

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

КУДИКІНА ТАМАРА ОЛЕКСІВНА

УДК 535.58:537.876:621.315.592:621.382.2

**ТЕОРІЯ ОПТИЧНИХ ЯВИЩ У
НАПІВПРОВІДНИКАХ ТА ДІЕЛЕКТРИКАХ
ПРИ ЗОНА-ЗОННИХ, ЕКСИТОННИХ
ТА ФОНОННИХ ПЕРЕХОДАХ.**

Спеціальність: 01.04.07 — фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

КИЇВ

1994 р.



00756544 (V)

AB 29.613

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики напівпровідників Академії наук України, м. Київ.

Науковий консультант академік ЛИСИЦЯ М. П.

Офіційні опоненти:

1. доктор фізико-математичних наук, професор кафедри загальної та теоретичної фізики Київського політехнічного інституту ОЛЕЯНИК Валентин Петрович;
2. доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної фізики Київського Університету ім. Тараса Шевченка ПІНКЕВИЧ Ігор Павлович;
3. доктор фізико-математичних наук, професор, завідувачий відділом Інституту фізики напівпровідників Академії наук України САЧЕНКО Анатолій Васильович.

Провідна організація: Інститут фізики АН України.

Захист відбудеться "23" ТРАВНЯ 1994 р. в 14³⁰ годин на засіданні Спеціалізованої ради N Д 068.18.15 при Київському Університеті ім. Тараса Шевченка за адресою:

252127 Київ-127, пр. академіка Глушкова, 6, ауд. 200.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Київського Університету ім. Тараса Шевченка, м. Київ, вул. Володимирська, 62.

Автореферат розісланий "15" КВІТНЯ 1994 р.

Вчений секретар

Спеціалізованої ради

доктор фіз.-мат. наук, проф.

Охріменко Б. А. /

АВ - 29.613

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. Прогрес у галузі фундаментальних досліджень оптики, сучасні лазерні техніки та технології, мікроелектроніки, залежить від успішних досліджень фізичних процесів у напівпровідниках та діелектриках. Ведеться постійний пошук нових ефектів, які дозволяють створити нові матеріали, нові прилади, технології виробництва оптоелектроніки та мікроелектроніки. В першу чергу - це вивчення електронних збуджень в кристалах напівпровідників, оптичних властивостей як широкозонних, так і вузькозонних матеріалів в найбільш актуальній області спектру - поблизу краю фундаментального поглинання. Вивчення цих властивостей має важливе значення для поглибленого розуміння фізичних процесів та застосування їх для створення бістабільних та культістабільних оптичних пристроїв, детекторів випромінювання, термометрів, твердотільних лазерів, тощо.

Важливе значення має створення матеріалів зі стабільними властивостями. Для цього необхідне вивчення їх фундаментальних питань як деградація матеріалів, дифузія, перетворення комплексів дефектів у напівпровідниках. Важливим науковим та практичним завданням є вивчення механізмів та розробка технології гомогенізації матеріалів, знаходження оптимальних режимів лазерної обробки, при якій матеріал значно покращує свої характеристики і водночас в ньому ще не виникають термодформації, що призводять до його руйнування.

Одержані в роботі результати дозволили пояснити ряд нових фізичних ефектів у галузі оптики неталевих кристалів, запропонувати метод прогнозування гранично допустимих інтенсивностей лазерного опромінення при лазерному відпалі та при дії імпульсного лазера на оптичні вікна.

Метою цієї роботи була розробка наукових основ процесів переносу в умовах збудження як електронної, так і фононної підсистем на базі дослідження лазерної дії на напівпровідники та оптичні матеріали, лазерного відпалу та деградації прозорих матеріалів, дослідження екситонних станів, поглинання та проходження світла через тверді тіла.

Вирішення поставлених завдань включало розробку таких питань:

- дослідження зміни властивостей кристалу при дії на нього як стаціонарного, так і імпульсного лазерного опромінення;
- вивчення механізмів деградації та гомогенізації матеріалів;

- дослідження оптичних властивостей вузькозонних матеріалів поблизу краю фундаментального поглинання;
- дослідження формування екситону у лужно-галоїдних кристалах та його люмінесценції;
- вивчення дисперсії та проходження світла через кристал в області поглинання.

Наукова новизна роботи полягає в отриманні та узагальненні нових наукових результатів, які стосуються механізмів деградації напівпровідників та оптичних матеріалів; розробці моделі термодифузійного наспереносу при локальному нагріві неоднорідностей при об'єсному лазерному опроміненні; дослідженні дисперсії та проходження світла через кристал в області поглинання; комплексному дослідженні оптичних властивостей вузькозонних матеріалів; вивченні екситонних та біполярних станів в іонних кристалах.

На захист виносяться такі положення:

1. Показано, що в лужно-галоїдних кристалах лінійно-поляризоване світло збуджує високосиметричний екситонний стан симетрії D_{4h} , проте екситонна люмінесценція реалізується із низькосиметричного екситонного стану симетрії D_{2h} .
2. Показано, що стан двоелектронного локалізованого центру в іонних кристалах може бути енергетично вигідним та термічно стійким.
3. Показано, що в халькогенідах свинцю може реалізуватися резонансний непрямий перехід при температурах, при яких валентні зони в точках L та Σ відповідає та сама енергія.
4. Вперше з Максвелівських граничних умов одержані рівняння для всіх хвиль, які збуджуються на границі двох середовищ при наявності поглинання. Це дозволило отримати аналоги закону заломлення та формул Френеля в поглинаючих середовищах.
5. Показано, що в ізотропному кристалі в області екситонного поглинання можуть співіснувати одночасно не дві, а три світлові хвилі, що мають однакову частоту та поляризацію.
6. Показано, що присутність швидких та повільних часів релаксації при дослідженні кінетики люмінесценції та фотопровідності може бути пов'язана з наявністю у кристалах макроскопічних реконбінаційних неоднорідностей.
7. Показано, що деградація твердих тіл під дією лазерного опромінення може бути пов'язана з локальним розігрівом неоднорідностей та термодифузійним наспереносом речовини

включенню у матрицю.

8. Отримані залежності конера руйнуючого лазерного імпульсу від інтенсивності, довжини імпульсу, параметрів матеріалу.

Пріоритетність Результатів Основні результати, по яким сформульовані наукові положення, отримані вперше.

Пріоритет підтверджується друкуваннями статтями та авторским свідоцтвом.

Практична цінність роботи полягає в тому, що в результаті виконання комплексних досліджень процесів переносу в умовах збудження електронної та фононої підсистем встановлені основні закономірності процесів взаємодії об'ємного лазерного опромінення з напівпровідниками, розроблено спосіб прогнозування оптимальних режимів лазерного відпалу.

Основні методи досліджень :

1. Створення відповідних моделей та рішення і аналіз рівнянь насупереносу, дифузії, неперервності, рівнянь Максвелла, систем лінійних рівнянь, секулярних рівнянь.

2. Аналітичні та числові методи обчислення інтегралів, детермінантів.

3. Теоретико-групові методи дослідження дозволених переходів.

Апробація роботи: основні результати, викладені в дисертації, опубліковані в 65 роботах та доповідались на 22 міжнародних, всесоюзних та республіканських конференціях, нарадах, школах; на Всесоюзних семінарах «Екситони в кристалах» - 1967 р., Чорноголовка, 1971 р., Тарту, 1986 р., Київ; Всесоюзній школі з люмінесценції, 1969 р., Іркутськ; I-й Всесоюзній нараді з фізики напівпровідників, 1969 р., Ужгород; на XIX Всесоюзній нараді з люмінесценції, 1970 р., Рига; Всесоюзній конференції з фізики та хімії вузькозонних напівпровідників, 1980 р., Львів; Всесоюзній конференції з фізики та технології тонких плівок, 1981 р., Ужгород; Всесоюзних нарадах з фізики вузькозонних напівпровідників, 1981 р. та 1985 р., Москва; Республіканській нараді «Дефекти в вузькозонних напівпровідниках», 1981 р., Дрогобич; Всесоюзній нараді з теорії напівпровідників, 1983 р., Ужгород; Всесоюзній конференції з фізики та технології тонких плівок, 1984 р., Івано-Франківськ; 3-й Міжнародній конференції з ІК-фізики, 1984 р., Цюрих; Всесоюзній конференції «Доніжки та дефекти в кристалах», 1987 р., Павлодар; 7-й Всесоюзній конференції з взаємодії оптичного випромінювання з речовиною, 1988

р., Ленінград; 4-й Міжнародній конференції з ІК-фізики, 1988 р., Цюрих; Всесоюзній конференції з лазерної техніки та технології, 1988 р., Вільнюс; Всесоюзній конференції «Фотоелектричні явища в напівпровідниках», 1989 р., Ташкент, 8-й Всесоюзній конференції з взаємодії оптичного випромінювання з речовиною, 1990 р., Ленінград.

