кристаллической решетки, но и в результате распада некоторых долгоживущих электронных возбуждений. Во многих ионных кристаллах второй механизм создания радиационных дефектов является доминирующим. В дальнейшем предстоит выяснить, в какой мере распад электронных возбуждений с рождением дефектов сказывается на стабильности полупроводников и металлов.

Для ионных кристаллов выявляется корреляция между явлениями автолокализации электронных возбуждений (в частности, экситонов) и явлением распада электронных возбуждений с рождением френкелевских дефектов. Ионные кристаллы, где нет автолокализации электронных возбуждений ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$  и др.), обладают высокой радиационной стойкостью. В наиболее полно изученных щелочно-галогенидных кристаллах рождение френкелевских дефектов особенно эффективно происходит при распаде автолокализованных экситонов.

Хотя типы дефектов и способы образования некоторых из них в щелочно-галлоидных кристаллах изучены весьма детально, в наших сегодняшних представлениях о радиационном дефектообразовании в ионных кристаллах имеется ряд слабо исследованных областей и даже белых пятен. Предстоит продолжить изучение короткоживущих электронных возбуждений, возникающих при колебательной релаксации экситонов, отсутствует количественная теория распада электронных возбуждений на структурные дефекты. Не проведен анализ возможных распадов высокоэнергетических электронных возбуждений-резонансов на структурные дефекты в ионных кристаллах, полупроводниках и металлах. Недостаточно изучена специфика электронных возбуждений и структурных дефектов в радиационно-устойчивых ионных кристаллах типа  $MgO$  и  $Al_2O_3$ .

Анализ кинетики накопления и отжига радиационных дефектов в ионных кристаллах показывает, что в этих явлениях важную роль играют пространственные корреляции между рождающимися комплекментарными дефектами. Возможность возникновения по крайней мере трех типов френкелевских пар и их взаимодействия (в частности, туннельного) друг с другом и другими дефектами усложняет радиационные эффекты в ионных кристаллах.

Интересные перспективы перед радиационной физикой конденсированных систем (в частности, биологических) могло бы открыть обнаружение селективных механизмов создания радиационных дефектов при избирательном возбуждении внутренних электронных оболочек.

Хочется выразить надежду, что наш обзор окажет стимулирующее действие на развитие экспериментальных и особенно появление теоретических исследований радиационного дефектообразования.

Институт физики АН ЭССР,  
Тарту

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Динс, Дж. Виньярд, Радиационные эффекты в твердых телах, М., ИЛ, 1960.
2. С. Т. Конобеевский, Действие облучения на материалы, М., Атомиздат, 1967.
3. М. Томпсон, Дефекты и радиационные повреждения в металлах, М., «Мир», 1971.
4. В. С. Вавилов, Н. А. Ухин, Радиационные эффекты в полупроводниках, М., Атомиздат, 1969.
5. W. C. Röntgen, A. F. Joffe, Ann. d. Phys. 64, 1 (1921).
6. R. Hilsch, R. Pohl, Zs. Phys. 57, 145 (1929).
7. К. Д. Синельников, А. И. Вальтер, И. В. Курчатов, С. А. Литвиненко, Phys. Zs. Sowjet. 3, 262 (1933).
8. П. С. Тартаковский, Внутренний фотоэффект в диэлектриках, М., Гостехиздат, 1940.
9. Я. И. Френкель, ЖЭТФ 6, 647 (1936).
10. Н. Мотт, Р. Герни, Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, М., ИЛ, 1951.
11. F. Seitz, Rev. Mod. Phys. 18, 384 (1946); 26, 7 (1954).
12. Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лийдья, М. А. Эланго, ФТТ 6, 2256 (1964).
13. И. К. Витол, Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 564 (1966).
14. Ч. Б. Лущик, Г. К. Вале, М. А. Эланго, *ibid.* 31, 820 (1967).
15. И. К. Витол, Ч. Б. Лущик, М. А. Эланго, ФТТ 10, 2753 (1968).
16. И. К. Витол, В. Э. Зирап, В. Я. Круминь, Д. К. Миллер, в кн. Труды Межвузовской конференции по радиационной физике, Томск, 1970, с. 46.
17. Ч. Б. Лущик, Тр. ИФА АН ЭССР, № 39, 81 (1972).
18. Ч. Б. Лущик, в кн. Радиационные и другие дефекты в твердых телах, т. 1, Тбилиси, 1974, с. 319.
19. М. А. Эланго, Тр. ИФА АН ЭССР, № 42, 175 (1974); № 43, 63 (1975).
20. H. N. Hersh, Phys. Rev. 148, 928 (1966).
21. H. N. Hersh, J. Electrochem. Soc. 118, 144C (1971).

