

04,09

Эволюция анионных и катионных экситонов в щелочно-галогидных кристаллах (Обзор)

© Ч. Лущик, А. Лущик

Институт физики Тартуского университета,
Тарту, Эстония

E-mail: aleksandr.lushchik@ut.ee

Дан обзор проявлениям существования свободных анионных экситонов, процессов их автолокализации и сосуществования подвижных и автолокализованных экситонов (АЛЭ) в широкощелевых щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК). Рассмотрены излучательный канал распада анионных экситонов с люминесценцией, а также особый тип безызлучательного канала — с рождением элементарных дефектов Френкеля (ДФ). Проанализированы критерии эффективности этого канала дефектообразования, возможные механизмы распада АЛЭ с рождением нейтральных и заряженных анионных ДФ, а также процессы размножения электронных возбуждений в ЩГК. Особое внимание уделено процессам распада катионных экситонов, в частности и с точки зрения возможности низкотемпературного создания элементарных ДФ в катионной подрешетке ЩГК.

Работа выполнена при поддержке Агентства науки Эстонской Республики (институциональный исследовательский грант IUT02-26).

DOI: 10.21883/FTT.2018.08.46336.09Gr

1. Введение

После создания квантовомеханической теории твердого тела существенный прогресс в понимании физических явлений в кристаллических системах был связан с введением концепции элементарных возбуждений. Наряду с фононами, электронами проводимости и зонными дырками к числу элементарных возбуждений (квазичастиц) относятся и подвижные бестоковые собственные электронные возбуждения (ЭВ) — экситоны малого и большого радиусов, идею существования которых предложил Френкель [1–2].

Экситоны большого радиуса, теоретически рассмотренные Ванье [3], были впервые обнаружены Гроссом с сотрудниками в узкощелевой полупроводниковой системе Cu_2O [4,5]. На длинноволновом краю спектра фундаментального (собственного) поглощения была зарегистрирована водородоподобная серия узких линий, укладывающаяся в рамки модели Ванье для экситонов большого радиуса. В дальнейшем школой Гросса были обнаружены смещение экситонных полос поглощения при инверсии магнитного поля и эффект продольно-поперечного расщепления, подтверждающие когерентный характер движения экситонов в полупроводниках (см., например, [6]).

В данном кратком обзоре мы рассмотрим экситонные процессы в широкощелевых щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) с кубической кристаллической структурой и преимущественно ионным характером связи. Экситоны в ЩГК имеют малый радиус, сопоставимый с постоянной решетки. Учитывая наличие нескольких обзоров и монографий, посвященных детальному анализу экспериментальных данных об экситонных про-

цессах в ЩГК [7–10], мы ограничимся лишь кратким описанием проявления свободных и автолокализованных экситонов (СЭ и АЛЭ) в спектрах ЩГК. В последующих разделах внимание будет сконцентрировано на особом канале безызлучательной аннигиляции АЛЭ с рождением структурных, точечных дефектов кристаллической решетки ЩГК. Причем, наряду с прямым оптическим созданием экситонов, мы рассмотрим и случай создания вторичных экситонов в процессе размножения ЭВ. Отметим, что все вышеперечисленные процессы касаются анионных экситонов — оптических ЭВ, затрагивающих валентные электроны внешней оболочки ионов галоида. В заключительном разделе статьи будет рассмотрена „судьба“ катионных экситонов, образующихся при фотовозбуждении внешних электронов катиона. Энергия создания катионных экситонов в ЩГК варьируется от ~ 13 eV в галогенидах цезия до ~ 62 eV в галогенидах лития.

2. Проявления анионных экситонов в щелочно-галогидных кристаллах

В спектрах поглощения тонких пленок ЩГК еще в 20-е годы прошлого века Хильш и Поль обнаружили относительно узкие и интенсивные полосы, расположенные на краю фундаментального поглощения [11]. Уже в монографиях Зейтца [12], Мотта и Герни [13] эти полосы были интерпретированы как экситонные, хотя для строгого доказательства потребовались многолетние тщательные экспериментальные и теоретические исследования. Первыми проявлениями подвижности рассматриваемых ЭВ в ЩГК считаются обнаружение Терени-

ным и Клементом [14], а позднее Лушиком и др. [15] свечения малых концентраций примесных ртутеподобных ионов (люминесцентных зондов), возбуждаемых в ЩГК фотонами в области длинноволновых узких полос фундаментального поглощения. В дополнение, Апкер и Тафт [16] зарегистрировали особенности внешнего фотоэлектрического эффекта при облучении ЩГК, содержащих F-центры окраски, в экситонной полосе поглощения. О бестоковости экситонных состояний в ЩГК свидетельствовали отсутствие рекомбинационной люминесценции [15] и фотопроводимости [17] в области оптического создания экситонов. Кроме того, приложенное электрическое поле не влияло на перенос энергии экситонами к примесным центрам люминесценции [18]. Отмеченные экспериментальные работы подтвердили соответствие узких полос на краю фундаментального поглощения ЩГК созданию экситонных состояний.

Еще в 1933 г. Ландау указал на возможность автолокализации зонного электрона в ионном кристалле за счет сильного электрон-фононного взаимодействия [19]. Последнее вызывало деформацию участка регулярной решетки, создание потенциальной ямы и полную потерю подвижности автолокализованным электроном при низких температурах. Применительно к ионным системам идею автолокализации носителей тока развили Мотт и Герни, рассмотревшие инерционную ионную поляризацию решетки в окрестности медленно движущегося по кристаллу носителя тока и предположили, что в ЩГК наиболее благоприятные условия для автолокализации не у электронов проводимости (e), а у валентных дырок (h) с большими эффективными массами [13]. В 1957 г. Кастнер и Кэнциг методом ЭПР обнаружили в ряде ЩГК автолокализованные дырки (V_k -центры), представляющие собой квазимолекулы $(X_2^-)_a$ [20]. Дырка размазывается по двум соседним ионам галоида X^- (a — обозначает занимаемый центром анионный узел) в бездефектном участке кристаллической решетки и остается неподвижной при низкой температуре бесконечно долгое время.

Френкель распространил идею Ландау о автолокализации электронов в твердых телах на экситоны [2]. Оказалось, что при рекомбинации V_k -центров с электронами в ЩГК возникает характерная широкополосная рекомбинационная люминесценция [21,22], которая возбуждается и при прямом оптическом создании экситонов [23–25]. Это свечение и было интерпретировано как люминесценция АЛЭ, представляющих собой связанную пару „ $e + V_k$ “. Таким образом оказалось, что в одних экспериментах экситоны в ЩГК проявлялись как подвижные СЭ (e^0), а в других — как неподвижные (автолокализованные) возбуждения.

Это кажущееся противоречие удалось устранить благодаря появившимся экспериментальным данным о существовании энергетического барьера между состояниями СЭ и АЛЭ в кристаллах благородных газов и ЩГК [26–28]. Теоретическое рассмотрение такого

барьера было осуществлено в ряде работ, начиная с первого опубликованного Рашбой в 1957 г. доказательства существования барьера в молекулярных кристаллах [29–32]. Дополнительным стимулом послужило экспериментальное обнаружение краевого (практически резонансного с поглощением) свечения СЭ в ЩГК и качественная интерпретации эффекта сосуществования СЭ и АЛЭ [33–35]. Было показано, что краевое свечение в KI и NaI резко ослабляется при нагреве одновременно с усилением широкополосного свечения АЛЭ. Наличие энергетического барьера затрудняет автолокализацию экситонов в ЩГК при низких температурах и способствует процессам передачи энергии высокоподвижных СЭ примесям и дефектам.

После основополагающей работы [11] были осуществлены прецизионные исследования спектров поглощения и отражения всех ЩГК в широком диапазоне температур начиная от 10 К, а с помощью дисперсионных соотношений Крамерса–Кронига из спектров отражения монокристаллов были вычислены спектры оптических констант (см., например, [36–42]). Было показано, что полосы низкоэнергетических экситонов имеют форму асимметричного лоренциана, характерного для свободных экситонов. Дополнительная информация о структуре экситонных резонансов была получена из спектров двухфотонного поглощения щелочных иодидов и бромидов [43–44].

В отличие от молекулярных кристаллов (см., например, [45]), проблема переноса энергии экситонами в ЩГК изучена менее детально. Для объяснения возбуждения люминесценции примесных центров следует учитывать (смотри, например, [46]) возможность целого ряда процессов с участием СЭ, „горячих“ и термализованных АЛЭ. Была экспериментально обнаружена и передача энергии за счет прыжковой диффузии АЛЭ типа $e + V_k$, причем эффективность такой передачи энергии примесным центрам резко возрастала при температурах, обеспечивающих прыжковую подвижность V_k -центров [47–49].

Детальный анализ формы (лоренциан) краевой люминесценции щелочных иодидов при низкотемпературном оптическом создании экситонов [50,51], а также обнаружение нескольких фонных ЛО-повторений асимметричной формы в спектрах краевой люминесценции NaI [52] однозначно подтвердили принадлежность краевого свечения СЭ, а не хорошо известным в полупроводниках связанным экситонам, локализованным около дефектов. Отметим, что СЭ в щелочных иодидах имеют достаточно большой радиус, высокую подвижность при низких температурах, и возбужденные экситонные состояния (но не $n = 1$) хорошо описываются в рамках модели Ванье. С другой стороны, в щелочных хлоридах энергия связи экситонов велика, эти экситоны малого радиуса имеют очень малую подвижность и практически сразу после создания переходят в автолокализованное состояние (см., например, [8–9]).

В ЩГК связанные экситоны были впервые обнаружены в [53,54]. Полосы поглощения связанных экс-

тонов — экситонных состояний около анионных вакансий, F -центров или междоузельных ионов галоида (так называемые греческие полосы) — смещены в область меньших энергий относительно поглощения СЭ. Позже были обнаружены и изучены оптические характеристики экситонов, локализованных около анионных вакансий (см. следующий раздел) или бивакасий во многих ЩГК [55] и даже в ионных оксидах MgO [56]. Экситоноподобные состояния возникают в ЩГК и около примесных ионов, полосы таких связанных экситонов, так называемые D -полосы ртутеподобных центров, давно обнаружены в ряде ЩГК (см., например, [57,58]).

Подвижность СЭ, как и их способность к локализации около дефектов кристаллической решетки или примесных ионов (образование связанных экситонов) зависит от эффективности и механизмов процесса автолокализации экситонов в различных ЩГК. Как уже отмечалось, между состояниями СЭ и АЛЭ имеется потенциальный барьер, высота которого и определяет эффективность автолокализации. При теоретическом анализе процесса автолокализации экситонов рассматриваются как термоактивированные переходы через барьер [29–32], так и низкотемпературные туннельные переходы [59]. Основной причиной автолокализации экситонов в ЩГК служит взаимодействие СЭ с акустическими колебаниями [29–31], а не с оптическими поляризационными колебаниями [60].

По аналогии с кристаллами благородных газов [10,32], в ЩГК могут сосуществовать СЭ и АЛЭ, причем различают двухгалоидные или молекулярные АЛЭ (будем называть их ДАЛЭ), а также одногалоидные или атомарные АЛЭ (ОАЛЭ). Теоретическая оценка оптических характеристик ОАЛЭ в KCl и RbCl осуществлена Вудом [61], а в спектрах импульсной катодолуминесценции щелочных бромидов и хлоридов, наряду с хорошо изученным свечением ДАЛЭ, найдены быстрые ($\tau < 1$ ns) свечения, предположительно интерпретированные как люминесценция метастабильных атомарных АЛЭ [62]. Использование методов оптически детектируемого ЭПР и двойного электронно-ядерного резонанса позволило установить, что в зависимости от конкретного ЩГК структура молекулярного АЛЭ имеет симметрию D_{2h} (совпадает с V_k -центром) [63] или дырочная компонента экситона в виде X_2^- молекулы несимметрично смещена относительно двух задействованных анионных узлов (симметрия C_{2v}) [64]. В зависимости от степени несимметричности дырочной компоненты экситона и меняющейся, соответственно, величиной стокового сдвига между полосами поглощения и излучения, в ЩГК принято рассматривать три вида ДАЛЭ: симметричные (on-centre, соответствует модели $e + V_k$), слабо и сильно смещенные (weak and strong off-centre) [65]. К проблеме симметрии АЛЭ мы еще вернемся при рассмотрении распада АЛЭ с образованием короткоживущих дефектов Френкеля.

В заключение данного раздела отметим, что после открытия краевого свечения СЭ в щелочных иодидах аналогичное свечение было зарегистрировано также в NaBr, KBr, CsBr и CsCl [9,66,67].

3. Распад экситонов с созданием дефектов Френкеля

В предыдущем разделе мы кратко рассмотрели проявления экситонов в спектрах ЩГК, в том числе и люминесценцию, испускаемую как когерентными СЭ и термализованными АЛЭ, так и более слабые свечения в процессе самого процесса автолокализации. Наряду с таким излучательным каналом аннигиляции экситонов, а также безызлучательным каналом с тепловыделением (рождением пакета фононов) в 60-е годы прошлого века в ЩГК был обнаружен еще один безызлучательный канал распада АЛЭ, связанный с рождением точечных дефектов кристаллической решетки. В данном разделе статьи коротко рассмотрим возможные механизмы и критерии эффективности этого необычного канала аннигиляции экситонов.