Особистий внесок автора. Дослідження, представлені в дисертації, є результатом багаточісної самостійної роботи автора. Окремі положення теорії та експерименту перевірялись в співавторстві з співробітниками відділів фотоелектричних явищ, оптики напівпровідників, напівпровідникового матеріалознавства ІФН АНУ, відділу теоретичної фізики Інституту фізики АНУ та відділу теоретичної фізики Донецького Фізико-технічного Інституту АНУ.

Загальна постановка і обґрунтування завдань досліджень, всі висновки окремих розділів, а також основні положення, які виносяться на захист, належать безпосередньо автору цієї роботи.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, восьми розділів, висновків та літератури. Вона містить 233 сторінки, в тому числі 43 ілюстрації, 4 таблиці і список літератури із 176 назв, та авторської літератури - 65 назв.

Короткий зміст роботи

У вступі приведена загальна характеристика роботи, обґрунтована актуальність теми, її наукова новизна, сформульована мета та положення, що виносяться на захист.

В першому розділі досліджуються граничні умови для електромагнітної хвилі в разі її поглинання середовищем. Як відомо, плоска хвиля, E , падаюча на границю розділу двох однорідних непоглинаючих середовищ, породжує дві хвилі: відбиту та залонену у друге середовище. Їх існування впливає з граничних умов Максвелла. Анплитуди цих хвиль, як відомо, визначаються формулами Френеля. Проте теоретичне та експериментальне вивчення екситонного поглинання в напівпровідниках показало, що може існувати в поглинаючому кристалі не одна залонена хвиля, а декілька. Це начебто протирічило граничним умовам Максвелла, отже вони передікали лише одну залонену хвилю. Для знаходження анплитуд дійсно існуючих залонених хвиль були запропоновані різні додаткові граничні умови, наприклад, рівність нулю на границі

розділу екситонної поляризації кристалу. Нани було показано, що немає потреби вводити додаткові умови. Кількість рівнянь, що впливають з граничних умов Максвелла, буде достатньою для визначення всіх збуджених на границі розділу хвиль, якщо врахувати, що в поглинаючому середовищі електрична індукція має дві компоненти: таку, що співпадає по фазі з електричним полем падаючої хвилі, та компоненту, що відстає по фазі на $\pi/2$. Саме тому діелектрична проникність поглинаючого середовища записується у комплексній формі. Врахування цього приводить до п'яти (замість трьох) рівнянь для електричного поля електромагнітної хвилі як для ТМ-, так і для ТЕ-хвиль. Умова сумістності рівнянь - рівність нулю відповідного детермінанту, так само, як і у випадку прозорого середовища, визначає закон заломлення світла. Виявилось, що для ТЕ-хвиль справедливий той же закон Декарта-Снелліуса, що і для прозорих середовищ, проте тепер - для кожної з заломлених хвиль. Для ТМ-хвилі одержано аналог закону заломлення:

$$\frac{\sin \theta_{2k}}{\sin \theta_1} = \frac{n_1}{n_{2k} (1 - \kappa_{2k}^2 / n_{2k}^2)} \quad (1)$$

($k = 1, 2, 3$).

Тут θ_1, θ_{2k} - кути між нормаллю \vec{n}_{12} до поверхні розподілу та напрямкани розповсюдження хвиль в першому та другому середовищах \vec{e}_1, \vec{e}_{2k} , відповідно. n_1, n_{2k}, κ_{2k} - показники заломлення та поглинання.

Підкреслимо, що одержані нами закони заломлення відрізняються від того, що раніше був прийнятий для поглинаючих середовищ, записаний по аналогії з випадком прозорих речовин заміною n_2 на $n_2 + i\kappa_2$:

$$\frac{\sin \psi_2}{\sin \phi_1} = \frac{n_1}{n_2 + i\kappa_2} \quad (2)$$

Видно, що кут ϕ_2 , визначений рівнянням (3), виявляється комплексним і не має фізичного сенсу.

Чотири рівняння визначають амплитуди відбитих та заломлених хвиль у випадку екситонного поглинання, отже в цьому разі може бути одна відбита та три заломлені хвилі, якщо перший кристал прозорий, а другий - поглинаючий, або три відбитих і одна заломлена, якщо світло розповсюджується з поглинаючого кристалу в

непоглинаюче середовище.

Якщо поглинання відсутнє, $\kappa_2 = 0$, всі одержані формули перетворюються у відомі формули Френеля.

Другий розділ присвячений дослідженню дисперсії діелектричної проникності в області екситонного резонансу при наявності в кристалі просторової дисперсії та поглинання. Одержані в першому розділі формули для амплитуд збуджених в кристалі хвиль та розраховані дисперсійні вітки показників заломлення n та поглинання κ дозволили розрахувати пропускання світла в області $\Lambda_{N=1}$ -екситону в кристалах CdS.

Дослідження спектральної залежності показника заломлення в області екситонного резонансу в кристалах CdS показали, що існує ряд розбіжностей між існуючою теорією та експериментом: крива n в області енергій $\hbar\omega = 2.553$ еВ має злам, а крива пропускання в цій області має мінімум, слідом за яким іде зростання пропускання на порядок. Ці особливості не пояснювала теорія. Тому було більш детально розглянуто питання про заломлені хвилі в області екситонного резонансу. До того ж проведений в першому розділі розгляд граничних умов Максвелла говорить, що в цій області спектру може одночасно існувати не тільки одна або дві, але і три заломлені в поглинаюче середовище хвилі.

Частотні залежності $n(\omega)$ та $\kappa(\omega)$ зв'язані з Фур'є-образом діелектричної проникності $\epsilon(\vec{k}, \omega)$. Цей зв'язок можна знайти, розв'язавши макроскопічне рівняння Максвелла для електричної компоненти електромагнітного поля:

$$\Delta \vec{E} - \text{grad div } \vec{E} = c^{-2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} \quad (3)$$

де \vec{E} і \vec{B} - електричне поле та індукція. У відсутності просторової дисперсії $\epsilon = \text{const}(\vec{r}, t)$ і

$$\vec{B} = c \vec{E} \quad (4)$$

При цьому рішення рівняння (4) має вигляд

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{k}, \omega) \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)) \quad (5)$$

а для власних значень \vec{k} справедливе співвідношення

$$\epsilon = k^2 c^2 / \omega^2 = n^2 \quad (6)$$

При наявності поглинання стала діелектрична проникність комплексна, $\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2$, і рішення рівняння (3) можна

записати у вигляді (5), але з комплексним \vec{k} або ω (відповідно в стаціонарній або просторово-однорідній задачах). Нижче будемо розглядати стаціонарну задачу. В співвідношенні (6) також можна ввести в цьому випадку комплексне \vec{k} , n та ϵ . Для одержання дисперсійного рівняння співвідношення (6) прирівняють квантовомеханічному виразу для спектральної залежності діелектричної проникності. Для сталої ϵ одержимо:

$$\epsilon = \epsilon_0 + A / (\omega_0 - \omega - i\Gamma) = n^2 - \kappa^2 \quad (7)$$

Тут ω_0 - резонансна частота екситону, Γ - стала загасання, A - стала, пропорційна силі осцилятора переходу.

Це рівняння описує лише одну залонлену хвилю.

При наявності просторової дисперсії поляризованість χ залежить від r та t

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, t) + 4\pi \int_{-\infty}^t dt_1 \int d\vec{r}_1 \chi(\vec{r} - \vec{r}_1, t - t_1) \vec{E}(\vec{r}_1, t_1) \quad (8)$$

Через те, що $\chi=0$ при $t_1 > t$, інтегрування в (2.8) можна розширити до ∞ . Рішення рівняння (3) без урахування згасання екситону шукають у вигляді (5), розкладаючи $\chi(\vec{r}, t)$ в інтеграл Фур'є. Для власних значень k при цьому одержимо співвідношення

$$k^2 c^2 / \omega^2 = 1 + 4\pi \int d\vec{s} \chi(\vec{s}, \omega) \int d\vec{r}_1 \exp(i(\vec{k} - \vec{s}) \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)) \quad (9)$$

Тут $\chi(\vec{s}, \omega)$ - компонента Фур'є поляризованості $\chi(\vec{r}, t)$, тому вектори \vec{k} і \vec{s} є дійсними. Інтеграл по \vec{r}_1 приводить до δ -функції $\delta(\vec{k} - \vec{s})$ і співвідношення (9) приймає вигляд співвідношення (2.4) при

$$\epsilon(\vec{k}, \omega) = 1 + 4\pi \chi(\vec{k}, \omega). \quad (10)$$

і справедливе співвідношення (6).

Квантово-механічний вираз для $\epsilon(n, \omega)$ в цьому випадку ϵ :

$$\epsilon = \epsilon_0 + A / (\omega_0 - \omega + i\beta n^2) \quad (11)$$

приводить до одночасного існування двох залонлених хвиль.