22. E. S onder, W. A. Sibley, in: Point Defects in Solids, vol. 1, Ed. J. Crawford and L. M. Slifkin, N.Y., Plenum Press, 1972, p. 201.
23. D. Pooley, Proc. Phys. Soc. 87, 245, 257 (1966).
24. P. Still, D. Pooley, Phys. Stat. Sol. 32, K147 (1969).
25. W. A. Sibley, D. Pooley, in: Treatise on Materials Science and Technology, v. 5, Ed. H. Herman, N.Y., Academic Press, 1974, p. 45.
26. R. Smoluchowski, O. W. Lazareth, R. D. Hatcher, G. J. Dienes, Phys. Rev. Lett. 27, 1288 (1971).
27. Y. Toyozawa, in: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Ed. E. E. Koch and R. Haensel, N.Y., Pergamon Press, 1974, p. 317.
28. G. H. Kinchin, R. S. Pease, Rept. Progr. Phys. 18, 1 (1955).
29. Дж. Виньярд, УФН 74, 435 (1961).
30. В. М. Агранович, В. В. Кирсанов, УФН 113, 3 (1976).
31. Р. Ф. Коноплева, В. Л. Литвинов, Н. А. Ухин, Особенности радиационного повреждения полупроводников частицами высоких энергий, М., Атомиздат, 1971.
32. I. Mc. Torrens, L. T. Chadderton, Phys. Rev. 159, 671 (1967).
33. A. E. Hughes, B. Henderson, цит. в <sup>22</sup> сборник, p. 381.
34. B. Henderson, A. Garrison, Adv. Phys. 22, 423 (1973).
35. Ч. Б. Лущик, Г. К. Вале, Р. И. Гиндина, А. А. Эланго, Тр. ИФА АН ЭССР, № 30, 3 (1964).
36. С. У. Гольденберг, А. И. Быкова, И. Я. Мелик-Гайказян, Изв. АН СССР, сер. физ. 31, 40 (1967).
37. J. H. O. Varley, J. Nucl. Energ. 1, 130 (1954).
38. А. М.-Э. Саар, М. А. Эланго, ФТТ 12, 2993 (1970).
39. Ch. B. Lusick, G. G. Liidja, I. V. Jaek, in: Proc. of Intern. Conference on Semiconductor Physics, Prague, 1964, p. 717.
40. Ч. Б. Лущик, Г. К. Вале, Э. Р. Ильмас, Н. С. Роозе, А. А. Эланго, М. А. Эланго, Опт. и спектр. 21, 686 (1966).
41. Ч. Б. Лущик, Н. С. Роозе, М. А. Эланго, Тр. ИФА АН ЭССР, № 36, 57 (1969).
42. К. А. Калдер, Т. Н. Кярнер, Ч. Б. Лущик, А. Ф. Малышева, Р. В. Миленина, Изв. АН СССР, сер. физ. 40, 2313 (1976).
43. H. Rabin, C. C. Klick, Phys. Rev. 117, 1005 (1960).
44. J. H. Schulman, W. D. Compton, Color Centers in Solids, N.Y., Pergamon Press, 1963.
45. M. Kreuzburg, Zs. Phys. 196, 433 (1966).
46. J. E. Eby, K. J. Teegarden, D. B. Dutton, Phys. Rev. 116, 1099 (1959).
47. T. Miyata, J. Phys. Soc. Japan 27, 266 (1969); 31, 529 (1971).
48. K. Teegarden, Phys. Rev. 105, 1222 (1957).
49. M. N. Kabler, *ibid.* A136, 1296 (1964).
50. Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лущик, Т. А. Соовик, Изв. АН СССР, сер. физ. 31, 1982 (1967); Тр. ИФА АН ЭССР, № 36, 3 (1969).
51. M. Ikezawa, T. Kojima, J. Phys. Soc. Japan 27, 1551 (1969).
52. М. Каблер, М. Маррон, В. Фаулер, Изв. АН СССР, сер. физ. 37, 341 (1973).
53. И. Л. Куусманн, Ч. Б. Лущик, *ibid.* 40, 1785 (1976).
54. И. Л. Куусманн, П. Х. Либлик, Ч. Б. Лущик, Письма ЖЭТФ 21, 161 (1975).
55. И. Л. Куусманн, П. Х. Либлик, Г. Г. Лийдья, Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик, Т. А. Соовик, ФТТ 17, 3546 (1975).
56. И. Л. Куусманн, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лущик, Тр. ИФА АН ЭССР, № 46, 3 (1976).
57. Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лийдья, Н. Е. Лущик, Е. А. Васильченко, К. А. Калдер, Р. А. Кинк, Т. А. Соовик, Изв. АН СССР, сер. физ. 37, 334 (1973).
58. Э. И. Рашба, Опт. и спектр. 2, 75, 88 (1957).
59. F. C. Brown, цит. в <sup>22</sup> сборник, p. 491.
60. T. G. Castner, W. Känzig, J. Phys. Chem. Sol. 3, 178 (1957).
61. Ч. Б. Лущик, Е. А. Васильченко, Н. Е. Лущик, Л. А. Пунг, Тр. АН ЭССР, № 39, 3 (1972).
62. Э. Д. Алукер, С. А. Чернов, в кн. Радиационная физика — VII, Рига, «Зинатне», 1973, с. 3.
63. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, М., Гостехиздат, 1951.
64. T. Karasawa, M. Hirai, in: Intern. Conference on Color Centers in Ionic Crystals, Sendai, 1974, Abstr. No. 79.
65. S. T. Pantelides, Phys. Rev. B11, 2391 (1975).
66. D. M. Rossler, W. C. Walker, *ibid.* 159, 733 (1967).

