

538.95

СОЗДАНИЕ ДЕФЕКТОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПРИ РАСПАДЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

*М. И. Клиnger, Ч. Б. Луцик, Т. В. Машовси,
Г. А. Холодарь, М. К. Шейнман, М. А. Эланго*

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Введение	523
2.	Экспериментальное обнаружение создания и преобразования дефектов при возбуждении электронной подсистемы диэлектриков и полупроводников	524
3.	Возможные механизмы дефектообразования	528
4.	Электростатические механизмы образования дефектов.	530
	а) Основные теоретические представления.	530
	б) Экспериментальные проявления низкосимметричных электростатических механизмов в полупроводниках	533
5.	Создание дефектов при распаде экситонов и рекомбинации электронов и дырок в ионных кристаллах	537
	а) Экспериментальные проявления экситонного механизма создания дефектов	537
	б) Механизмы распада экситонов и рекомбинации электронов и дырок с рождением дефектов	539
	в) Создание дефектов в широкозонных оксидах	543
6.	Рекомбинационно-стимулированные и электронно-тепловые механизмы преобразования дефектов	543
7.	Безызлучательные электронные переходы с рождением дефектов	548
8.	Радиационные эффекты в неметаллических стеклах	551
9.	Заключительные замечания	553
	Список литературы	554

1. ВВЕДЕНИЕ

После создания основ квантовой теории твердых тел на протяжении многих десятилетий развития физики полупроводников и диэлектриков считалось общепринятым, что возбуждение электронной подсистемы кристалла приводит к перераспределению электронов между разрешенными энергетическими зонами и набором локальных электронных уровней в запрещенной зоне, обусловленных примесными и собственными дефектами кристалла. Считалось, что сам набор дефектов определяется предысторией образца и при возбуждении электронной подсистемы остается неизменным. В квантово-механической теории полупроводников и диэлектриков рассматривались два типа переходов между энергетическими уровнями: излучательные, ведущие к появлению люминесценции, и безызлучательные, приводящие к превращению поглощенной кристаллом энергии в малые колебания многих атомов, т. е. к выделению тепла.

В последние годы при активном участии авторов настоящего обзора было обнаружено и доказано, что возбуждение электронной подсистемы диэлектриков и полупроводников не только приводит к перераспределению электронов, но часто изменяет и сам набор точечных дефектов. Такое изменение осуществляется или при перестройке дефектов, уже существовавших до возбуждения электронной подсистемы, или в результате образования в кристалле пар

точечных дефектов «вакансия (v) — межузельный атом («интерстициал» — i)». Представление о таких (v , i)-парах ввели Иоффе и Френкель¹⁻³.

Создание и преобразование дефектов при возбуждении электронной подсистемы в неметаллических кристаллах представляет собой новый тип безызлучательных переходов в твердых телах, для которых характерно не выделение тепла, а большие (по сравнению с межатомными расстояниями в кристаллической решетке) смещения атома (нескольких атомов).

Цель настоящего обзора — рассмотреть экспериментальные проявления и механизмы явлений создания и преобразования точечных дефектов в твердых телах при возбуждении их электронной подсистемы и обсудить ключевые проблемы сложившейся в настоящее время в физике полупроводников и диэлектриков ситуации, требующей единого рассмотрения электронных возбуждений и точечных дефектов в твердых телах.

Рассматриваемый ниже круг вопросов приобрел большую актуальность не только из-за логики развития самой физики твердого тела, но и в связи с острой потребностью иметь радиационноустойчивые, слабо стареющие и не деградирующие материалы для ядерной энергетики, светотехники, опто- и микроэлектроники, лазерной техники и т. д., а также в связи с необходимостью иметь радиационночувствительные материалы для запоминающих устройств и других средств отображения информации.

Особенность настоящего обзора — стремление сопоставить и обсудить с единых позиций на уровне 1984 г. сложные явления, которые ранее рассматривались без достаточно тесного контакта специалистами, работающими в области физики полупроводников (см., например, монографии и обзоры⁴⁻¹¹) и физики люминесцирующих диэлектриков (см., например, обзоры¹²⁻¹⁶).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ СОЗДАНИЯ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ ДИЭЛЕКТРИКОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Для всех основных типов твердых тел (металлы, полупроводники, диэлектрики) реализуется универсальный механизм создания радиационных дефектов, обусловленный смещением атомов (ионов) кристаллической решетки из узлов в междоузлия при упругом рассеянии на атомах частиц достаточно высокой энергии (механизм упругого смещения). При умеренных энергиях первичный акт взаимодействия частицы с кристаллом прост — упругое парное соударение, подчиняющееся законам сохранения энергии и импульса, причем достаточным условием образования дефекта является передача атому (иону) кристаллической решетки некоторого количества энергии, превышающего характерную для данного кристалла пороговую энергию E_d порядка 10 эВ (см., например,^{17,18}).

Необходимо учитывать, что при взаимодействии частиц и фотонов с твердым телом основная доля их энергии расходуется не на процессы упругого смещения атомов, а на возбуждение электронной подсистемы кристаллов. Многие годы считали, что эта часть энергии не активна в смысле создания радиационных дефектов, однако уже давно накапливались данные, что в диэлектриках и полупроводниках радиационное дефектообразование связано не только с механизмом упругого смещения, но и с возбуждением электронной подсистемы кристалла.

В особенно отчетливой форме это проявилось при исследовании широкощелевых ионных диэлектриков, типичными представителями которых служат щелочно-галлоидные кристаллы (ЩГК). Еще Рентген и Иоффе¹⁹ показали, что ЩГК легко окрашиваются рентгеновскими лучами средней жесткости (10—100 кэВ). Основными центрами окраски служат F-центры — анионные вакансии, захватившие электрон²⁰. Энергия создаваемых рентгеновскими лучами фото- и комптон-электронов явно недостаточна для осуществления механизмов упругого смещения. Первоначально предполагали, что

к образованию F-центров ведет тривиальный захват электронов существующими в кристалле доррадиационными анионными вакансиями²⁰. Затем выяснилось²¹, что при комнатных температурах в ЩГК одиночные анионные вакансии практически отсутствуют (они ассоциированы с катионными вакансиями). Поэтому уже в пятидесятых годах начали изучать процессы преобразования дивакансий при захвате ими электронов и экситонов с рождением F-центров и смещением катионных вакансий. Электронно-ионные процессы преобразования доррадиационных дефектов существенно усложняют многие физические явления в ЩГК²².

В дальнейшем оказалось, что даже в выращенных из растворов при 260—300 К нитевидных ЩГК с исчезающе малым содержанием дивакансий и дислокаций рентгеновские лучи создают F-центры в концентрации до 10^{18} см⁻³²³, что значительно превышает число дефектов до облучения. Было

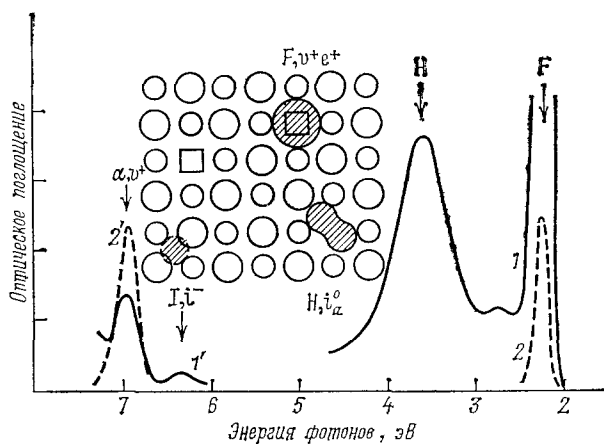


Рис. 1. Спектры оптического поглощения кристаллов KCl после облучения рентгеновской радиацией (1, 1') или создающими экситоны фотонами с энергией 7,77 эВ (2, 2') К.

На выставке в верхней части рисунка изображены модели френкелевских дефектов (F-, H- и α, I-пары)

обнаружено распухание ЩГК при рентгеновском облучении²⁴, причем параллельное исследование радиационных изменений плотности кристалла и постоянной решетки показало, что в ЩГК происходит рождение френкелевских v, i-пар (ФП)²⁵. Межузельные атомы галоида (H-центры) были обнаружены методом ЭПР²⁶. Стало ясно, что в ЩГК создание рентгеновских электронных возбуждений не только преобразует уже существовавшие доррадиационные дефекты, но и создает новые. В качестве примера на рис. 1 приведен спектр наведенного при 4,2 К рентгеновским излучением поглощения в кристалле KCl высокой чистоты²⁷. Две длинноволновые полосы поглощения соответствуют F-центрам (v^+ , e^-) и межузельным атомам галоида (i^0 ; F, H-пара), две коротковолновые полосы поглощения — анионным вакансиям (v^+ , α-центры) и межузельным ионам галоида (i^- , I-центры).

В 1959 г. Лущик, Лийдья и Яэк разработали методику измерения спектров создания F-центров монохроматической ультрафиолетовой радиацией и показали, что F-центры возникают при оптическом создании экситонов и рекомбинации электронов и дырок²⁸. Затем Лущик, Лийдья и Эланго показали, что облучение кристаллов NaCl в ядерном реакторе создает те же самые радиационные дефекты, что и облучение рентгеновскими лучами или вакуумной ультрафиолетовой радиацией, генерирующей экситоны (e^0) или электронно-дырочные пары (e^- , e^+)³⁰. На рис. 1 по данным Васильченко и др.^{30,27} приведены измеренные высокочувствительным люминесцентным методом изменения поглощения кристаллов KCl, обусловленные облучением при 4,2 К фотонами, селективно создающими в KCl экситоны. При больших дозах облучения получено 10^{18} см⁻³ ФП.

Возможность создания и преобразования дефектов в полупроводниках под действием облучения электронами или фотонами с энергией, заметно меньшей, чем необходимая для действия механизма упругого смещения, отме-

чалась в экспериментальных работах ³¹⁻⁴⁸. Первые целенаправленные исследования таких процессов при «подпороговых» энергиях облучения проводились Стародубцевым и др. (см., например, ³⁴), Рывкин ⁴⁹, Вавилов, Юнусов и др. ^{46,47}, Лашкарев, Шейнкман и др. ⁵⁰ разработали высокочувствительные фотоэлектрические и люминесцентные методы обнаружения радиационных дефектов в полупроводниках. Применение этих методик позволило обнаружить различные проявления подпорогового и надпорогового создания ФП в полупроводниках ⁴⁷⁻⁵⁶.

Работы Вавилова, Кива, Ниязовой и др. ^{40,47} были посвящены исследованию образования дефектов рентгеновскими лучами и электронами подпороговых энергий в кремнии. В качестве примера на рис. 2 приведены данные работы ⁴⁰, которые были интерпретированы авторами как обнаружение совпадения зависимости эффективности уменьшения проводимости

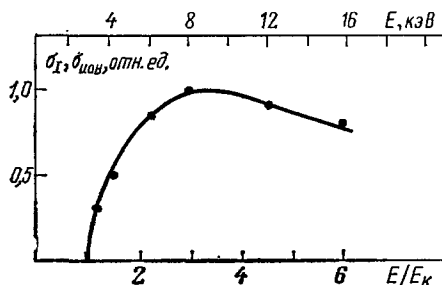


Рис. 2. Зависимость эффективности дефектообразования от энергии электронов E , которыми облучается кремниевая эпитаксиальная пленка, экстраполированная к нулевой толщине σ_I .

Кружки — экспериментальные данные, сплошная кривая — зависимость поперечного сечения ионизации К-оболочки от отношения E к энергии К-уровня E_K

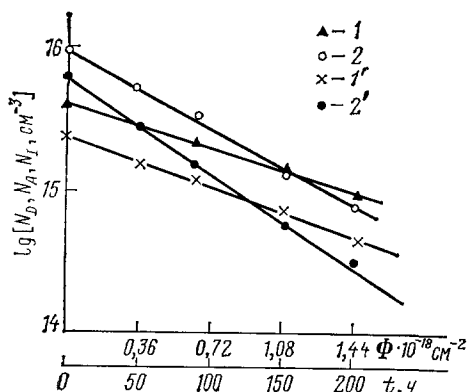


Рис. 3. Зависимости концентрации доноров N_D и акцепторов N_A (1, 2), а также ионизованных рассеивающих центров N_I (1', 2') от интегрального потока рентгеновских квантов для InSb — Mn (1, 1') и InSb — Ge (2, 2').

кремния от энергии действующих на кристалл электронов с известной спектральной зависимостью сечения ионизации К-оболочки атомов кремния, и, далее, как установление связи между образованием дефектов и ионизацией внутренних электронных оболочек этих атомов.

Действие весьма эффективного механизма дефектообразования при «подпороговом» облучении узкозонного полупроводника — антимонида индия — было обнаружено Витовским, Машовец и Рывкиным ^{42, 43, 51} (см. также ⁵²⁻⁵⁵). Сильнокомпенсированный антимонид индия р-типа облучался при 77 К рентгеновскими лучами с подпороговой энергией 250 кэВ. Проведенный на ЭВМ детальный анализ температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Холла показал, что доминирующим процессом при таком облучении является уменьшение концентраций доноров, акцепторов и соответствующее уменьшение концентрации ионизованных рассеивающих центров (N_D , N_A , N_I). Скорости уменьшения N_D и N_A одинаковы и экспоненциально уменьшаются с ростом дозы облучения (рис. 3). Подвижность дырок при этом растет. Полное восстановление исходных значений концентрации и подвижности дырок происходит при отжиге облученных кристаллов с элементарной стадией при $T < 100$ К, что интерпретировано как проявление простой структуры создаваемых и отжигаемых радиационных дефектов ⁵⁶⁻⁵⁸.

Важное значение имеют доказательства того, что дефектообразование в полупроводниках может происходить также при оптическом создании низ-

коэнергетических электронных возбуждений — электронов и дырок с энергиями, близкими к краю соответствующей зоны. Примером надежно идентифицированного процесса такого типа является фототермический распад донорно-акцепторной пары в полупроводниках, впервые изученный Шейнкманом с сотрудниками³⁸. Результаты этого процесса для CdS — Li проиллюстрированы на рис. 4. До облучения кристалла светом, создающим электронно-дырочные пары, наблюдается свечение донорно-акцепторных пар (0,95 мкм)

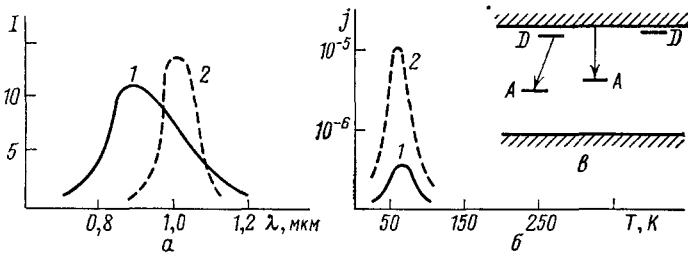


Рис. 4. Спектры люминесценции (а), термостимулированная проводимость (б) и энергетическая схема (в) кристалла CdS — Li до (1) и после (2) фотовозбуждения, вызывающего диссоциацию донорно-акцепторных пар

и очень слабый пик термостимулированной проводимости (60 К). После облучения свечение 0,95 мкм ослабляется, и резко усиливается свечение 1,01 мкм, обусловленное рекомбинацией электронов на свободном акцепторе. Одновременно резко усиливается пик термостимулированной проводимости, обусловленной свободным донором.

Взаимосвязь процессов образования дефектов и захвата ими электронов проводимости проявляется во многих полупроводниковых соединениях и в условиях термодинамического равновесия. Винецкий и Холодарь идентифицировали подобную ситуацию на примере высокотемпературной проводимости закиси меди. Дырочная проводимость Cu_2O не является собственной, как полагали ранее, а обусловлена образованием пар Френкеля в подрешетке меди и ионизацией акцепторной вакансии v_{Cu} (*). В чистых и хорошо отожженных кристаллах Cu_2O , в соответствии с термодинамическими расчетами, в высокотемпературной области зависимости концентрации дырок от температуры $n(T)$ проявляется два участка (рис. 5). Наклон зависимости $\ln n(T^{-1})$, соответствующий образованию ионизованных вакансий v_{Cu} , с ростом T сменяется меньшим наклоном, соответствующим слабой ионизации рождаемых v_{Cu} . Равновесная концентрация v_{Cu} существенным образом определяется степенью их ионизации, т. е. равновесной концентрацией свободных носителей заряда^{59,60}.

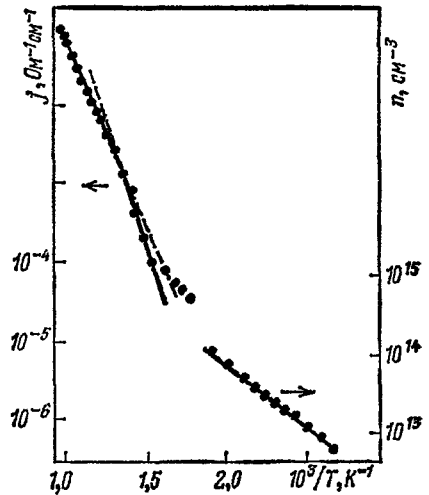


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости и числа носителей тока в кристаллах Cu_2O

*) Представление о таком типе равновесной проводимости полупроводников⁶¹ — собственно-дефектной проводимости — развивалось для кристаллов CdS Бёером и др., однако доказательства собственно-дефектного характера высокотемпературной проводимости CdS не получены.

3. ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ

После обнаружения процессов создания и преобразования радиационных дефектов в диэлектриках и полупроводниках рентгеновской радиацией и электронами подпороговых энергий возникла проблема возможных механизмов этого явления. Из спектров характеристических потерь энергии электронов в твердых телах было ясно, что при взаимодействии электронов с кристаллами возникают плазмоны, рентгеновские и оптические экситоны, разделенные электроны и дырки. Изучение спектров поглощения кристаллов в ультрамягкой рентгеновской области спектра выявило структуру рентгеновских спектров, связанную с возбуждением и ионизацией внутренних электронных оболочек ионов кристаллической решетки. Подпороговое образование дефектов в твердых телах естественно связать с созданием рентгеновских электронных возбуждений (x), плазмонов (p), оптических экситонов (e^0) или электронно-дырочных пар (e^-, e^+). Аннигиляция этих электронных возбуждений в регулярных (бездефектных) областях кристаллической решетки (R), около точечных дефектов и их простых ассоциаций (P), около линейных дефектов — дислокаций (D) или вблизи поверхностных дефектов (S) может в принципе привести к образованию новых дефектов или преобразованию уже существующих в кристалле дорadiационных дефектов, хотя реальные эффективности этих процессов могут отличаться на много порядков.