Якщо треба врахувати присутність в кристалі і просторової дисперсії, і поглинання, це вже не можна зробити простою заміною в формулах (5), (6) та (11) \vec{k} та n на відповідні комплексні величини, бо функції $\chi(k, \omega)$, $\epsilon(k, \omega)$ - це Фур'є-компоненти відповідних функцій координат та часу, і вони визначені виключно

для дійсних значень \vec{k} та ω - розклад в інтеграл Фур'є - це розклад по повній системі ортогональних функцій, якими є синуси та косинуси, але не є спадні чи наростаючі експоненти.

Для врахування поглинання при наявності просторової дисперсії рівняння Максвелла можна шукати у вигляді

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, \omega, \vec{k}) \cdot \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \quad (12)$$

де \vec{k} та ω дійсні, а \vec{E} - слабо змінювана на відстані порядку довжини хвилі функція \vec{r} . Для ізотропного кристалу та $\vec{k} \parallel$ осі ox одержимо рівняння

$$\vec{E}(x, k, \omega) = \vec{E}_0(k, \omega) \cdot \exp(-\omega x / c) \quad (13)$$

$$k^2 c^2 / \omega^2 = \epsilon_1 + \epsilon_2^2 / 4 \epsilon_1 = n^2 \quad (14)$$

де $x = \omega \epsilon_2 / 2 k c$. Співвідношення (13) є закон Бугера-Ламберта, а (14) визначає показник заломлення світла n . З рівнянь (13), (14) одержимо

$$\epsilon_1 \approx n^2 - x^2 \quad (15)$$

$$\epsilon_2 = 2nx \quad (16)$$

Дисперсійні рівняння, які одержимо в цьому випадку, мають вигляд:

$$\epsilon_1 = n^2 - x^2 = \epsilon_0 + A [(\omega_0 - \omega + \beta n^2) - \{(\omega_0 - \omega + \beta n^2)^2 + \Gamma^2\}^{-1/2}] \quad (17)$$

$$\epsilon_2 = 2 n x = A \Gamma [(\omega_0 - \omega + \beta n^2)^2 + \Gamma^2]^{-1/2} \quad (18)$$

Видно, що тепер рівняння (17), (18) не нижче третього, (а не другого) порядку відносно n^2 , тобто може одночасно існувати три заломлені хвилі.

Числовий розрахунок дисперсії n та x , зроблений для $A_{N=1}$ -екситону в кристалах CdS для поляризації світла E_{\perp} , показав добре узгодження з експериментом:

1) Злам кривої n , відповідає точці, де загасає перша хвиля і стає більш яскравою друга;

2) Цим же пояснюються особливості кривої пропускання та відбиття;

3) При $T=4K$ максимальне значення $n_{\max}^{\text{теор}} = 24.8$; $n_{\max}^{\text{exp}} = 25$ при тій же частоті; теорія, що існувала раніше, при будь-якому значенні параметра загасання Γ давала $n_{\max} \rightarrow \infty$.

4) Із зростанням температури зростає параметр загасання, і криві $n(\omega)$ мають все менше значення n_{\max} ; при деякому критичному значенні Γ криві стають однохвильовими.

В третьому розділі приведено дослідження оптичних

властивостей вузькошлітинних напівпровідників A_4B_6 ($PbTe$, $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$). Ці матеріали становлять великий інтерес для практичного застосування як матеріали для радіометрів, тепловізорів, інжекційних лазерів ІК-діапазону.

Нами досліджені такі задачі:

- 1) прями та непрямі переходи в $Pb_{1-x}Sn_xTe$;
- 2) теоретико-груповий аналіз дозволених та недозволених переходів;
- 3) додаткове поглинання в p - $PbSnTe$;
- 4) резонансні непрямі переходи;
- 5) деформуюча дія підкладки на оптичні властивості плівок з $PbSnTe$;
- 6) показник заломлення цих матеріалів.

Халькогеніди свинцю кристалізуються в гранецентровану кубічну ґратку. Розрахунок зонної структури, виконаний для температури ОК методом емпіричного псевдопотенціалу показав, що головні екстремуми зони провідності та валентної зони розташовані в точці L на границі зони Бріллґена. Валентна зона крім головного максимуму має ще два максимуми у напрямках Σ та Δ . Розрахунок, проведений для кристалу $PbTe$, показав, що при температурі ОК прями заборонені зони в трьох точках дорівнюють: $E_{LL} = 0.18$ еВ, $E_{\Sigma\Sigma} = 1.2$ еВ, $E_{\Delta\Delta} = 2$ еВ, а непрямі $E_{L\Sigma} = 0.14$ еВ, $E_{L\Delta} = 0.42$ еВ. Екстремуми в точці Δ можуть впливати на оптичні властивості цих матеріалів лише при енергіях фотонів $\hbar\omega \gg E_{LL}$, в той же час екстремуми в точці Σ можуть відігравати помітну роль при енергіях $\hbar\omega \sim E_{LL}$.

При дослідженні краю власного поглинання в кристалах $PbTe$ в ранніх роботах виміри коефіцієнту поглинання проводили лише до значень $\alpha \sim 400 - 500 \text{ см}^{-1}$ і вважали, що це непрямозонний напівпровідник. В результаті такої інтерпретації на температурній залежності $E(T)$ одержали два участки: перший - лінійний з $\alpha_T = 4 \cdot 10^{-4} \text{ еВ/гр}^9$, до температур $T < 300 \text{ К}$, і другий - з $\alpha_T = 0$, при температурах вище 400 К . Дослідження електрофізичних властивостей $PbTe$ показало, що при $T > 300 \text{ К}$ різко зростає ефективна наса дірок та змінюється відношення рухливості електронів та дірок.

Нами досліджувався край власного поглинання монокристалічних плівок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в діапазоні температур від 100 до 500 К , причому вимірювання проводились до значень $\alpha \sim 10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$. Аналогічні вимірювання були проведені в той же час і іншими авторами на монокристалах. Аналіз показав, що при температурах $T < 300 \text{ К}$ ці напівпровідники є прямі. При більш високих температурах форма краю різко змінюється. Виявилось, що заборонена зона E_{LL} у всьому

температурному діапазоні лінійно зростає із зростанням температури. Зміна форми краю власного поглинання пов'язана з тим, що при $T \sim 300$ К максимум валентної зони в точці Σ досягає рівня максимуму валентної зони в точці L , а потім проміжок $E_{L\Sigma}$ стає меншим, ніж E_{LL} , тобто напівпровідник стає непрямим. При температурах $T > 450$ К форма краю поглинання є типовою для непрямих напівпровідників:

$$\alpha \sim b_j^2, \quad (b_j = \hbar\omega - E_g + \hbar\omega_q) \quad (19)$$

тут ω_q - частота фонона, що приймає участь у процесі.

В той же час при $T = 350-450$ К має місце резонансний непрямий перехід, коли знаменник у виразі для ймовірності непрямого переходу стає дуже малим. Ними проведено розрахунок коефіцієнту поглинання для непрямих резонансних переходів. Виявилось, що в цьому разі

$$\alpha \sim b_j \Gamma \quad (20)$$

тобто залежність α лінійна по енергії і зворотно пропорційна малій величині - параметру згасання Γ , тому має значно більшу величину, ніж звичайні прямі переходи.

Між краєм власного поглинання та поглинанням на вільних носіях спостерігається значне додаткове поглинання в р-типі халькогенідів свинцю, в n-типі воно відсутнє. Раніше це поглинання пов'язували з переходом між валентними підзонами важких та легких дірок. Проведений нами теоретико-груповий аналіз показав, що такі міжзонні переходи заборонені і не можуть дати такого значного поглинання, крім того заборонені переходи мають іншу спектральну залежність. Ними були досліджені температурні зміни додаткового поглинання, залежність від концентрації носіїв в $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Виявилось, що в той час, як зонний проміжок $E_{L\Sigma}$ змінюється від $+0.12$ еВ (100К) до -0.03 еВ (400К), проходячи через нуль при ~ 340 К, максимум додаткового поглинання монотонно і слабо зсувається в бік довгохвильової області спектру. В той же час величина коефіцієнту поглинання зверхлінійно зростає із зростанням концентрації власних дефектів. Це дає підстави вважати, що додаткове поглинання пов'язане з наявністю власних дефектів.

Розрахунок щільності електронного заряду показав, що в цих сполуках досить сильний йонний зв'язок, і хвильова функція дефекту повинна мати головним чином або s-, або p- тип зв'язку. Зона

провідності в цих матеріалах р-типу, а валентна зона - s-типу. Рівень домішків р-типу пов'язаний головним чином з зоною провідності, а s-типу - з валентними зонами. Дозволені ϵ переходи з валентної зони на р-рівень домішок та з s-типу домішок в зону провідності. Проте такі переходи мали б значні температурні зміни. Дослідження енергії активації ряду домішок в цих матеріалах показало, що вона сильно залежить від їх концентрації. Така залежність типова для поверхневих станів. Тому ми висловили припущення, що додаткове поглинання пов'язане із станами поблизу інтерфейсу, дислокацій та інших неоднорідностей, наявність яких ϵ типовою для цих матеріалів.