67. Я. А. Валбис, К. А. Калдер, И. Л. Куусманн, Ч. Б. Лущик, А. А. Ратас, Э. А. Рачко, М. Е. Спрингис, В. М. Тийт, Письма ЖЭТФ 22, 83 (1975).
68. J. Frenkel, Zs. Phys. 35, 652 (1926).
69. W. Schottky, Zs. phys. Chem. 29, 336 (1935).
70. P. D. Schulze, F. R. Hardy, Phys. Rev. 35, 3270 (1972); 36, 1580 (1972).
71. H. N. Itoh, Crystal Lattice Defects 3, 115 (1972).
72. Ч. Б. Лущик, Р. И. Гиндина, Х. В. Йыги, Л. А. Плоом, Л. А. Пунг, Э. С. Тийслер, А. А. Эланго, Н. А. Яансон, Изв. АН СССР, сер. физ. 38, 2189 (1974); Тр. ИФ АН ЭССР, № 43, 7 (1975).
73. Ч. Б. Лущик, Р. И. Гиндина, Н. Е. Лущик, Л. А. Плоом, Л. А. Пунг, Х. А. Соовик, А. А. Эланго, Тр. ИФА АН ЭССР, № 44, 3 (1975).
74. C. Delbecq, P. Pringsheim, P. Yuster, J. Chem. Phys. 19, 574 (1951); 20, 746 (1952).
75. W. Känzig, T. O. Woodruff, J. Phys. and Chem. Sol. 9, 70 (1958).
76. W. Gebhard, ibid. 23, 1123 (1962).
77. A. Behr, H. Peisl, W. Waidelich, Phys. Stat. Sol. 21, K9 (1967).
78. Ю. М. Анненков, А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, Изв. Томск. политехн. ин-та 170, 90 (1969).
79. И. Я. Мелик-Гайказян, П. Е. Дерябин, В. Ф. Захаров, Изв. вузов, сер. «Физика» № 9, 126 (1973).
80. W. Känzig, Phys. Rev. Lett. 4, 117 (1960).
81. Ю. Ю. Халдре, Л. А. Пунг, Тр. ИФА АН ЭССР, № 31, 133 (1966); № 38, 50 (1970).
82. Н. А. Яансон, Р. И. Гиндина, Ч. Б. Лущик, ФТТ 16, 379 (1974).
83. А. А. Эланго, Т. Н. Нурахметов, ФТТ 18, 1147 (1976).
84. А. Ч. Лущик, Л. А. Пунг, Ю. Ю. Халдре, Изв. АН СССР, сер. физ. 40 (9), (1976).
85. Ю. М. Анненков, Ю. И. Галанов, в кн. Материалы Всесоюзной конференции «Физика диэлектриков», т. 1, Л., 1973, с. 169.
86. M. M. Abraham, Y. Chen, W. P. Unruh, Phys. Rev. B9, 1842; B10, 3540 (1974).
87. Г. Г. Лийдья, И. В. Яэк, Тр. ИФА АН ЭССР, № 14, 212 (1961).
88. В. В. Бичевин, Х. Ф. Кяэмбре, ibid., № 38, 3 (1970).