Начнем с краткого исторического экскурса. Систематическое исследование процессов радиационного повреждения твердых тел началось с момента запуска первого ядерного реактора в конце 1942 года. Достаточно быстро было установлено, что определяющим в быстрой радиационной порче конструкционных материалов является агрегация создаваемых радиацией дефектов кристаллической решетки. Согласно предложенному Вигнером ударному механизму [68], упругие соударения бомбардирующих частиц (фрагменты и нейтроны деления) с атомами твердого тела приводят к смещению кристаллообразующих частиц из равновесных положений в узлах с образованием классической $v - i$ пары дефектов Френкеля (ДФ): вакансия и междоузельный атом (интерстициал), разделенные на большие расстояния и практически не взаимодействующие друг с другом [69]. Этот механизм создания радиационных дефектов является универсальным для всех типов твердых тел, детально изучен и хорошо описывает радиационные повреждения в металлах и полупроводниках (см., например, [70] и цитируемую там литературу). Отметим, что при быстром (неадиабатическом) ударном механизме величина передаваемой атому пороговой энергии, необходимой для образования пары ДФ, в несколько раз превышает аналогичную величину для равновесного (термического) создания ДФ.

Рассмотренный ударный механизм дефектообразования не является единственным, а во многих твердых телах даже доминирующим. Ведь наряду с немногочисленными смещениями атомов (соударение должно быть с ядром атома, где и сконцентрирована его масса) бомбардирующая кристалл частица взаимодействует и с электронной подсистемой, образуя в твердом теле огромное число ЭВ. Поэтому, свой вклад в радиационные повреждения вносят и неударные механизмы создания ДФ, связанные с трансформацией/распадом разнообразных ЭВ.

Окрашивание ЩГК при их облучении рентгеновскими x -лучами (10–100 keV), энергия которых была явно недостаточна для реализации ударного механизма, наблюдали еще Рентген и Иоффе в 1921 г. [71]. В 1952

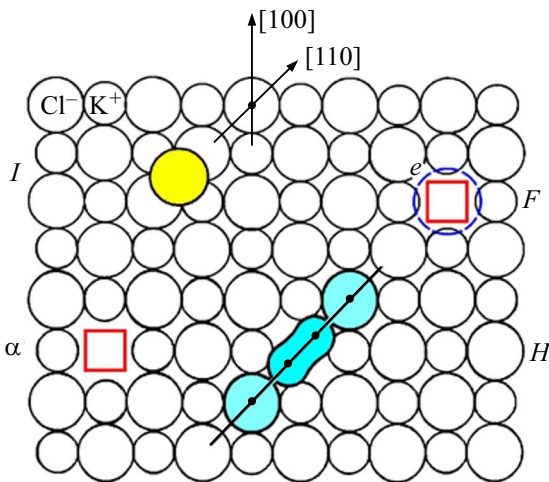


Рис. 1. Схематические модели $F-H$ и $\alpha-I$ пар анионных дефектов Френкеля в ЩГК (на примере KCl).

Варли предположил [72], что X -лучи могут вызывать многократную ионизацию ионов галоида, преобразуя последние в положительно заряженные X^+ с образованием нестабильной группы из одинаково заряженных ионов (в KCl, Cl^+ в окружении шести ближайших K^+). Такая ситуация с электростатической нестабильностью разрешается путем выброса X^+ в междоузлие с образованием пары ДФ. Последующие эксперименты показали, однако, что эффективность предложенного Варли механизма в ЩГК крайне мала (в пределах экспериментальной погрешности) [73].

Важнейшая информация о структуре элементарных ДФ в ЩГК, в упрощенном приближении представляющих собой плотную упаковку анионов с катионами в октаэдрических пустотах, была получена оптическими методами и методом ЭПР (см., например, [74]) и цитируемую там литературу). На рис. 1 приведены модели двух типов пар ДФ в анионной подрешетке гранецентрированного ЩГК. Классическая френкелевская пара состоит из положительно заряженной относительно нейтральной кристаллической решетки анионной вакансии (ν_a или α -центр) и отрицательно заряженного междоузельного иона галоида (i_a^- или I -центр). Вторая пара состоит из нейтральных дефектов: F -центра ($\nu_a e$, электрон в поле анионной вакансии) и междоузельного атома галоида (i_a^0 или H -центр). Микроструктура H -центра в ЩГК была определена методом ЭПР как аналогичная V_k -центру квазимолекула X_2^- , но занимающая только один анионный узел, $(X_2^-)_a$ [75]. Важно отметить, что неспаренный спин этого дырочного центра взаимодействует не только с X_2^- молекулой, но дополнительно еще с двумя соседними по [110] направлению анионами [75–77]. Величина дополнительного взаимодействия зависит от конкретного ЩГК, она крайне мала в RbCl (H -краудион малой длины) и существенна в KCl и KBr (краудионная структура X_4^{3-}) [77]. Отметим сразу, что массив имеющихся экспериментальных данных не оставляет никаких сомнений в правомерности утверждения

о создании именно пар ДФ: коррелированном создании электро-нейтральных F - и H -дефектов или заряженных α - и I -дефектов ($F-H$ и $\alpha-I$ пары ДФ).

В 1944 г. Френкель ввел понятие о короткоживущих $\nu-i$ парах, где интерстициал и вакансия образуются в непосредственной близости друг от друга и могут спонтанно рекомбинировать с восстановлением регулярной решетки [78]. Экспериментально пары ДФ с временами жизни 10^{-10} – 10^1 s были обнаружены в ЩГК в опытах с импульсами лазерного излучения и электронных пучков [79–82]. Позднее были детально рассмотрены и модели преобразования различных ЭВ (преимущественно $e-h$ пар и e^0) с образованием короткоживущих $F-H$ пар ДФ [10,83–87]. К более подробному описанию этих теоретических моделей распада ЭВ \rightarrow ДФ мы вернемся несколько позже, а сейчас рассмотрим процессы с образованием долгоживущих ($\tau > 10^3$ s) ДФ, существующих часы, дни и месяцы даже при гелиевой температуре. Именно накопление таких стабильных радиационных дефектов является определяющим в деградации функциональных и конструкционных материалов в процессе длительного воздействия на них различных видов радиации.

Ключевым для понимания детального механизма неударного создания $\nu-i$ пар в ЩГК оказался факт, что в спектрах поглощения NaCl были зарегистрированы идентичные дефекты как после облучения кристалла быстрыми нейтронами деления, так и после облучения X -лучами или вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) радиацией, селективно создающей e^0 и/или $e-h$ -пары [88]. Кроме того, уже со времени первого измеренного спектра создания центров окраски (F -центров) [89] стало очевидным, что ВУФ-радиация создает новые структурные дефекты, а не сводится к тривиальному захвату создаваемых облучением электронов и дырок имеющимися в кристалле дорадиационными дефектами (т.е. к трансформации имеющихся до облучения дефектов).

Анализ накопившихся к тому времени экспериментальных фактов позволил Хершу, Пуули, Лушику Витолу и Эланго практически одновременно высказать идею о возможности распада экситонов с образованием ДФ в регулярных участках кристаллической решетки ЩГК [90–92]. Идея оказалась очень плодотворной и инициировала обширные циклы экспериментальных и теоретических исследований, результаты которых обобщены в ряде обзоров и монографий [9,10,87,93–97]. Напомним, что Френкель в своих основополагающих работах высказал идею об экситоне для объяснения трансформации поглощенной бездефектными твердыми телами энергии в тепло, пакет фононов. Френкель показал, что локальное экситон-фононное взаимодействие резко возрастает после локализации („прилипания“) e^0 , а энергия АЛЭ полностью трансформируется в тепло [2]. Долгое время возможность другого безызлучательного канала аннигиляции экситонов даже не рассматривалась.

Высокочувствительные люминесцентные и фотоэлектрические методики позволили измерить спектры созда-

ния ДФ, при последующем анализе которых можно оценить вклад различных состояний ЭВ (e^0 и $e-h$) в процесс дефектообразования. Особый интерес представляло создание ДФ ВУФ-радиацией при низких температурах, обеспечивающих неподвижность релаксированных (стабильных) дефектов и их устойчивость в течение длительного времени. ВУФ-радиация в области собственного поглощения ЩГК проникает только в тонкий приповерхностный слой, и абсолютное число создаваемых там дефектов недостаточно для регистрации традиционными абсорбционными методами (оптическое поглощение или ЭПР). Поэтому о количестве созданных ВУФ-радиацией в ЩГК дефектов судили по фотостимулированной в F -полосе поглощения люминесценции специально введенных в кристалл примесных ионов (люминесцентный зонд) [89] или электронной эмиссии [98]. Позднее за меру созданных ВУФ-радиацией в большинстве границентрированных ЩГК и объемноцентрированных CsCl и CsBr $\alpha-I$ или $F-H$ пар ДФ стали использовать и так называемую α -люминесценцию (излучательный распад созданного фотоном в области α -центра (ν_a) связанного e^0) или туннельную люминесценцию при перезарядке F^*-H пар (* означает возбужденное состояние, в которое при фотостимуляции переходит F -центр) [9,58,66,97,99–105].

На рис. 2 в качестве примера приведены спектры создания ВУФ-радиацией $F-H$ и $\alpha-I$ пар в монокристалле KCl при температуре жидкого гелия (см., также [9,97,101]). После каждого облучения кристалла заданным числом фотонов разных энергий ($\sim 3 \cdot 10^{12}$ photon/cm²) число созданных дефектов регистрировалось по интенсивности/светосумме фотостимулированной α -люминесценции или туннельной люминесценции в F^*-H парах. Отметим, что методика позволяла регистрировать $F-H$ пары с междефектными расстояниями в несколько межанионных промежутков $r_{FH} = (3-4)d$. При таком r_{FH} возможна фотостимулированная перезарядка стабильных $F-H$ пар, в результате которой и наблюдается туннельная люминесценция, служащая мерой созданных облучением $F-H$. Пики на приведенном на рис. 2 спектре отражения давно интерпретированы (см., например, [41]) как прямое создание свободных Γ экситонов с $n = 1$ и дырочной компонентой $j = 3/2$ и $j = 1/2$ соответственно. При более высоких энергиях возбуждающих фотонов виден и экситонный дублет с $n = 2$. Величина энергетической щели $E_g = 8.7$ eV характеризует начало межзонных переходов в KCl с рождением разделенных e и h ($e-h$ пар). Экспериментальным индикатором области межзонных переходов служит и приведенный на рис. 2 спектр создания ВУФ-радиацией пар Ag^0-V_k в кристалле KCl:Ag. О числе таких пар судили по интенсивности люминесценции АЛЭ, возникающей при рекомбинации e , освобожденных при фотоионизации серебряного центра Ag^0 , с автолокализованными дырками, V_k -центрами.

Приведенные спектры создания ДФ показывают, что $F-H$ пары создаются в KCl как после оптической генерации e^0 с $n = 1$ и 2, так и после оптического создания

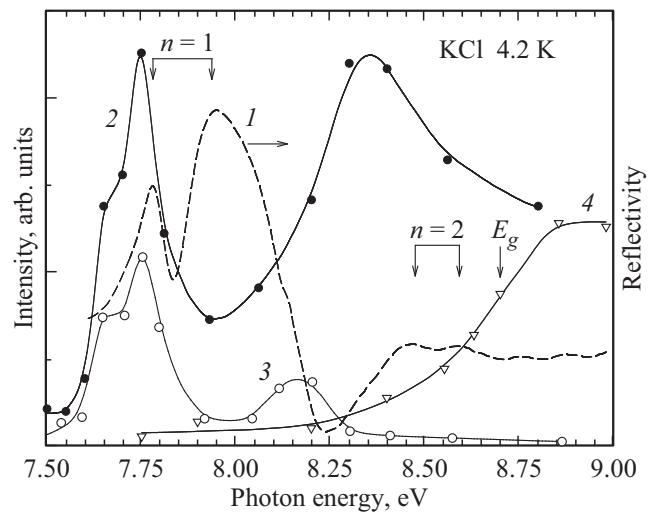
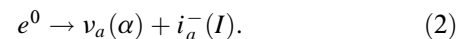
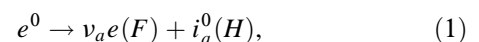
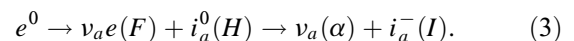


Рис. 2. Спектр отражения (кривая 1) монокристалла KCl и спектры создания ВУФ-радиацией $F-H$ (2) и $\alpha-I$ пар (3) анионных ДФ, а также пар Ag^0-V_k (4) в монокристалле KCl:Ag при температуре жидкого гелия. Спектры создания измерены высокочувствительными люминесцентными методами (см. текст и [9,97,101]).

рекомбинирующих $e-h$ пар, а $\alpha-I$ пары преимущественно создаются в экситонной области и со значительно меньшей эффективностью в начале области межзонных переходов. Аналогичные результаты были получены и для целого ряда других ЩГК (KBr, RbCl, RbBr, CsBr, CsCl) [9,66,99,105]. Начиная с [88,89], в литературе принято различать „экситонный“ и „электронно-дырочный“ механизмы создания ДФ. Последний только частично сводится к первому, хотя при безызлучательной рекомбинации $e-h$ пар проходит и промежуточная стадия АЛЭ. Итак, совокупность экспериментальных данных подтверждает наличие безызлучательного канала распада e^0 с рождением структурных дефектов в анионной подрешетке ЩГК по следующим реакциям [92,93]



Если в литературе нет сомнений в реализации первой реакции, то $\alpha-I$ пары могут возникнуть и в результате быстрой спонтанной перезарядки первично созданных $F-H$ пар [93,106]:



Такая перезарядка возможна только для $F-H$ пар с относительно малой r_{FH} . При фотовозбуждении F -центра мы расширяем диапазон подверженных перезарядке $F-H$ пар, а по сопровождающей такую перезарядку характерной туннельной люминесценции и можно судить о числе созданных ВУФ-радиацией первичных $F-H$ пар. Неполное совпадение формы измеряемых высокочувствительными люминесцентными методами спектров создания $F-H$ и $\alpha-I$ пар (см. рис. 2 для KCl) оставляет,

однако, и возможность реализации реакции (2) с рождением α - I пары в первичном акте распада экситона.