Для дослідження деформуючої дії підкладки на оптичні властивості плівок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ їх виготовляли на підкладках з BaF_2 , $NaCl$ та слюди. Плівка на підкладці з $NaCl$ стиснута, на слюді - розтягнута, на BaF_2 ледь стиснута: Край власного поглинання зсунутий на $\sim +0.02$ еВ для $NaCl$, на ~ -0.013 еВ для слюди і практично співпадає із вільною плівкою для BaF_2 . Були розраховані напруги в плівках (3 кбар -на $NaCl$, 1.9 кбар -на слюді та ~ 140 бар -на BaF_2) та ізобаричний коефіцієнт зон (7 ± 1 мев/кбар). На показник заломлення вплив тиску незначний.

Четвертий розділ присвячений дослідженням екситонних станів у лужно-галоїдних кристалах (ЛГК). Екситони в цих сполуках являють проміжний випадок між двома граничними випадками екситонів малого та великого радіусу. Тому для дослідження екситонних станів використаний багатоелектронний підхід, наближення Гайтлера-Лондона. Гамільтоніан кристалу представлявся у вигляді:

$$\hat{H}_N = \hat{H}_{N-1} + \hat{H}_0(\hat{r}_1^2) + H_{int}(|\hat{r}_1^2 - \hat{r}_1|) \quad (21)$$

де перший член праворуч - гамільтоніан кристалу з діркою, другий - гамільтоніан виділеного електрону і третій - взаємодія цього електрону з іншими електронани кристалу.

Розглядалось збудження кристалу $NaCl$ лінійно-поляризованого світлом, і дозволені оптичні переходи з основного стану кристалу. За допомогою теоретико-групового аналізу були відібрані з усіх можливих ті переходи, що дозволені в дипольному наближенні. Багатоелектронна хвильова функція екситону шукалась у вигляді лінійної комбінації дозволених функцій:

$$\Psi = \sum_j a_j \sum_n c_n \hat{\Phi}_j^* (\Gamma_2^+, \dots, \Gamma_M^+) \sum_g b_g \chi_j^g (\Gamma_1^+) \quad (22)$$

Тут $\hat{\Phi}_j^*$ - багатоелектронна функція кристалу з діркою, а χ_j^g - функція збудженого електрону.

Були розглянуті три моделі екситону: високосинетричний екситон (дірка + електрон на одному з катіонів першої та третьої координаційної сфери), екситон симетрії O_h (дірка + електрон, розташований з рівною ймовірністю на одному з шести катіонів першої координаційної сфери), та симетрії D_{2h} (дірка на одному з двох сусідніх аніонів, електрон - на найближчих катіонах).

Систему рівнянь відносно коефіцієнтів a_j знаходимо, натруючи гамільтоніан (21) на функціях (22). Умова суєності системи дозволяє знайти екситонні рівні енергії, а обчислення коефіцієнтів a_j - розподіл збудженого електрону по катіонах.

В наближенні жорсткої ґратки найнижчим, а тому і наочин право на існування, виявився високосинетричний екситон, $E_{D_{4h}} = 8.8$ ев.

($E_{O_h} = 9.89$ ев, $E_{D_{2h}} = 9.40$ ев.). Розрахунок розподілу електрона по катіонах показав, що він має симетрію D_{4h} : 52% електронної щільності ніститься на двох катіонах першої координаційної сфери вдовж поляризації збуджуючого поля, 40% - на інших чотирьох катіонах першої координаційної сфери, і лише 8% - на катіонах третьої координаційної сфери. Те, що найнижчим виявився не O_h -екситон, який раніше розглядався в ЛГК, а D_{4h} -екситон пояснюється тим, що хвильова функція дірки має симетрію E_{g1} і створює для електрона несферичну яму.

Для урахування поляризації екситону був проведений розрахунок взаємодії екситону з коливаннями ґратки. В гармонічному наближенні гамільтоніан кристалу з екситоном має вигляд:

$$\hat{H} = \hat{H}_e^0 - \frac{e^2 N}{2 a} \sum_{\alpha, \kappa} (Q_{\alpha \kappa}^* q_{\alpha \kappa} + Q_{\alpha \kappa} q_{\alpha \kappa}^*) + \frac{\mu a^2 N}{2} \sum_{\alpha \kappa} (q_{\alpha \kappa}^* q_{\alpha \kappa} + \omega_{\alpha \kappa}^2 q_{\alpha \kappa}^* q_{\alpha \kappa}) \quad (23)$$

Тут перший член праворуч - енергія екситону в наближенні жорсткої ґратки, другий член - взаємодія екситону з коливаннями ґратки;

третій - енергія коливань ґратки; $q_{\alpha\kappa}$ - нормальні координати, $\omega_{\alpha\kappa}$ - власні частоти коливань ґратки, $Q_{\alpha\kappa}$ - грають роль узагальнених сил, що діють на нормальні координати з боку екситону, μ - приведена маса йонів в елементарній комірці, N - число комірок. α - номер вітки коливань, κ - хвильовий вектор коливань ґратки.

В лужно-галогідних кристалах маємо випадок сильного електрон-фононного зв'язку, тому був застосований класичний розгляд і використана теорія динаміки ґратки, запропонована К.Б.Толпиго. Розрахунок поляризаційного зниження рівня екситону $\Delta E_{\text{п}}$ показав, що в гармонічному наближенні найбільше значення $\Delta E_{\text{п}} = 0.89$ еВ має D_{4h} -екситон, для D_{2h} -екситону $\Delta E_{\text{п}} = 0.52$ еВ, для O_h - $\Delta E_{\text{п}} = 0.69$ еВ. Таким чином розрахунок показав, що енергетично вигідним є збудження D_{4h} -екситону. Розрахунок трансляційного руху екситону знизив його рівень на 0.36 еВ, і енергія збудженого в кристалі екситону дорівнює $E_{D_{4h}} = 8.8 - 0.36 = 8.44$ еВ. Це близько до експериментального значення ~ 8.0 еВ, при 4 К.

Розрахунок поляризаційного зниження енергії D_{2h} -екситону в гармонічному наближенні, як видно з наведених результатів, не привів до значного зниження. Однак це не дає підстави вважати, що такий екситон взагалі не існує. Проти цього говорить існування екситонної люмінесценції, для якої енергії та напівширини практично співпадають з відповідними величинами для рекомбінаційної люмінесценції, що виникає при рекомбінації V_k -центрів та електронів. Велика ширина ліній люмінесценції та значний Стоксів зсув говорять за те, що фотоперехід відбувається при значних зрушеннях положень йонів. Тому ми розглянули задачу D_{2h} -екситону, в якій є кореляція у русі дірки та електрону - електрон переміщується слідом за переміщенням дірки з одного вузла на другий, і, крім того, врахували ту обставину, що аніони в D_{2h} -екситоні сильно наближені один до одного, як це було вже відомо для V_k -центру. Це привело до збільшення поляризаційної поправки до 1.5 еВ. В результаті ми одержали енергію люмінесценції екситону $E_{\text{л}} = 8.8 - 2 \times 1.5 = 5.8$ еВ, яка близька до експериментального значення 5.35 еВ. Різниця між експериментальними та теоретичними значеннями енергій ΔE як для збудження екситону (0.4 еВ), так і для його люмінесценції (0.45 еВ) близькі по величині і пояснюються тим, що для розрахунків були використані наближені хвильові функції електронів - модифіковані 3s-функції Na та 3p- функції Cl.

Таким чином, дослідження показали що в ЛГК світло збуджує екситон симетрії D_{4h} , який з часом поляризується і перетворюється в екситон симетрії D_{2h} , з якого проходить екситонна люмінесценція.

П'ятий розділ містить результати досліджень локалізованих біполяронних станів в йонних кристалах. Розглядалась така модель локалізованого біполярона (F'-центру): два електрони знаходяться в поляронних станах з різними центрами поляризаційних потенціальних ям, локалізованих поблизу додатнього кулонівського центру. Враховувалась обмінна взаємодія між електронами. Двоелектронний гамільтоніан з урахуванням взаємодії електронів з коливаннями ґратки (в класичному наближенні) має вигляд:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1,2} \Delta_i + \frac{e^2}{n^2 |r_1 - r_2|} - \frac{e^2}{\epsilon} \left(|r_0 - r_1|^{-1} + |r_0 - r_2|^{-1} \right) + \sum_{k\alpha i} C_{k\alpha}^i \chi_{k\alpha}(r_i) q_{k\alpha} + \sum_{k\alpha} \hbar\omega_{k\alpha} \left(q_{k\alpha}^2 - \frac{d^2}{dq_{k\alpha}^2} \right) \quad (24)$$

Тут $\chi_{k\alpha} = \sqrt{2/V} \sin(k_\alpha r + \pi/4)$ - базисні функції, по яких розкладається електронна поляризація, ϵ - діелектрична стала, n - показник заломлення. Для рішення задачі було застосоване адиабатичне наближення і варіаційний метод. Гамільтоніан мінімізувався спочатку по ґратковим функціям, потім по електронним. Останні вибирались у вигляді

$$\psi_{A_i}(r) = A \exp[-\alpha(r - r_{A_i})] \quad (25)$$

r_{A_i} - координата i -го поляронного центру, α - варіаційний параметр.