89. V. Bichevin, H. Kämbre, Ch. Lushchik, Phys. Stat. Sol. a5, 525 (1971).
90. Е. А. Васильченко, Х. В. Йыги, Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик, А. Ф. Малышева, Э. С. Тийслер, Уч. зап. Латв. ГУ 193, 112 (1973).
91. A. Smakula, Zs. Phys. 59, 603 (1930).
92. Э. Р. Ильмас, Н. С. Роозе, Опт. и спектр. 22, 768 (1967).
93. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лущик, ibid. 18, 453, 631 (1965).
94. Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Лущик, Н. С. Роозе, Тр. ИФА АН ЭССР, № 31, 84 (1966).
95. В. В. Бичевин, Х. Ф. Кяэмбре, Ч. Б. Лущик, Э. С. Тийслер, ФТТ 12, 2888 (1970).
96. R. Kink, G. Liidja, Phys. Stat. Sol. 40, 379 (1970).
97. J. Parker, Phys. Rev. 124, 703 (1961).
98. Г. Г. Лийдья, Р. А. Кинк, Тр. ИФА АН ЭССР, № 15, 215 (1961).
99. Э. С. Тийслер, Ч. Б. Лущик, ФТТ 11, 3270 (1969).
100. C. T. Butler, J. R. Russel, R. B. Qnincey, D. E. Lavalle, J. Chem. Phys. 45, 968 (1966).
101. Х. В. Йыги, А. Ф. Малышева, Ч. Б. Лущик, Э. С. Тийслер, ФТТ 14, 117 (1972).
102. F. J. Keller, F. W. Patten, Sol. State Comm. 7, 1603 (1969).
103. T. P. R. Hall, A. E. Hughes, D. Pooley, J. Phys. C9, 439 (1976).
104. С. Г. Зазубович, В. С. Осминин, Журн. прикл. спектр. 33, 90 (1975).
105. M. Ueta, Y. Kondo, M. Hirai, T. Yoschinari, J. Phys. Soc. Japan 26, 1000 (1969); 30, 440 (1971).
106. Y. Kondo, M. Hirai, M. Ueta, ibid. 33, 151 (1972).
107. T. Karasawa, M. Hirai, ibid. 39, 999 (1975).
108. T. Karasawa, M. Hirai, ibid. 40, 118 (1976).
109. R. T. Williams, M. N. Kabler, Phys. Rev. B9, 1897 (1974).
110. J. N. Bradford, R. T. Williams, W. L. Faust, Phys. Rev. Lett. 35, 300 (1975).
111. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, М., ИЛ, 1949.
112. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, М., ИЛ, 1969.