У стабильных ДФ междефектное расстояние в парах должно превышать размер области нестабильности, внутри которой спонтанные рекомбинации комплементарных дефектов приводят к восстановлению регулярной решетки. Но и такие ДФ неподвижны в ШГК лишь при гелиевой температуре, первыми при нагреве до ~ 20 – 40 К становятся подвижными интерстициалы (обычно сначала I - и затем H -центры) и рекомбинируют с F -центрами, остающимися неподвижными в ШГК и других широкощелевых материалах до очень высоких температур (см., например, [74,94,107] и цитируемую там литературу). Низкотемпературный отжиг пар ДФ изучен экспериментально с использованием методов оптического поглощения, ЭПР и термостимулированной люминесценции [9,58,77,99–104], теоретическое моделирование этих диффузионно-контролируемых процессов осуществлено в [108–109].

Критерии эффективного распада e^0 (или в более общем виде — ЭВ) с образованием стабильных ДФ были рассмотрены уже в [93] и затем несколько уточнены и дополнены в [9,58,97,103]. Коротко рассмотрим эти четыре критерия, которые, другими словами, описывают условия радиационной неустойчивости широкощелевых материалов.

1. **Энергетический критерий** подчеркивает, что энергия ЭВ должна превышать энергию создания пары ДФ, $E_{EE} > E_{FD}$. Это условие выполняется для многих ЭВ. Теоретически рассчитанная для термодинамически равновесных условий энергия создания дефектов Френкеля или Шоттки в ШГК явно ниже энергии создания e^0 и, тем более, величины E_g [110]. Мы уже отмечали, что величина E_{FD} для ударного механизма с характерной длительностью $\sim 10^{-15}$ с существенно превышает аналогичную величину для рассматриваемого сейчас адиабатического процесса дефектообразования ($\sim 10^{-15}$ s). Энергетический критерий выполнен во всех ШГК и для создания короткоживущих ДФ, однако, далеко не все отвечающие критерию ЭВ распадаются с рождением стабильных ДФ. Иными словами, критерий является необходимым, но недостаточным.

2. Согласно второму, **временному критерию** время жизни ЭВ в области фиксированного узла кристаллической решетки должно превышать период эффективных кристаллических колебаний, $\tau_{EE} > \tau_v$. За время такой локализации ЭВ успевают осуществиться инерционные процессы смещения тяжелых (по сравнению с электронами) кристаллообразующих ионов или атомов. Выполнению временного критерия в регулярных участках решетки особенно благоприятствует рассмотренное в предыдущем разделе явление автолокализации e^0 или h (образование АЛЭ или V_k -центров соответственно). Именно в процессе автолокализации подвижность ЭВ резко замедляется и реализуется условие $\tau_{EE} > \tau_v$. Эту тему мы еще затронем при рассмотрении конкретных механизмов преобразования $S\dot{E} \rightarrow AL\dot{E} \rightarrow DF$, связанных с различными стадиями автолокализации e^0 .

3. **Критерий колебательной релаксации (теплозащитный)** указывает на благоприятные условия для эффективного осуществления канала с дефектообразованием на фоне другого, классического безызлучательного канала распада ЭВ с тепловыделением, рождением пакета фононов. Таким условием является наличие у предраспадного ЭВ локальных/квазилокальных колебаний, что мешает созданию большого числа фононов и позволяет сконцентрировать сверхравновесную колебательную энергию на одном/нескольких кристаллообразующих атомах. В [58] проанализирована роль локальных колебаний, имеющих место в окрестности H -центра [111] или V_k -центров [112] в процессе образования пар стабильных ДФ в ШГК.

4. **Ориентационный критерий.** При рассмотрении процессов создания стабильных ДФ, особо актуальным является способность созданных при распаде ЭВ ДФ разойтись при низкой температуре на достаточно большие расстояния друг от друга — выйти из области спонтанных рекомбинаций дефектов в генетических парах с восстановлением регулярной решетки. Это требование наиболее актуально для заряженных дефектов, α - I пар. Ведь при туннельной перезарядке первичных F - H пар, в которых величина r_{FH} обеспечивает их стабильность, возникают короткоживущие α - I пары с r_{at} в пределах зоны нестабильности. В [9,97,101,103,113] возникновение стабильных α - I пар (с большими величинами r_{at}) в ШГК была объяснено возможностью смещения междоузельного иона галоида, созданного после перезарядки первичной F - H пары в форме краудиионной конфигурации, вдоль плотноупакованных цепочек анионов на расстоянии, превышающие радиус зоны спонтанных рекомбинаций для α - I пар. Образование таких краудиионных конфигураций (в духе Френкеля и Конторовой [114]) возможно лишь в случае ориентации H -центра вдоль анионной цепочки (по $\langle 110 \rangle$ направлениям в гранецентрированных ШГК). Последнее утверждение справедливо, например, для KCl, KBr, RbCl, RbBr [75–77], тогда как в NaCl и NaF H -центры ориентированы вдоль $\langle 111 \rangle$, в результате чего отмеченные выше краудиионные конфигурации не образуются, а эффективность низкотемпературного создания стабильных α - I пар чрезвычайно низка [9,103].

Рассмотрим кратко возможные механизмы распада e^0 с рождением элементарных ДФ в регулярных узлах кристаллической решетки. В предыдущем разделе отмечалось, что экситоны в ШГК существуют как в свободном, так и в автолокализованном состоянии, причем различают одно- и двухгалоидные АЛЭ. Поэтому временной критерий эффективного рождения ДФ выполняется при целом ряде переходов: $S\dot{E} \rightarrow OAL\dot{E}$, $S\dot{E} \rightarrow DAL\dot{E}$, $OAL\dot{E} \rightarrow DAL\dot{E}$, как, впрочем, и при переходах между различными состояниями ОАЛЭ или ДАЛЭ. Перечисленные формальные возможности подробно обсуждены в монографиях [9,10].

В ШГК валентные дырки из состава e - h пар быстро и безбарьерно переходят в автолокализованное состояние

с образованием квазимолекул $(X_2^-)_{aa} - V_k$ -центров. Существующие экспериментальные данные свидетельствуют, что анионные ДФ ($F-H$ пары) в ЩГК появляются при распаде ДАЛЭ, возникающих при рекомбинации e с V_k -центрами (рекомбинационное создание АЛЭ, конкретнее ДАЛЭ). Особенно много экспериментальных и теоретических данных относительно короткоживущих ДФ, создаваемых импульсами электронных пучков или лазеров, причем и с применением методов каскадного возбуждения — дополнительного возбуждения электронной или дырочной компоненты ДАЛЭ, образующихся при рекомбинации изначально создаваемых импульсной радиацией $e-h$ пар [10,79–87].

Безызлучательный распад нижайшего триплетного состояния ДАЛЭ с образованием $F-H$ пары был предложен в [91,115]. Однако, уже первые эксперименты с импульсными пучками электронов указали на малую инерционность создания $F-H$ пары [79], т.е. на вовлеченность возбужденных состояний ДАЛЭ. Херш [90] предложил диссоциативный механизм распада ДАЛЭ $\rightarrow F-H$, который был проанализирован в работах [83,93]. Было рассчитано [93], что возбужденное состояние дырочной компоненты ДАЛЭ имеет репульсивный характер и испытывает диссоциацию. Второй механизм распада ДАЛЭ $\rightarrow F-H$ называют механизмом трансляционного смещения: дырочная компонента ДАЛЭ смещается в один анионный узел (образуется H -центр), а электрон остается в поле возникшей v_a (F -центр) [83,104]. Причиной такого энергетически выгодного [106] потенциального смещения X_2^- в один узел служит электронно-колебательная нестабильность [84]. Вибронные неустойчивости типа псевдоэффекта Яна-Теллера применительно к распаду ДАЛЭ с возбужденной электронной компонентой с образованием $F-H$ пары рассмотрены в [9,10,85,116]. Предложены и сложные механизмы оже-передачи энергии между возбужденными электронной и дырочными компонентами ДАЛЭ с последующей диссоциацией X_2^- [83,87].

Отметим, что экспериментально обнаруженная в некоторых ЩГК несимметричность дырочной компоненты АЛЭ подтверждается и теоретическим рассмотрением Сонгом вибронных неустойчивостей в ДАЛЭ с симметрией C_{2v} [10,117]. Таким образом, в ряде ЩГК ДАЛЭ с несимметричным расположением дырочной компоненты (weak and strong off-centre [65]) можно рассматривать как „максимально тесную“ $F-H$ -пару, где дефекты располагаются в двух ближайших анионных узлах, $(F-H)_{nm}$ [10,65,86,87,117,118]. Разумеется, такая конфигурация ДАЛЭ облегчает образование $F-H$ с большим междефектным расстоянием, но большинство пар все же будет короткоживущими.

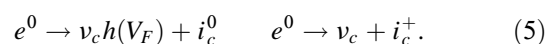
Особо важными для рождения $F-H$ пар могут оказаться безызлучательные переходы ОАЛЭ \rightarrow ДАЛЭ (см., например, [9,62,93,119]). Равновесные положения тяжелых частиц вокруг ДАЛЭ и ОАЛЭ могут сильно различаться, и рассматриваемый переход может сопровождаться значительными локальными перестройками кристаллической решетки. Вместо гипотетически

характерного для ОАЛЭ состояния со сближенными катионами может возникнуть характерное для ДАЛЭ состояние со сближенными анионами, и такая серьезная перестройка конфигураций в анионной и катионной подрешетках должна способствовать распаду экситона с созданием анионных ФД. Отметим, что состояние ОАЛЭ может возникнуть только после прямого оптического создания СЭ, но не при рекомбинационном создании АЛЭ ($e + V_k$). Создание стабильных F -центров было изучено при облучении КС1 фотонами в области урбаховского хвоста фундаментального поглощения, где по современным представлениям происходит именно прямое фотосоздание ОАЛЭ [97,119]. Было показано, что эффективность создания F -центров в урбаховском хвосте КС1 при 80–140 К (простирается до 6.6 eV [41]) значительно выше, чем при создании фотонами $e-h$ пар.

ВУФ-радиация в области фундаментального поглощения проникает в очень узкий приповерхностный слой ЩГК, что оставляло некоторые сомнения в правомерности распространения перечисленных выше выводов о процессах преобразования АЛЭ \rightarrow ДФ на объем кристалла. Однако, облучение миллиметровых слоев ЩГК излучением эксимерных лазеров в режиме двухфотонного поглощения с образованием e^0 или $e-h$ пар позволило применить для регистрации радиационных ДФ прямой метод оптического поглощения [9,120,121] и подтвердить результаты, полученные в режиме однофотонного поглощения ВУФ-радиации.

Рассмотренные выше процессы относились к распаду ЭВ (АЛЭ) в регулярных участках решетки ЩГК. Однако, анионные ДФ могут возникать и около собственных/примесных дорадиационных дефектов. Экситоны могут локализоваться около дефектов/примесей и безызлучательный распад таких связанных экситонов тоже приводит к созданию пар ДФ. Неподвижная при низкой температуре компонента пары (F - или α -центр) должна оставаться рядом с дорадиационным дефектом и иметь несколько отличные оптические характеристики (см, например, [9,101]). Происходит и преобразование родившихся первичных $F-H$ пар вторичными e , h и e^0 , образующимися при низкотемпературном интегральном облучении ЩГК (например, X -лучами). Последние процессы выходят за рамки данного обзора.

В заключение этого раздела подчеркнем, что создания структурных дефектов следует ожидать как в анионной, так и в катионной подрешетке ЩГК [72]. В [93] были предложены и реакции, описывающие распад анионных экситонов на пары элементарных катионных ДФ, структура которых симметрична рассмотренным выше $F-H$ и $\alpha-I$ парам



Однако, последующие многолетние исследования показали, что низкотемпературное создание стабильных элементарных ДФ с уверенностью зарегистрировано только в анионной подрешетке ЩГК ($F-H$ и $\alpha-I$ пары), а пары катионных нейтральных или заряженных ДФ до сих

пор не обнаружены (см., например, обзоры [9,122–124]). В качестве возможных причин неудач в регистрации катионных ДФ при низких температурах можно отметить отсутствие в большинстве ЩГК выделенных катионных цепочек для краудионного смещения катионных интерстициалов (ориентационный критерий!) и, как результат, преимущественное создание короткоживущих катионных ДФ [9,124]. Кроме того, оптические характеристики элементарных катионных ДФ могут быть скрыты под фундаментальным поглощением ЩГК или примыкающими к нему „греческими“ полосами поглощения.

Вместе с тем, нет сомнений в эффективном радиационном дефектообразовании и в катионной подрешетке ЩГК при более высоких температурах. Существуют многочисленные экспериментальные проявления (ЭПР, электронная микроскопия, оптическое поглощение и т.д.) существования сложных дефектов, в состав которых безусловно входят катионные вакансии и/или катионные интерстициалы ([9,121,123,125,126] и цитируемая там литература).

Отметим, что благоприятные условия для низкотемпературного создания катионных ДФ могут возникнуть при распаде катионных ЭВ, например, катионных экситонов (e_c^0) [123]. Забегая вперед отметим, что все существующие экспериментальные данные говорят все-таки о передаче энергии распадающегося e_c^0 анионной подрешетке ЩГК с образованием группы пространственно-коррелированных анионных ЭВ и последующим образованием анионных ДФ. Эти процессы будут рассмотрены в разделе 5 данного обзора.