Другим варіаційним параметром було знішення поляронного центру відносно центру вакансії, ρ . Мінімізацію по ρ проводили аналітично, а по α - шляхом числового інтегрування одержаної функції $K(x)$, де $x = \alpha\rho$.

Дослідження показало, що при малих значеннях параметра ϵ/n^2 крива $K(x)$ має один мінімум в точці $x=0$. Коли цей параметр більше 1.5, з'являється другий мінімум, проте поки $\epsilon/n^2 < 4.5$, цей мінімум лежить вище першого, тобто знішення центрів поляронів енергетично не вигідне. При більших значеннях параметру ϵ/n^2 другий мінімум лежить нижче і згідно з варіаційним принципом необхідно обрати рішення, що має найнижче значення енергії. Така ситуація

реалізується в кристалах TiCl_2 ($\epsilon/n^2 = 6.25$).

Теплові флуктуації поляризації можуть приводити до дисоціації F' -центру з утворення або полярону та F -центру, або двох F -центрів. Розрахунок енергії дисоціації таких процесів показав, що F' -центри стабільні відносно першого процесу при всіх значеннях параметра ϵ/n^2 . Проте другий процес буде енергетично вигідним для значень $\epsilon/n^2 < 26$. В лужно-галоїдних кристалах ця нерівність завжди виконується, тому двоелектронні центри будуть розпадатися на два F -центри. Проте в інших сполуках, наприклад, як це показують експерименти, в халькогенідному склі, ймовірна велика локальна поляризація поблизу центрів, це може привести до того, що існування F' -центрів буде енергетично вигідним.

В шостому розділі викладено результати дослідження кінетики наростання та спаду концентрації фотозбуджених нерівноважних носіїв заряду (ННЗ) в неоднорідних напівпровідниках. Показано, що криві наростання та спаду симетричні, тобто абсолютне значення їх похідних співпадає, якщо спад проходить після встановлення стаціонарного стану, це буде у випадку, коли довжина збуджуючого імпульсу t_p більша за час життя носіїв у напівпровіднику τ . Якщо $t_p < \tau$, криві наростання та спаду будуть несиметричні. Це твердження буде мати місце навіть у випадку, коли коефіцієнт дифузії носіїв, D , час їх життя та темп генерації G залежать від просторової координати.

Кінетика наростання концентрації ННЗ $n_H(r, t)$ визначається рівнянням неперервності:

$$\frac{\partial n_H}{\partial t} = D \Delta n_H - \frac{n_H}{\tau} + G \quad (26)$$

з початковою умовою $n_H(r, 0) = 0$.

Розглядалися включення кульовидної форми радіусу R . Їх рекомбінаційна здатність характеризувалась параметром S - швидкістю поверхневої рекомбінації на границі включення - матриця ($r=R$). Параметри напівпровідника D , τ , S вважались незалежними від r .

Найбільші зміни в просторовому розподілі ННЗ мають місце поблизу поверхні:

$$n_H(R,t) = n_0(R) \left[1 - \exp(-t/\tau) - \frac{S^* \cdot \rho(t) \cdot \exp(-t/\tau)}{(1+S^*)(1+L/R)} \right] \quad (27)$$

Тут L - довжина дифузії ННЗ; $S^* = SR/D$, n_0 - стаціонарний розподіл концентрації ННЗ:

$$n_0 = G \tau \left[1 - \frac{R}{r} \exp((R-r)/L) - \frac{S^*}{1+S^* + R/L} \right] \quad (28)$$

Крива спаду концентрації ННЗ біля поверхні включення $n_C(R,t)$ має вигляд:

$$n_C(R,t) = n_0(R) \exp(-t/\tau) \left[1 + \frac{S^* \cdot \rho(t)}{(1+S^*)(1+L/R)} \right] \quad (29)$$

Функція ρ дорівнює:

$$\rho(t) = \frac{1}{\sqrt{t/\tau_p} - 1} \left(\sqrt{t/\tau_p} \exp(t/\tau) \left[1 - \Phi\left(\sqrt{t/\tau_p}\right) \right] - \exp(-t/\tau) \left[1 - \Phi\left(\sqrt{t/\tau_p}\right) \right] \right) \quad (30)$$

де $\tau_p = D/(S+D/R^2)$ - поверхневий час життя на границі включення.

Для часів $t \ll \tau_p$ має місце лінійне зростання $n_H = Gt$, а в області $\tau_p < t < \tau$ - кореневе зростання концентрації n_H .

Спад концентрації з стаціонарного стану проходить практично по експоненціальному закону з характерним часом τ . У випадку коротких імпульсів ($t < \tau$) спад концентрації має два участки - спочатку швидкий спад з характерним часом $\sim \tau_p$, потім вихід на слабкий (кореневий) спад до другого участку, спаду на значно більших часах $\sim \tau$. Це дає можливість експериментального вияву рекомбінаційних неоднорідностей в напівпровідниках по кінетиці спаду концентрації ННЗ або фотоструму.

Така кінетика ННЗ в рекомбінаційно-неоднорідних напівпровідниках має схожість з кінетикою напівпровідників з двома типами рекомбінаційних рівнів - з наявністю швидких рівнів прилипання та рекомбінації (так званий α -канал рекомбінації). Наш аналіз показує, що роль цих рівнів можуть виконувати рекомбінаційні неоднорідності різної фізико-хімічної природи, які не є точковими дефектами.

Сьоний розділ ністить результати досліджень взаємодії стаціонарного лазерного випромінення з напівпровідниками в області їх прозорості. Напівпровідникові сполуки та тверді розчини нерідко ністять включення та неоднорідності. У ряді випадків такі неоднорідності ніяк себе не проявляють, і такі матеріали використовують для створення приладів. Проте з часом такі неоднорідності приводять до старіння матеріалів і виходу з ладу приладів. Експериментально було показано, що опромінення напівпровідників типу A_4B_6 лазером в області прозорості приводить до значних змін електрофізичних та оптичних властивостей. В той час ізотермічний відпал цих матеріалів при високих температурах не приводить до помітних змін їх властивостей. Нани проведено аналіз ролі термодифузії як можливої причини розчинення локально розігрітих лазерним опроміненням включень.

Локальний розігрів включень в прозорих матеріалах ($h\nu < E_g$) може виникати як при прямому оптичному поглинанні в них світлової енергії, так і при рекомбінації на включеннях фотозбуджених у матриці нерівноважних носіїв заряду (ННЗ). Оцінки показали, що при стаціонарному лазерному опроміненні рекомбінаційний механізм розігріву може бути значно ефективнішим, ніж пряий оптичний. Бо в цьому разі енергія світлової хвилі, що була поглинута в матриці поблизу включення, начебто фокусується на включенні, що грає роль рекомбінаційних стоків.

Були розглянуті моделі кульовидного, циліндричного та плоского включень і розв'язані задачі їх локального розігріву та масопереносу матеріалу включення у матрицю. Масопереніс визначається двома струмами: дифузійним

$$\vec{j}_D = -D \nabla N \quad (31)$$

та термодифузійним

$$\vec{j}_T = -D_T N \nabla T \quad (32)$$

Тут D , D_T - коефіцієнти дифузії та термодифузії, N - концентрація атомів у неоднорідності. Включення визначаємо як область кристалу, де концентрація $N(r, t) > N_{\min}$, N_{\min} - задана мінімальна концентрація. Вважали, що включення розташовані далеко одне від одного і їх взаємний вплив виключено. Розглянуто практично важливий випадок, коли характерний час встановлення розподілу температур в середовищі набагато менший за час, що характеризує

процес масопереносу.

Розв'язання рівняння ізотермічної дифузії

$$\frac{\partial N_D}{\partial t} = D \Delta N_D \quad (33)$$

та термодифузії, (сколи термодифузійний струм переважає):

$$\frac{\partial N_T}{\partial t} = D_T \nabla N_T \cdot \nabla T + D_T N_T \Delta T \quad (34)$$

при нормальному початковому розподілу концентрації

$$N(r, t) = N_0 \exp(-r^2/a) \quad (35)$$

де a - параметр, що визначається величиною початкового радіусу включення:

$$\xi_0 = \sqrt{a \ln(N_0/N_{\min})} \quad (36)$$

приводить відповідно до двох рішень:

$$N_D(r, t) = N_0 \left[\frac{a}{a + 4 D t} \right]^{3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{a + 4 D t}\right) \quad (37)$$

$$N_T(r, t) = N_0 \exp[-3\lambda t - (r^2/a) \exp(-2\lambda t)] \quad (38)$$

Тут $\lambda = q D_T / 3k$, q - об'ємна щільність витоків тепла, k - коефіцієнт теплопровідності включення. Вважаємо для спрощення D_T не залежним від r та t .