113. Ч. Б. Лушчик, М. А. Эланго, в кн. Радиационная физика неметаллических кристаллов, Минск, 1970, с. 195.
114. N. Itoh, M. Saidoh, J. Phys. **34**, 09-101 (1973).
115. Ч. Б. Лушчик, в кн. Материалы III Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов, т. 1, Рига, 1975, с. 75.
116. В. П. Денкс, Н. Е. Лушчик, Ч. Б. Лушчик, Х. А. Соовик, ФТТ **18**, (8) (1976).
117. М. А. Эланго, ФТТ **17**, 2451 (1975).
118. R. T. Williams, Phys. Rev. Lett. **36**, 529 (1976).
119. И. К. Витол, В. Я. Грабовскис, Изв. АН СССР, сер. физ. **38**, 1233 (1974).
120. M. Maki, N. Nagasawa, Sol. State Comm. **17**, 1409 (1975).
121. W. A. Sibley, O. B. Fasseu, Phys. Rev. **174**, 1076 (1968).
122. И. К. Витол, А. А. Гайлитис, В. Я. Грабовскис, Уч. зап. Латв. ГУ **208**, 16 (1974).
123. Г. К. Вале, Тр. ИФА АН ЭССР, № 28, 93 (1964).
124. Y. Kondo, M. Hirai, J. Phys. Soc. Japan **30**, 1765 (1971).
125. J. H. Crawford, W. A. Sibley, E. Sonder, Phys. Stat. Sol. **23**, 301 (1967).
126. К. Танимура, Т. Окада, Phys. Rev. **B13**, 1811 (1976).
127. И. Л. Куусманн, П. Х. Либлик, В. Г. Плеханов, ФТТ **17**, 1854 (1975).
128. V. S. Vavilov, A. E. Kiv, O. R. Niyazova, Phys. Stat. Sol. **a32**, 11 (1975).
129. С. В. Стародубцев, А. Е. Кив, ДАН СССР **151**, 550 (1963).
130. R. S. H. Rooyse, Progr. Sol. State Chem. **4**, 213 (1967).
131. J. H. Crawford, Adv. Phys. **17**, 93 (1968).
132. D. L. Dexter, Phys. Rev. **118**, 934 (1960).
133. L. T. Chadderton, D. V. Morgan, I. M. Torrrens, Phys. Lett. **20**, 329 (1966).
134. М. А. Эланго, ФТТ **10**, 3434 (1968).
135. B. A. Cruz-Vidal, H. J. Gomborg et al., J. Phys. and Chem. Sol. **31**, 1273, 1281 (1970).
136. R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker, J. Appl. Phys. **36**, 3645 (1965).
137. Я. Е. Гегузин, Природа, № 6, 10 (1973).
138. А. Абдуллаев, Н. А. Витовский, Т. В. Машовец, Ю. Т. Морозов, ФТП **9**, 68 (1975).
139. А. М.-Э. Саар, А. А. Майсте, М. А. Эланго, ФТТ **15**, 2505 (1973).
140. А. А. Майсте, А. М.-Э. Саар, Б. А. Сорокин, М. А. Эланго, Опт. и спектр, **38**, 738 (1975).
141. А. П. Жураковский, В. Н. Кадченко, А. М.-Э. Саар, М. А. Эланго, Изв. АН СССР, сер. физ. **40**, 276 (1976).
142. M. Elango, Ch. Grähwiler, F. C. Brown, Sol. State Comm. **8**, 893 (1970).
143. К. Танимура, М. Fujiwara, Т. Окада, Т. Suita, Phys. Lett. **A50**, 301 (1974).
144. T. Tomiki, M. Ueta, J. Phys. Soc. Japan **14**, 602 (1959).
145. P. W. Palmberg, T. N. Rhodin, J. Phys. and Chem. Sol. **29**, 1917 (1968).
146. Н. А. Цаль, Ю. В. Каравани др., ФТТ **16**, 2440 (1974).
147. Я. Р. Боган, Я. А. Валбис, У. К. Кандерс, И. Ф. Лейнерте-Нейланде, Д. К. Миллер, А. А. Нагорный, Изв. АН СССР, сер. физ. **35**, 741 (1973).
148. V. H. Ritz, Phys. Rev. **A133**, 1452 (1964); **142**, 505 (1966).
149. E. Sonder, *ibid.* **B12**, 1516 (1975).
150. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лушчик, Т. А. Соовик, в кн. Радиационная физика — IV, Рига, «Зинатне», 1966, с. 71.
151. В. В. Антонов-Романовский, Кинетика фотолюминесценции кристаллов, М., «Наука», 1966.
152. В. Я. Грабовскис, Уч. зап. Латв. ГУ **245**, 73 (1975).
153. I. Tale, D. Millers, E. Kotomin, J. Phys. **C8**, 2366 (1975).
154. I. Fabrikant, E. Kotomin, J. Luminescence **9**, 502 (1975).
155. R. Balzer, Zs. Phys. **234**, 242 (1970).
156. А. В. Воробьев, Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина, Запасенная энергия в щелочногалогидных соединениях, Томск, ТГУ, 1969.
157. В. И. Готлиб, Я. Ж. Кристаксон, К. К. Шварц, Ю. А. Экманис, цит. в <sup>62</sup> сборник, с. 143.
158. Э. Л. Андроникашвили, Н. Г. Политов, in: Radiation Damage in Solids, v. 3, Vienna, 1963, p. 147.
159. L. W. Hobbs, A. E. Hughes, D. Pooley, Proc. Roy. Soc. **A332**, 267 (1973).
160. Д. И. Вайсбурд, И. Н. Балычев, Письма ЖЭТФ **15**, 537 (1972).