4. Размножение ЭВ и вторичные экситоны

До сих пор мы рассматривали процессы, когда возбуждающий фотон с энергией $h\nu_{ex}$ селективно создавал анионный экситон или $e-h$ пару, энергия создания которой незначительно превышала E_g . Один фотон рентгеновской или гамма радиации с энергией 10^3-10^6 eV создает в твердом теле сотни и тысячи вторичных $e-h$ пар и других ЭВ, что приводит к вспышке свечения (сцинтилляции), импульсу проводимости, вылету из кристалла группы электронов или созданию многих пар ФД. Такой процесс размножения ЭВ (РЭВ) проявляется и в лавинном размножении носителей тока в сильных электрических полях, приводящем к предпробойной электролюминесценции и электрическому пробое диэлектрических материалов.

Ниже мы остановимся на начальных, элементарных стадиях РЭВ, когда один квант ВУФ-радиации генерирует в кристалле лишь несколько ЭВ. В узкощелевых полупроводниках такие процессы РЭВ были зарегистрированы по скачкообразному усилению фотопроводимости при возбуждении фотонами $h\nu_{ex} > (3-5)E_g$, когда генерируемые при поглощении возбуждающего фотона горячие (нерелаксированные) зонные носители тока (e и h) создавали вторичные $e-h$ пары [127,128].

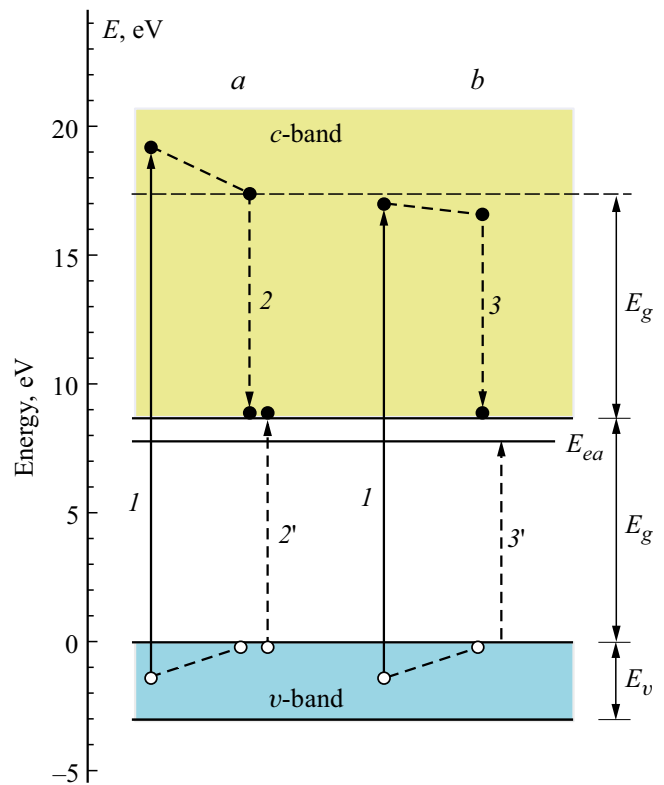


Рис. 3. Упрощенная энергетическая диаграмма кристалла NaCl с иллюстрацией механизмов РЭВ. Стрелки 1 соответствуют созданию первичной $e-h$ пары при поглощении возбуждающего фотона, косые пунктирные линии описывают колебательную релаксацию горячих электронов проводимости в c -зоне и валентных дырок в v -зоне с шириной E_v . Безызлучательный резонансный оже-процесс с образованием вторичной $e-h$ описывается стрелками 2 и 2', а вторичного экситона – стрелками 3 и 3'. E_{ea} – энергия создания анионного экситона, E_g – энергетическая щель между c - и v -зонами.

Существующие для полупроводников теории создания вторичных $e-h$ пар в результате ударного межзонного или оже-механизмов хорошо согласуются с экспериментальными данными (см., например, [129]).

В широкощелевых ЩГК процессы РЭВ были обнаружены в 1963 г. в Тарту с использованием люминесцентных методов, по резкому усилению эффективности примесных свечений при возбуждении кристалла фотонами с $h\nu_{ex} > 2E_g$ [130]. Этот процесс получил название фотонного умножения, ибо возбуждающий фотон приводит к созданию в ЩГК нескольких $e-h$ пар, каждая из которых могла вызвать возбуждение примесного центра, что и позволило зарегистрировать для ряда примесных свечений квантовый выход фотолюминесценции $QY > 1$. Наряду с $e-h$ механизмом РЭВ, в ЩГК были найдены и первые экспериментальные проявления создания горячими электронами проводимости вторичных анионных экситонов (экситонный механизм РЭВ) [130]. Однако, серьезный анализ процессов РЭВ в ЩГК начался позднее, благодаря использованию синхротронного излучения для измерения спектров возбуждения различных

примесных и собственных свечений ШГК [131–133]. Отметим, что процессы РЭВ в широкощелевых материалах были параллельно изучены и фотоэлектрическими методами (см. [134–136] и цитируемую там литературу). Данный раздел статьи будет посвящен рассмотрению экситонного механизма РЭВ в ШГК, подробно изученного в работах тартуских физиков [137–144].

На рис. 3 приведена упрощенная энергетическая диаграмма хлорида щелочного металла (NaCl) с иллюстрацией электронно-дырочного ($e-h$) и экситонного механизмов РЭВ. При поглощении фотона с $h\nu_{ex} > E_g$ в кристалле возникает „первичная“ $e-h$ пара (стрелки 1 на рисунке): „горячий“ электрон проводимости с избытком кинетической энергии относительно дна c -зоны и „горячая“ дырка в валентной зоне (E_v — ширина этой v -зоны). Избыточная энергия фотона ($h\nu_{ex} - E_g$) распределяется между горячими носителями обратно пропорционально их эффективным массам, m_e и m_h . Если кинетическая энергия e и/или h в соответствующей зоне достигает величины E_g , то возможно ее использование на образование вторичной $e-h$ пары за счет неупругого рассеяния горячего e носителя на валентных электронах. Такой межзонный ударный механизм размножения можно описать и в рамках безызлучательного резонансного оже-процесса: одновременно осуществляемые переходы 2 и 2' на рисунке. Сразу отметим, что, в отличие от полупроводниковых материалов, в ШГК величина E_v значительно меньше E_g , и только e может обладать кинетической энергией, достаточной для создания вторичной $e-h$, в то время как избыточная энергия горячей h тратится на создание фононов (колебательная релаксация носителя в зоне обозначена косым пунктиром). В рамках приближенной теории для системы с параболическими зонами, прямыми переходами и учетом взаимодействия с фононами пороговая энергия фотона, обеспечивающего ударную ионизацию ШГК фотоэлектронном (т.е. создание вторичной $e-h$), равняется [145]

$$E_t^\pm = E_g + E_g(1 + m_e/m_h). \quad (6)$$

Во всех ШГК $m_e < m_h$ и экспериментально определенная минимальная энергия возбуждающего фотона, способного создать вторичную $e-h$ пару, несколько превышает величину $2E_g$, оставаясь явно ниже $3E_g$ [131–133, 137–144].

Если же энергия горячего e меньше необходимой для создания вторичной $e-h$ пары E_g , но в тоже время достаточна для прямого создания анионного экситона (E_{ea}), то осуществляется экситонный механизм РЭВ: наряду с созданной при поглощении фотона первичной $e-h$ в кристалле возникает и вторичный e^0 (соответствующий оже-процесс иллюстрируют стрелки 3 и 3' на диаграмме). В рамках указанных выше приближений пороговая энергия фотона, обеспечивающего реализацию экситонного механизма РЭВ, равна

$$E_t^0 = E_g + E_{ea}(1 + m_e/m_h). \quad (7)$$

Как уже отмечалось, этот механизм РЭВ для широкощелевых материалов был предложен в основополагающей

работе [130]. Однако, экспериментальное определение E_t^0 из спектров возбуждения различных свечений было затруднено рядом обстоятельств.

Во-первых, образование e^0 нужно зарегистрировать на фоне одновременно проходящих процессов с участием e и h (возбуждающий фотон создает группу из $e-h$ и e^0 , а по достижению E_t^\pm , две $e-h$ пары). Кроме того, спектр возбуждения люминесценции искажен селективным отражением от поверхности кристалла возбуждающего синхротронного излучения и приповерхностными потерями, эффективность которых зависит от величины коэффициента поглощения (глубины возбуждаемого слоя).

Эти эффекты, мешающие выделению экситонного механизма РЭВ, удалось существенно ослабить/устранить благодаря оригинальной методике: сравнительному исследованию спектров возбуждения двух разных по природе свечений одного и того же кристалла и последующему анализу спектра отношения интенсивностей (эффективностей) для этих свечений, $\theta = I_1/I_2$. Одно из свечений должно преимущественно возбуждаться свободными триплетными экситонами, а второе — иметь рекомбинационный характер, т.е. эффективно возбуждаться $e-h$ парами. На рис. 4 суммированы экспериментальные результаты, полученные с использованием данной методики и свидетельствующие о создании вторичных e^0 в ряде гранцентрированных ШГК — NaCl, KCl, KBr, KI, KBr и RbI. Отметим, что параллельно со спектром возбуждения люминесценции измерялся и спектр отражения синхротронного излучения от свежесколотой (иногда и в условиях глубокого вакуума) поверхности монокристалла, а реализация процесса РЭВ подтверждалась сопоставлением эффективностей люминесценции в областях с примерно одинаковыми коэффициентами поглощения и, соответственно, приповерхностными потерями. Подчеркнем также, что ординаты в спектрах отношения на рис. 4 представлены в относительных единицах, хотя в оригинальных работах соответствующие реальные величины θ были определены по соотношению (интенсивность в максимуме или светосумма) используемых полос люминесценции при возбуждении определенной $h\nu_{ex}$.

Для кристалла KBr были измерены спектры возбуждения π - и σ -компонент свечения АЛЭ (~ 2.2 и 4.4 eV соответственно) синхротронной радиацией при 8 К [137, 139]. Как было давно установлено и отмечено в разделе 2 (см., например, [9, 10, 25]), σ -компонента люминесценции АЛЭ эффективно возникает при рекомбинации e с V_k -центрами и соответствует симметричному ДАЛЭ (on-centre STE), в то время как триплетная люминесценция ДАЛЭ (π -компонента, off-centre STE) доминирует при возбуждении фотонами в области прямого оптического создания e^0 . На рис. 4, а приведены спектр возбуждения для σ -компоненты свечения ДАЛЭ и спектр отношения интенсивностей $\theta = I_\pi/I_\sigma$ в KBr при 8 К. Если эффективность σ -свечения η_σ , искаженная селективным отражением и приповерхностными потерями, увеличивается сложным образом в широкой области