Лущик, Лийдья, Эланго и др. рассмотрели общую классификацию возможных подпороговых механизмов дефектообразования в твердых телах при распаде различных электронных возбуждений с рождением дефектов в различных элементах структуры кристалла⁶⁰. Она с некоторыми изменениями воспроизведена в таблице. Буквой Э обозначены экспериментально наблюдаемые механизмы, буквой Т — теоретически рассмотренные случаи. Классифицированы низкотемпературные ситуации, когда исключено тепловое

Т а б л и ц а

Классификация механизмов дефектообразования в ионных кристаллах (И) и полупроводниках (П) при распаде различных электронных возбуждений (e^0 ; e^- ; e^+ ; e_M^0 ; p ; x) в регулярных участках кристалла (R) и около точечных (P), линейных (D) и поверхностных (S) дефектов

	e^0		e^-, e^+		e_M^0		p		x	
	И	П	И	П	И	П	И	П	И	П
R	Э, Т		Э, Т		Э?	Т		Т?	Т	Э, Т?
P	Э		Э	Э, Т		Э?				Э, Т
D									Э, Т	
S										

создание дефектов. При высоких температурах круг возможных механизмов создания и преобразования дефектов при возбуждении электронной подсистемы расширяется. Винецкий и Холодарь показали^{5, 6}, что даже введение в кристалл термализованных электронов проводимости (e^-) или дырок (e^+) может увеличивать на порядки величины вероятности процессов теплового создания дефектов (подробнее в гл. 6).

Исторически первыми для объяснения радиационного дефектообразования в ЦГК под действием рентгеновских лучей были привлечены x , R -механизмы (см. таблицу). В 1954 г. Варли высказывал гипотезу⁶⁴ о том, что рождение анионных вакансий и интерстициалов в ЦГК происходит из-за многократной ионизации ионов галоида, что создает неустойчивую группи-

ровку из семи расположенных рядом положительных ионов, которая за время короткого существования успевает преобразоваться так, что ион галоида выбрасывается в междоузлие, оставляя вакансию.

Эта точка зрения получила широкое распространение⁶⁵, но, как теперь ясно, механизм Варли не объясняет основных процессов дефектообразования в ЩГК. Эланго и Саар⁶⁶ осуществили прямое сравнение эффективностей создания F, H-пар в KCl фотонами 195 эВ и 205 эВ — до и после порога двухкратной ионизации ионов Cl⁻ (рис. 6, а). Хотя при переходе от 195 эВ к

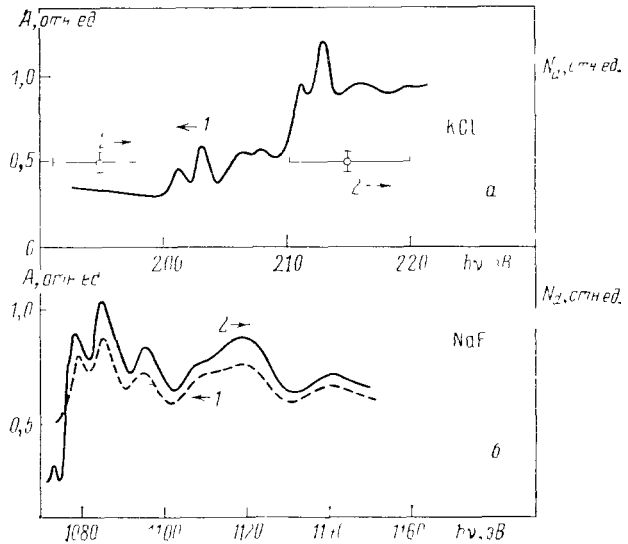


Рис. 6. Спектры поглощения (1) и спектры создания дефектов (2) для создания кристаллов KCl (а) и NaF (б)

205 эВ можно «включить» механизм Варли, различие эффективностей создания F, H-пар не превысило 5%. Кив, Малкин и Эланго рассмотрели причины малой эффективности осуществления механизма Варли в регулярных участках плотноупакованной кубической кристаллической решетки ЩГК^{67, 68}. Был сделан вывод, что около поверхности ЩГК радиационное дефектообразование должно быть значительно более эффективным (χ , S-механизм). Выполненные недавно эксперименты по влиянию рентгеновского синхротронного облучения на кристаллы NaF с протонно-массо-спектроскопическим анализом продуктов выброса вещества в вакуум показали (рис. 6, б), что спектр создания фотодиссоциации поверхности NaF на фтор и натрий повторяет спектр фотоионизации К-оболочки натрия⁶⁹.

В работах Кива и др.^{70, 39, 40, 45} были сделаны попытки применить модель Варли к атомарным полупроводникам. При этом роль аниона играет собственный атом решетки, а роль катионов — одна или более дырок на ближайших соседях.

Общие теоретические исследования Клингера и др.^{8, 71} и экспериментальные работы Машовец и др.^{8, 9} показали, что в полупроводниках эффективны χ , R-механизмы, рассматриваемые в разделе 4, тогда как модель Варли и соответствующий χ , R-механизм практически несущественны.

В диэлектриках и полупроводниках собственное поглощение имеет сложную структуру, часть которой обусловлена созданием метастабильных экситонов (e_M^0), накладывающихся по энергии на континуум межзонных переходов. Несмотря на возможность частичной автоионизации метастабильных экситонов, некоторая часть e_M^0 дает в кристаллах так называемое «надкраевое излучение»⁷² и может в принципе испытывать распад с рождением дефектов⁷³. Применительно к полупроводникам процессы такого типа (e_M^0 , R-механизмы) теоретически исследованы Толпыго, Тележковым и др.⁷⁵.

Плазмонные механизмы дефектообразования в полупроводниках и диэлектриках пока экспериментально не обнаружены. Попытка их теоретического рассмотрения сделана Оксенгендлером⁷⁴.

Как уже отмечалось, для ЩГК с достоверностью установлена возможность рождения дефектов Френкеля при аннигиляции экситонов или рекомбинации электронов и дырок как в регулярных участках кристалла, так и около дефектов (e^0, R ; e^0, P ; e^-, e^+, R ; e^-, e^+, P)^{12, 14, 76}. Причиной этих явлений следует считать сильное локальное электрон-фононное взаимодействие и малую по сравнению с энергией экситонов энергию создания ФП в ЩГК (см. гл. 5). В полупроводниках (CdS, InSb, Si, Ge и др.) энергия экситонов значительно меньше, чем энергия создания дефектов, и низкотемпературные e^0, R и e^-, e^+, R -механизмы пока, по-видимому, еще не обнаружены, но найдены многочисленные проявления механизмов e^-, e^+, P ; e^-, e^+, D и т. д.¹¹.

При рассмотрении процессов дефектообразования в твердых телах принято различать два типа механизмов: ударные (быстрые) и неударные (медленные). Процессы рождения v, i -пар со временем атомных смещений $\tau_{cm} \ll \tau_D \equiv \omega_D^{-1}$ (ω_D — дебаевская частота) естественно назвать ударными, тогда как процессы с $\tau_{cm} \geq \tau_D$ — неударными. Типичным примером ударного механизма является классический механизм упругих смещений, а эффективного неударного механизма — e^0, R -механизм в ЩГК. Как видно из дальнейшего, для дефектообразования при распаде электронных возбуждений типичны неударные механизмы с энергией атомного смещения $E_{cm} < E_d$.

4. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ

а) Основные теоретические представления

Электростатические механизмы создания дефектов осуществляются в ситуациях, когда энергия электростатического взаимодействия заряженных электронных возбуждений с другими зарядами, диполями и т. п. заметно превышает энергии других взаимодействий в кристалле. Теоретическое рассмотрение таких механизмов Клингером^{71, 77, 78} показало, что возникающая электростатическая неустойчивость атомной конфигурации может обуславливать атермическое (не зависящее от температуры) рождение дефекта при распаде низкосимметричного возбуждения, тогда как высокосимметричным возбуждениям (в частности, в известной модели Варли) отвечают, скорее, малоэффективные термические активированные процессы.

Наиболее эффективный низкосимметричный механизм^{71, 77, 78} обусловлен отталкиванием положительных ионов в неметаллических твердых телах, прежде всего в полупроводниках, в которых исходно существуют положительно заряженные центры с зарядом $q_1 |e| (\geq |e|)$ и достаточно высокой относительной концентрацией c_+ (< 1). Сущность этого механизма как в кристаллах (в частности, полупроводниках типа Ge, A_3B_5), так и в аморфных, стеклообразных (α -As₂Se₃, α -Se и т. п.) полупроводниках такова. Ионизация внутренней i -й оболочки атома в поле излучения высокой энергии ($\geq 10^2$ эВ) порождает благодаря оже-процессу положительный заряд $q_2^{(i)} |e| (\geq 2 |e|)$ с конечным временем жизни $\tau_i^{(i)}$. Если этот заряд возникает около положительно заряженного центра, образуется низкосимметричное возбуждение локальной атомной конфигурации — пара положительных ионов на расстоянии $R \geq a$ (a — межатомное расстояние), выделенная тем, что характерная энергия их отталкивания $E_0^{(i)}(R)$ значительно превышает энергию других взаимодействий. Электрическая неустойчивость, приводящая к смещению одного из ионов из узла в (неближайшее) междоузлие и образованию долгоживущей френкелевской пары, возникает, когда энергия кулоновского отталкивания $E_0^{(i)}(R) = q_1 q_2^{(i)} e^2 / \kappa(R) R$ достаточно велика,

$$E_0^{(i)}(R) - E_{cm}^i \equiv \Delta_i > 0 \quad (4.1)$$

($\kappa(R)$ — эффективная диэлектрическая проницаемость среды для пары ионов). Во всяком случае, рождение френкелевской пары при выполненном условии (4.1) не требует конечной энергии активации. Характерная (наименьшая) энергия смещения $E_{\text{см}}^{(i)}$, необходимая для создания долгоживущей френкелевской пары, имеет масштаб энергии E_{T} ее теплового образования, $E_{\text{T}} \ll E_{\text{см}}^{(i)} \ll E_{\text{д}}$, а типичное время смещения иона сравнимо с $\tau_{\text{D}}^{-1} \equiv \omega_{\text{D}}^{-1}$, $\tau_{\text{см}}^{(i)} \approx (1-3) \cdot 10^{-14}$ с $\gg \tau_{\text{D}}$.

Полная вероятность элементарного акта создания долгоживущей френкелевской пары, вычисленная в квазиклассическом приближении (для атомов) в рамках теории внезапных возмущений, имеет вид ^{71,77}

$$W^{(i)} \equiv W^{(i)}(R) \approx \exp\left(-\frac{\tau_{\text{см}}^{(i)}(R)}{\tau_l^{(i)}}\right). \quad (4.2)$$

Такой процесс не зависит от температуры T (атермичен), $dW^{(i)}/dT = 0 = d\sigma_{\text{I}}/dT$, при

$$\frac{dc_+}{dT} = 0, \quad \frac{d\sigma_{\text{ион}}^{(i)}}{dT} = 0 = \frac{d}{dT} \frac{\tau_{\text{см}}^{(i)}}{\tau_l^{(i)}}, \quad (4.2')$$

причем при обычных $c_+ Z_1 < 1$ сечение процесса

$$\sigma_{\text{I}} = c_+ \sum_i \sigma_{\text{ион}}^{(i)} Z_1 \equiv \sum_i \sigma_{\text{I}}^{(i)}, \quad Z_1 = \sum_{R \geq a} W^{(i)}(R), \quad (4.3)$$

где $\sigma_{\text{ион}}^{(i)}$ — полное сечение ионизации i -й оболочки. Рассматриваемый процесс наиболее эффективен, когда длительность $\tau_l^{(i)}$ отгалкивания ионов достаточно велика,

$$\tau_l^{(i)} \gg \tau_{\text{см}}^{(i)}(R) \gg \tau_{\text{см}}^{(i)}(a) \quad \text{при} \quad R \geq a. \quad (4.4)$$

Теория позволяет вычислить или оценить параметр Z_1 эффективности механизма, причем $Z_1 \gg z$ при (4.1) и (4.4) (z — координационное число собственного атома). Область наибольшей эффективности процесса около заряженного центра, характеризуемая радиусом R , определяется условиями (4.1) и (4.4). При обычно реализуемых в полупроводниках ситуациях условия атермичности (4.2') и высокой эффективности (4.4) процесса практически выполнимы: $Z_1 \sim (R_1/a)^3$ при $R_1 \geq a$ для типичных $q_2^{(i)}$, $2 \leq q_2^{(i)} < 10$, и $\tau_l^{(i)} \approx 10^{-13} - 10^{-14}$ с $\gg \tau_{\text{см}}^{(i)}(a) \approx (1-3) \cdot 10^{-14}$ с. Последняя оценка соответствует осуществлению выявленного в ⁷¹ эффекта «замедления» всплывтия ожедырки из i -й внутренней оболочки атома в широкую валентную зону с характерной для полупроводников типа Ge, A_3B_5 и A_2B_6 шириной $D_v \gg 3$ эВ (по сравнению с «всплывтием» в валентную оболочку отдельного атома).

Таким образом, эффективность рассматриваемого механизма ограничена лишь малостью c_+ , при обычных значениях $c_+ \ll 10^{-1}$. При этом величина его сечения σ_{I} может заметно превышать характерное значение сечения образования ФП при механизме упругих смещений (для энергий облучения, близких к пороговой) $\sigma_{\text{д}} \sim 10^{-24}$ см²: $\sigma_{\text{I}} \geq \sigma_{\text{д}}$ при $c_+ \geq 10^{-3} - 10^{-4}$ и $Z_1 \approx 1 - 10$ и при типичных значениях $\sigma_{\text{ион}}^{(i)} \sim 10^{-20}$ см². Этот вывод не адекватен ситуации при (фото) ионизации валентной оболочки ($i \equiv v$) атома в кристалле, поскольку $\tau_l^{(v)} \approx \tau_v \approx \hbar/D_v < 10^{-15}$ с при обычных $D_v \gg 3$ эВ, но вновь может стать справедливым для аморфных полупроводников при низких T и определяемых перескоками $\tau_l^{(v)} \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow 0$ (см. ⁷⁷ и гл. ⁸).

Когда условие (4.1) не выполнено, процесс все еще может реализоваться как термически активированный.

Как показано Клингером, распадающиеся низкосимметричные электронные возбуждения, связанные с парами ионов разных знаков (ионизованными атомами около существующих отрицательно заряженных центров — акцеп-

торов с концентрацией $c_- < 1$ и т. п.), также могут усилить дефектообразование (по сравнению с тепловым) за счет межсионного притяжения и понижения энергии образования ФП. При этом процесс термически активирован, $W_{\pm}(R) \ll \ll \exp(-\tau_{\text{см}}^{(i)}(R)/\tau_i^{(i)}) \exp(-\varepsilon_a^{(i)}(R)/T) \ll \ll \exp(-\tau_{\text{см}}^{(i)}(R)/\tau_i^{(i)})$ при энергии активации $\varepsilon_a^{(i)}(R) > T$ для $E_{\text{см}}^{(i)} > |E_0^{(i)}(a)|$ (или, возможно, атермичен при $\varepsilon_a^{(i)} = 0$, если $E_{\text{см}}^{(i)} < |E_0^{(i)}(a)|$) и может быть эффективным при достаточно больших $c_- (< 1)$.

Роль исходного заряженного центра может играть, в частности, остов донорного (+) или акцепторного (-) центра большого радиуса (поэтому механизм часто называют «примесно-ионизационным») или глубокий центр с автолокализованным на нем носителем заряда, дыркой (+) или электроном (-) в полупроводниках, катион (+) в ионном кристалле и собственная дырочная (+) или электронная (-) пара в стеклообразном полупроводнике (см. ^{79a, 8, 200} и гл. 8).

Другого типа механизм дефектообразования, связанный с электростатическими взаимодействиями, может реализоваться, когда распадающиеся электронное возбуждение и локальная конфигурация высокосимметричны, имея точечную симметрию рассматриваемого трехмерного кристалла (например, когда адекватна модель Варли ⁶⁴). Хотя для такой многочастичной системы количественные соотношения для вероятностей $W_S^{(i)}$ и сечения $\sigma_i^{(s)}$ процесса дефектообразования, по-видимому, отсутствуют (см. ^{71, 78b}), качественный анализ позволяет полагать, что элементарный акт процесса состоит в следующем. Отталкивание собственных положительных ионов (с зарядом e_0) от возникающего за счет ионизации заряда $q_2^{(i)} |e|$ приводит к их медленному смещению $u_j (\ll a/2)$ с образованием диполей ($j = 1, 2, \dots, z$). Взаимодействие заряда с диполями, с энергией $E_{\text{сп}}^{(i)} < 0$, и тепловые флуктуации приводят к понижению симметрии локальной конфигурации и энергии теплового образования ФП и, следовательно, к росту вероятности дефектообразования, $W_T \rightarrow W_S^{(i)} \ll \ll \exp(-t_{\text{см}}^{(i)}(\tau_{\text{см}}^{(i)})^{-1}) \exp(-E_S^{(i)}/T)$, причем $E_S^{(i)} = 0$ при $Q_i \equiv E_{\text{см}}^{(i)} - (E_0^{(i)} - c_1 |E_{\text{сп}}^{(i)}|) < 0$, но может быть и $E_S^{(i)} = Q_1$ при $Q_1 > 0$ ($c_1 \sim 1$). Можно ожидать, что в такой системе реальное время смещения иона (из узла) $t_{\text{см}}^{(i)} \gg \tau_{\text{см}}^{(i)}$ и заряд-дипольное взаимодействие может заметно ослаблять кулоновское отталкивание. При этом обсуждаемый механизм должен иметь экспоненциально малое сечение, и это соответствует тому, что такой процесс не наблюдался экспериментально в трехмерном кристалле, см. ^{8, 12, 71} (ситуация может быть иной для подобного процесса на поверхности кристалла, характеризующегося более низкой симметрией, чем точечная симметрия решетке; см. гл. 3 и ⁶⁷⁻⁶⁹).

Для рассматриваемых электростатических механизмов время атомного смещения сравнимо с τ_D , так что их оправданно считать «медленными», неударными.