Час розчину включення при дифузії (37) дорівнює

$$t_D = \frac{a}{4D} [\exp(2\xi_0^2/3a) - 1] \quad (39)$$

Для розрахунку часу розчину включення при домінуючій термодифузії були розглянуті три моделі: модель безперервного виносу речовини з включення в матрицю, модель гранично швидкого спадання градієнту температури в матриці та модель постійного градієнту температури. Всі три випадки приводять до близьких часів розчину. Так, для першої моделі:

$$t_T = \xi_0^2 / 3\lambda a \quad (40)$$

Умова домінування термодифузійного струму:

$$\frac{q D_T}{3 k D} \gg \frac{2}{a + 4Dt} \quad (41)$$

і співвідношення часів розчину

$$\frac{t_D}{t_T} = \frac{a q D_T (\exp(2\xi_0^2/3a) - 1)}{4 k D \xi_0^2/a} \quad (42)$$

показують, що при домінуванні термодифузійного процесу час розчину t_T включення буде на порядки меншим.

Ці розрахунки були застосовані для пояснення та опису лазерного відпалу сполук типу A_4B_6 . Зменшення концентрації дірок при опроміненні CO_2 -лазером ($h\nu = 0.118 \text{ eV} < E_g$), а потім і зміна типу провідності добре описується моделлю розчинення металевих включень, при якому заповнюються катіонні вакансії в металевій підґратці, кількість власних дефектів напівпровідника зменшується, рухливість носіїв значно зростає.

Запропоновано спосіб визначення температури локально розігрітих включень і вибору оптимального режиму лазерного відпалу, при якому можна досить швидко покращити характеристики матеріалу і водночас, не досягати границі, при якій матеріал руйнується.

У восьмому розділі викладено результати дослідження ефекту накопичення - поступового зниження границі оптичного руйнування повторюваними лазерними імпульсами. Спостереження показують, що витокани мікроруйнувань при лазерному опроміненні найчастіше є технологічні неоднорідності. Тону руйнування матеріалів пов'язують із значним локальним розігрівом таких включень та появою локальних термонапруг, що перевищують поріг ніцності. Ми вважали, що ефект накопичення пов'язаний з поступовою зміною в процесі лазерного опромінення розміру неоднорідностей. Для дослідження ефекту накопичення необхідно було розглянути такі задачі:

1) механізм локального розігріву включень при поглинанні в матеріалі імпульсу лазерного опромінення,

2) кінетику температурних полів всередині включення та в матриці біля включення,

3) механічні напруги в матриці через локальний розігрів включення,

4) зростання розміру включення від імпульсу до імпульсу внаслідок термодифузійного наоспереносу,

5) зростання локального розігріву та термонапруг від імпульсу до імпульсу, зумовлене збільшенням розміру включення,

6) прогнозування залежності номеру руйнівного імпульсу від інтенсивності, довжини імпульсу та параметрів матеріалу.

Розгляд цих задач показав, що запропонована нами модель ефекта накопичення може реалізуватися.

Ми розглядали головним чином рекомбінаційний механізм локального розігріву включень, проте основні висновки будуть справедливими і при інших механізмах розігріву, наприклад, при прямому оптичному.

Характерною особливістю експериментальних кривих залежності номеру руйнівного імпульсу від інтенсивності лазерного випромінювання є наявність двох границь для інтенсивності: нижня границя I_1 - інтенсивність, нижче якої ефект накопичення не спостерігається, верхня границя - мінімальне значення інтенсивності, при якому матеріал руйнується після першого імпульсу.

Згідно нашої моделі поява ефекту накопичення пов'язана з термодифузійним наоспереносом матеріалу включення в матрицю, тому нижня границя I_1 - це мінімальна інтенсивність, вище якої термодифузія починає домінувати в наоспереності:

$$I_1 = \frac{\sqrt{\pi} k_1 \omega_\lambda T_0}{2 \xi_0 E_g \alpha \sqrt{D_0 t_p} \alpha_T} \quad (43)$$

Тут k_1 - теплопровідність включення, α - коефіцієнт поглинання, α_T - термодифузійне співвідношення, ω_λ - частота лазера, T_0 - початкова температура кристалу, D_0 - коефіцієнт дифузії нерівноважних носіїв.

Верхня границя I_2 визначається критичним значенням термонапруги у матриці на границі з включенням, що виникає при критичному значенні локальної температури при дії першого імпульсу:

$$I_2 = \frac{3 \sqrt{\pi} k_1 \omega_\lambda \sigma_{th}}{2 \xi_0 E_g \alpha \sqrt{D_0 t_p}} \quad (43)$$

Тут σ_{th} - теоретична границя міцності матеріалу матриці.

Одержані нами залежності номеру руйнівного імпульсу M добре узгоджуються з експериментом. Величина M суттєво залежить від

довжини імпульсу, $M \sim t^{-3/2}$. Тому, незважаючи на незначне збільшення розміру неоднорідностей, що приводить до сталого зниження границі оптичної ніщості, сам факт руйнування може відбутися і випадково внаслідок флуктуації довжини імпульсу або його інтенсивності.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Систематичне дослідження екситонних станів в лужно-галоїдних кристалах показало, що лінійно поляризоване світло збуджує екситон симетрії D_{4h} , а не O_h , як вважали раніше. Це пов'язано з 3p-симетрією хвильової функції дірки. D_{4h} -екситон є поляризуючим і з часом перетворюється в низькосиметричний D_{2h} -екситон (нодель V_k -центр + електрон), який відповідає за екситонну люмінесценцію. Пряме збудження D_{2h} -екситону світлом малоймовірно, бо винагає великих зміщень ґратки.

2. Доведено, що стан локалізованого біполярону може бути енергетично вигіднішим та стійким щодо розпаду на два F-центри, якщо існує значна локальна поляризація. Така ситуація реалізується в халькогенідному склі, де такі двоелектронні центри спостерігаються.

3. Виконано цикл досліджень оптичних властивостей вузькошляпних напівпровідників типу A_4B_6 . Теоретико-груповий аналіз та експериментальні дослідження в цих кристалах додаткового поглинання, що спостерігається в p-типі напівпровідників між краєм фундаментального поглинання та поглинанням на вільних носіях, показало, що воно не може бути пов'язане з переходами між валентними підзонами, як вважали раніше. Додаткове поглинання може бути обумовлене переходами з поверхневих станів на границях зерен, розділу фаз, включень та інших неоднорідностей.

4. Знайдено, що особливості зонної структури в халькогенідах свинцю приводять до появи резонансних непрямих переходів в області температур, при яких максимуми валентних зон в точках L та Σ мають енергії, які відрізняються одна від одної на енергію оптичного фону. Одержано формулу для коефіцієнта поглинання в цьому випадку, яка добре описує експеримент.

5. Знайдено вплив деформуючої дії підкладки на оптичні властивості плівок твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Розраховані значення напруги в плівках на різних підкладках. Одержано ізобаричний коефіцієнт зони в цих матеріалах.

6. Вивчено процеси перетворення неоднорідностей в напівпровідниках, що мають місце при лазерному опроміненні останніх стаціонарними пучками в області прозорості ($\hbar\omega < E_g$). Показано, що значна зміна електрофізичних властивостей напівпровідника пов'язана з локальними розігрівом неоднорідностей. Виникаючі великі градієнти температури викликають появу значних термонапруг та термодифузії, що приводить до швидких процесів масопереносу речовини включення в матрицю. Ці процеси можуть міняти тип провідності напівпровідника, викликати його деградацію, старіння. При наявності власних дефектів такий процес може привести до покращення якості матеріалу, до його гомогенізації, збільшення рухливості носіїв, зменшення кількості дефектів.

7. Запропоновано рекомбінаційний механізм розігріву включень, при якому збуджуються носії в матриці, а рекомбінують на неоднорідностях. Особливістю цього механізму є та обставина, що на включенні фокусується енергія, яка поглинається в матриці. Це призводить до значно більшого локального розігріву, ніж при прямому оптичному механізмі розігріву у випадку невеликих інтенсивностей опромінення.

8. Запропоновано спосіб знаходження температур локально розігрітих неоднорідностей та термонапруг, виникаючих на границі включення і матриці, з метою запобігання руйнування матеріалів при лазерному відпалі.

9. Вивчено дію імпульсного лазерного опромінення на тверді тіла. Показано наявність порогу по інтенсивності лазера в процесах деградації оптичних матеріалів. Одержані вирази залежності порогу невідворотної дії опромінення від довжини імпульсу, довжини хвилі, коефіцієнту поглинання та параметрів матеріалу. Показано, що процес накопичення при лазерному опроміненні може бути пов'язаний із зростанням термонапружень поблизу неоднорідностей, які викликані збільшенням їх розміру внаслідок їх термодифузійного розплавляння.