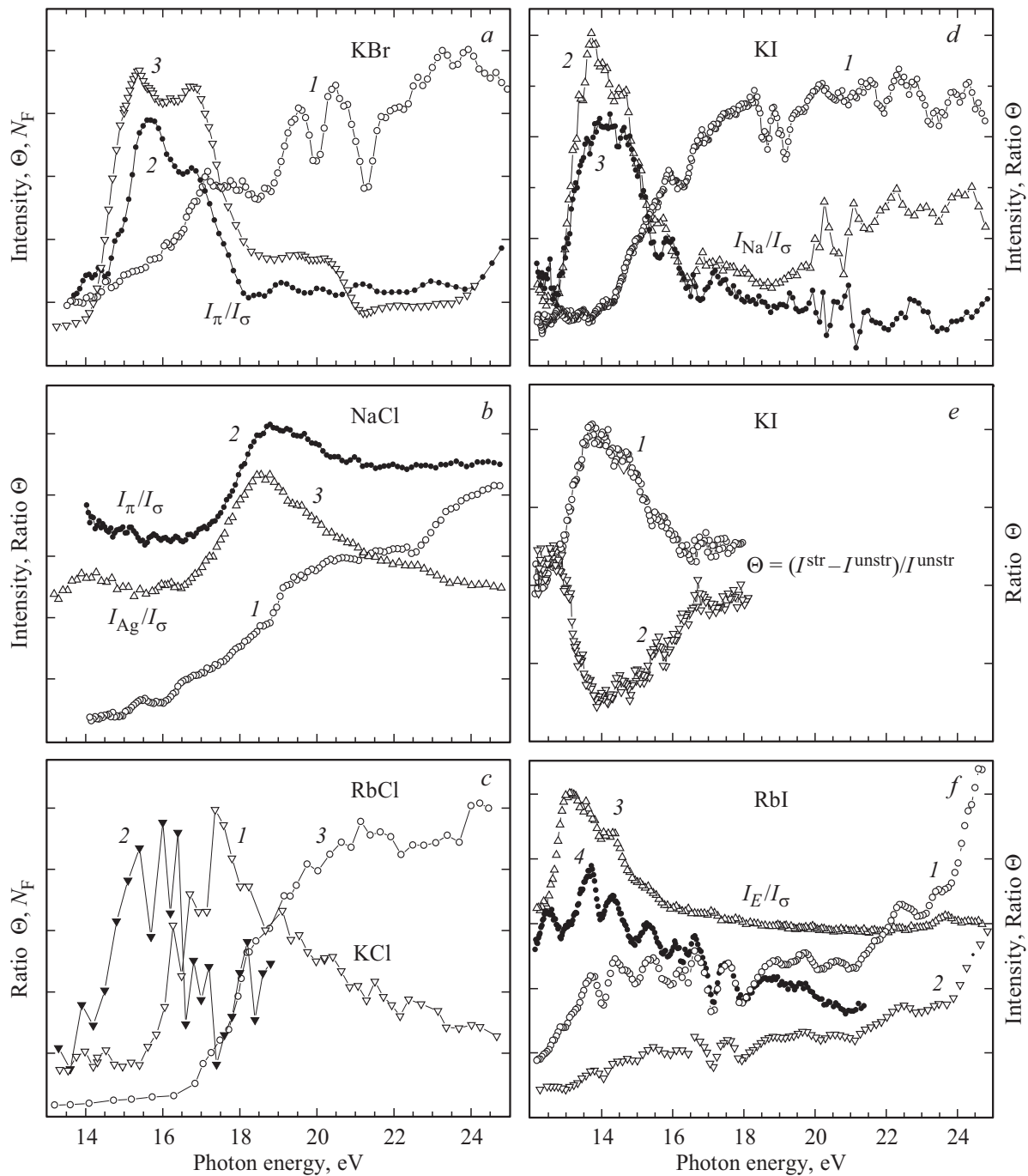


Рис. 4. Спектры кристаллов KBr (a), NaCl (b), KCl и RbCl (c), KI (d,e) и RbI (f). Спектры возбуждения свечения η для автолокализованных (σ - и π -STE) и связанных экситонов (около Ag^+ , Na^+ или Pb^+), а также спектры отношения интенсивностей свечений $\theta = I_1/I_2$ измерены при 6–10 K; спектры создания F-центров ВУФ-радиацией, N_F (a,c) и фотоэлектрические характеристики (c) — при 295 K. Детали смотри в тексте. a — η_σ (4.4 eV, кривая 1), $\theta = I_\pi/I_\sigma$ (кривая 2, π -STE — 2.2 eV); N_F (кривая 3); b — η_σ (5.4 eV, кривая 1), $\theta = I_\pi/I_\sigma$ (кривая 2, π -STE — 3.4 eV), $\theta = I_{\text{Ag}}/I_\sigma$ (кривая 3, 5.17 eV — η_{Ag}); c — N_F в KCl (кривая 1) и RbCl (кривая 2), $\theta = \text{slow/fast}$ (кривая 3) для e, вылетевших из RbCl за счет фотоэффекта; d — η_σ (4.15 eV, кривая 1), $\theta = I_{\text{Na}}/I_\sigma$ (кривая 2, 2.9 eV — η_{Na}), $\theta = I_{\text{Na}}/I_{T1}$ (кривая 3, 3.7 eV — η_{T1}); e — θ для свечений в кристалле подвергнутом одноосному сжатию (st) и без упругой деформации (unstr): I_π (3.4 eV, кривая 1) и I_{Na} (2.9 eV, кривая 2); f — η_σ (3.9 eV, кривая 1) и η_E ($E_x - 3.1$ eV, кривая 2); $\theta = I_E/I_\sigma$ (кривая 3) и $\theta = I^{\text{str}}/I^{\text{unstr}}$ (σ -STE, кривая 4).

изменений $h\nu_{ex}$, то в спектре отношения I_π/I_σ видны резкие максимумы при $h\nu_{ex} \approx 15-17$ eV, отражающие реализацию в этой области экситонного механизма

РЭВ — в добавок к $e-h$ паре горячий e создает свободный триплетный e^0 с $J = 1, 2$ (спин-орбитальное расщепление). В тоже время, величина I_π/I_σ практиче-

ски постоянна в областях $h\nu_{ex} < 14\text{ eV}$ и $h\nu_{ex} > 17\text{ eV}$, соответствующих созданию возбуждающим фотоном одной или двух $e-h$ пар, которые дают интенсивную рекомбинационную σ -люминесценцию ДАЛЭ. Экспериментально полученная величина $E_t^0 = 15.2\text{ eV}$ в КВг лишь незначительно превышает величину $(E_g + E_{ea})$, в то время как $e-h$ механизм РЭВ характеризуется величиной $E_t^\pm = 16.5\text{ eV}$ [137,139]. Аналогичным образом, с использованием спектра отношений I_π/I_σ удалось выделить области создания вторичных свободных экситонов и в монокристалле NaCl (рис. 4, b).

Наряду с собственным π -свечением АЛЭ, в качестве „экситонной“ люминесценции в спектре отношений можно использовать и околопримесное свечение (или, другими словами, свечение связанных экситонов), для которого предварительно экспериментально доказано, что его эффективность возбуждения (при заданной температуре и концентрации примесных ионов) свободными экситонами существенно выше, чем $e-h$ парами. В качестве таких околопримесных свечений были использованы свечения экситонов, связанных с Ag^+ -ионами (5.17 eV) или Na^+ -ионами (2.9 eV) соответственно в NaCl : Ag (600 ppm) и KI : Na (10 ppm), а также так называемое E_x свечение (3.1 eV) сложной природы в RbI. В спектрах отношения θ четко видны области с повышенной величиной I_{Ag}/I_σ (рис. 4, b), I_{Na}/I_σ (рис. 4, b и 4, d) или I_E/I_σ (рис. 4, f), которые соответствуют созданию вторичных e^0 в кристаллах NaCl [138,143], KI [139,142] и RbI [144].

На рис. 4, b приведен спектр отношения для интенсивностей двух околопримесных свечений в кристалле KI, содержащем 100 ppm примесных ионов Ti^+ и $\sim 5\text{ ppm}$ Na^+ . Учитывая существенное различие в концентрации Ti^+ и Na^+ , а также малый пробег горячих h до их автолокализации при 8 K, можно заключить, что подвижные e^0 ответственны за возбуждение люминесценции Na^+ -центров (2.9 eV), а ионы Ti^+ преимущественно возбуждаются $e-h$ парами (свечение 3.7 eV) [139,142]. Учитывая эти обстоятельства, максимум в отношении $I_{\text{Na}}/I_{\text{Ti}}$ при $\sim 13-14\text{ eV}$ можно интерпретировать как проявление создания в процессе размножения вторичных e^0 в KI. Эти данные хорошо согласуются с ранее обсужденным и приведенным на том же рисунке спектром отношения I_E/I_σ .

Влияние одноосного упругого сжатия (ОУС) на характеристики центров люминесценции было впервые изучено Каплянским [146]. Различное влияние ОУС на экситонные и $e-h$ процессы мы использовали для разделения двух механизмов РЭВ в щелочных иодидах с сосуществующими СЭ и АЛЭ (см., например, [29-35] и раздел 2 данной статьи). Теоретические оценки показывают [32], что ОУС резко понижает симметрию решетки и высоту потенциального барьера между состояниями СЭ и АЛЭ что, как следствие, облегчает процесс автолокализации экситонов в ЩГК. В упруго деформированных благодаря приложенному одноосному сжатию кристаллах резко подавляются свечение СЭ и

околопримесные свечения, возбуждаемые за счет передачи энергии СЭ примесным центрам люминесценции, в то время как свечение АЛЭ усиливается. На рис. 4, e приведены спектры отношения для π -компоненты свечения АЛЭ (3.3 eV) и для свечения 2.9 eV, связанного с примесными Na^+ -центрами (свечения связанных экситонов), для двух эквивалентных образцов KI, к одному из которых приложено ОУС. Из характера спектров $\theta = (I^{\text{st}} - I^{\text{unst}})/I_{\text{unst}}$ (индексы st и unst обозначают интенсивность люминесценции в кристалле под ОУС и без него соответственно) можно четко выделить область создания вторичных e^0 при $h\nu_{ex} \approx 13-15\text{ eV}$, где ОУС кристалла KI приводит к ослаблению свечения связанных экситонов (затруднен перенос энергии e^0 к примесным ионам Na^+) и усилению свечения АЛЭ (см. также [142]). Аналогичным образом ОУС усиливает интенсивность σ -свечение АЛЭ в кристалле RbI в области $\sim 12-15\text{ eV}$ (см. спектр $I_{\text{st}}/I_{\text{unst}}$ на рис. 4, f), где реализуется экситонный механизм РЭВ [144].

Итак, горячие e с избыточной энергией E_{ea} в c -зоне способны создавать вторичные e^0 , свойства которых аналогичны свойствам свободных анионных триплетных экситонов с $n = 1$ при их прямом оптическом создании фотонами с $h\nu_{ex} < E_g$. Области создания вторичных e^0 в рассмотренных ЩГК смещены относительно друг друга в соответствии с различающимися значениями E_g и E_{ea} в формуле (8). Отметим, что наряду с рассматриваемой до сих пор ионизацией анионов (переходы из ν -зоны на рис. 3), образование горячих e с достаточной для создания e^0 энергией может быть обеспечено и при поглощении фотона, ионизирующего катионы из нижерасположенной (относительно „анионной“ ν -зоны) энергетической зоны, $h\nu_{ex} \geq E_{gc}$. Поэтому пороговая энергия фотона, обеспечивающего реализацию экситонного механизма РЭВ, в этом случае равна

$$E_t^0 = E_{gc} + E_{ea}(1 + m_e/m_h). \quad (8)$$

Соответствующие пики в спектрах отношения θ для рассматриваемых ЩГК были действительно обнаружены в области более высоких значений $h\nu_{ex}$ [137-144], не представленных на рис. 4.

Энергия горячих e при возбуждении фотонами с различными $h\nu_{ex}$ может быть определена прямыми фотоэлектрическими методами, например, анализируя кинетическую энергию вылетевших из кристаллических слоев электронов и учитывая величину электронного сродства. В качестве примера на рис. 4, c приведен спектр отношения таких „медленных, $E < 2\text{ eV}$ “ и „быстрых“ электронов при фотовозбуждении тонкого слоя RbCl при 295 K [141]. Резкий рост величины отношения при $h\nu_{ex} > 16\text{ eV}$ свидетельствует о начале процессов РЭВ, когда горячие e с достаточной избыточной энергией тратят ее на создание вторичных e^0 или $e-h$, а из кристалла преимущественно вылетают „медленные“ электроны.

Экспериментально определенные пороговые энергии фотонов для экситонного и $e-h$ механизмов РЭВ (E_i^0 и E_i^\pm), а также минимальные энергии возбуждения/ионизации анионов (E_{ea} и E_g) и катионов (E_{ec} и E_{gc}) в ЩГК. (Величины приводятся для низких температур в электрон-вольтах (eV))

	E_i^0	E_i^\pm	E_{ea}	E_g	E_{ec}	E_{gc}
NaCl	18.0	19.5	7.97	8.8	33.55	~ 36
KCl	16.9	18.0	7.78	8.7	20.3	~ 20.8
KBr	15.2	16.5	6.83	7.4	19.8	~ 20.7
KI	13.1	14.0	5.86	6.3	20.1	~ 20.7
RbCl	16.0	17.2	7.54	8.2	16.2	~ 17.2
RbI	12.4	13.5	5.76	6.37	16.3	~ 17

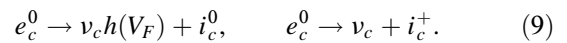
В разделе 3 при рассмотрении спектров создания дефектов ВУФ-радиацией было отмечено, что эффективность рождения стабильных ДФ при распаде прямо оптически созданных анионных экситонов обычно существенно выше, чем в случае, когда возбуждающие фотоны создают $e-h$ пары (см., например, [9,93,97]). Это утверждение подтверждается и при регистрации спектра создания F -центров ($F-H$ пар) в области РЭВ, когда горячий e создает в ЩГК вторичный e^0 или вторичную $e-h$ пару. На рис. 4, *a* приведен фрагмент спектра создания F -центров в кристалле KBr : Tl, измеренный с использованием люминесцентного метода при 295 K [105]. Четко видно, что эффективность создания F -центров приблизительно удваивается при переходе от области $h\nu_{ex} = 13-14$ eV, где возбуждающий фотон создает только одну $e-h$, к области $h\nu_{ex} = 18-21$ eV, где реализуется $e-h$ механизм РЭВ: фотон создает и первичную, и вторичную $e-h$. В тоже время, эффективность создания F -центров существенно выше при $h\nu_{ex} = 15-17$ eV, где создаются вторичные анионные e^0 (см. обсужденный выше спектр отношения I_π/I_σ на том же рисунке). Аналогичные результаты были получены и при измерении спектров создания F -центров в кристаллах KCl и RbCl (см. рис. 4, *c* и детали в [147,148]): стабильные ДФ существенно более эффективно рождаются при распаде вторичных e^0 , чем это происходит в области образования вторичных $e-h$ пар. Процессы РЭВ в KCl и RbCl при гелиевых температурах были ранее изучены в [140,141].

В заключение данного раздела в таблице приведены экспериментально определенные величины пороговых энергий фотонов, обеспечивающих реализацию экситонного или $e-h$ механизмов РЭВ для рассмотренных выше гранецентрированных ЩГК [137-144]. В таблице приведены также энергии создания анионных экситонов (E_{ea}) и минимальные энергии ионизации анионов (E_g) при гелиевой температуре [9,10], которые используются в приближенной теоретической оценке E_i^0 и E_i^\pm по формулам (6) и (7). Минимальные энергии для возбуждения (E_{ec} — создания катионного экситона, e_c^0) и ионизации катионов (E_{gc}), также приведенные в таблице по данным [149-152], будут обсуждены в следующем разделе.

5. Распад катионных экситонов

До сих пор мы преимущественно рассматривали ЭВ, относящиеся к анионной подрешетке ЩГК: анионные экситоны e^0 и $e-h$ пары, возникающие при ионизации анионов, с образованием h в ν -зоне при переходе e в c -зону. Фотоны с большими $h\nu_{ex}$ способны уже возбуждать ионы щелочного металла, т.е. создавать катионные экситоны e_c^0 , а также ионизовать катионы — создавать $e-h_c$ пары с дыркой в основной „катионной“ зоне. Величины E_{ec} изменяется от ~ 13 eV в галогенидах цезия, до ~ 63 eV в галогенидах лития, величины E_{gc} имеют лишь несколько большие значения [149-155]. За приведенную в таблице величины E_{ec} принят максимум так называемой B -полосы в спектрах поглощения/отражения.