Как уже отмечалось, в ранних попытках применить модель Варли к полупроводникам типа Ge и A_3B_5 ^{40, 45, 47} полагалось, что образование френкелевской пары (ФП) обусловлено отталкиванием между двумя дырками, созданными ионизацией глубокой оболочки атома и смещенными на соседние ковалентные связи в регулярном кристалле. Однако при типичных $D_v \gg \gg 3$ эВ в случае $D_v \gg U_c$ (U_c — энергия междырочного отталкивания), время жизни таких дырок очень мало ($\tau_i^{(v)} \approx \tau_v \ll 3 \cdot 10^{-16}$ с), так что практически неудачное рождение ФП подавлено экспоненциально, в меру малости $\exp(-\tau_{\text{см}}^{(v)}/\tau_i^{(v)})$ при $\tau_{\text{см}}^{(v)} \approx 10^{-14} - 10^{-13}$ с и $\tau_{\text{см}}^{(v)}/\tau_i^{(v)}$ масштаба 50—100 *).

*) В альтернативном случае $U_c > D_v$ ширина зоны, соответствующей когерентному перемещению в регулярном кристалле пар «неразделенных» дырок, равна $D'_v \sim D_v^2/zU_c < < D_v$ (z — координационное число); см., например, ^{79b}, а также ²⁰⁸. При практически

Таким образом, эффективные ударные, электростатические механизмы создания первичных (и преобразования существующих) дефектов в полупроводниках соответствуют низкосимметричным моделям, рассмотренным Клингером (а не моделям типа Варли): определяющим их элементом являются дорадиационные заряженные центры.

б) Экспериментальные проявления
низкосимметричных электростатических
механизмов в полупроводниках

Рассмотрим теперь экспериментальные проявления высокоэффективного низкосимметричного электростатического механизма, получившего название «примесно-ионизационного» механизма^{8, 51-56}. В этом случае возможно

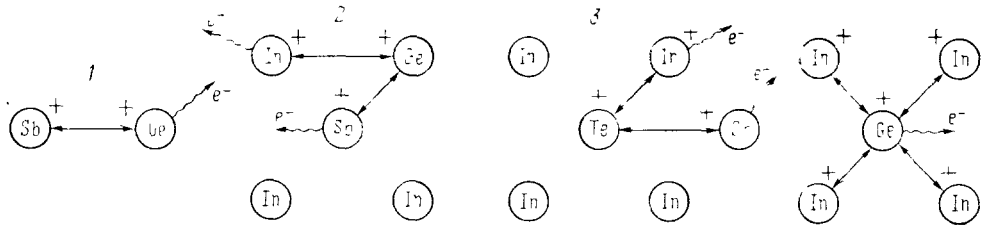


Рис. 7. Возможны случаи образования френкелевских дефектов в легированных атомарных полупроводниках и кристаллах InSb

количественное сопоставление экспериментальных результатов с предсказаниями теории Клингера, рассмотренными в предыдущем разделе.

На рис. 7 на примере антимионида индия схематически показаны возможные случаи образования пар и групп положительных ионов в соединениях A_3B_5 . В присутствии доноров возможно образование пар положительных ионов: при замещении атома V группы (сурьмы) атомом VI группы (теллуром) и при ионизации любого из ближайших собственных атомов возникает пара положительных ионов (случай 1). То же происходит при замещении атома III группы (индия) атомом IV группы (германием) — вновь при ионизации любого из ближайших собственных атомов образуется пара положительных ионов (случай 2). При ионизации глубокой оболочки примесного атома германия, замещающего сурьму (случай 3), может появиться заряд за счет оже-процесса и возникает группа из пяти положительных ионов. Эта ситуация представляется подобной, но не идентичной ситуации, рассмотренной Варли⁶⁴, которая, однако, не приводит к эффективному образованию дефектов (см. выше). В случае 3 решающую роль играет то обстоятельство, что примесный ион германия обладает акцепторным состоянием вблизи края валентной зоны, что существенно увеличивает время локализации положительного заряда на примесном ионе и, следовательно, вероятность дефектообразования. Во всех рассмотренных случаях образующиеся дефекты относительно просты по структуре. Если из узла выходит собственный атом, то наряду с собственным межузельным атомом появляется вакансия, и может образоваться комплекс вакансия + донор. Если из узла выходит примесь, образуются примесный межузельный атом и вакансия.

встречающихся в алмазоподобных полупроводниках ($z = 4$) значениях $D_V \gg 3$ эВ, если $U_C \ll 5-10$ эВ, $1 > D_V' D_V^{-1} > 0,1$ и, следовательно, $\tau_l^{(v)} \approx \tau_v' \approx \hbar D_V' < 3 \cdot 10^{-15}$ с, так что $\tau_{см}^{(v)}$, τ_v' все еще может быть большим, а обсуждаемый механизм дефектообразования экспоненциально слабым (хотя и сильнее, чем при $U_C \ll D_V$). Фактически, однако, в таких полупроводниках, скорее, $U_C \ll 1$ эВ (см. ⁸⁰, ³⁰⁰).

Экспериментальные результаты различных авторов были количественно проанализированы с точки зрения возможности их интерпретации в терминах примесно-ионизационного механизма в работах ^{77,78}. С этой целью проводилось сравнение расчетного и экспериментального сечений дефектообразования для каждого случая наблюдения образования дефектов при «подпороговом» облучении. Сопоставление сечений проводилось следующим образом. Вычислялось отношение $\sigma_{\text{экс}} (c + \sum_i \sigma_{\text{ион}}^i)^{-1}$, равное $Z_{\text{экс}}$, в случае, если действует примесно-ионизационный механизм. Если значение отношения

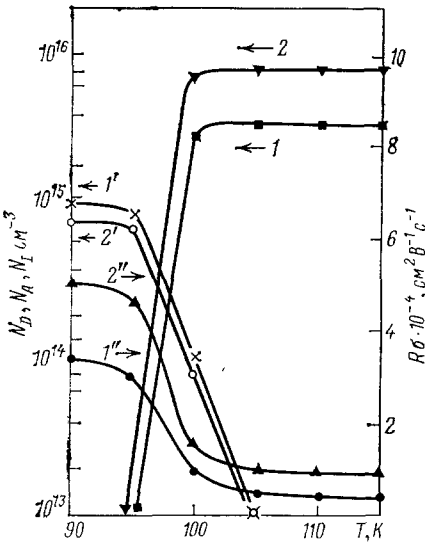


Рис. 8. Изохронный термический отжиг эффектов, наведенных облучением рентгеновской радиацией в кристаллах InSb — Mg (1) и InSb — Ge (2).

При отжиге изменяются концентрации доноров N_D и акцепторов N_A (1, 2), концентрации рассеивающих дырки центров N_I (1', 2') и подвижности дырок при 20 К (1'', 2'')

лежит в указанных выше для $Z_{\text{экс}}$ разумных пределах, то можно с большой степенью уверенности полагать, что наблюдается действие примесно-ионизационного механизма, причем «действующими» являются те электронные оболочки, при ионизации которых значение $Z_{\text{экс}}$ оказывается более разумным. Таким способом были проанализированы практически все известные из литературы случаи наблюдения «подпорогового» дефектообразования в полупроводниках. Оказалось, что почти все эти результаты (кроме случая кремния) могут быть интерпретированы с помощью представлений о примесно-ионизационном механизме.

Кремний, легированный мышьяком до концентрации $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, облучался электронами с энергией 9 кэВ, а затем исследовался методом обратного рассеяния ионов H^+ . При этом непосредственно определялась концентрация атомов As, смещенных из узлов (в том числе и входящих в состав комплексов вакансии + донор), т. е. именно тех дефектов, которые могут возникнуть при действии примесно-ионизационного механизма. Значение $Z_{\text{эфф}}$ (даже если полагать, что дефекты образуются при ионизации только K^- -оболочки) мало

($\leq 0,002$), т. е. механизм в кремнии не эффективен.

Результаты, полученные для германия, могут быть хорошо интерпретированы в терминах примесного электростатического механизма, если считать, что дефекты возникают при ионизации K^- и L^- -оболочек при комнатной температуре. В этом случае значение $Z_{\text{экс}}$ оказывается близким к 4, т. е. в дефектообразовании могут участвовать атомы из первой координационной сферы по отношению к примесному атому.

Для p-InSb обнаруживаются все присущие примесно-ионизационному механизму особенности дефектообразования ^{51, 52, 54}. Под действием рентгеновского облучения (60 кэВ) при температуре ниже 100 К (область устойчивости дефектов) концентрация электрически активных примесных атомов (доноров и акцепторов) в сильно компенсированных кристаллах экспоненциально уменьшается с ростом дозы облучения (см. рис. 3). Это означает, что сечение процесса «дезактивации» примесных атомов (т. е. сечение процесса образования дефектов, включающих примесные атомы) линейно зависит от концентрации электрически активных примесных атомов, как это и следует из теории. Независимо определенная из значений подвижности носителей тока концентрация заряженных рассеивающих центров также уменьшается

с ростом дозы (см. рис. 3). Отжиг дефектов происходит (рис. 8) в пределах одной четко выраженной стадии, что свидетельствует о простоте их пространственной структуры.

Для бинарного соединения оценка $Z_{\text{эксц}}$ может быть сделана двумя способами — в предположении, что ионизуется регулярный атом (индия или сурьмы), расположенный вблизи примесного донора, или в предположении, что ионизуется примесный атом (акцептор — германий в подрешетке сурьмы). И в том и в другом предположениях значение $Z_{\text{эксц}}$ оказывается разумным, если считать, что дефекты образуются при ионизации любой из глубоких

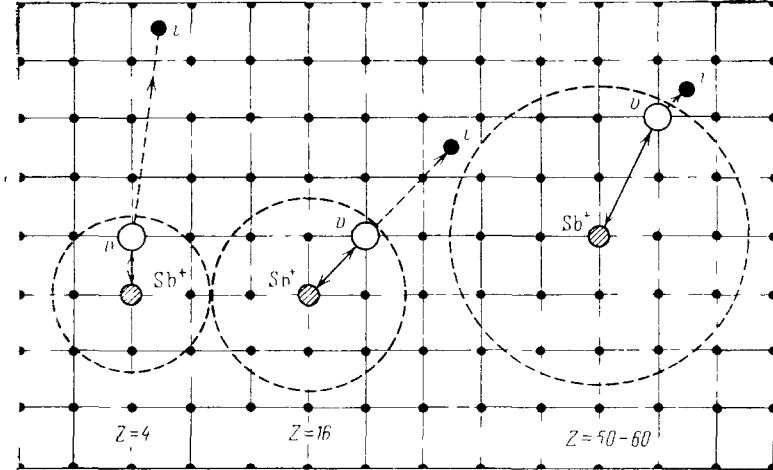


Рис. 9. Схематическая иллюстрация особенностей разделения вакансий (v) и междоузельных атомов (i) для примесно-ионизационного механизма дефектообразования в легированном сурьмой германии при разных расстояниях между понижуемым атомом и заряженной примесью

оболочек индия или сурьмы, включая подвалентную N-оболочку, или при ионизации любой из глубоких оболочек примесного атома Ge; $Z_{\text{эксц}} \approx 20$ в условиях облучения при 4,2 К и $Z_{\text{эксц}} \approx 2$ при $T_{\text{обл}} = 77$ К. Эксперименты показали, что эффективность электростатического механизма повышается при понижении температуры. Поскольку ни кулоновское взаимодействие, ни оже-процесс не зависят от температуры, остается предположить, что дефекты с малым $Z_{\text{эксц}}$ (т. е. дефекты, образованные с участием более близких соседей примесного атома) оказываются более устойчивыми. Это может быть следствием двух причин: 1) чем меньше расстояние между положительными ионами, тем больше их кулоновское взаимодействие и больше расстояние между образовавшимися вакансиями и междоузельным атомом, а следовательно, меньше вероятность рекомбинации v, i-пары; 2) при малом расстоянии между положительными ионами больше вероятность образования устойчивого комплекса «вакансия + атом примеси». Эта ситуация поясняется рис. 9.

В работе Вавилова с сотрудниками^{57, 58} наблюдалось «подпороговое» дефектообразование в алмазе, которое авторы интерпретируют в терминах «примесно-ионизационного» механизма. Удалось наблюдать энергетический порог возникновения катодолуминесценции, обусловленной появлением вакансий. Этот порог совпадает с энергией ионизации K-оболочки примесных атомов Mn, Co, Fe (рис. 10). Авторы полагают, что в роли исходно существовавших положительных ионов могут выступать ионы азота (доноры).

При надпороговом облучении действие примесно-электростатического механизма чаще всего маскируется действием механизма упругого смещения.

Машовец с соавторами было показано^{53, 55}, что существуют условия, которые обеспечивают возможность наблюдения примесно-ионизационного механизма даже при надпороговом облучении. Одним из таких условий является большая концентрация соответствующей примеси. Так, для *n*-Ge была получена зависимость сечения образования дефектов, включающих атом примеси

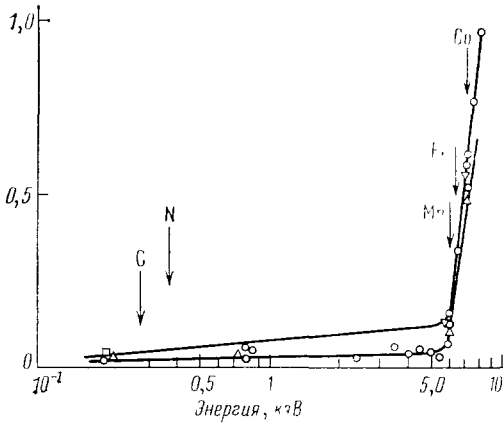


Рис. 10. Зависимость интенсивности катодолуминесценции различных центров от энергии облучающих электронов в алмазе типа Ia^{57, 58}.

Стрелками обозначены энергии ионизации К-оболочек некоторых элементов, присутствующих в алмазе в качестве примеси

У группы, от концентрации этой примеси (рис. 11)^{53, 55}. Значение сечения при концентрациях $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ хорошо согласуется с сечением для механизма упругого смещения*). Затем начинается быстрый рост сечения образования дефектов, сечение становится пропорциональным концентрации доноров,

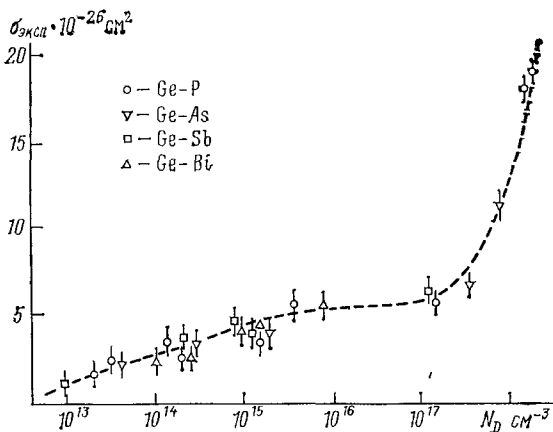


Рис. 11. Зависимость эффективного сечения дефектообразования в кристаллах Ge с разной концентрацией N_D доноров (P, As, Sb, Bi)

как это и должно быть при действии рассматриваемого низкосимметричного электростатического механизма; при этом $Z_{\text{эксп}} = 3,5$. Благоприятные для наблюдения действия примесно-ионизационного механизма условия при «надпороговом» облучении создаются также, если облучение происходит при низкой температуре, когда собственные дефекты, созданные посредством механизма упругого смещения, неподвижны и не могут взаимодействовать с примесными атомами. Такого рода процесс, проявляющийся в уменьшении концентрации мелких доноров, наблюдался в⁵⁶ на антимониде индия, в условиях его облучения γ -лучами при 4,2 K.

*) Участок слабого роста сечения в области малых концентраций хорошо описывается в предположении о зависимости вероятности разделения вакансии и межузельного атома от положения уровня Ферми.

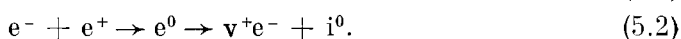
5. СОЗДАНИЕ ДЕФЕКТОВ ПРИ РАСПАДЕ ЭКСИТОНОВ И РЕКОМБИНАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

а) Экспериментальные проявления экситонного механизма создания дефектов

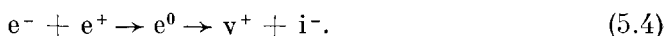
В 1959—1965 гг. для ЦГК были измерены зависимости числа F-центров от энергии падающих на кристалл фотонов (5—21 эВ) (так называемые спектры создания дефектов) и показано, что F-центры (v^+e^-) наиболее эффективно рождаются при селективном создании фотонами экситонов, а также при рекомбинации электронов и дырок^{28, 29, 62, 81—83}.

Основываясь на этом факте, Витол, Луцик и Эланго высказали гипотезу, что к рождению радиационных дефектов в ЦГК приводит безызлучательная аннигиляция автолокализующихся экситонов или рекомбинация электронов с автолокализованными дырками^{84—87}. Одновременно к такому же предположению пришли Херш⁸⁸ и Пуули⁸⁹. Эта гипотеза была подтверждена прямыми экспериментами. В работах^{90—92} для KCl и KBr люминесцентными методами и методом экзоелектронной эмиссии при оптическом создании экситонов было обнаружено рождение не только F-центров, но и межузельных атомов галоида. В^{93, 94} для KCl — Tl и KCl — Ag методом ЭПР и оптическими методами было зарегистрировано рождение H-центров при фотостимулированной рекомбинации электронов с автолокализованными дырками.

В ЦГК при оптическом создании экситонов (e^0) и электронно-дырочных пар (e^-, e^+) осуществляются реакции



Луцик, Витол, Васильченко и др. обнаружили⁹⁵, что при 4,2 К оптическое создание экситонов приводит в KCl, KBr, RbBr и CsBr не только к созданию F, H-пар, но и к рождению пар заряженных дефектов: анионных вакансий и межузельных ионов галоида (α , I-пар) по реакциям



При туннельной перезарядке F, H-пар образуются i^- в краудинной конфигурации, способные при 4,2 К смещаться на несколько постоянных решетки, что препятствует их рекомбинации с v^+ ^{27, 97}.

В^{86, 62} рассмотрена возможность радиационного создания в ЦГК френкелевских дефектов в катионной подрешетке. Из-за оптической неактивности этих дефектов в области прозрачности идеального кристалла катионные дефекты до сих пор изучены плохо, хотя сам факт их создания рентгеновскими лучами и ультрафиолетовой радиацией, генерирующей экситоны, не вызывает сомнений^{97—99}.