10. Вперше з рівнянь Максвелла одержані граничні умови для електромагнітної хвилі в області екситонного та зона-зонного поглинання. Це дозволило строго обчислити аналоги законів заломлення світла та формул Френеля для випадку поглинаючого середовища. Раніше таке обчислення із граничних умов було проведене лише для прозорого середовища.

11. Проведено дослідження дисперсії показників заломлення та

поглинання в області $A_{\text{плс}}$ -екситона в кристалах CdS. Показано одночасне існування в цій області спектру при низьких температурах трьох залонлених хвиль. Розрахунок дисперсії $n(\omega)$ добре описує всі особливості експерименту. Обчислене пропускання світла в цьому спектральному діапазоні на основі одержаних в цій роботі формул добре узгоджується з експериментом.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Кудькина Т.А., Толпыго К.Б. Экситонные состояния в ШГК. ФТТ, 1968, т.10, N7, 2049-2055.
2. Kudykina T.A., Tolpygo K.B., Zubkova S.M. Exciton Theory in Crystals with Complicated Band Structure with Electron-Phonon Interaction. Phys.Status Solidi, 1968, v.28, N2, 807-814.
3. Кудькина Т.А., Федорус Г.А., Фурсенко В.Д., Шейкин М.К. Определение энергии образования пары электрон-дырка в монокристаллах CdSe при электронном возбуждении. ФТП, 1969, т.3, N4, 526-529.
4. Кудькина Т.А., Малюк Н.Ф., Пивторадни Н.И. и др. Сравнительное исследование фото- и е-проводимости монокристаллов CdSe. Тезисы докладов на Всесоюзном совещании по физике полупроводников $A_2 B_2 O_4$. Ужгород, 1969 г., с.97.
5. Кудькина Т.А., Толпыго К.Б. Синглетные экситонные зоны в кристаллах NaCl. ФТТ, 1971, т.13, N4, 1111-1117.
6. Кудькина Т.А., Толпыго К.Б. Синглетные зоны для экситонов двух симметрий O_h и D_{2h} . Известия АН СССР, сер. физич. 1971. т.35, N7, 1381-1383.
7. Кудькина Т.А., Толпыго К.Б. Учет экситон-фононного взаимодействия в ШГК. ФТТ, 1971, т.13, N10, 2853-2860.
8. Кудькина Т.А., Толпыго К.Б. Экситон высокой симметрии в ШГК. ФТТ, 1972, т.14, N2, 626-628.
9. Кудькина Т.А., Толпыго К.Б. D_{2h}^- экситон в ШГК. ФТТ, 1972, т.14, N9, 2521-2526.
10. Кудькина Т.А. Равновесные концентрации электронов и дырок в узкозонных полупроводниках. УФЖ, 1974, т.19, N12, 1959-1965.
11. Колежук К.В., Кудькина Т.А., Паранчич С.Ю., Федорус Г.А. УФЖ, 1975, т.20, N7, 1185-1187.
12. Кудькина Т.А., Первак И.Г. Механические и электрические свойства композиций. УФЖ, 1975, т.20, N10, 1664 - 1669.
13. Первак И.Г., Кудькина Т.А. Оценка свойств нежфазного слоя в

- наполненном поликарбонате. Пластические массы, 1977, №10, 19-21.
14. Vinetskii V.L., Kudykina T.A. Localized Bipolarons in Ionic Crystals. Phys.Status Solidi, 1978, v.87,N2, 507-511.
15. Кудыкина Т.А. Зона-зонная излучательная рекомбинация в вырожденных полупроводниках. УФЖ, 1978, т.23, №1, 10-18.
16. Кудыкина Т.А., Толпыго К.Б., Шейнкман М.К. Безызлучательная Оже-рекомбинация электронов на 3-х центрах. УФЖ, 1979, т.24, №6, 809-815.
17. Кудыкина Т.А. Инфракрасное поглощение в $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Тезисы докладов на Совещании по физике узкозонных полупроводников. ФИАН, Москва, 1981 г., с.20-21.
18. Колежук К.В., Кудыкина Т.А., Самойлова И.А. и др. Дисперсия света в эпитаксиальных пленках $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в области энергий 0.1 - 0.25 эв. Тезисы докладов на Совещании по физике узкозонных полупроводников, ФИАН, Москва, 1981 г., с.22.
19. Колежук К.В., Кудыкина Т.А., Самойлова И.А. и др. Оптические свойства эпитаксиальных пленках $Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te$. Тезисы докладов на 4-й Респ. конф. «Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников. Ужгород, 1981. с.74-75.
20. Колежук К.В., Кудыкина Т.А., Самойлова И.А. и др. Явления переноса в эпитаксиальных пленках $Pb_{1-x}Sn_xTe$. УФЖ, 1982, т.27, №1, 95-101.
21. Колежук К.В., Кудыкина Т.А., Самойлова И.А. и др. Край поглощения эпитаксиальных пленок $Pb_{0.88}Sn_{0.12}Te$. УФЖ, 1982, т.27, №1, 244-248.
22. Кудыкина Т.А. Инфракрасное поглощение в монокристаллах $PbTe$. УФЖ, 1982, т.27, №2, 188-191.
23. Baranski P.I., Baidakov V.V., Ermakov V.N.,... Kudykina T.A., et al. Phys.Status Solidi, (b)1982, v.114,N2,K101-K104.
24. Байдаков В.В., Григорьев Н.Н., Ернаков В.Н.,... Кудыкина Т.А., и др. Энергия ионизации примесных уровней Sb и Ge, связанных с долинами ПОО с-зоны. ФТП, 1983, т.17, №2, 370-371.
25. Колежук К.В., Кудыкина Т.А., Самойлова И.А. и др. Показатель преломления в эпитаксиальных пленках $Pb_{1-x}Sn_xTe$. УФЖ, 1983, т.28, №3, 362-365.
26. Колежук К.В., Кудыкина Т.А., Самойлова И.А. и др. Влияние деформирующего действия подложки на оптические свойства пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$. УФЖ, 1983, т.28, №11, 1681-1684.
27. Кудыкина Т.А. Резонансное поглощение при непряных зона-зонных

переходах. Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по теории полупроводников, Ужгород, 1983, 294-295.

28. Григорьев Н.Н., Ернаков В.Н., Коломеец В.В., Кудыкина Т.А., и др. Изменение энергии ионизации атомов Sb в Ge при сильной одноосной деформации. Сб. науч. трудов АН УССР, Ин-т сверхтвердых материалов, 1983 г., 16-18.

29. Колежук К.В., Кудыкина Т.А., Самойлова И.А. и др. Непрямые оптические переходы в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$. УФЖ, 1984, т. 29, №3, 346-352.

30. Кудыкина Т.А. Междолинное рассеяние на нейтральных примесях в невыврожденных полупроводниках. УФЖ, 1984, т. 29, №7, 1102-1104.

31. Baidakov V.V., Ermakov V.N., Grigor'ev N.N., Kudykina T.A. Breakdown of Impurity States of As and Sb in Ge at Uniaxial Compression \bar{P} , [001], \bar{E} . Phys. Status Solidi, (b)1984, v.122, N2, K163-K167. ^а

32. Кудыкина Т.А. Резонансное поглощение при непряных переходах в халькогенидах свинца. УФЖ, 1984, т. 29, №6, 819-822.

33. Колежук К.В., Кудыкина Т.А., Самойлова И.А. Поглощение света в эпитаксиальных пленках $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Тезисы 2-й Всесоюз. конф. по физике и технологии тонких пленок. Ивано-Франковск, 1984, ч.1, 170.

34. Kolezhuk K.V., Kudykina T.A., Samoilova I.A. Infrared Absorption Spectra in $Pb_{0.89}Sn_{0.17}Te$. Proc. 3 Intern. Conf. on Infrared Physics, Zurich, Switzerland, 1984, 744-746.

35. Колежук К.В., Кудыкина Т.А., Самойлова И.А. Исследование оптических свойств эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Тезисы докл. Совещания по узкозонным полупроводникам. ФИАН, Москва, 1985, с.16.

36. Кудыкина Т.А. Фотозлектрические явления при объемном возбуждении в узкозонных полупроводниках. Тезисы докл. Совещания по узкозонным полупроводникам. ФИАН, Москва, 1985, с.17.

37. Kolezhuk K.V., Kudykina T.A., Samoilova I.A. Infrared Absorption Spectra in $Pb_{0.89}Sn_{0.17}Te$. Infrared Physics 1985, v.26, N1/2, 375-381.

38. Колежук К.В., Кудыкина Т.А., Самойлова И.А. Дополнительное ИК-поглощение в р- $Pb_{1-x}Sn_xTe$. УФЖ, 1985, т. 30, №4, 519-523.

39. Кудыкина Т.А., Лисица М.П. Дисперсия показателя преломления полупроводников в области края собственного поглощения. Журн. прикладной спектроскопии, 1986, т. 44, №5, 838-845.