В разделе 3 было отмечено, что низкотемпературный распад анионных e^0 приводит к эффективному рождению ДФ лишь в анионной подрешетке ЩГК. В [123] была высказана гипотеза о благоприятных условиях для низкотемпературного создания элементарных ДФ с симметричной структурой и в катионной подрешетке кристалла по следующим реакциям



В связи с этим несомненный интерес представляло специальное исследование процессов РЭВ и рождения ДФ в спектральной области образования катионных ЭВ (e_c^0 и $e-h_c$).

В спектре I_π/I_σ для кристалла KBr величина θ практически постоянна (с учетом потерь на селективное отражение) в области 18-22 eV, где уже реализуется $e-h$ механизм РЭВ и которая охватывает и область создания $3p^5 4s K^+ e_c^0$ ($E_{ec} = 19.8$ eV). Нет никаких особенностей в области e_c^0 и на кривой эффективности создания F -центров: число созданных изодозным ВУФ-облучением F -центров одинаково при $h\nu_{ex} = 19$ eV, когда один фотон создает две $e-h$ пары, и при $h\nu_{ex} = E_{ec}$ (см. рис. 4, *a*). Эти данные в совокупности с анализом спектров излучения при различных $h\nu_{ex}$, а также спектров возбуждения для π - и σ -свечений АЛЭ и околопримесных свечений позволил сделать вывод о распаде e_c^0 в KBr на анионные ЭВ — две $e-h$ пары [105,137,139,156]. На основании рис. 4, *c, d* и данных [139,141,142,157] аналогичный вывод можно сделать и о судьбе e_c^0 в монокристаллах KCl и KI. В частности, анализ показал идентичность спектров излучения KI при 8 K как при $h\nu_{ex} = 20$ eV (фотосоздание e_c^0), так и при создании одной $e-h$ пары фотоном 7.7 или 13 eV. С другой стороны, в спектрах отсутствуют околопримесные свечения, эффективно возбуждаемые в области прямого фотосоздания e^0 . Итак, в галогенидах калия выполняется неравенство $E_{ec} > 2E_g$ и e_c^0 распадается на два анионных ЭВ — две $e-h$ пары, которые затем дают вклад в возбуждение собственных и околопримесных свечений (излучательный канал) или в рождение анионных ДФ (безызлучательный канал). После ионизации катиона (образование $e-h_c$) тоже идет передача энергии одному из анионов и последующее образование нескольких анионных ЭВ.

В галогенидах цезия (CsCl, CsBr) при 8 К $E_{ec} < 2E_g$ и распад $5p^56sCs^+$ экситона на две $e-h$ невозможен по энергетическим соображениям [138,157]. Энергия e_c^0 передается соседнему аниону с образованием только одной $e-h$ и пакета фононов. Из анализа спектров возбуждения АЛЭ свечений в этих кристаллах следует, что фотоны с $h\nu_{ex} \geq E_{gc}$ тоже образуют горячие e с недостаточной для процесса РЭВ и рождения вторичной $e-h$ пары энергией. Более того, при превышении порога ионизации Cs^+ (14.1 и 13.8 eV соответственно в CsCl и CsBr) начинает возбуждаться особый тип быстрой люминесценции — кросслиуминесценция, соответствующая излучательной рекомбинации $e-h_c$ пар (см., например, [66,157–159] и цитируемую там литературу) и конкурирующая со свечением АЛЭ. Отметим, что эффективность кросслиуминесценции в CsCl и CsBr удваивается при $h\nu_{ex} \geq 2E_{gc}$, когда возбуждающий фотон создает сразу две $e-h_c$ [138,157].

Судьба $4p^55sRb^+$ экситонов в галогенидах рубидия еще более запутана. Как видно на рис. 4, f , в кристалле RbI величина $\theta = I_E/I_\sigma$ имеет максимум при 13–15.5 eV, характеризующий рождение в этой области вторичных e^0 , но величины θ в области 16–22 eV, охватывающей как начало размножения $e-h$ пар, так и область фотосоздания катионных ЭВ (e_c^0 и $e-h_c$), остаются практически одинаковыми. Поэтому, в RbI при единичном распаде/рекомбинации создаваемых фотонами указанной энергии e_c^0 и $e-h_c$ рождается две $e-h$ в анионной подрешетке, как это имеет место и при $h\nu_{ex} \geq E_i^\pm$ (см. таблицу) [144]. Скорее всего, аналогична судьба катионных ЭВ и в кристалле RbBr [138]. В RbCl при низких температурах величины E_i^\pm и E_{ec} совпадают и поэтому сложно разделить результаты $e-h$ механизма РЭВ в анионной подрешетке и процесса распада e_c^0 . В спектре же создания F -центров при 295 К, когда величина E_g и, соответственно, E_i^\pm понижается, не видно существенных различий в эффективности дефектообразования в области создания вторичных $e-h$ пар за счет РЭВ или при распаде образующегося e_c^0 . Поэтому, в последнем случае имеет передача энергии соседнему аниону и образование двух $e-h$ пар [141,148].

Наиболее подробно изучен вклад катионных ЭВ в процессы РЭВ и создание ДФ в галогенидах натрия [124,138,143,160–162]. Энергия создания $2p^53sNa^+$ экситонов в натриевых солях более чем в 2–5 раза превышает величину E_g соответствующего кристалла, и по энергетическим соображениям возбуждающий фотон с $h\nu_{ex} = E_{ec} \approx 33$ eV способен создавать две, три, четыре и даже пять $e-h$ пар в монокристаллах NaF, NaCl, NaBr и NaI соответственно (см., например, [124,160,161]).

Подробный анализ спектров возбуждения свечений АЛЭ и околопримесной люминесценции (свечения связанных экситонов), измеренных в области образования катионных ЭВ в NaCl при гелиевой или комнатной температуре, а также существенно различающейся концентрации примесных ионов, был осуществлен для кристаллов NaCl и NaCl:Ag [97,143]. В спектрах возбуждения

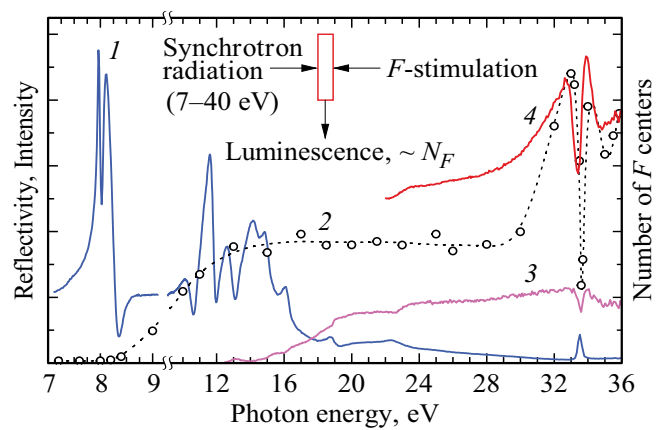


Рис. 5. Спектр отражения (кривая 1) и спектр создания F -центров (2) в кристалле NaCl при 12 К. Спектры возбуждения свечения Ag^+ -центров в кристалле NaCl:Ag (60 ppm) при 8 К (свечение 5.17 eV, кривая 3) и 295 К (5.1 eV, кривая 4).

люминесценции, связанной с Ag^+ (η_{Ag}), был обнаружен характерный узкий провал при $h\nu_{ex} = E_{ec}$, глубина которого существенно превышала селективные потери на отражение в этой спектральной области. Как было уже отмечено в предыдущем разделе, эффективность передачи энергии Ag^+ -центрам (концентрация 60 ppm) e^0 или $e-h$ парами сильно зависит от температуры и концентрации примеси. При 295 К доминирует $e-h$ механизм возбуждения околопримесного свечения с участием и уже подвижных V_k -центров, и именно при этой температуре наблюдается наиболее глубокий провал η_{Ag} в области e_c^0 (см. рис. 5). При низкой температуре механизм передачи энергии Ag^+ -центрам более сложен: в процессе участвуют подвижные e^0 и нерелаксированные h (до образования V_k). Эти обстоятельства и объясняют меньшую глубину провала η_{Ag} в области e_c^0 при 8 К. Был сделан однозначный вывод о создании фотоном $h\nu_{ex} = E_{ec}$ анионного e^0 вместо одной из трех $e-h$ пар, которые создаются фотоном с несколько меньшей энергией ($h\nu_{ex} \approx 32$ eV) [97,138,143,162]. Затраченная на образование e_c^0 энергия передается в NaCl двум соседним анионам, один из которых переходит в возбужденное состояние (создание вторичного e^0), а второй — ионизуется и горячий e обеспечивает в свою очередь процесс РЭВ (рождение вторичной $e-h$ пары). Величина η_{Ag} в провале при $h\nu_{ex} = E_{ec}$ совпадает со значением при $h\nu_{ex} \approx 28$ eV, когда возбуждающий фотон способен создать две $e-h$ пары. Аналогичным образом, e_c^0 в NaF, NaBr и NaI передает свою энергию анионной подрешетке с рождением e^0 и одной, трех или четырех $e-h$ пар [124,160,161].

Факт образования анионного e^0 при распаде e_c^0 удалось подтвердить и после измерения спектра создания стабильных F -центров в NaCl при низких температурах. Кристалл NaCl с плотной упаковкой анионов относится к одному из редких среди ШГК исключений, где при $T < 120$ К справедливо неравенство $E_{FD} > E_g$, т.е. не

выполняется энергетический критерий и эффективность создания стабильных $F-H$ пар низка [10,162]. Соотношение $E_{FD} > E_g$ выполняется и для большинства оксидов металлов, традиционно относящихся к радиационно-стойким материалам. В таких материалах, наряду с универсальным ударным механизмом, стабильные ДФ могут, в принципе, создаваться и за счет так называемых „горячих“ $e-h$ рекомбинаций, когда выделяющаяся при рекомбинации не полностью релаксированных носителей энергия уже превышает E_{FD} . Вероятность горячих $e-h$ рекомбинаций в обычных условиях облучения низка, однако она резко повышается в условиях создания радиацией высокой плотности ЭВ. Проявления такого механизма создания ДФ в оксидах найдены, например, в треках высокоэнергетических тяжелых ионов, где ионизационные потери могут превышать 20 keV/nm [56,163,164].

Следует отметить, что даже повышенная локальная плотность ЭВ, реализуемая в процессах РЭВ, способствует образованию триплетов/групп пространственно-коррелированных дефектов в ЩГК (см., например, [67,165,166]). Особо благоприятные условия для образования группы структурных дефектов возникают при распаде высокоэнергетического ЭВ на несколько пространственно-коррелированных анионных ЭВ (e^0 и $e-h$). В NaBr и NaI, например, e_c^0 распадается на e^0 и три-четыре $e-h$. Аналогичная ситуация ожидается и в LiF ($E_{ec} \approx 62$ eV). Однако, в силу сложностей использования синхротронного излучения в этой области, изучение процессов РЭВ и создания ЭВ в LiF пока находится на начальной стадии [164,166].

Кстати, для измерения спектров создания стабильных F -центров ВУФ-радиацией в KBr, KCl и RbCl при 295 K (см. [105,147,148] и рис. 4, части *a* и *c*) требуется стабилизация комплементарных H -центров (рождаются $F-H$ пары), высокоподвижных при комнатной температуре. Образование в процессе РЭВ пространственно-близких вторичного e^0 и первичной $e-h$ приводит при их последующем безызлучательном распаде/рекомбинации и автолокализации дырок к стабилизации созданных H - и V_k -центров в форме подробно изученных трехгалогидных молекул (стабильны до 400–500 K) [122–126].

Вернемся теперь к рис. 5, где приведен и спектр создания F -центров ВУФ-радиацией в монокристалле NaCl при 12 K. За меру радиационно-созданных стабильных F -центров (точнее, неподвижных при 12 K $F-H$ пар) принималась светосумма затухающей туннельной люминесценции, стимулируемой после прекращения облучения (равное число квантов ВУФ-радиации для различных $h\nu_{ex}$) в F -полосе поглощения. Геометрия эксперимента приведена на вставке рисунка, используемый высокочувствительный люминесцентный метод позволял регистрировать $F-H$ пары с междефектным расстоянием $r_{FH} = (3-4)d$ (см. раздел 3 и [163]). Из рисунка видно, что облучение кристалла фотонами в области экситонного поглощения (7.8–8.4 eV) не приводит к созданию F -центров. Эффективность создания F -центров, N_F мала

и в области начала межзонных переходов с образованием s -электронов в c -зоне (регистрируемая здесь фотостимулированная люминесценция, по-видимому, связана с наличием примесей). Резкий рост N_F регистрируется при $h\nu_{ex} = 11-16$ eV, где образуются горячие e (нерелаксированные) в p - и d -подзонах зоны проводимости. Именно в области $h\nu_{ex} \geq 12$ eV осуществляются горячие $e-h$ рекомбинации, приводящие к созданию $F-H$ пар в NaCl при низких температурах (напомним, что $E_{FD} > E_g$).