Уэта, Вильямсом, Ито и др. для KCl и KBr обнаружены и исследованы предсказанные Френкелем³ короткоживущие v, i -пары^{100—102}. Для короткоживущих F, H-пар характерны времена создания 10^{-11} с¹⁰² и времена рекомбинации 10^{-9} — 10^{-3} с¹⁰¹. В KBr при 5 К после создания дефектов наносекундными импульсами электронного пучка в первый момент число F, H-пар в десятки раз превышает число α, I -пар. Однако через несколько секунд число долгоживущих F, H-пар уже в несколько раз меньше числа α, I -пар¹⁰¹.

Рассмотренные экспериментальные результаты однозначно показывают, что в основе радиационного образования дефектов в ЦГК лежат процессы создания ФП при безызлучательной аннигиляции автолокализованных экситонов e_s^0 и рекомбинации электронов с автолокализованными дырками e_s^+ в регулярных участках кристаллической решетки.

Эффект автолокализации затрудняет перенос электронных возбуждений к доррадиационным дефектам. Однако в ЩГК реализуются и экситонно-примесные механизмы создания дефектов. Даже при 4,2 К e^0 и e^+ до автолокализации мигрируют на расстояния порядка $10^2 a$, что приводит к переносу части электронных возбуждений на собственные или примесные дефекты. При температурах 100—300 К с дефектами могут взаимодействовать также участвующие в прыжковой диффузии e_s^0 и e_s^+ . При взаимодействии экситонов с ассоциациями анионных и катионных вакансий могут, например, возникать F-центры и отделенные от них пространственно V_F -центры (v^-e^+)^{22, 76}. Для ЩГК с концентрацией дефектов 10^{-5} — 10^{-3} подобные реакции весьма распространены⁷⁶. В ЩГК с доррадиационными дефектами возможно также прямое оптическое создание электронных возбуждений рядом с дефектами при облучении светом в области длинноволнового спада собственного поглощения кристалла. В KCl — Na и KCl — Rb так удалось селективно создать F-центры, расположенные рядом с ионами Na^+ или Rb^+ ^{27, 76, 103}.

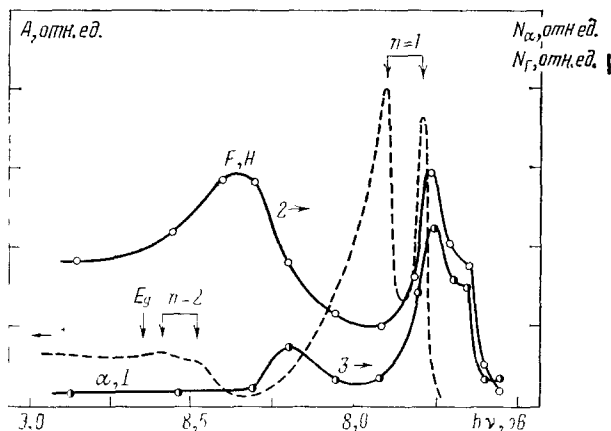


Рис. 12. Спектры поглощения (1) и спектры создания F, H-пар (2) и α , I-пар (3) в кристаллах KCl.

Спектры измерены при 4,2 К люминесцентными методами

вакуумной ультрафиолетовой радиацией при 4,2 К^{14, 27, 94, 95, 103-106}. В качестве примера на рис. 12 приведены измеренные высокочувствительными люминесцентными методами спектры создания F, H- и α , I-пар в кристаллах KCl²⁷. Долгоживущие F, H-пары эффективно создаются как в области экситонных полос поглощения (e^0 с $n = 1, 2$), так и при создании e^- и e^+ фотонами, энергия которых больше ширины зоны запрещенных энергий (E_g). Долгоживущие α , I-пары в KBr при 4,2 К в основном создаются при распаде e_s^0 . В KCl и KBr эффективность создания α , I-пар при рекомбинации e^- и e_s^+ , по крайней мере, на порядок ниже, чем при распаде e_s^0 ⁷⁶.

Важная информация о механизмах создания и рекомбинации F, H- и α , I-пар в ЩГК получена методами термоактивационной спектроскопии. После облучения при 4,2 К кристалл нагревают с постоянной скоростью и изучают отжиг различных дефектов, проявляющийся в ослаблении оптического поглощения¹⁰⁷ или выделении запасенной энергии (рис. 13)¹⁰⁸. При импульсном отжиге весьма информативным оказывается исследование ЭПР дефектов, например, парамагнитных межузельных атомов галоида (H-центров) (см. рис. 13)^{93, 109}.

Применение высокочувствительных люминесцентных методов позволило Луцкику, Васильченко и др. изучить отжиг α , I- и F, H-пар в KCl и KCl — Rb, облученных фотонами в экситонной полосе поглощения^{31, 95, 104, 103}, а также при оптическом создании околопримесных электронных возбуждений^{27, 76, 103}. Используя малые дозы облучения, удалось исследовать создание и отжиг дефектов в режиме изолированных α , I-пар, когда среднее расстояние между парами дефектов значительно превышает среднее расстояние между комплементарными компонентами в паре^{14, 103, 106}. Коррелированные по акту рождения вакансии и межузельные атомы отжигаются

Существенную информацию о механизмах создания F, H- и α , I-пар в ЩГК дает исследование спектров создания ФП вакуумной ультрафиолетовой радиацией при 4,2 К^{14, 27, 94, 95, 103-106}. В качестве примера на рис. 12 приведены измеренные высокочувствительными люминесцентными методами спектры создания F, H- и α , I-пар в кристаллах KCl²⁷. Долгоживущие F, H-пары эффективно создаются как в области экситонных полос поглощения (e^0 с $n = 1, 2$), так и при создании e^- и e^+ фотонами, энергия которых больше ширины зоны запрещенных энергий (E_g). Долгоживущие α , I-пары в KBr при 4,2 К в основном создаются при распаде e_s^0 . В KCl и KBr эффективность создания α , I-пар при рекомбинации e^- и e_s^+ , по крайней мере, на порядок ниже, чем при распаде e_s^0 ⁷⁶.

Существенную информацию о механизмах создания F, H- и α , I-пар в ЩГК дает исследование спектров создания ФП вакуумной ультрафиолетовой радиацией при 4,2 К^{14, 27, 94, 95, 103-106}. В качестве примера на рис. 12 приведены измеренные высокочувствительными люминесцентными методами спектры создания F, H- и α , I-пар в кристаллах KCl²⁷. Долгоживущие F, H-пары эффективно создаются как в области экситонных полос поглощения (e^0 с $n = 1, 2$), так и при создании e^- и e^+ фотонами, энергия которых больше ширины зоны запрещенных энергий (E_g). Долгоживущие α , I-пары в KBr при 4,2 К в основном создаются при распаде e_s^0 . В KCl и KBr эффективность создания α , I-пар при рекомбинации e^- и e_s^+ , по крайней мере, на порядок ниже, чем при распаде e_s^0 ⁷⁶.

в соответствии с теорией диффузионно контролируемых реакций¹¹⁰. На рис. 13 для KCl — Rb приведены кривые отжига анионных вакансий (α -центров) после оптического создания околопримесных экситонов фотонами 7,6 эВ. При отжиге число v^+ уменьшается в области 18, 22, 28 и 32 К. Эффект обусловлен прыжковой диффузией i^- и их рекомбинацией с v^+ , расположенными на различных расстояниях (5—10а) от i^- . Созданные в KCl — Rb межузельные атомы галоида отжигаются, как показал импульсный отжиг ЭПР

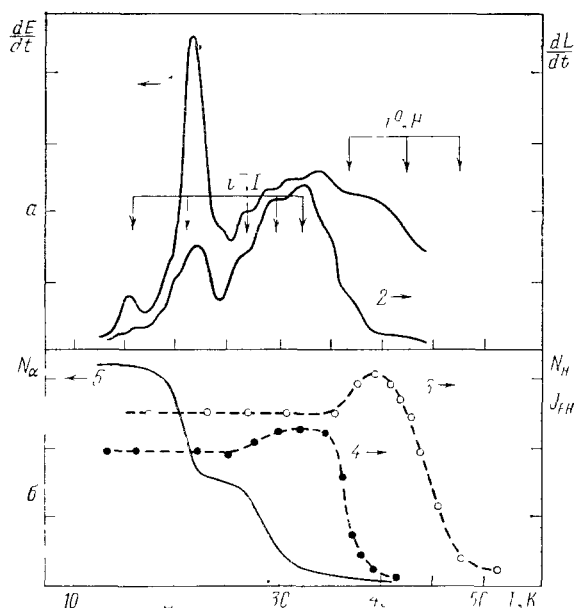
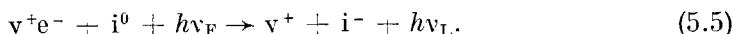


Рис. 13. *a* — Дифференциальный термический отжиг запасенной энергии (1) и линейных размеров кристалла (2) для облученных рентгеновской радиацией кристаллов KCl; *b* — термический отжиг наведенного рентгеновским облучением ЭПР сигнала Н-центров (3), а также стимулированной F-подсветкой туннельной люминесценции 3 эВ (4) и оптического поглощения α -центров (5) для облученных фотонами 7,6 эВ кристаллов KCl — Rb

Н-центров¹⁰⁹ (см. рис. 13), в области 35—55 К. В области 35—40 К происходит отжиг F, Н-пар с междефектным расстоянием меньше $5a$. Эти пары могут быть легко превращены в α , I-пары путем оптического возбуждения F-центров, стимулирующего излучательную туннельную перезарядку F, Н-пар (см. рис. 13).



Для KCl $hv_F = 2,3$ эВ, $hv_L = 3,0$ эВ и, следовательно, $hv_F < hv_L$, что определяет возможность туннельной перезарядки F, Н-пар:



которая также обнаружена в KCl и CsBr^{95, 98, 105}.

Экситонный механизм создания ФП в кристаллах KCl имеет высокую эффективность. При 5 К 16% создаваемых лазерным пучком электронных возбуждений распадается с рождением короткоживущих F, Н-пар¹⁰², 6% от их числа составляют стабильные F, Н-пары. Квантовый выход излучательной аннигиляции экситонов в KCl при 4,2 К порядка 3%²⁷.

б) Механизмы распада экситонов и рекомбинации электронов и дырок с рождением дефектов

В ЩГК экситоны существуют в двух качественно разных состояниях. В момент облучения ультрафиолетовой радиацией возникают свободные экситоны (e^0), состояния которых отделены энергетическим барьером (10—40 мэВ) от состояния автолокализованных экситонов e_2^0 ¹¹¹⁻¹¹⁴. Дырочная

компонента e_s^0 имеет структуру двухгалогидной молекулы X_2^- ($X = F, Cl, Br, I$), расположенной в двух анионных узлах.

Время жизни e^0 на узле кристаллической решетки значительно меньше, чем τ_D , поэтому слабо взаимодействующие с колебаниями решетки e^0 не могут непосредственно рождать дефекты. В момент автолокализации экситона локальное экситон-фононное взаимодействие резко усиливается, и при наличии у e_s^0 достаточной внутренней энергии возникает возможность распада с рождением дефектов.

Возможные процессы создания френкелевских дефектов при переходах $e^0 \rightarrow e_s^0$ и при аннигиляции разных состояний e_s^0 рассмотрены в ^{12-16, 62, 84-96, 115-124}. В ^{89, 117, 11} предполагалось, что рождение i^- или i^0 происходит при безызлучательной аннигиляции e_s^0 и при переходе системы в основное состояние («рекомбинационный механизм»). В ^{88, 119} рассмотрена диссоциативная модель распада e_s^0 с рождением F, H-пар: одно из возбужденных состояний e_s^0 имеет отталкивательный потенциал, при переходе e_s^0 в это состояние его дырочная компонента может диссоциировать со смещением галоида в междоузлие.

Лущик и Эланго предложили ⁶³ получившую широкое развитие ^{120-121, 123, 124} модель распада экситона с рождением ФП в результате трансляционного смещения двухгалогидной дырочной компоненты e_s^0 из двух анионных узлов в один с образованием F, H-пары. Трансляционное смещение междоузельных атомов галоида при распаде e^0 предполагает ориентацию эффекта по осям $\langle 110 \rangle$ в KCl и KBr и по осям $\langle 100 \rangle$ в CsBr. Этот эффект обнаружен для CsBr ^{14, 125, 106}. При облучении KCl пучком электронов или лазером обнаружен ориентированный по $\langle 110 \rangle$ вылет галоида из кристалла ¹²⁸.

Для кристаллов CsBr был экспериментально обнаружен эффект, обратный распаду экситонов с рождением ФП ^{125, 106}. При рекомбинации F- и H-центров при нагреве до 11 K или освещении кристалла в области H-полосы поглощения возникали e_s^0 , дающие свою характерную люминесценцию в результате реакции



В объемноцентрированных кристаллах CsBr смещение ионов происходит, как показало исследование анизотропии возникающего свечения при его стимуляции поляризованным светом в области поглощения H-центров, по плотноупакованным рядам анионов в направлении $[100]$.

В KCl и KBr большинство F, H- и α , I-пар аннигилирует безызлучательно, что может, как отмечено в ¹²⁶, быть причиной эффекта «радиационной тряски» в кристаллах: при безызлучательной рекомбинации междоузельных атомов с вакансиями возникают акустические волны, которые могут воздействовать на пространственно удаленные радиационные дефекты, вызывая их диффузию или перестройку. В ¹²⁷ обнаружены первые оптические проявления этого эффекта по тушению люминесценции e_s^0 в KCl при безызлучательной рекомбинации v^+, i^- -пар.

Элементарный акт трансляционного смещения дырочной компоненты из двух узлов в один в результате сильного экситон-фононного взаимодействия теоретически проанализировали Эланго ¹²⁴, Тоезава ¹²⁰, Сонг ¹²¹, Стоунхэм ¹²² и Кристофель ¹²³. Энергия, конфигурация и динамика системы «экситон-дефект» на различных стадиях ее эволюции в кристаллах KCl схематически продемонстрированы на рис. 14 ¹²⁹. На графике по оси ординат отложена энергия системы относительно энергии невозбужденного кристалла. По оси абсцисс — смещение удаляемого аниона от его равновесного положения в направлении $[110]$. Кривые представляют собой адиабатические потенциалы системы «экситон-дефект» при удалении из узла аниона в виде $X^-(1)$ или $X_2^-(2)$. Заштрихованная область на схемах конфигураций приблизительно соответствует пространственному распределению электронной компоненты экситона.

Наиболее низкоэнергетическим нерелаксированным собственным возбуждением в KCl является Г-экситон. Соответствующие его оптическому созданию полосы поглощения расположены при 7,779 и 7,893 эВ (1s-состояние) и 8,465 и 8,575 эВ (2s-состояние). После оптического создания e^0 релаксирует в состояние e_s^0 , его дырочная компонента приобретает конфигурацию квазимолекулы Cl_2^- . Энергия наиболее низкого электронного состояния автолокализованного экситона в тепловом равновесии составляет 6 эВ ¹³⁰.

Из состояний дефектов наиболее надежно установлены энергии релаксированных заряженных френкелевских дефектов. Расчет дал для энергии

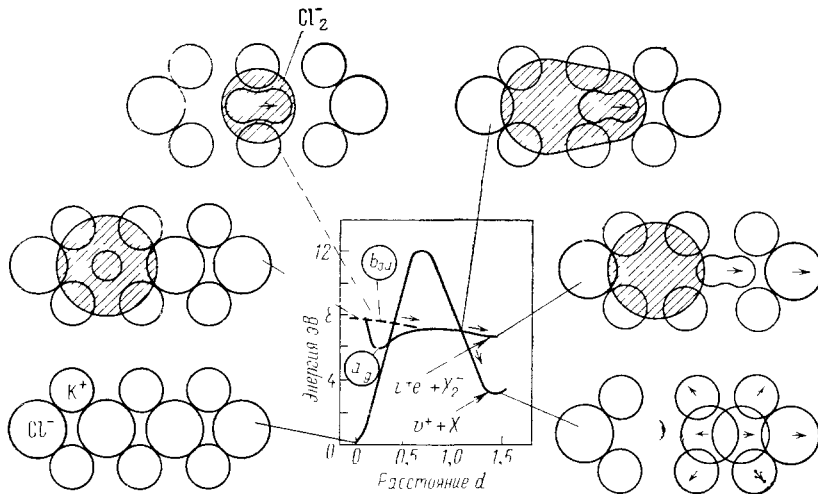


Рис. 14. Зависимость энергии кристалла KCl от смещения атома Cl⁰ от его равновесного положения в направлении [110] (в ед. межионного расстояния d). Показаны модельные конфигурации разных состояний

α , I-пары в KCl значение $E_{\alpha I} = 3,7$ эВ ¹³¹. Для оценки энергии F, H-пары в KCl (6,3 эВ) рассмотрен замкнутый цикл физических процессов известной энергии ¹²⁴. Энергия системы в момент прохождения аниона между двумя соседними катионами оценена в работе ¹³². Для аниона в основном электронном состоянии она составляет 12 — 15 эВ, для квазимолекулы Cl_2^- барьер значительно меньше (для возбужденной квазимолекулы Cl_2^- он может вообще отсутствовать ¹³³).

Динамику распада e_s^0 с рождением F, H-пары по механизму трансляционного смещения проанализировали Тоезава, Сонг и Кристофель ^{120, 121, 123}. Рассмотрена нестабильность, возникающая в момент перехода e_s^0 из состояния с возбужденной электронной компонентой $2p$ (возбужденное состояние b_{3u} на рис. 15) в состояние с невозбужденной электронной компонентой (состояние a_{1g}). При осуществлении четного внутримолекулярного колебания для X_2^- и «дыхательного колебания» окружающих ионов, в результате взаимодействия с нечетными b_{3u} -колебаниями (увод дырочной компоненты в направлении ¹¹⁰) возникает, как это характерно для псевдоэффекта Яна — Теллера, нестабильность состояния a_{1g} (адиабатический потенциал приобретает отрицательную кривизну) и становится возможным смещение X_2^- из двух узлов в один. При этом электрон адиабатически локализуется в нижайшем состоянии образующейся анионной вакансии. Узким горлом процесса является переход $2p \rightarrow 1s$. Расчеты показали ¹²¹, что такой переход может осуществляться за 10^{-11} с, что согласуется с экспериментом ^{102, 134}.