40. Кудыкина Т.А. Осцилляции фотопроводимости при объемном возбуждении в узкозонных полупроводниках. УФЖ, 1986, т. 31, №1

96-101.

41. Григорьев Н. Н., Кудыкина Т. А. Рекомбинационный механизм нагрева включений. УФЖ, 1987, т. 32, N10, 1460-1461.

42. Григорьев Н. Н.; Кудыкина Т. А., Пляцко С. В., Сизов Ф. Ф. Растворение включений в полупроводниках, стимулированное ИК-излучением. Сб. «Принеси и дефекты в узкозонных полупроводниках», 1987, АН СССР, 171-174.

43. Григорьев Н. Н., Кудыкина Т. А. Термодиффузионный механизм распада неоднородностей. УФЖ, 1988, т. 33, N4, 574-576.

44. Григорьев Н. Н., Кудыкина Т. А. Влияние формы включений на их разогрев при интенсивном стационарном облучении. ДАН УССР, сер. А, 1988, N6, 43-46.

45. Григорьев Н. Н., Кудыкина Т. А., Пляцко С. В., Сизов Ф. Ф. Необратимые фотофизические процессы в полупроводниках в области прозрачности. Тезисы докл. VII Всесоюз. конф. по взаимодействию оптического излучения с веществом. Ленинград, 1988, 64-65.

46. Григорьев Н. Н., Кудыкина Т. А. Рекомбинационный механизм локального разогрева неоднородностей. Сб. «Лазерная технология», Вильнюс, ИФАН ЛитССР, 1988, вып. 6, 181-182.

47. Григорьев Н. Н.; Кудыкина Т. А., Пляцко С. В., Сизов Ф. Ф. Неравновесные фотофизические процессы в полупроводниках A_3B_5 , индуцированные ИК-лазером. Сб. «Лазерная технология», Вильнюс, ИФАН ЛитССР, 1988, вып. 6, 42-43.

48. Grigor'ev N.N., Kudykina T.A., Plyatsko S.V., Sizov F.F. Laser-Induced Thermodiffusion of Semiconductor Inhomogeneities in the Spectral Transparency Region. *Semicond.Sci.Techn.* 1988, v.3, N9, 951-956.

49. Grigor'ev N.N., Kudykina T.A., Plyatsko S.V., Sizov F.F. Heating of Inclusions by Intense Laser Radiation in Transparent Narrow-Gap IV-VI Semiconductors. *Infrared Physics*, 1988, v.28, N5, 307-310.

50. Grigor'ev N.N., Kudykina T.A., Plyatsko S.V., Sizov F.F. Irreversible Photophysical Processes in Semiconductors in the transparency Range. *Proc. IV Intern. Conf. on Infrared Physics*. Zurich, Switzerland. 1988, 477-479.

51. Григорьев Н. Н., Кудыкина Т. А., Тончук П. М. Термодиффузионное растекание включений и эффект накопления в разрушении лазерных материалов. *Квантовая электроника*, 1989, Киев, N37, 84-91.

52. Григорьев Н. Н., Кудыкина Т. А., Пляцко С. В., Сизов Ф. Ф. Способ

определения температур макроскопических включений в полупроводниках А.В. А.с. N 1574119. Заявка N 4368974.

Приоритет 26.01.1988 г. -Выд. 22.02.1990 г.

53. Григорьев Н.Н., Кудыкина Т.А., Пляцко С.В., Сизов Ф.Ф. Необратимые фотофизические процессы в полупроводниках в области прозрачности. Изв. АН СССР, сер. физич. 1989, т. 53, №4, 749-753.

54. Кудыкина Т.А. Граничные условия на поверхностях раздела для электромагнитной волны в поглощающих средах. Журн. прикладной спектроскопии, 1989, т. 50, №3, 486-490.

55. Винецкий В.Л., Кудыкина Т.А. Три световые волны в области экситонного резонанса в кристаллах CdS. ФТП, 1989, т. 23, №10, 1910-1913.

56. Григорьев Н.Н., Кудыкина Т.А., Любченко А.В. Переходные процессы в рекомбинационно-неоднородных полупроводниках. ДАН УССР, 1989, №6, 48-52.

57. Григорьев Н.Н., Кудыкина Т.А., Томчук П.М. Лазерное разрушение твердых тел, вызванное рекомбинацией фотовозбужденных носителей. Тезисы докл. VIII Всесоюз. конф. по взаимодействию оптического излучения с веществом. Ленинград, 1990, т. 1, 177-178.

58. Григорьев Н.Н., Кудыкина Т.А., Любченко А.В. Кинетика нарастания и спада концентрации носителей при импульсном фотовозбуждении неоднородных полупроводников. ФТП, 1990, т. 24, №1, 190-192.

59. Винецкий В.Л., Кудыкина Т.А. Дисперсия света в области экситонного резонанса в кристаллах. Журн. прикладной спектроскопии, 1990, т. 52, №6, 963-967.

60. Григорьев Н.Н., Ермаков В.Н., Коломоец В.В., Кудыкина Т.А., и др. Стрининг при пробое мелких доноров. Тезисы XII Всесоюз. Конф. по физике полупроводников, Киев, 1990, ч. 2, 139-140.

61. Kudykina T.A. Boundary Conditions in Case of Electromagnetic Wave Absorption. Phys. Status Solidi (b), 1990, v.160, N2, 365-373.

62. Grigor'ev N.N., Kudykina T.A., Tomchuk P.M. Laser-Induced Destruction of Solids due to Photoexcited Carriers Recombination. SPIE, 1990, N 1440, 105-111.

63. Kudykina T.A. Dispersion and Propagation of Light in Crystals in the Exciton Absorption Region. Phys. Status Solidi (b), 1990, v.160, N2, 365-373.

64. Григорьев Н.Н., Ермаков В.Н., Коломоец В.В., Кудыкина Т.А., и др. Стрининг при пробое мелких доноров в n-Ge. УФЖ, 1992, т. 37,

№, 914-919.

65. Grigor'ev N.N., Kudykina T.A., Tomchuk P.M. Laser-Induced Degradation of Transparent Solids. J. Physics D. Applied Physics, 1992, v.25, N2, 276-283.

SUMMARY

The work is devoted to investigation of interaction of the optical irradiation with semiconductors and dielectrics in a region of excitonic and band-to-band transitions. The exciton states in alkali-halide crystals were considered and it was shown that the plane-polarized light excited D_{4h} -exciton, but exciton luminescence was caused by D_{2h} -exciton. It was shown, that localised bipolaron can be energetically profitable and stable in case of a large local polarization. The direct and indirect transitions were investigated in Lead Chalcogenides. The presence of resonance indirect transitions in these materials was shown. The interaction of laser irradiation with semiconductors in a region of their transparency was investigated. The model of the thermodiffusion dissolving of inclusions in semiconductors and a method of determination of optimal conditions of the laser annealing were proposed. The effect of accumulation - the gradual lowering of optical strength of materials under multishot laser pulses, and mechanisms of semiconductors degradation are investigated. The boundary conditions for electromagnetic wave are obtained from the Maxwell equations; the analogues of Fresnel's formulas and of the Snellius law of refraction are found for the cases of exciton- and band-to-band absorption. The investigation of light dispersion and transmission in CdS crystals were carried out for the region of exciton absorption.

РЕЗЮМЕ

Работа посвящена исследованию взаимодействия оптического излучения с полупроводниками и диэлектриками в области экситонного и собственного поглощения. Рассмотрены экситонные состояния в щелочно-галогидных кристаллах, показано, что линейно-поляризованный свет возбуждает экситон симметрии D_{4h} , а экситонная люминесценция происходит из D_{2h} -состояния. Показано, что состояние локализованного биполярона может быть энергетически выгодным и

устойчивым при большой локальной поляризации. Изучены прямые и не прямые переходы в халькогенидах свинца, показано, что в этих материалах имеют место резонансные не прямые переходы.

Исследовано взаимодействие лазерного излучения с полупроводниками в области их прозрачности. Предложена модель термодиффузионного растворения включений и способ определения оптимального режима лазерного отжига. Исследован эффект накопления - постепенное снижение оптической прочности материала при многократном импульсном лазерном облучении, механизмы деградации полупроводников.

Из уравнений Максвелла получены граничные условия для электромагнитной волны в области экситонного и зона-зонного поглощения. Записаны аналоги формул Френеля и закона преломления Снелиуса в поглощающих средах. Проведены исследования дисперсии и пропускания света в кристаллах CdS в области экситонного поглощения. Показано, что в этом случае одновременно существует три преломленных волны.

Підп. до друку. 6.04.54. Формат 60 × 24 $\frac{1}{2}$ Папір офс.
Друк. офс. Умовн. друк. арк. 1,6 Обл.-вид. арк. 1,2 тир. 100.
Зам. 4-2257.

Київська книжкова друкарня наукової книги. Київ, Репіна, 4.

160636

AB 29.613

AB 29.613