Как уже отмечалось, при $h\nu_{ex} > E_t^\pm = 19.5$ eV в NaCl начинаются процессы РЭВ с образованием одним возбуждающим фотоном одной или двух вторичных $e-h$ пар. В тоже время, величина N_F практически не изменяется в области $h\nu_{ex} = 12.5-27$ eV — среди двух-трех образующихся в этой спектральной области $e-h$ пар лишь одна является горячей, способной дать при рекомбинации достаточную для рождения $F-H$ энергию. Величина удваивается при $h\nu_{ex} \approx 30-33$ eV, что свидетельствует о формировании в этой области уже двух горячих $e-h$ пар (суммарно имеем первичную и две вторичных пары). В области же образования e_c^0 величина N_F резко падает до уровня примерно соответствующего области $h\nu_{ex} = 12.5-27$ eV. Итак, из образующихся при распаде e_c^0 анионного экситона и двух $e-h$ пар лишь одна горячая $e-h$ способна создать пару нейтральных ДФ. В заключение отметим, что при комнатной температуре в NaCl справедливо $E_{FD} \approx E_g$ и даже релаксированные $e-h$ пары, как и в большинстве других ЩГК, дают вклад в рождение ДФ (см., например, [88]).

6. Заключительные замечания

В настоящем обзоре рассмотрены экспериментальные проявления существования подвижных и бестоковых ЭВ в широкощелевых ЩГК высокой степени чистоты и совершенства — анионных экситонов малого радиуса. Вскоре после рождения e^0 полностью теряют подвижность в регулярных участках решетки, т.е. переходят в автолокализованное состояние. В щелочных иодидах величина барьера между состояниями СЭ и АЛЭ обеспечивает сосуществование этих двух типов экситонов при низких температурах. В процессе релаксации e^0 осуществляется транспорт энергии с образованием связанных экситонов около примесных ионов или точечных структурных дефектов, при повышенной температуре возможна и прыжковая диффузия АЛЭ.

Наряду с излучательным каналом распада АЛЭ (широкополосное термализованное свечение с большим стоковым сдвигом, в отличие от резонансного с поглощением свечения СЭ) и тепловыделением (рождение пакета фононов) обнаружен и необычный безызлучательный канал распада АЛЭ с рождением стабильных анионных ДФ — $F-H$ и $\alpha-I$ пар. Проанализированы критерии эффективности распада АЛЭ (ЭВ) на стабильные ДФ (энергетический, временной, теплозащитный и

ориентационный), а также механизмы такого распада в цепочке преобразований $СЭ \rightarrow ОАЛЭ \rightarrow ДАЛЭ \rightarrow ДФ$. Выявлению последних помогают спектры создания ДФ ВУФ-радиацией, измеренные в ряде ЩГК с использованием специально разработанных высокочувствительных люминесцентных методик. Отметим, что прямое оптическое создание e^0 приводит при их последующем безызлучательном распаде к более эффективному созданию пар ДФ, чем в случае прохождения экситонного состояния в процессе $e-h$ рекомбинации (рекомбинационно рожденный e^0).

Кроме прямого оптического создания, триплетные e^0 рождаются и в процессе размножения ЭВ при возбуждении ЩГК фотонами с $h\nu_{ex} > (2-5)E_g$. Анализ спектров отношения для двух свечений разной природы („экситонного“ или рекомбинационного характера) позволил в ряде ЩГК четко выделить спектральные области, где один возбуждающий фотон создает как первичную $e-h$ пару, так и вторичный e^0 . В качестве регистрируемых свечений были использованы π - и σ -люминесценция АЛЭ, а также свечения связанных e^0 (около Ag^+ , Na^+ или Pi^+ примесных ионов, при разной их концентрации и температуре измерения). Выделению областей создания вторичных e^0 способствует и приложенное к кристаллу одноосное упругое сжатие, облегчающее процесс автолокализации в иодидах и, соответственно, затрудняющее транспорт энергии e^0 . В областях создания вторичных e^0 зарегистрирован и резкий рост количества ДФ, создаваемых одинаковой квантовой дозой ВУФ-фотонов разной энергии.

До последнего времени нет экспериментальных доказательств низкотемпературного рождения элементарных ДФ в катионной подрешетке ЩГК. Не подтвердилась и гипотеза о благоприятных условиях для создания пар катионных ДФ при распаде ЭВ, связанных с ионами щелочных металлов — катионных экситонов e_c^0 и $e-h_c$ пар с дыркой в остальной катионной зоне. Анализ процессов РЭВ и рождения анионных ДФ в этой спектральной области позволил заключить, что энергия распадающегося e_c^0 передается анионной подрешетке с образованием анионных ЭВ. В кристаллах KCl, KBr, KI и RbI, например, при распаде e_c^0 образуется две $e-h$ пары (первичная и вторичная), каждая из которых дает свой вклад в люминесценцию или дефектообразование. В NaCl, NaBr и NaI созданный фотоном с $h\nu_{ex} \approx 33$ eV e_c^0 передает свою энергию соседним анионам, один из которых переходит в возбужденное состояние (образуется вторичный e^0), а при ионизации другого аниона в конечном итоге образуется несколько $e-h$ пар. Из спектра создания ВУФ-радиацией F -центров ($F-H$ пар) в NaCl следует, что только горячие $e-h$ рекомбинации приводят при низкой температуре к созданию стабильных ДФ, что подтверждает справедливость ранее установленного неравенства $E_{FD} > E_g$ при $T < 120$ К.

В заключение авторы хотели бы выразить искреннюю благодарность всем соавторам цитируемых совместных публикаций за обсуждение рассмотренных в обзоре

проблем и участие в экспериментальных исследованиях. Особо хотели бы выделить многолетних коллег по лаборатории физики ионных кристаллов Е. Васильченко, М. Кирма, И. Кудрявцеву, В. Нагирино и Е. Фельдбаху.

Список литературы

- [1] J. Frenkel. Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931).
- [2] Я.И. Френкель. ЖЭТФ **6**, 647 (1936).
- [3] G. Wannier. Phys. Rev. **52**, 191 (1937).
- [4] Е.Ф. Гросс, Н.А. Каррыев. ДАН СССР **84**, 261, 471 (1952).
- [5] Е.Ф. Гросс, Б.П. Захарченя. ДАН СССР **90**, 745 (1953).
- [6] Е.Ф. Гросс. Исследования по оптике и спектроскопии кристаллов и жидкостей. Избранные тр. Наука, Л. (1976). 447 с.
- [7] Ch. Lushchik, I. Kuusmann, V. Plekhanov. J. Lumin. **18/19**, 11 (1979).
- [8] Ч.Б. Лущик. В сб.: Экситоны / Под ред. Э.И. Рашба, М.Д. Стержа. Наука, М. (1985). Гл. 12. с. 362–384.
- [9] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). 263 с.
- [10] K.S. Song, R.T. Williams. Self-Trapped Excitons. 2-nd ed. Springer, Berlin (1996). 410 p.
- [11] R. Hilsh, R. Pohl. Ztschr. Phys. **59**, 812 (1930).
- [12] Ф. Зейтц. Современная теория твердого тела. Гостехиздат, М.–Л. (1949). 736 с.
- [13] Н. Мотт, Р. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах. ИЛ, М. (1950). 304 с.
- [14] A.N. Terenin, F.D. Klement. Acta Physicochim. URSS **2**, 941 (1935).
- [15] Ч.Б. Лущик, Н.Е. Лущик, Г.Г. Лийдья, Л.А. Тейс. Тр. ИФА АН ЭССР **6**, 63 (1957). Ч.Б. Лущик, Г.Г. Лийдья, И.В. Яэк, Э.М. Тийслер. Оптика и спектроскопия **9**, 70 (1960).
- [16] L. Apker, E. Taft. Phys. Rev., **81**, 698 (1951).
- [17] Y. Nakai, K. Teegarden. J. Phys. Chem. Solids **22**, 327 (1961).
- [18] В.П. Денкс. ФТТ **8**, 1513 (1966).
- [19] L.D. Landau. Phys. Ztschr. Sowjetunion **3**, 664 (1933).
- [20] T.G. Castner, W. Känzig. J. Phys. Chem. Solids **3**, 178 (1957).
- [21] M.N. Kabler. Phys. Rev. **136**, A1296 (1964).
- [22] R.B. Murray, F.J. Keller. Phys. Rev. **137**, A942 (1965).
- [23] J. Ramamurti, K. Teegarden. Phys. Rev. **145**, 698 (1966).
- [24] Р.А. Кинк, Г.Г. Лийдья, Ч.Б. Лущик, Т.А. Соовик. Изв. АН СССР. Сер. физ. **31**, 1982 (1967).
- [25] M. Ikezawa, T. Kojima. J. Phys. Soc. Jpn. **27**, 1551 (1969).
- [26] Р.А. Кинк, Г.Г. Лийдья. ФТТ **11**, 1641 (1969).
- [27] H. Blume, M.P. Fontana, W.G. van Sciver. Phys. Status Solidi **31**, 133 (1969).
- [28] Ch. Lushchik. J. Lumin. **1–2**, 594 (1970).
- [29] Э.И. Рашба. Оптика и спектроскопия **2**, 75, 88 (1957).
- [30] H. Sumi, Y. Toyozawa. J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 342 (1971); **35**, 137 (1973).
- [31] Y. Toyozawa. Semicond. Insul. **5**, 175 (1983).
- [32] Э.И. Рашба. В сб.: Экситоны / Под ред. Э.И. Рашба, М.Д. Стержа. Наука, М. (1985). Гл. 13. С. 385–423.
- [33] И.Л. Куусманн, П.Х. Либлик, Ч.Б. Лущик. Письма в ЖЭТФ **21**, 161 (1975).
- [34] И.Л. Куусманн, П.Х. Либлик, Г.Г. Лийдья, Н.Е. Лущик, Ч.Б. Лущик, Т.А. Соовик. ФТТ **17**, 3546 (1975).