Рассмотренная модель распада e_s^0 с рождением F, H-пар предсказывает возможность создания дефектов при оптическом возбуждении e_s^0 , имевших до этого электронную компоненту в состоянии $1s$. Этот эффект был обнару-

жен Вильямсом и др.¹⁰² и подробно изучен Ито и др.^{15, 134, 135}. На рис. 15 приведены спектры переходного поглощения триплетных e_s^0 в KCl, созданных импульсом электронного пучка. Область 1,5—3,0 эВ соответствует возбуждению электронной компоненты e_s^0 (переходы $1s \rightarrow 2p$, $1s \rightarrow 3p$). Область 3,1—4,2 эВ соответствует возбуждению дырочной компоненты e_s^0 . Разложение электронных возбуждений осуществлено в¹³⁵ с использованием поляризационной методики. Спектр создания F, H-пар излучением перестраиваемого лазера охватывает все возбужденные состояния электронной компоненты e_s^0 ¹³⁵.

Халась бы спектры создания F, H-пар в KCl ультрафиолетовой радиацией (см. рис. 12) не согласуются с ян-теллеровским механизмом образования F, H-пар: эффективность создания дефектов высока не только при создании экситонов с $n = 2$, но и с $n = 1$. Противоречие это кажущееся: показано^{76, 136}, что при колебательной релаксации состояние e_s^0 с $n = 2$ оказывается ниже состояния e^0 с $n = 1$, поэтому свободные экситоны с $n = 1$

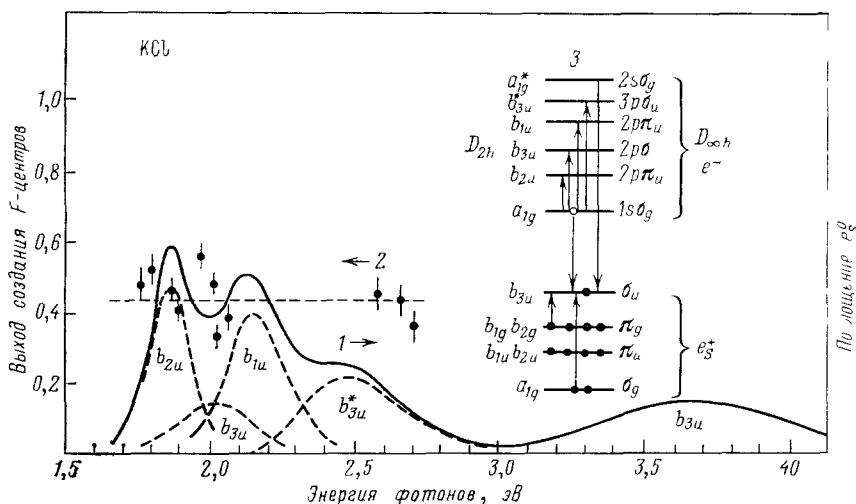


Рис. 15. Спектр поглощения двухгалогидных автолокализованных экситонов (1) и спектр создания короткоживущих F-центров при возбуждении автолокализованных экситонов перестраиваемым лазером (2) для облученных электронами при 10 К кристаллов KCl

частично превращаются в автолокализованные экситоны с $n = 2$, что может служить причиной рождения F, H-пар по ян-теллеровскому механизму. В^{15, 134} рассмотрен механизм распада e_s^0 с рождением F, H-пар с учетом передачи энергии от возбужденной электронной компоненты e_s^0 к его дырочной компоненте^{15, 134}.

По особенностям распада e_s^0 с рождением F, H-пар ШГК можно разделить на две группы. По¹³⁷ в KCl, KBr, RbCl, RbBr, CsBr эффективность распада e_s^0 с рождением F, H-пар велика даже при 4,2 К и слабо зависит от температуры, а в NaCl, NaBr, KI, RbI эффективность распада при 4,2 К на несколько порядков ниже, но резко возрастает при нагреве до 100—200 К. Интерпретация этой закономерности дана Лущиком и др.¹³⁸. Для кристаллов первой группы внутримолекулярные колебания автолокализованных дырок и дырочной компоненты e_s^0 имеют частоты больше предельных частот кристаллических колебаний, являясь медленно релаксирующими локальными колебаниями. После распада e_s^0 на расположенные рядом F- и H-центры запас колебательной энергии на локальном колебании может способствовать дальнейшему атермическому уходу H-центра от F-центра даже при 4,2 К. Для кристаллов второй группы внутримолекулярные колебания e_s^0 накладываются по частотам на кристаллические колебания, являясь квазилокаль-

ными и относительно короткоживущими. Для этих кристаллов дырочная компонента быстро «остывает», а разделение F, H-пары требует нагрева до 100—200 К.

При рекомбинации электронов с релаксированным (не имеющим сверхравновесного избытка колебательной энергии) дырками рождаются F, H-пары с малым междефектным расстоянием, а стабильные α , I-пары практически не создаются. Неэквивалентность экситонного и электронно-дырочного механизмов создания дефектов рассмотрена в ¹⁴, ⁹⁴.

в) Создание дефектов в широком спектре оксидах

Радиационное создание дефектов при распаде электронных возбуждений в последние годы получило применение для создания активных центров в перестраиваемых оптических квантовых генераторах на основе ионных кристаллов ¹³⁹, а также для реализации «интерстициал-вакансионных» механизмов памяти в различных запоминающих средах. Такой механизм используется, например, в галогенсодержащих содалитах, где при возбуждении ионов галоида осуществляется выброс атомов галоида из полостей жесткого алюмосиликатного каркаса в соседние полости с образованием F-центров ¹⁴⁰. Чаще, однако, распад электронных возбуждений с рождением дефектов ведет к крайне нежелательным явлениям старения и деградации самых различных твердотельных материалов.

Переход от ЦГК к кристаллам, построенным из двух- и трех-зарядных ионов, приводит к резкому увеличению энергии создания ФП ¹², ⁷³, ¹⁴¹. Если энергия экситона (электронно-дырочной пары) E_e меньше энергии создания ФП $E_{см}$ электронные возбуждения не могут распадаться с рождением дефектов в регулярных узлах кристаллической решетки. Именно поэтому BeO, MgO, Al₂O₃, Y₂O₃ и др. в тысячи раз более устойчивы к воздействию радиации, чем KCl и KBr ¹⁴¹.

Можно было бы предположить, что в кристаллах с $E_e < E_{см}$ могут доминировать механизмы дефектообразования в результате упругих смещений ионов. Однако было давно отмечено ¹⁴², что в широкощелевых кристаллах при больших мощностях облучения могут оказаться эффективными механизмы создания дефектов при коллективном распаде двух (нескольких) взаимодействующих электронных возбуждений (например, e^0 , e^0 -механизмы). Такие процессы особенно вероятны в кристаллах типа MgO, для которых $E_e < E_{см} < 2E_e$ ¹⁴¹. Недавно Анненков и др. показали, что при облучении MgO наносекундными импульсами пучка электронов подпороговой (для механизма упругих смещений) энергии, при превышении критической мощности начинается эффективное дефектообразование ¹⁴, ¹⁴³.

6. РЕКОМБИНАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ И ЭЛЕКТРОННО-ТЕПЛОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ

Эффекты, проявляющиеся в фотопроводимости и термостимулированной проводимости полупроводников, которые можно было предположительно связать с возникновением в них новых центров или с исчезновением ранее имевшихся в результате низкоэнергетического возбуждения (например, при межзонных переходах) наблюдались еще в 50-х годах ³¹, ³². Однако экспериментальное доказательство того, что такие процессы рождения или уничтожения дефектов действительно происходят, были получены лишь в начале 60-х годов Шейнкманом, Корсунской и Маркевич на примере монокристаллов CdS и CdSe ³⁷, ³⁸, благодаря тому, что к этому времени Лашкаревым и Шейнкманом были созданы новые методы комплексного исследования фотоэлектрических и люминесцентных свойств фотопроводников ⁵⁰. Эти методы позволили непосредственно измерить основные параметры различных цент-

ров в полупроводниках и проследить за изменением их концентрации и различными преобразованиями различных центров. Специальные методы позволили дискриминировать процессы рождения (уничтожения) центров от типично электронных процессов их перезарядки и модуляции окружающих центры энергетических барьеров^{37, 38}.

Существенное отличие рассматриваемых процессов от описанных в гл. 4 и 5 состоит в том, что энергия возбуждения полупроводника и соответственно энергии последующей рекомбинации носителей тока и аннигиляции экситонов оказываются значительно меньшими, чем энергия, необходимая для создания дефектов в идеальной решетке. Поэтому, как показали многочисленные эксперименты, в полупроводниках происходят процессы преобразования имевшихся в них центров (дефектов).

Начиная с 1960 г. Шейнкман и др. исследовали ряд подобных процессов (названных еще в работе³¹ фотохимическими реакциями) в чистых и легированных кристаллах CdS, CdSe, ZnSe и In₄S₅, которые приводили к изменению спектров термостимулированной проводимости^{37, 38}, увеличению фоточувствительности^{37, 38, 141}, уменьшению фоточувствительности¹⁴⁵, изменению спектров фотолюминесценции^{56, 145, 146}, а также спектров возбуждения люминесценции^{11, 146, 159, 160}.

Оказалось, что при появлении неравновесных носителей тока происходят процессы диссоциации донорно-акцепторных пар или комплексов дефектов,

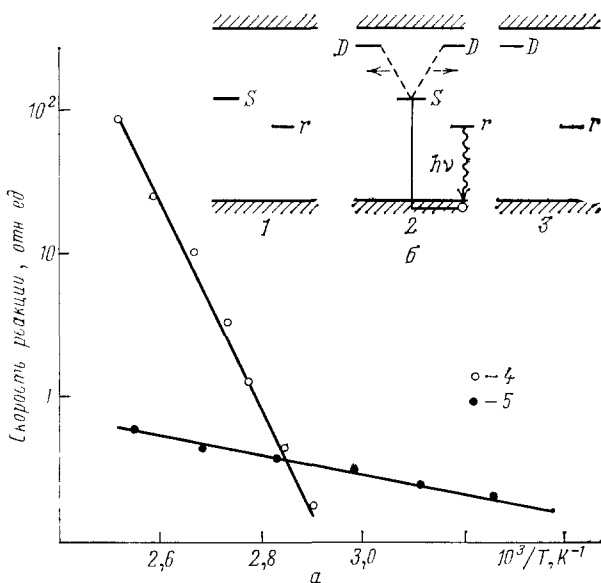


Рис. 16. Распад ассоциатов доноров CdS_i⁺ при их оптической или термической ионизации.

a — Схема уровней в запрещенной зоне до (1), во время (2) и после (3) распада ассоциатов в темноте (4) и при освещении инфракрасным светом из области гашения фототока (5)

а также обратные им процессы ассоциации исходных центров, образующих комплексы. Было обнаружено и изучено несколько типов реакций между дефектами:

1) Фототермический распад ассоциированной донорно-акцепторной (DA) пары (типа межузельный ион Li_i⁺—вакансия кадмия или межузельный ион Cd_i⁺-акцептор) на изолированные донор и акцептор. Причина распада — диффузионное движение легко подвижных в решетке ионов Li_i⁺ и Cd_i⁺ после того, как в результате захвата дырки на акцептор исчезло кулоновское взаимодействие между донором и акцептором¹⁴⁹. В результате такого распада возрастает фоточувствительность, появляется новая полоса люминесценции, связанная с захватом электрона на акцептор, и возникает новый пик термостимулированной проводимости^{38, 147}, обусловленный донором (см. рис. 4). Впоследствии подобные процессы распада DA-пар были обнаружены также в легированных ZnO полупроводниках GaAs и GaP¹⁵¹.

2) Распад DA-комплексов, состоящий из нескольких доноров и акцепторов, проявляющийся в изменении спектров люминесценции и ее возбуждения^{11, 146}.

3) Распад донорного ассоциата, состоящего из мелких доноров (Cd_i^+), происходящий в результате захвата неравновесной дырки или оптического (термического) возбуждения электрона в зону¹⁴⁵ (рис. 16).

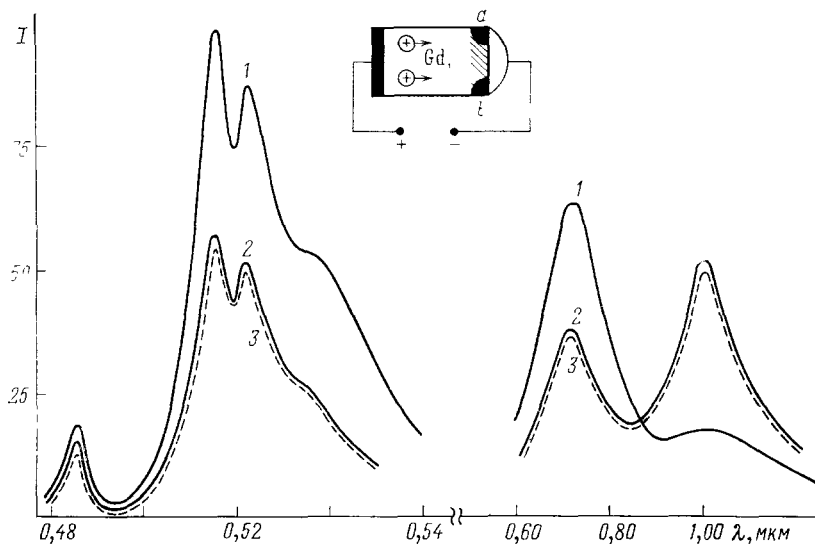


Рис. 17. Фотохимическая реакция, обусловленная рекомбинационно-стимулированным отходом доноров от стока дефектов и ее моделирование в электрическом поле. Спектры фотолюминесценции кристаллов CdS, измеренные в области *ab* до (1) и после (2) отхода доноров от стоков, а также после приложения поля 10^3 В·см⁻¹ при 350 К (3), когда область *ab* являлась катодом

4) Диффузия в объем кристалла легкоподвижных в решетке межузельных доноров от мест их скоплений (например, декорированных дислокаций или других стоков дефектов) в результате происходящей на этих стоках рекомбинации¹⁵⁰ (рис. 17).

5) Ассоциация мелких межузельных доноров в комплексы, осуществляющаяся в результате захвата электронов (рис. 18). Образующиеся донорные ассоциаты являются центрами быстрой безызлучательной рекомбинации¹⁴⁵. Рассматриваемый процесс приводит к падению фоточувствительности и деградации фоторезисторов на основе сульфида кадмия¹⁵². Процесс 3) восстанавливает фоторезистор.

Причиной указанных процессов является не только изменение кулоновского взаимодействия между компонентами ДА-пары или комплекса, но также появление или исчезновение сил связи, обусловленной захваченными электронами¹⁴⁵.

Описанные выше процессы наблюдались в кристаллах A_2B_6 в области 150—350 К, которая определяется энергией активации диффузии межузельных доноров¹⁵³. Специальные эксперименты показали, что Cd_i^+ и Li_i^+ легко дрейфуют в электрическом поле с той же энергией активации¹⁵⁴. Перегоняя электрическим полем доноры из одной части кристалла CdS в другую, удалось смоделировать некоторые из фотохимических процессов, например, процесс 4)¹⁵⁰.

Выше речь шла о перестройке дефектов при захвате свободного электрона или дырки, что приводило к переходу атома между эквивалентными положениями в узле и межузлии. При этом энергия активации диффузии в исследованных полупроводниках A_2B_6 не зависела от наличия возбуждения (рекомбинации) в полупроводнике.

Между тем в полупроводниках других типов, в частности, в Si, GaAs, GaP наличие рекомбинации может существенно влиять на коэффициенты диффузии различных примесей и дефектов, значительно уменьшая энергию активации диффузии и увеличивая ее скорость¹⁵⁵⁻¹⁵⁹. Этот фундаментальный процесс был экспериментально открыт Кимерлингом и Лангом¹⁵⁵ и назван рекомбинационно-стимулированной диффузией. Для GaAs и GaP было показано, что барьер для диффузии уменьшается на величину, примерно равную энергии захвата E_3 электрона на уровень диффундирующего центра, являющегося центром рекомбинации^{156, 157}.

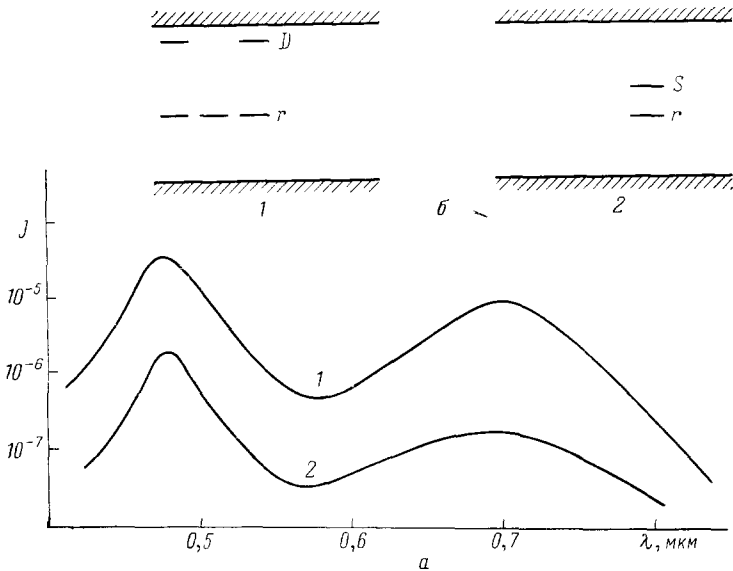


Рис. 18. Ассоциация мелких доноров в CdS при захвате двумя свободными донорами электрона.

a — Спектры фотолюминесценции кристаллов CdS — Cu до (1) и после (2) ассоциации доноров; *б* — схема уровней в запрещенной зоне до (1) и после (2) осуществления реакции

Интерпретация эффекта, данная авторами еще в 1974 г.¹⁵⁵, основывалась на том, что энергия, выделяющаяся при безызлучательной многофононной рекомбинации на центре, передается последнему и, не успев уйти в решетку, способствует диффузионному прыжку дефекта в соседнее эквивалентное положение в решетке. Похожий процесс, относящийся к рождению дефектов, рассматривался ранее (теоретически) Винецким^{5, 63}.

Предложенная интерпретация долгое время считалась очевидной^{156, 157}. Однако существенная трудность предложенного объяснения состоит в том, что так называемая принимающая мода колебаний центра (мода возбуждения, в которую переходит энергия при захвате на него электрона) и мода реакции (например, диффузионного прыжка) в общем случае не совпадают. В модели Кимерлинга остается необъясненным, почему энергия успевает перекачаться из одной моды в другую без существенной диссипации в решетке.

Шейнкман^{158, 159} предложил новую модель радиационно-стимулированных процессов в полупроводниках, основанную на том, что процесс (например, диффузионный скачок) происходит не при рекомбинации электрона, а при его захвате на специфический возбужденный уровень центра, соответствующий появлению антисвязывающей орбитали. Необходимо отметить, что ранее Бургуэном и Оксенгендлером^{160, 161} для объяснения эффекта стимулированной диффузии была учтена возможность существования перезаряженных состояний дефекта, соответствующих инверсии потенциала в решетке.

В работе Елисеева и др.¹⁶² рассматривался эффект распада центра при захвате на него электрона, попадающего на антисвязывающую орбиталь.

Существенная особенность рассматриваемой Шейнкманом модели состоит не только в предположении, что центр необходимо возбудить, но и в том, что именно таким образом происходит термически равновесный процесс (например, рассматриваемая диффузия дефекта). Обычно рассматриваемый механизм диффузии атома состоит в том, что он термически преодолевает соответствующий барьер в решетке в невозбужденном состоянии. По¹⁵⁸ для некоторых дефектов более эффективным механизмом диффузии является термическое возбуждение электрона на антисвязывающую орбиталь. При возбуждении полупроводника (освещении или инжекции неосновных носителей) последние захватываются на центр, и для того, чтобы такой центр оказался в возбужденном состоянии, после этого достаточно, чтобы основной носитель тока оказался захваченным на возбужденный уровень центра. Энергия активации такого захвата, которая и будет энергией активации рекомбинационно-стимулированного процесса, есть $E_T - E_3 = E_T^*$.

Практическое значение описанных выше процессов рекомбинационно-стимулированной диффузии дефектов (примесей) и различных реакций между ними состоит в том, что они лежат в основе механизмов деградации полупроводниковых (в основном — оптоэлектронных) материалов и приборов: светодиодов, фоторезисторов, фотодиодов, преобразователей солнечной энергии в электрическую и др.

Особую остроту вопрос о деградационных явлениях в полупроводниках приобрел после создания Алферовым и др. гетеролазеров, работающих в непрерывном режиме при комнатной температуре¹⁶³. Возникающие при этом ситуации рассмотрены Елисеевым и др.¹⁶⁴. За 10^3 часов работы инжекционного гетеролазера число атомов рекомбинации составляет 10^{33} см^{-3} ; при этом число вызывающих деградацию центров возрастает на 10^{16} см^{-3} . Хотя эффективность дефектообразования в этом случае мала (10^{-17}), суммарная деградация вполне реальна. Очевидно, что в таких явлениях следует считаться не только с высокоэффективными, но и с низкоэффективными механизмами дефектообразования.

Одна из основных причин деградации инжекционных лазеров и светодиодов состоит в образовании в процессе эксплуатации в рабочей области приборов так называемых дефектов темных линий и дефектов темных пятен (см., например, обзоры¹⁶⁴⁻¹⁶⁶). Последние, как оказалось, представляют собой трехмерные сетки дислокаций. Образование дислокационных сеток обусловлено перемещением дислокаций или же связано с поглощением точечных дефектов, быстро движущихся к дислокациям¹⁶⁷. Причиной быстрого движения является рекомбинационно-стимулированная диффузия дефектов с участием рассмотренных выше процессов.

Рекомбинационно-стимулированная диффузия дефектов (примесей) приводит к интенсивному образованию в рабочей области приборов комплексных центров — донорно-акцепторных пар и кластеров. Они могут представлять собой как новые излучательные центры, так и центры безызлучательной рекомбинации, в которых выделяемая при захвате носителя на центр энергия не переходит в излучение, а передается другому носителю, связанному на соседнем центре, и затем рассеивается при столкновении носителя с решеткой. Впервые такие безызлучательные процессы были рассмотрены в^{168, 169} и затем нашли многочисленные экспериментальные подтверждения в различных полупроводниках¹⁷⁰ и свое теоретическое обоснование¹⁷¹.

Анализ обширного экспериментального материала, касающегося деградации инжекционных светодиодов и лазеров на основе полупроводников привел Торчинскую и др.¹⁶⁵ к выводу о том, что наряду с явлением радиационно-стимулированной диффузии в этих материалах активно участвуют и другие описанные выше рекомбинационно-стимулированные процессы.

Винецкий и Холодарь предложили и подробно проанализировали электронно-тепловые механизмы создания и преобразования дефектов в твердых телах^{5, 59, 172}. Образующийся за счет тепловой флуктуации дефект захватывает в процессе рождения электрон (дырку). При этом энергия активации создания дефекта понизится ($E_T \rightarrow E_T^*$), в результате чего диапазон температур эффективного дефектообразования может существенно расширяться в сторону низких температур. Если обратный дефектообразовательный процесс аннигиляции дефекта происходит безактивационно, то термодинамические соотношения приводят к $E_T - E_T^* = \gamma E_3$, где E_3 — энергия захвата, а $\gamma = 1$. Согласно¹⁷³, это соотношение может быть получено в рамках теории многофононных переходов атома из узла в межузлии с участием электрона проводимости, захватываемого на акцепторный уровень, появляющийся при создании межузельного атома. Такой механизм может быть эффективным, если время жизни флуктуационного дефекта не слишком мало по сравнению с временем многофононного захвата $\tau_3 \gg \tau_D$ и когда энергия E_3 достаточно велика ($E_3 \gg kT$).

Как показывает анализ подобных сложных процессов (см., например,¹⁷⁴, а также⁷⁸⁶), для них существенно участие долгоживущих локальных или квазилокальных мод атомного движения, ассоциированных с модами возбуждения Q_e (в акте захвата) и реакции образования ФП Q_d , параметр связи которых g конечен. При этом γ зависит от E_3/E_T и g , так что $0 < \gamma \leq 1$ при $g \neq 0$ (или $\gamma = 0$ при $g = 0$).

Электронно-тепловые механизмы создания дефектов, когда они эффективны ($\gamma \neq 0$), приводят к двум важным для физики полупроводников эффектам^{5, 58, 175-177}. Одним из этих эффектов является стехиометрическая самокомпенсация. Известное явление самокомпенсации при введении в полупроводники мелких доноров приводит к необратимому отклонению от стехиометрии кристалла; стехиометрическая самокомпенсация определяет обратимое изменение равновесной концентрации дефекта, а вместе с тем особенности равновесной проводимости ряда полупроводников. В частности, возможно экспоненциальное понижение концентрации носителей тока с ростом температуры^{176, 177}. В¹⁷⁸ для β -SiC получено ярко выраженное экспериментальное проявление этого эффекта. Другой эффект — собственно-дефектная проводимость полупроводников определяет характер высокотемпературной равновесной проводимости ряда полупроводниковых соединений^{5, 59, 60}.

Процессы образования и перестройки дефектов с участием носителей заряда существенно влияют на величину и характер температурной зависимости неравновесной проводимости полупроводников, используемых в условиях повышенных температур^{5, 178}.

7. БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ С РОЖДЕНИЕМ ДЕФЕКТОВ

Приведенные выше результаты с несомненностью свидетельствуют об осуществлении в твердых телах особого вида безызлучательных переходов, при которых распад электронных возбуждений ведет не к возбуждению малых колебаний многих атомов, а к большим (по сравнению с постоянной решетки) смещениям отдельных атомов, т. е. к рождению дефектов.

Конкретные механизмы этих сложных процессов для некоторых простых случаев были рассмотрены выше. Общей чертой процессов такого типа является следующее обстоятельство: элементарному акту предшествует неустойчивость локальной атомной конфигурации, определяемая распадающимся электронным возбуждением и его взаимодействием с решеткой. Поэтому можно единообразным и довольно общим образом классифицировать процесс по типу возникающей неустойчивости⁷⁸⁶. С этой точки зрения можно выделить следующие типы механизмов:

1) Механизмы с электростатической неустойчивостью или с неустойчивостью, определяемой комбинированным действием электростатических взаимодействий и тепловых флуктуаций (см. гл. 4).

2) Механизмы с колебательной (или, точнее, электронно-колебательной) неустойчивостью, определяемой сильными колебательными возбуждениями (см. разделы 5 и 3).

Общими для этих механизмов являются следующие свойства:

1. Энергия $E_{см}$, необходимая для смещения атома (иона) из узла с образованием дефекта, при распаде электронного возбуждения, как правило, значительно меньше, чем пороговая энергия ударного механизма упругого смещения E_d (обычно $10 \text{ эВ} < E_d < 100 \text{ эВ}$, а $1 \text{ эВ} < E_{см} < 10 \text{ эВ}$).

2. Время смещения $\tau_{см}$, как правило, велико, $\tau_{см} \geq \tau_D$, тогда как для упругого смещения $\tau_{см} \ll \tau_D$.

3. Распадающееся электронное возбуждение и локальная конфигурация, испытывающая неустойчивость, должны быть, как правило, низкосимметричными (симметрия ниже точечной симметрии решетки).

Вообще говоря, для любого из этих процессов необходимо, чтобы выполнялись по крайней мере два условия:

1. Электронное возбужденное состояние локальной конфигурации должно быть достаточно сильно локализованным, и локальная деформация исходной структуры — достаточно большой.

2. Должны существовать выделенные долгоживущие локальные или квазилокальные моды атомного движения, соответствующие процессу возбуждения (Q_e) и акту дефектообразования (Q_d) (с временами жизни $\tau_l(Q_e) \gg \tau_D$ и $\tau_l(Q_d) \geq \tau_R \gg \tau_D$, τ_R — время реакции), которые взаимодействуют.

Эти два условия для рассматриваемых здесь безызлучательных электронных переходов, приводящих к большим смещениям атомов (рождению или преобразованию дефектов), могут быть выполнены, вообще говоря, в одной из двух ситуаций^{78б}:

а) электронное возбуждение автолокализовано, и тогда процесс может осуществляться в регулярной (бездефектной) решетке (см. гл. 5);

б) при отсутствии автолокализации (как это бывает в обычных полупроводниках) для локализации возбуждения нужен подходящий исходно существующий в кристалле дефект (см. гл. 4, 6)*.

Заметим, что для альтернативных безызлучательных электронно-колебательных переходов в твердом теле, ведущих к выделению тепла, необходимость локализации (автолокализации) электронных возбуждений и эффектов значительного смещения равновесных положений атомов и частот их колебаний для разных электронных состояний была отмечена еще в основополагающих работах Френкеля^{179, 180} и Пайерлса¹⁸¹. Эта идея получила количественное развитие в работах Зейтца¹⁸², Хуана и Риса¹⁸³, Кривоглаза¹⁸⁴ и др. Она может быть пояснена рассмотрением адиабатических потенциалов трех типов.

На рис. 19, а—в в упрощенном виде приведены зависимости трех типов потенциалов основного и возбужденного состояния от обобщенной конфигурационной координаты тяжелых частиц. Безызлучательные переходы $2 \rightarrow 1$ осуществляются либо в результате тепловых флуктуаций, переводящих систему в область сближения адиабатических потенциалов (надбарьерные безызлучательные переходы) или (даже при $T = 0$) в результате туннельных

*) В указанных полупроводниковых соединениях переходных или редкоземельных элементов, при $D_v \leq 0,1 \text{ эВ}$ и $\tau_v \geq \tau_{см}$ (а), низкосимметричный электростатический механизм дефектообразования (4.1)–(4.4) высокоэффективен ($W^{(v)} \approx 1$) и практически атермичен (при $c_+ = \text{const} \ll 1$) даже в кристалле при (фото)ионизации валентной оболочки атома⁷⁸. Однако, как отмечено в^{78б}, в таких веществах свет может эффективнее рождать дефекты в регулярной решетке посредством механизма с колебательной неустойчивостью, поскольку возможна автолокализация носителя тока, обычно дырок.

безызлучательных переходов из-за перекрытия волновых функций в состоянии 2 и 1.

Давно отмечено¹⁸², что в принципе возможно расположение адиабатических потенциалов, изображенное на рис. 19, б. Этот случай соответствует нелюминесцирующим (если не считать слабой горячей люминесценции) центрам. После возбуждения системы до состояния 2 возможны либо переход в основное состояние с выделением тепла, либо создание метастабильной конфигурации 2', из которой возможен туннельный переход в состояние 1. В¹⁸² не предполагалось, что смещения тяжелых частиц при фотопереходе

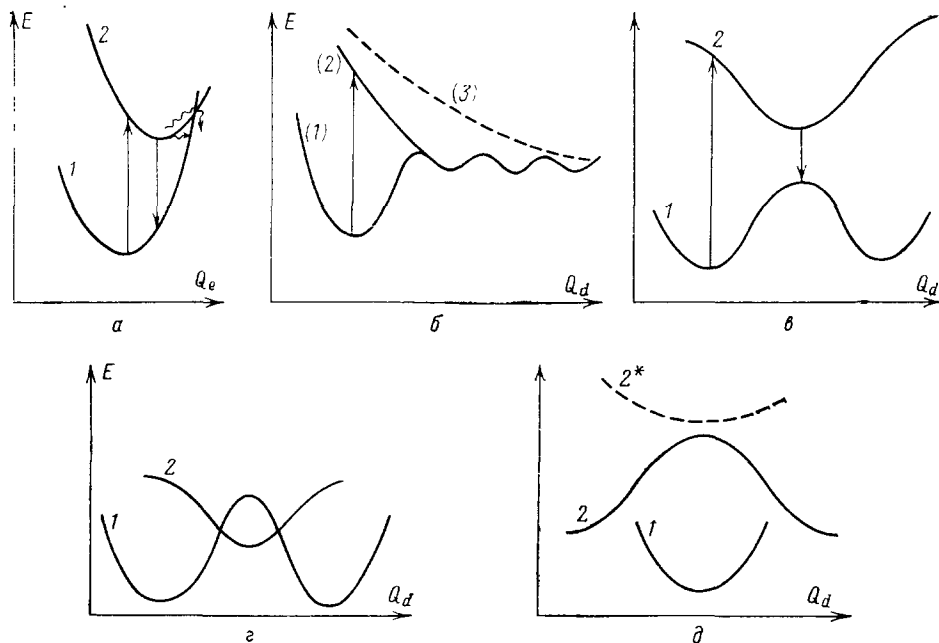


Рис. 19. Возможные типы адиабатических потенциалов (а — д) для основных (1) и возбужденных (2) электронных состояний в твердых телах (три правых минимума на рис. б соответствуют (2'), (2'') и (2'''))

могут превышать постоянную решетки, и рассматривалось только превращение поглощенной энергии в тепло. Теперь, когда с несомненностью установлена возможность распада электронных возбуждений с рождением ν , i -пар, ясно, что метастабильная конфигурация 2' может соответствовать ближайшим друг к другу вакансиям и межузельным атомам, которые затем могут быть разделены (состояния 2'').

На примере F_A -центров в $KCl - Li$ Люти обнаружил возможность существования в твердых телах адиабатических потенциалов третьего типа (см. рис. 19, е)¹⁸⁵. В этом случае оптическое возбуждение F_A -центра приводит к перескоку вакансии в соседний с ней анионный узел и изменению ориентации F_A -центра с участием излучательного перехода.

В модели рекомбинационно-стимулированных процессов, предложенной в¹⁵⁸, рассмотрена ситуация, когда адиабатический потенциал возбужденного состояния не лежит ниже активационного барьера для тепловых переходов с участием не возбужденного атома (рис. 19, а).

Декстер и др.¹⁸⁶ впервые обратили внимание на то, что безызлучательные переходы с тепловыделением (см. рис. 19, а) могут осуществляться в кристаллах не только после колебательной релаксации возбужденного центра, но и во время колебательной релаксации «сверху», когда система проходит область сближения адиабатических потенциалов. Роль возникающего при этом «оптического тушения» анализировалась в работах¹⁸⁷⁻¹⁹¹. Вероятность

безызлучательных переходов $2 \rightarrow 1$ во время колебательной релаксации оказалась зависящей от скорости колебательной релаксации. При отсутствии локальных колебаний и соответственно быстрой колебательной релаксации оптическое тушение свечения практически отсутствует (например, в $KCl - Pb$)¹⁸⁷. При наличии локальных колебаний и малой скорости релаксации (например, в $KCl - NO_2$) обнаружено оптическое тушение¹⁸⁸.

Очевидно, что безызлучательные переходы в процессе колебательной релаксации могут осуществляться и при рождении дефектов решетки (см. рис. 19, б). Лушиком и др. экспериментально показано, что и в этом случае наличие локальных колебаний (например, для e_s^0 в KCl) резко увеличивает эффективность низкотемпературного создания стабильных френкелевских пар^{138, 191}. При наличии квазилокальных колебаний (например, для e_s^0 в KI) при распаде электронного возбуждения возникают лишь мало разделенные френкелевские дефекты (состояние $2'$), а для дальнейшего их разделения (переход $2' \rightarrow 2''$) нужна дополнительная тепловая флуктуация^{138, 191}. Система с необходимым для распада с рождением дефектов избытком колебательной энергии проводит в состоянии с локальными колебаниями достаточно долгое время, чтобы выбрать оптимальный по энергии и другим параметрам путь прохождения сложного потенциального рельефа к новому устойчивому положению равновесия. Именно так осуществляется, вероятнее всего, низкотемпературный атермический распад e_s^0 с рождением френкелевских дефектов в кристаллах KCl ^{12, 148, 191}. В обсуждаемых механизмах мода Q_e соответствует возбужденному состоянию автолокализованного экситона (или захваченного электрона и т. п.), а мода Q_d — коллективному смещению атомов с рождением ФП.

Для механизмов с электростатической неустойчивостью в низкосимметричной возбужденной конфигурации определяющей является мода Q_0 относительного трансляционного атомного движения, выделенная электростатическим взаимодействием (кулоновским отталкиванием и т. п.). В некотором смысле ситуация качественно соответствует приведенной на кривой 3 рис. 19, б⁷¹. После оже-процесса конфигурация системы соответствует очень высокому значению адиабатического потенциала, и ее «скатывание» приводит к разделению дефектов на несколько межатомных расстояний. Для низкосимметричных электростатических механизмов дефектообразования мода возбуждения Q_e и мода реакции Q_d фактически совпадают $Q_e \approx Q_0 \approx Q_d$, а процесс создания ФП сводится к реальному смещению определенного атома из узла в пространственно удаленное межузлие.