- [35] И.Л. Куусманн, Ч.Б. Лущик. Изв. АН СССР. Сер. физ. **40**, 1785 (1976).
- [36] J.E. Eby, K.J. Teegarden, D.T. Dutton, Phys. Rev. **116**, 1099 (1959).
- [37] K. Teegarden, G. Baldini. Phys. Rev. **155**, 896 (1967).
- [38] G. Baldini, B. Bosacchi. Phys. Rev. **166**, 863 (1968).
- [39] T. Miyata, T. Tomiki. J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 209 (1967); **24**, 1286 (1968).
- [40] T. Miyata. J. Phys. Soc. Jpn. **31**, 529 (1971).
- [41] T. Tomiki. J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 463; **23**, 1280 (1967).
- [42] T. Tomiki, T. Miyata, H. Tsukamoto. J. Phys. Soc. Jpn. **35**, 495 (1973).
- [43] D. Fröhlich, B. Stagninus. Phys. Rev. Lett. **19**, 496 (1967).
- [44] J.J. Hopfield, J.M. Worlock. Phys. Rev. **137**, A1455 (1965).
- [45] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Наука, М. (1978). 384 с.
- [46] Ч.Б. Лущик, Г.Г. Лийдья, Н.Е. Лущик, Е.А. Васильченко, К.А. Калдер, Р.А. Кинк, Т.А. Соовик. Изв. АН СССР. Сер. физ. **37**, 334 (1973).
- [47] Е.А. Васильченко, Н.Е. Лущик, Ч.Б. Лущик. ФТТ **12**, 211 (1970).
- [48] E. Vasil'chenko, N. Lushchik, Ch. Lushchik. J. Lumin. **5**, 117 (1972).
- [49] K. Tanimura, N. Itoh. J. Phys. Soc. Jpn. **42**, 901 (1981).
- [50] H. Nishimura, C. Ohhigashi, Y. Tanaka, M. Tomura. J. Phys. Soc. Jpn. **43**, 157 (1977).
- [51] T. Hayashi, T. Ohata, S. Kopshino. J. Phys. Soc. Jpn. **42**, 1647 (1977); **43**, 157 (1977).
- [52] В.Г. Плеханов, А.А. О'Коннель-Бронин. Письма в ЖЭТФ **27**, 413 (1978).
- [53] C.J. Delbecq, J. Pringsheim, P.H. Yuster. J. Chem. Phys. **19**, 574 (1951).
- [54] F. Seitz. Revs. Mod. Phys. **26**, 7 (1954).
- [55] A. Lushchik, Ch. Lushchik, N. Lushchik, A. Frorip, O. Niki-forova. Phys. Status Solidi B **168**, 413 (1991).
- [56] A. Lushchik, Ch. Lushchik, K. Schwartz, F. Savikhin, E. Shablonin, A. Shugai, E. Vasil'chenko. Nucl. Instrum. Meth. B **277**, 40 (2012).
- [57] Е.А. Васильченко, Н.Е. Лущик. Изв. АН СССР. Сер. Физ. **33**, 988 (1969).
- [58] Ch. Lushchik, J. Kolk, A. Lushchik, N. Lushchik. Phys. Status Solidi A **86**, 219 (1984).
- [59] М.А. Иоселевич, Е.И. Рашба. J. Lumin. **34**, 223 (1986).
- [60] И.М. Дыкман, С.И. Пекар. ДАН СССР **83**, 852 (1952).
- [61] R. Wood. Phys. Rev. **151**, 629 (1966).
- [62] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик, Е.А. Васильченко, Ф.А. Савихин. ФТТ **37**, 525 (1995).
- [63] M.J. Marrone, F.W. Patten, M.N. Kabler. Phys. Rev. Lett. **31**, 467 (1973).
- [64] D. Block, A. Wasiela, Y. Merle d'Aubigne. J. Phys. C **11**, 4201 (1978).
- [65] K. Kan'no, H. Tanaka, T. Hayashi. Rev. Solid State Sci. **4**, 393 (1990).
- [66] A. Lushchik, E. Feldbach, A. Frorip, K. Ibragimov, F. Savikhin, Ch. Lushchik. J. Lumin. **63**, 273 (1995).
- [67] M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik. Phys. Status Solidi A **202**, 213 (2005).
- [68] E.P. Wigner. J. Appl. Phys. **17**, 857 (1946).
- [69] J. Frenkel. Ztschr. Phys. **36**, 215 (1926).
- [70] M. Thompson. Defects and Radiation Damage in Metals, Univ. Press, Cambridge (1969). 266 p.
- [71] W.C. Röntgen, A.F. Ioffe. Ann. Phys. **64**, 1 (1921).
- [72] J.H.O. Varley. J. Nucl. Energy **1**, 130 (1954).
- [73] А.М. Саар, М.А. Эланго. ФТТ **16**, 2505 (1970).
- [74] Point Defects in Solids / J. Crawford, M. Slifkin Pergamon Press, N.Y.—London (1972). 556 p.
- [75] W. Känzig, T.O. Woodruff. J. Phys. Chem. Solids **9**, 70 (1958).
- [76] D. Shoemaker. In: Defects and Their Structure in Nonmetallic Solids / Eds B. Henderson, A.E. Hughes. Plenum Press, N.Y.—London (1976). P. 173—202.
- [77] Ю.В. Колк, А.Ч. Лущик. ФТТ **28**, 1432 (1986).
- [78] Я. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Из-во АН СССР, М.—Л. (1945). 424 с.
- [79] K. Ueta, Y. Kondo, M. Hirai, M. Yoshinari. J. Phys. Soc. Jpn. **26**, 1000 (1969).
- [80] Y. Kondo, M. Hirai, M. Ueta. J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 151 (1972).
- [81] M. Yoshinari, K. Iwano, M. Hirai. J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 1926 (1978).
- [82] R.T. Williams, J.N. Bradford, W.L. Faust. Phys. Rev. B **18**, 7038 (1978).
- [83] N. Itoh, A.M. Stoneham, A.H. Harker. J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 4197 (1977).
- [84] Y. Toyozawa. J. Phys. Soc. Jpn. **44**, 482 (1978).
- [85] C.H. Leung, K.S. Song. Phys. Rev. B **18**, 922 (1978).
- [86] R.T. Williams, K.S. Song, W.L. Faust, C.H. Leung. Phys. Rev. B **33**, 7232 (1986).
- [87] N. Itoh, K. Tanimura. J. Phys. Chem. Solids **51**, 717 (1990).
- [88] Ч.Б. Лущик, Г.Г. Лийдья, М.А. Эланго. ФТТ **6**, 2256 (1964).
- [89] C.B. Lushchik, G.G. Liidja, I.V. Jaek. In: Proc. Int. Conf. Semiconductor Phys. Czech. Acad. Sci Publ. House, Prague (1961). P. 717.
- [90] H.N. Hersch. Phys. Rev. **148**, 928 (1966).
- [91] D. Pooley. Proc. Phys. Soc. **87**, 245 (1966).
- [92] Ч.Б. Лущик, И.К. Витол, М.А. Эланго. ФТТ **10**, 2753 (1968).
- [93] Ч.Б. Лущик, И.К. Витол, М.А. Эланго. УФН **122**, 223 (1977).
- [94] N. Itoh. Ad. Phys. **31**, 491 (1982).
- [95] М.И. Клиггер, Ч.Б. Лущик, Т.В. Машовец, Г.А. Холодарь, М.К. Шейнкман, М.А. Эланго. УФН **147**, 523 (1985).
- [96] N. Ito, A.M. Stoneham. Material modification by electronic excitation. Univ. Press, Cambridge (2000). 520 p.
- [97] A. Lushchik, M. Kirm, Ch. Lushchik, E. Vasil'chenko. Nucl. Instr. Meth. B **166–167**, 529 (2000).
- [98] V. Bichevin, H. Käambre, Ch. Lushchik. Phys. Status Solidi A **5**, 525 (1971).
- [99] Ч.Б. Лущик, Е.А. Васильченко, А.Ч. Лущик, Н.Е. Лущик, Х.А. Соовик, М.М. Тайиров. Письма в ЖЭТФ **32**, 568 (1980).
- [100] Е.А. Васильченко, А.Ч. Лущик, Н.Е. Лущик, Ч.Б. Лущик, Х.А. Соовик, М.М. Тайиров. ФТТ **23**, 481 (1981).
- [101] Ch. Lushchik, J. Kolk, A. Lushchik, N. Lushchik, M. Tajirov, E. Vasil'chenko. Phys. Status Solidi B **114**, 103 (1982).
- [102] Е.А. Васильченко, Ч.Б. Лущик, К. Осмоналиев, ФТТ **28**, 1991 (1986).
- [103] A.Ch. Lushchik, A.G. Frorip. Phys. Status Solidi B **161**, 525 (1990).
- [104] D.E. Aboltin, V.J. Grabovskis, A.R. Kangro, Ch.B. Lushchik, A.A. O'Konnel-Bronin, I.K. Vitol, V.E. Zirap. Phys. Status Solidi A **47**, 667 (1978).

- [105] A. Lushchik, I. Kudryavtseva, Ch. Lushchik, E. Vasil'chenko, M. Kirm, I. Martinson, Phys. Rev. B **52**, 10069 (1995).
- [106] R. Smoluchowski, O. Lazareth, R. Hatcher, G. Dienes. Phys. Rev. Lett. **27**, 1288 (1971).
- [107] A.I. Popov, E.A. Kotomin. J. Maier. Nucl. Instrum. Meth. B **268**, 3084 (2010).
- [108] E.A. Kotomin, A.I. Popov, R.I. Eglitis. J. Phys.: Condens. Mater. **4**, 5901 (1992).
- [109] V.N. Kuzovkov, A.I. Popov, E.A. Kotomin, A.M. Moskina, E. Vasil'chenko, A. Lushchik. ФНТ **42**, 748 (2016).
- [110] D.K. Rowell, M.J.L. Sangster, J. Phys. C **14**, 2909 (1981).
- [111] E. Goovaerts, L. De Scheppe, D. Schoemaker. J. Phys. Colloq. **41**, C6-472 (1980).
- [112] J. Harding. J. Phys. C **13**, 3505 (1980).
- [113] В.М. Лисицын, В.И. Сигимов, В.Ю. Яковлев. ФТТ **24**, 2747 (1982).
- [114] J. Frenkel, T. Kontorova. Phys. Ztschr. Sovietunion **13**, 1 (1938).
- [115] И.К. Витол. Изв. АН СССР. Сер. физ. **30**, 564 (1966).
- [116] А.Ч. Лущик, Ч.Б. Лущик. ФТТ **28**, 1360 (1986).
- [117] K.S. Song. J. Lumin. **66–67**, 389 (1996).
- [118] T. Matsumoto, M. Shirai, K. Kan'no. J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 291 (1995).
- [119] И.А. Кудрявцева, Е.А. Васильченко, А.Ч. Лущик, Ч.Б. Лущик. ФТТ **41**, 433 (1999).
- [120] К. Кан'но, Y. Nakai. Semicond. Insul. **5**, 493 (1983).
- [121] А. Баймаханов, Х.Р.-В. Ыгыги, Ч.Б. Лущик. ФТТ **28**, 684 (1986).
- [122] Ч.Б. Лущик, Р.И. Гиндина, А.А. Маароос, Л.А. Плом, А.Ч. Лущик, Л.А. Пунг, Ю.В. Пыллусаар, Х.А. Соовик. ФТТ **19**, 3625 (1977).
- [123] Ch. Lushchik, A. Elango, R. Gindina, L. Pung, A. Lushchik, A. Maaroos, T. Nurakhmetov, L. Ploom. Semicond. Insul. **5**, 133 (1980).
- [124] A. Lushchika, Ch. Lushchik, E. Vasil'chenko, A.I. Popov. ФНТ **44**, 357 (2018).
- [125] L.W. Hobbs, A.E. Hughes, D. Pooley. Proc. Roy. Soc. Lond. A **332**, 167 (1973).
- [126] A. Akilbekov, A. Daultbekova, A. Elango. Phys. Status Solidi B **127**, 493 (1985).
- [127] V.S. Vavilov. J. Phys. Chem. Solids **8**, 223 (1959).
- [128] W. Shockley. J. Phys. Czech. B **11**, 81 (1961).
- [129] Yi Lu, Chin-Tang Sah. Phys. Rev. B **52**, 5657 (1995).
- [130] Э.Р. Ильмас, Г.Г. Лийдья, Ч.Б. Лущик. Оптика и спектроскопия **18**, 453; 631 (1965).
- [131] С.Н. Иванов, Э.Р. Ильмас, Ч.Б. Лущик, В.В. Михайлин. ФТТ **15**, 1574 (1973).
- [132] J.H. Beaumont, A.J. Bourdillon, M.N. Kabler. J. Phys. C: **9**, 2961 (1976).
- [133] M. Yanagihara, Y. Kondo, H. Kanzaki. J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 4397 (1983).
- [134] D. Blechschmidt, M. Skibowski, W. Steinman. Phys. Status Solidi **42**, 61 (1970).
- [135] H. Sugawara, T. Sasaki. J. Phys. Soc. Jpn. **46**, 132 (1979).
- [136] A. Ejiri, A. Hatano, K. Nakagawa. J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 314 (1994).
- [137] A. Lushchik, E. Feldbach, Ch. Lushchik, M. Kirm, I. Martinson. Phys. Rev. B **50**, 6500 (1994).
- [138] M. Kirm, A. Frorip, R. Kink, A. Lushchik, Ch. Lushchik, I. Martinson. Radiat. Eff. Defects Solids **135**, 873 (1995).
- [139] A. Lushchik, E. Feldbach, R. Kink, Ch. Lushchik, M. Kirm, I. Martinson. Phys. Rev. B **53**, 5379 (1996).
- [140] M. Kirm, E. Feldbach, A. Lushchik, Ch. Lushchik, I. Martinson. J. Lumin. **72–74**, 939 (1997).
- [141] E. Feldbach, M. Kamada, M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, I. Martinson. Phys. Rev. B **56**, 13908 (1997).
- [142] M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, E. Vasil'chenko. Proc. 7th Int. Symp. Phys. Chem. Lumin. Mater. **98**, 267 (1999).
- [143] E. Feldbach, M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, I. Martinson. J. Phys: Condens. Mater. **12**, 1991 (2000).
- [144] A. Lushchik, Ch. Lushchik, E. Vasil'chenko, M. Kirm, I. Martinson. Surf. Rev. Lett. **9**, 299 (2002).
- [145] Э.Р. Ильмас, Ч.Б. Лущик. Изв. АН СССР. Сер. физ. **30**, 654 (1965).
- [146] А.А. Каплянский. Оптика и спектроскопия **16**, 602 (1964).
- [147] A. Lushchik, M. Kirm, I. Kudryavtseva, E. Vasil'chenko, Ch. Lushchik. Mater. Sci. Forum **239–241**, 581 (1997).
- [148] A. Lushchik, I. Kudryavtseva, M. Kirm, Ch. Lushchik, A. Maaroos, E. Vasil'chenko. Nucl. Instrum. Meth. B **141**, 533 (1998).
- [149] W. Zierau, M. Skibowski, W. Steinmann. In: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics / Eds E.E. Koch, R. Haensel, C. Kunz. Pergamon-Vieweg, Braunschweig 1974. P. 375–378.
- [150] G. Sprüssel, M. Skibowski, V. Saile. Solid State Commun. **32**, 1091 (1972).
- [151] S. Nakai, T. Ishii, T. Sagawa. J. Phys. Soc. Jpn. **30**, 428 (1971).
- [152] M. Iwan, C. Kunz. J. Phys. C: **11**, 905 (1978).
- [153] G.W. Rubloff, Phys. Rev. B **5**, 662 (1972).
- [154] V. Saile, M. Skibowski. Phys. Status Solidi B **50**, 661 (1972).
- [155] R. Haensen, C. Kunz, B. Sonntag. Phys. Rev. Lett. **20**, 262 (1968).
- [156] M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, I. Martinson, V. Nagirnyi, E. Vasil'chenko. J. Phys.: Condens. Mater. **10**, 3509 (1998).
- [157] M. Kirm, I. Martinson, A. Lushchik, K. Kalder, R. Kink, Ch. Lushchik, A. Löhmus, Solid State Commun. **90**, 741 (1994).
- [158] Ю.М. Александров, И.Л. Куусманн, П.Х. Либлик, Ч.Б. Лущик, В.Н. Махов, Т.И. Сырейщикова, М.Н. Якименко. ФТТ **29**, 1026 (1987).
- [159] S. Kubota, M. Itoh, J. Ruan, S. Sakugari, S. Hashimoto. Phys. Rev. Lett. **60**, 2319 (1988).
- [160] A. Lushchik, M. Kirm, Ch. Lushchik, I. Martinson, F. Savikhin. Radiat. Eff. Defects Solids **155**, 305 (2001).
- [161] A. Lushchik, M. Kirm, Ch. Lushchik, Radiat. Meas. **33**, 557 (2001).
- [162] D. Pooley, W.A. Runciman. J. Phys. C **3**, 1815 (1970).
- [163] A. Lushchik, Ch. Lushchik, V. Nagirnyi, E. Shablonin, E. Vasil'chenko. ФНТ **42**, 699 (2016).
- [164] A. Lushchik, Ch. Lushchik, M. Kirm, V. Nagirnyi, F. Savikhin, E. Vasil'chenko. Nucl. Instr. Meth. B **250**, 330 (2006).
- [165] A. Lushchik, Ch. Lushchik, A.I. Popov, K. Schwartz, E. Shablonin, E. Vasil'chenko. Nucl. Instr. Meth. B **374**, 90 (2016).
- [166] S. Nakonechnyi, T. Kärner, A. Lushchik, Ch. Lushchik, V. Babin, E. Feldbach, I. Kudryavtseva, P. Liblik, L. Pung, E. Vasil'chenko. J. Phys: Condens. Mater **18**, 379 (2006).

Редактор К.В. Емцев