При распаде e_s^0 в ионном кристалле смещение атома из узла в удаленное межузлие является коллективным процессом краудионного типа.

8. РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

До сих пор мы рассматривали процессы распада электронных возбуждений с созданием дефектов в кристаллах. При переходе к аморфным конденсированным средам типа стекол ситуация приобретает новые черты.

В последние годы изучено подпороговое создание радиационных дефектов в кристаллическом и стеклообразном диоксиде кремния¹⁹²⁻¹⁹⁴. При облучении этих материалов возникают автолокализованные экситоны¹⁹⁵, энергия которых в принципе достаточна для создания дефектов. Для стеклообразного SiO_2 действительно зарегистрировано преобразование e_s^0 в стабильные радиационные дефекты. Для широкощелевого ($E_g = 12$ эВ) кристаллического SiO_2 этот эффект долгое время обнаружить не удавалось. Недавно показано¹⁹⁴, что и в кристаллах SiO_2 под действием электронов подпороговой для упругих смещений энергии возникают проявляющиеся в изменении объема кристалла дефекты, но это — короткоживущие дефекты типа нестабильных v, i -пар в ЦГК.

В стеклообразных полупроводниках (As_2S_3 и т. п.), характеризующихся значительно более узкими щелями в энергетическом спектре одночастичных возбуждений ($E_g \approx 2 \div 1$ эВ), облучение видимым светом приводит к особенно своеобразным явлениям, не имеющим аналога в кристаллах. Так, в стеклообразных полупроводниках наблюдаются огромные долгоживущие фотоструктурные изменения, соответствующие очень большим концентрациям своеобразных точечных дефектов, не сводящихся к парам Френкеля, $c_d \ll 0,1$. При этом значительно изменяются оптические свойства (например, ширина оптической щели) и ряд физико-химических и других характеристик, но остаются почти неизменными электрические и магнитные свойства (см., например, ¹⁹⁶). В ¹⁹⁷ была предложена феноменологическая модель фотоструктурных изменений, основанная на следующем положении: локальная атомная конфигурация в стеклообразном полупроводнике имеет существенные основное и метастабильное возбужденные электронные состояния, а совокупность излучательных и безызлучательных переходов между ними приводит к перестройкам межатомных связей. В некоторых работах развита несколько иная феноменологическая модель (см., например, ¹⁹⁸). Эти модели, особенно модель ¹⁹⁷, в ряде работ детально сопоставлены с опытными данными (см., например, ¹⁹⁹).

Недавно Клиндер предложил микроскопические механизмы и теоретическую модель таких явлений в рамках развитой общей теории электронных состояний щели по подвижности стеклообразных полупроводников ^{80, 200, 212} (см. также ⁷⁹). В этой теории установлено два во многом определяющих поведения таких аморфных веществ явления: 1) наличие высокой концентрации $c_a (\ll 0,1)$ легко перестраивающихся «мягких» атомных конфигураций малого размера ($\approx a$) с аномально малыми квазиупругими константами $k (\ll M\omega_D^2 \approx 10-30$ эВ (\AA)⁻²) по выделенной ангармонической «критической» моде Q_c атомного движения ^{80, 200, 201}; 2) наличие высокой концентрации $c_{\pm} (\ll 0,1 c_a)$ автолокализованных на «мягких» конфигурациях, бесспиновых электронных (e^-, e^-) и дырочных (e^+, e^+) пар малого размера ($\approx a$) с отрицательной корреляционной энергией $U < 0$, аномально большой по величине, $|U| \simeq E_g/2$ (1 эВ $\geq |U| > 0,5$ эВ) и с энергетическими уровнями (на 1 частицу) вблизи середины щели ^{80, 200-202} (ср. ⁷⁹). В подобной системе поглощение фотонов, в том числе видимого света с частотой $\omega \geq \hbar^{-1}E_g$, приводит к возбуждению таких пар (и «мягких» конфигураций с электронным термом в щели): излучательных центров и метастабильных безызлучательных центров. Последние, как правило, характеризуются сильной перестройкой исходной атомной конфигурации и значительными структурными изменениями, которым можно сопоставить высокие значения максимально возможных концентраций созданных радиационных дефектов, $c_d \ll (c_d)_{\max} \ll 0,1-0,01$. Такие дефекты с этой точки зрения, определяются «структурной» неустойчивостью локальной конфигурации по критической моде Q_c относительно изменения электронного состояния, причем фактически $Q_e \approx Q_c \approx Q_d$ (см. рис. 19, б). Соответствующий элементарный акт дефектообразования может не быть термически активированным, т. е. его вероятность $W_0(\omega, T) \neq 0$ при $T \rightarrow 0$ (в надлежащей области $\hbar\omega > E_g$); это приводит, в частности, к подавлению («усталости») люминесценции (см. также ^{785, 80, 200, 201}), а также может быть существенно коррелированным с изменениями оптических свойств материала *).

При низкотемпературном облучении полупроводника видимым светом с $\hbar\omega \ll E_g$ конечный вклад в дефектообразование может вносить электростатический низкосимметричный механизм (4.1)–(4.4) ⁷⁷, более слабо корре-

*) Этот механизм структурных изменений, как и вообще роль автолокализованных электронных (e^-, e^-) и дырочных (e^+, e^+) пар с отрицательной корреляционной энергией, должны быть менее существенными в оксидных стеклах, в которых E_g очень велика, $E_g \approx 5-10$ эВ и $E_g \gg |U| \sim 1$ эВ.

лированный с оптическими свойствами. Это имеет место (см. раздел 4), поскольку время жизни фоторожденного заряда $\tau_i^{(v)}$ при этом может определяться перескоками, так что $\tau_i^{(v)} > \tau_{см}$ при низких температурах ($\tau_i^{(v)} \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow 0$), причем собственные пары (e^- , e^-) и (e^+ , e^+) играют роль исходно существующих заряженных центров с высокой концентрацией $c_{\pm} \ll \ll 0,01$. Однако вклад этого механизма в фотоструктурные изменения может быть существенным лишь при достаточно низких температурах и при таких $\hbar\omega \ll E_g$, при которых $W_0(\omega, T) \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. С другой стороны, вклад таких электростатических низкосимметричных механизмов в дефектообразование в таких материалах может быть вообще существенным при их облучении более высокоэнергетической радиацией (рентгеновской, γ -лучами, быстрыми электронами и т. п.). Экспериментальная ситуация здесь, однако, в целом гораздо менее ясна, чем в материале, облученном видимым светом. В частности, эксперименты показали, что в поле малоомощной рентгеновской радиации дефектообразование коррелировано с изменениями оптических свойств значительно слабее, чем при действии мощных источников (синхротронного рентгеновского излучения, быстрых электронов и др.), хотя изменения физико-химических свойств все еще заметны^{203, 204}.

Интересные фотоиндуцированные явления наблюдаются в сегнетоэлектриках (см., например, ^{205, 206}). Возможно, что в сегнетоэлектриках типа «порядок-беспорядок», существенным элементом которых являются водород и водородные связи, эти процессы определяются локальными перестройками «мягких» атомных конфигураций, в некоторых отношениях родственными фотоструктурным изменениям в предложенной Клингером теоретической модели^{200, 201}.

9. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Приведенный в обзоре обширный экспериментальный материал свидетельствует, что в диэлектриках и полупроводниках возбуждение электронной подсистемы приводит к созданию и преобразованию точечных дефектов. Существующие теории позволяют рассмотреть лишь самые общие черты этих сложных явлений: электростатические, электронно-колебательные и «структурные» неустойчивости, анализ которых требует единого рассмотрения электронных возбуждений и структурных «дефектов» в твердых телах.

С точки зрения экспериментального материала особенно остро ощущается недостаток информации о спектрах однофононного и двухфононного создания различных дефектов в важнейших твердотельных материалах (особенно в полупроводниках) с охватом широкой области спектра, включая вакуумную ультрафиолетовую и рентгеновскую. Большие перспективы у начатых в последние годы исследований специфики рождения дефектов в твердых телах при больших мощностях облучения (см., например, ²⁰).

Обсуждавшаяся в обзоре проблематика не привлекла еще внимания специалистов по радиационной физике металлов, хотя и в металлах, наряду с детально изученными процессами создания дефектов при упругих смещениях атомов, возбуждение электронной подсистемы в принципе может вести к рождению дефектов (см. ²⁰⁹). Требуют форсированного развития и исследования специфики безызлучательных электронных переходов с рождением дефектов в твердых телах разной степени упорядоченности.

В известной мере родственными рассматриваемым выше процессам преобразования дефектов являются фотопластический эффект в полупроводниках и диэлектриках, механизм которого связывается с рекомбинацией фоторожденных электронно-дырочных пар на центрах, являющихся вместе с тем центрами закрепления дислокаций²¹⁰, и процессы лазерного отжига (см. ²¹¹).

В настоящем обзоре мы попытались рассмотреть некоторые элементарные механизмы распада электронных возбуждений с рождением и преобразованием дефектов в диэлектриках и полупроводниках. Мы не имели ни возмож-

ности, ни намерения обсуждать огромный фактический материал о других радиационных эффектах в твердых телах, особенно о макроявлениях, сопровождающих процессы дефектообразования. Заполнение обширных белых пятен в наших знаниях между элементарными актами рождения дефектов в твердых телах и их проявлениями на макроуровне представляется одной из важных задач физики твердого тела. Это тем более необходимо, что именно средствами физики твердого тела нужно решать одну из сложнейших проблем современной науки — проблему создания радиационноустойчивых материалов.

В настоящее время развитие физики и химии твердого тела находится в такой стадии, когда возможно и необходимо ставить и решать вопрос и о сознательном управлении свойствами твердых тел методами радиационной физики. Рассмотренные в обзоре процессы создания и преобразования дефектов при распаде электронных возбуждений в твердых телах открывают в этом отношении богатые возможности.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность В. С. Вавилову, Е. А. Васильченко, В. А. Винецкому, Н. А. Витовскому, И. К. Витолу, В. В. Емцову и А. Е. Киву за полезные обсуждения затронутых проблем в процессе написания обзора.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
АН СССР, Ленинград
Институт физики АН ЭССР
Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко
Институт полупроводников АН УССР

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Joffe A. F.— *Ann. d. Phys.*, 1923, Bd 72, p. 461.
- Frenkel J.— *Zs. Phys.*, 1926, Bd 35, S. 652.
- Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей.— Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1945.
- Вавилов В. С., Кив А. Е., Ниязова О. Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках.— М.: Наука, 1981.
- Винецкий В. Л., Холодарь Г. А. Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках.— Киев: Наукова думка, 1969.
- Винецкий В. Л., Холодарь Г. А. Радиационная физика полупроводников.— Киев: Наукова думка, 1979.
- Corbett J. W., Bourgoin J. C.— In: *Point Defects in Solids/Ed. J. Crawford.*— N.Y.: Plenum Press, 1975, p. 5.
- Klinger M. I., Mashovets T. V.— *Cryst. Lattice Defects*, 1981, v. 9, p. 113.
- Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках.— М.: Радио и связь, 1981.
- Watkins G. D.— *Radiat. Eff.*, 1971, v. 9, p. 105.
- Sheinkman M. K., Korsunskaya N. E., Markevich J. V., Torchinskaya N. E.— *J. Phys. and Chem. Sol.*, 1982, v. 43, p. 475.
- Лущик Ч. Б., Витол И. К., Эланго М. А.— *УФН*, 1977, т. 122, с. 233.
- Williams R.— *J. Semicond. and Insulat.*, 1978, v. 3, p. 251.
- Lushchik Ch., Lushchik A., Vasilchenko E.— In: *Defects in Insulating Crystals/Eds V. M. Tuchkevich, K. K. Shvartz.*— Riga: Zinatne; Berlin: Springer-Verlag, 1981, p. 323.
- Itoh N.— *Ibidem*, p. 343.
- Toyozaawa Y.— *J. Semicond. and Insulat.*, 1983, v. 5, p. 1974.
- Seitz F.— *Disc. Farad. Soc.*, 1949, v. 5, p. 271.
- Кирсанов В. В., Орлов А. Н.— *УФН*, 1984, т. 142, с. 219.
- Röntgen W. C., Joffe A. F.— *Ann. d. Phys.*, 1921, Bd 4, S. 1.
- Мотт Н., Генри Р. Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах.— М.: ИЛ, 1951.
- Seitz F.— *Rev. Mod. Phys.*, 1954, v. 26, p. 7.
- Лущик Ч. Б., Лийдья Г. Г.— *Тр. ИФА АН ЭССР*, 1958, т. 7, с. 193.
- Вале Г. К., Гиндина Р. И., Лущик Ч. Б., Эланго А. А.— *Ibidem*, 1964, т. 30, с. 5.
- Sakaguchi K., Suita T.— *Techn. Rept. (Osaka)*, 1952, v. 2, p. 177.
- Wiegand D. A.— *Phys. Rev. Lett.*, 1962, v. 9, p. 201.
- Känzig W., Woodruff R.— *J. Phys. and Chem. Sol.*, 1958, v. 9, p. 70.

27. Lushchik Ch., Kolk J., Lushchik A., Lushchik N., Tajirov M., Vasilchenko E.— *Phys. Stat. Sol. Ser. b*, 1982, v. 114, p. 103.
28. Lushchik Ch.— In: *Color Centers in Alkali Halides (Intern. Symposium)*.— Corvallis, Oregon; USA, 1959, p. 166.
Luscik C., Liidja G., Jaek I.— In: *Proc. of Intern. Conference on Semiconductor Physics*.— Prague, 1960, p. 717.
29. Лушчик Ч. Б., Лийдья Г. Г., Эланго М. А.— *ФТТ*, 1964, т. 6, с. 2256.
30. Васильченко Е. А., Лушчик А. Ч., Лушчик Н. Е., Лушчик Ч. Б., Тайиров М. М.— *ФТТ*, 1981, т. 23, с. 163.
31. Воер К. W., Bordcharadt W.— *Fortchr. Phys.*, 1953, Bd 1, S. 184.
32. Bube R. H.— *J. Chem. Phys.*, 1959, v. 30, p. 226.
33. Brown W., Augustiniak W.— *J. Appl. Phys.*, 1959, v. 30, p. 1300.
34. Стародубцев С. В., Ниязова О. Р.— *Изв. АН Узб.ССР. Сер. физ. матем.*, 1960, т. 1, с. 40.
35. Eisen F. H., Bickel P. W.— *Phys. Rev.*, 1959, v. 115, p. 345.
36. Arnold J., Vook F.— *Ibidem. Ser. A*, 1969, v. 137, p. 1839.
37. Korsunskaya N. E., Markevich J. V., Sheinkman M. K.— *Phys. Stat. Sol.*, 1966, v. 13, p. 25.
38. Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Шейнкман М. К.— В кн.: *Труды IX Международной конференции по физике полупроводников*.— М.: Наука, 1969, с. 1156.
39. Зайковская М. А., Кив А. Е., Ниязова О. Р., Стародубцев С. В.— *ФТТ*, 1967, т. 1, с. 1131.
40. Zaiikovskaya M. A., Kiv A. E., Niyazova O. R.— *Phys. Stat. Sol. Ser. a*, 1970, v. 3, p. 99.
41. Мордкович В. Н., Темплер Э. М.— *ФТП*, 1969, т. 3, с. 440.
42. Витовский Н. А., Вихлий Г. А., Ивлева Т. В., Машовец Т. В.— *ФТП*, 1971, т. 5, с. 1943.
43. Витовский Н. А., Вихлий Г. А., Машовец Т. В.— *ФТП*, 1972, т. 6, с. 1995.
44. Холодарь Г. А., Винецкий В. Л.— В кн.: *Радиационные дефекты в полупроводниках*.— Минск: Наука и техника, 1972, с. 67.
45. Искандерова З. А., Кив А. Е., Малкин А. А., Янчук В. А.— *ФТП*, 1973, т. 7, с. 1755.
46. Вавилов В. С., Зайковская М. А., Тохиров И. Р., Юнусов М. С.— *ФТП*, 1976, т. 10, с. 1214.
47. Vavilov V. S., Kiv A. E., Niyazova O. R.— *Phys. Stat. Sol. Ser. a*, 1975, v. 32, p. 11.
48. Вавилов В. С., Ок А. М., Чукичев М. В.— *ФТП*, 1979, т. 13, с. 819.
49. Рывкин С. М. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках*.— М.: Физматгиз, 1963.
50. Лашкарев В. Е., Любченко А. В., Шейнкман М. К. *Неравновесные процессы в фотопроводниках*.— Киев: Наукова думка, 1981.
51. Абдуллаев А., Витовский Н. А., Машовец Т. В., Морозов Ю. Г.— *ФТП*, 1975, т. 9, с. 68.
52. Витовский Н. А., Клингер М. И., Машовец Т. В., Мустафакулов Д., Рывкин С. М.— *ФТП*, 1979, т. 13, с. 925.
53. Емцов В. В., Клингер М. И., Машовец Т. В., Назарян Е. X., Рывкин С. М.— *Ibidem*, с. 933.
54. Klinger M. I., Vitovskii N. A.— In: *Proc. of Intern. Conference on Radiation Physics of Semiconductor*.— Tbilisi, 1980, p. 129.
55. Emtzev V. V., Machovets T. V.— In: *Defects in Semiconductors*.— Amsterdam; North-Holland, 1983, p. 537.
56. Машовец Т. В., Витовский Н. А.— *ФТП*, 1983, т. 17, с. 521.
57. Зайцев А. М., Вавилов В. С., Гиппиус А. А.— *Письма ЖЭТФ*, 1964, т. 31, с. 181.
58. Vavilov V. S., Girppius A. A., Zaitsev A. M.— In: *Defects and Radiation Effects in Semiconductors, 1980. (Conf. Ser. No. 59)*.— Bristol; London: The Inst. Phys., 1981, p. 253.
59. Винецкий В. Л., Холодарь Г. А.— *ФТТ*, 1964, т. 6, с. 3452.
60. Vinetskii V. L., Kholodag G. A.— *Phys. Stat. Sol.*, 1967, v. 19, p. 41.
61. Вöер К. W.— *Zs. Naturforsch.*, 1955, Bd 10, S. 898.
62. Лушчик Ч. Б., Лийдья Г. Г., Эланго М. А., Яэк И. В.— В кн.: *Радиационная физика. 1*.— Рига: Знание, 1964, с. 15.
Лушчик Ч. Б.— *Тр. ИФА АН ЭССР*, 1972, т. 39, с. 71.
63. Винецкий В. Л.— *ФТТ*, 1968, т. 9, с. 515.
64. Varley J.— *J. Nucl. Energy*, 1954, v. 1, p. 130.
65. Schulman J., Compton D. *Color Centers in Solids*.— N.Y.: Pergamon Press, 1963.
66. Саар А. М.-Э., Эланго М. А.— *ФТТ*, 1970, т. 12, с. 2993.
67. Кив А. Е., Малкин А. А.— *ФТП*, 1976, т. 18, с. 1474.

68. Эланго М. А.— ФТП, 1968, т. 10, с. 3434.
69. Parks C. S., Hussein Z., Shirley D. A., Knotek M. L., Loubriel G., Rosenberg R. A.— Phys. Rev. Ser. B, 1983, v. 28, p. 4793.
70. Стародубцев С. В., Кив А. Е.— ДАН СССР, 1963, т. 151, с. 550.
71. Карпов В. Г., Клиnger М. И.— ФТП, 1978, т. 12, с. 1122.
72. Куусманн И. Л., Лущик Ч. Б.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, т. 40, с. 1785.
73. Лущик Ч. Б., Куусманн И. Л., Кярнер Т. Н., Малышева А. Ф., Ратас А. А.— В кн.: Радиационностимулированные явления в кислородосодержащих кристаллах и стеклах.— Ташкент: Фан, 1978, с. 3.
74. Оксенгендлер Б. Л., Юнусов М. С.— Ibidem, с. 25.
75. Тележкин В. А., Толпыго К. Б.— ФТП, 1982, т. 16, с. 1337;
76. Булько В. Г., Толпыго К. Б.— ФТП, 1983, т. 17, с. 1775.
77. Лущик Ч. Б., Васильченко Е. А., Лущик А. Ч., Лущик Н. Е., Тайиров М. М.— Тр. ИФ АН ЭССР, 1983, т. 54, с. 5.
78. Клиnger М. И.— Письма ЖТФ, 1979, т. 5, с. 1153.
79. а) Klínger M. I., Emtsev V. V., Mashovets T. V., Ruykin S. M., Vitovskii N. A.— Rad. Effects, 1981, v. 56, p. 229.
б) Клиnger М. И., Машовец Т. В.— В кн.: Вопросы атомной науки и техники. Сер. «Физика радиационных повреждений». Вып. 4.— Харьков: ХФТИ, 1984.
80. Anderson P. W.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, p. 953.
б) Concepts in Solids.— N.Y.: Benjamin, 1964.
81. Klínger M. I.— Phys. Rept., 1983, v. 94, p. 183.
82. Ильмас Э. Р., Лийдья Г. Г., Лущик Ч. Б.— Опт. и спектр., 1965, т. 18, с. 631.
83. Ильмас Э. Р., Лущик Ч. Б., Роозе Н. С., Эланго А. А., Эланго М. А.— Ibidem, 1966, т. 21, с. 686.
84. Ильямас Э. Р., Роозе Н. С.— Ibidem, 1967, т. 22, с. 768.
85. Витол И. К.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1966, т. 30, с. 564.
86. Лущик Ч. Б., Вале Г. К., Эланго М. А.— Ibidem, 1967, т. 31, с. 820.
87. Лущик Ч. Б., Витол И. К., Эланго М. А.— ФТТ, 1968, т. 10, с. 2753.
88. Vitol I. K.— In: Proc. of Intern. Conference on Luminescence.— Budapest, 1966, v. 2, No. 5, p. 866.
89. Herch H.— Phys. Rev., 1966, v. 148, p. 928.
90. Роолеу Д.— Proc. Phys. Soc., 1966, v. 87, p. 245.
91. Тийслер Э. С., Лущик Ч. Б.— ФТТ, 1969, т. 11, с. 3270.
92. Бичевин В. В., Кяэмбре Х. Ф., Лущик Ч. Б., Тийслер Э. С.— ФТТ, 1970, т. 12, с. 2888.
93. Bichevin V., Käambre H., Lushchik Ch.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1974, v. 5, p. 525.
94. Keller F., Patten F.— Sol. State Commun., 1969, v. 7, p. 1603.
95. Лущик А. Ч., Колк Ю. В., Халдре Ю. Ю.— Тр. ИФ АН ЭССР, 1982, т. 53, с. 193.
96. Лущик Ч. Б., Витол И. К., Васильченко Е. А., Лущик А. Ч., Лущик Н. Е., Соовик Х. А., Тайиров М. М.— ФТТ, 1981, т. 23, с. 163.
97. Aboltin D., Grabovskis V., Kangro A., Lushchik Ch., O'Connell-Bronin A., Vitol I., Zigar V.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1978, v. 47, p. 667.
98. Лисицын В. М., Сигимов В. И., Яковлев В. Ю.— ФТТ, 1982, т. 24, с. 2747.
99. Лущик Ч. Б., Гиндина Р. И., Лущик А. Ч., Маароос А. А., Пунг Л. А., Пломм Л. А., Соовик Х. А.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 3625.
100. Lushchik Ch., Elango A., Gindina R., Lushchik A., Maarоос A., Nurakhmetov T., Ploom L.— J. Semicond. and Insulat., 1980, v. 5, p. 133.
101. Voag J. W., Schulman J. H.— Phys. Stat. Sol., 1963, v. 3, p. 516.
102. Kondo Y., Hirai M., Ueta M.— J. Phys. Soc. Japan, 1972, v. 33, p. 151.
103. Williams R., Bradford J., Faust W.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 18, p. 7038.
104. Лущик А. Ч., Лущик Н. Е., Фрорип А. Г.— ФТТ, 1984, т. 26, с. 2829.
105. Лущик Ч. Б., Васильченко Е. А., Лущик А. Ч.— В кн. ⁷⁸⁶, 1981, вып. 1 (15), с. 17.
106. Васильченко Е. А., Тайиров М. М.— Тр. ИФ АН ЭССР, 1982, т. 53, с. 122.
107. Лущик Ч. Б., Васильченко Е. А., Лущик А. Ч., Лущик Н. Е., Тайиров М. М., Соовик Х. А.— Ibidem, 1980, т. 51, с. 7; 1981, т. 52, с. 7.
108. Balzer R., Peisl H., Waidelich W.— Phys. Stat. Sol., 1969, v. 31, p. K29.
109. Schrey P., Balzer R., Peisl H.— Ibidem, Ser. b, 1978, v. 85, p. 553.
110. Колк Ю.— Тр. ИФ АН ЭССР, 1984, т. 55, с. 106.
111. Tale I., Miller D., Kotomin E.— J. Phys. Ser. C, 1975, v. 8, p. 2366.

111. Lushchik Ch. B.— In: Exitons: Modern Problems in Condensed Matter Sciences. V. 2/Eds E. I. Rashba, M. D. Sturge.— Amsterdam; New York; Oxford: North-Holland, 1982, p. 505.
112. Rashba E. I.— Ibidem, p. 543.
113. Куусманн И. Л., Лийдья Г. Г., Лущик Ч. Б.— Тр. ИФ АН ЭССР, 1976, т. 46, с. 5.
114. Lushchik Ch., Kuusmann I., Plekhanov V.— J. Luminescence, 1979, v. 18, p. 11.
115. Денкс В. П., Лущик Н. Е., Лущик Ч. Б.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 2151.
116. Anselm A., Lang I.— Phys. Stat. Sol., Ser. b, 1977, v. 80, p. 691.
117. Вахидов Ш. А., Джуманов С. Д.— Опт. и спектр., 1979, т. 47, с. 1018.
118. Kotomin E., Shluger A.— Sol. State Commun., 1981, v. 40, p. 669.
119. Itoh N., Stoneham A., Harker A.— J. Phys. Ser. C, 1977, v. 10, p. 4197.
120. Toyozawa Y.— J. Phys. Soc. Japan, 1978, v. 44, p. 482.
121. Leung C. H., Song K. S.— Sol. State Commun., 1979, v. 32, p. 656.
122. Itoh N., Stoneham A., Harker A.— J. Phys. Soc. Japan, 1980, v. 49, p. 1364.
123. Кристофель Н. Н.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 2054.
124. Эланго М. А.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 2356.
125. Лущик Ч. Б., Васильченко Е. А., Лущик А. Ч., Лущик Н. Е., Соовик Х. А., Тайиров М. М.— Письма ЖЭТФ, 1980, т. 32, с. 563.
126. Жетбаева М. П., Инденбом В. Л., Кирсанов В. В., Чернов В. М.— Письма ЖТФ, 1979, т. 5, с. 1157.
127. Алукер Э. Д., Гаврилов В. В., Чернов С. А.— Ibidem, 1983, т. 9, с. 294.
128. Saidoh M., Townsend P. D.— Rad. Eff., 1975, v. 27, p. 1.
129. Эланго М. А.— В кн.: Моделирование радиационных повреждений.— Кривой Рог: КрПИ, 1978, с. 41.
130. Kabler M. N., Williams R. T.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 18, p. 1948.
131. Schulze P., Hardy V.— Ibidem, 1972, v. 5, p. 3270; v. 6, p. 158.
132. Smoluchowski R., Lazareth O., Hatcher R., Dienes G.— Phys. Rev., Lett., 1971, v. 27, p. 1288.
133. Itoh N., Stoneham A. M., Harker A. H.— J. Phys. Ser. C, 1977, v. 10, p. 4197.
134. Itoh N.— Adv. Phys., 1982, v. 31, p. 491.
135. Tanimura K., Itoh N.— J. Phys. and Chem. Sol., 1984, v. 3, p. 323.
136. Wood R. F.— Phys. Rev., 1966, v. 151, p. 629.
137. Rabin A., Klick C.— Ibidem, 1960, v. 117, p. 1005.
138. Лущик Ч. Б., Васильченко Е. А., Колк Ю. В., Лущик Н. Е.— Тр. ИФ АН ЭССР, 1983, т. 54, с. 38.
139. Molenaer L., Olton D.— J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 3109.
140. Вольнец Ф. К., Демиденко В. А., Денисов Р. А., Денкс В. П.— Письма ЖТФ, 1982, т. 8, с. 232.
141. Lushchik Ch., Vitol I.— In ⁵⁴, p. 190.
142. Лущик Ч. Б., Эланго М. А.— В кн.: Радиационная физика кристаллов.— Томск: ТПИ, 1971, с. 18.
143. Анненков Ю. М., Суржиков А. П., Погребян А. Д., Суржиков В. П.— ЖТФ, 1980, т. 50, с. 222.
144. Дякин В. В., Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Шейнкман М. К.— ФТП, 1974, т. 8, с. 433.
145. Korsunskaya N. E., Markevich J. V., Torchinskaya T. V., Sheinkman M. K.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1980, v. 60, p. 565.
146. Шейнкман М. К., Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Торчинская Т. В.— ФТП, 1980, т. 14, с. 438.
147. Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Торчинская Т. В., Шейнкман М. К.— УФЖ, 1977, т. 22, с. 363.
148. Дякин В. В., Сальков Е. А., Хвостов В. А., Шейнкман М. К.— ФТП, 1976, т. 10, с. 2288.
149. Шейнкман М. К.— Письма ЖЭТФ, 1972, т. 15, с. 673.
150. Ватова Е., Зембергенов Б., Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Нешева Д.— ФТП, 1983, т. 17, с. 484.
151. Dean P. Y., Choque W.— Adv. Phys., 1977, v. 26, p. 1.
152. Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Торчинская Т. В., Шейнкман М. К.— Письма ЖТФ, 1980, т. 6, с. 120.
153. Korsunskaya N. E., Markevich I. V., Torchinskaya T. V., Sheinkman M. K.— J. Phys. Ser. C, 1980, v. 13, p. 2975.
154. Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Шаблин И. Н., Шейнкман М. К.— ФТП, 1981, с. 15, с. 279.
155. Lang D. V., Kimerling L. C.— Phys. Rev. Lett., 1974, v. 33, p. 489.
156. Kimerling L. C.— Sol. State Electr., 1978, v. 21, p. 1391.
157. Kimerling L. C.— Inst. Phys. Conf. Ser., 1979, v. 46, p. 56.

158. Шейнкман М. К.— Письма ЖЭТФ, 1983, т. 38, с. 278.
159. Шейнкман М. К.— УФЖ, 1983, т. 28, с. 1586.
160. Bourgoin J. C., Corbett J. W.— Phys. Lett., 1972, v. 38, p. 135.
161. Оксенгендлер Б. Л.— Письма ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 12.
162. Елисеев П. Г. и др.— Квант. электрон., 1978, т. 5, с. 203.
163. Алферов Ж. И., Андреев В. М. и др.— ФТП, 1970, т. 4, с. 1826.
164. Елисеев П. Г., Завестовская И. А., Соколов С. Н.— В кн.: Вопросы физики полупроводников: Материалы для полупроводниковой электроники АН СССР.— Л.: ФТИ АН СССР, 1982, с. 98.
165. Торчинская Т. В., Шейнкман М. К.— Ж. прикл. спектр., 1983, т. 38, с. 371.
166. Торчинская Т. В., Шейнкман М. К.— В кн.: Квантовая электроника.— Киев: Наукова думка, 1981, вып. 21, с. 75.
167. Petroff P., Hartman R. L.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 23, p. 469.
168. Шейнкман М. К.— ФТП, 1963, т. 5, с. 2780.
169. Шейнкман М. К.— ФТП, 1965, т. 7, с. 28.
170. Воробьев Ю. В., Ильяшенко А. Г., Шейнкман М. К.— ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 607.
171. Толпыго Е. И., Толпыго К. Б., Шейнкман М. К.— ФТТ, 1965, т. 7, с. 1790.
172. Винецкий В. Л.— В кн. Радиационная физика неметаллических кристаллов.— Киев: Наукова думка, 1967, с. 30.
173. Chaika G. E., Vinetski V. L.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1980, v. 98, p. 727.
174. Sumi H.— In: Proc. of 16th Intern. Conference on Semiconductors Physics. Montpellier.— Amsterdam: North-Holland, 1983, v. 1, p. 197.
175. Холодарь Г. А., Винецкий В. Л.— ФТТ, 1966, т. 8, с. 846.
176. Айвазова Л. С., Винецкий В. Л., Холодарь Г. А.— ФТП, 1982, т. 16, с. 2100.
177. Винецкий В. Л., Холодарь Г. А.— ФТТ, 1966, т. 8, с. 977.
178. Винецкий В. Л., Холодарь Г. А.— ФТП, 1982, т. 16, с. 1322.
179. Frenkel J.— Phys. Rev., 1931, v. 37, p. 1276.
180. Frenkel J.— Phys. Zs. Sowjetunion, 1936, Bd 9, S. 158.
181. Paierls R.— Ann. d. Phys. Ser. B, 1932, Bd 13, S. 59.
182. Seitz F.— Trans. Farad. Soc., 1939, v. 35, p. 74.
183. Huang K., Phys. A.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1950, v. 204, p. 406.
184. Кривоглаз М. А.— ЖЭТФ, 1953, т. 25, с. 191.
185. Lüty F.— In: Physics of Colour Centers.— Salt Lake City, US: Univ. of Utah, 1978, p. 184.
186. Dexter D., Klick C., Russel G.— Phys. Rev., 1955, v. 100, p. 603.
187. Лущик Ч. Б. и др.— Опт. и спектр., 1960, т. 9, с. 215.
188. Ребане К. К., Ребане Л. А., Авармаа Р. А.— Изв. АН ЭССР. Сер. физ., техн., 1968, т. 32, с. 1381.
189. Stoneham A. M., Bartran R.— Sol. State Electr., 1978, v. 21, p. 1235.
190. Stoneham A. M.— Adv. Phys., 1979, v. 28, p. 457.
191. Лущик Ч. Б.— Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ., техн., 1984, вып. 2, с. 57.
192. Silin A. R. et al.— J. Non-crystal. Sol., 1980, v. 38/39, p. 195.
193. Trukhin A. N., Tolstoi M. N. et al.— Phys. Stat. Sol., 1980, v. 99, p. 155.
194. Tanimura K., Tanaka T., Itoh N.— Phys. Rev. Lett., 1983, v. 51, p. 423.
195. Трухин А. Н., Плаудне А. Э.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 1109.
196. Kolomiets B. T., Lyubin V. M.— Mater. Res. Bull., 1978, v. 13, p. 1343.
197. Kolobov A. V. et al.— J. Non-crystal. Sol., 1981, v. 45, p. 335.
198. Авергуанов А., Колобов А. et al.— Ibidem, p. 407.
199. Тапана К.— Ibidem, 1980, v. 35/36, p. 1023.
200. Клингер М. И.— УФН, 1985, т. 146, с. 105.
201. Klinger M. I.— Sol. State Commun., 1984, v. 50, p. 13.
202. Klinger M. I., Yaskovets I. I.— J. Phys. Ser. C, 1984, v. 50, p. L949.
203. Шварц К. К., Экманиц Ю. А.— Изв. ЛатвССР. Сер. физ., техн., 1983, вып. 10, с. 64.
204. Любин В. М.— В кн.: Несеребряные фотографические процессы.— Л.: Химия, 1984, с. 193.
205. Konsin P., Kristoffel N.— Ferroelectrics, 1978, v. 18, p. 121.
206. Фридкин В. М. Фотосенгеозлектрики.— М.: Наука, 1979.
207. Вайсбурд Д. И., Сенин Б. К. и др. Высокоэнергетическая электроника твердого тела.— Новосибирск: Наука, 1982.
208. Ramaker D. E. et al.— Phys. Lett. Ser. A, 1982, v. 89, p. 211.
209. Клингер М. И.— В кн.: Чтения памяти А. Ф. Иоффе. 1984.— Л.: Наука, 1985.
210. Варданян Р. А., Кравченко В. Я., Осипьян Ю. А.— Письма ЖЭТФ, 1984, т. 40, с. 248.
211. Алферов Ж. И., Ковальчук Ю. В. и др.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1985.
212. Klinger M. I.— In: Physics and Chemistry of Disordered Systems: The Mott Festschrift.— N.Y.: Plenum Press, 1985, p. 169.