

УДК 539.2

## ВЛИЯНИЕ $F$ -ЦЕНТРОВ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛОВ KCl

К. А. Квавадзе, Д. Д. Игитханишвили, М. М. Надарейшвили,  
С. В. Соболевская, Л. А. Тархнишвили

Калориметрическим методом исследовано влияние  $F$ -центров на низкотемпературную теплоемкость кристаллов KCl.  $F$ -центры создавались путем аддитивного окрашивания кристаллов KCl в парах калия. Получено, что в интервале температур 2—40 К имеет место увеличение теплоемкости окрашенного кристалла. Показано, что искажение решетки вокруг  $F$ -центра, приводящее к ослаблению силовых постоянных вблизи данного дефекта, приводит к появлению резонансных мод, обусловленных колебаниями соседних с  $F$ -центром атомов двух координационных сфер.

В настоящее время имеется обширный теоретический и экспериментальный материал о влиянии различных примесей на низкотемпературную теплоемкость как металлических, так и диэлектрических кристаллов [1-4]. Во многих случаях деформация фононного спектра примесного кристалла удовлетворительно описывается теорией [1, 2]. Однако в ряде работ [5-7] наблюдались деформации фононного спектра, не укладывающиеся в рамки этих представлений. В частности, в [6, 7] было показано, что причиной аномальной перестройки фононного спектра металлических сплавов в основном является изменение плотности электронных состояний на уровне Ферми. В [5] показано, что особенности фононного спектра системы KCl : NaCl определяются двумя факторами: резонансной (квазилокальной) частотой и изменением дебаевской температуры, связанным с уменьшением параметра решетки.

Для исключения влияния примесных колебаний на деформацию фононного спектра и выделения вклада изменения параметра решетки нами в качестве объекта исследования были выбраны аддитивно окрашенные кристаллы KCl. Согласно [8], для  $F$ -центров в щелочно-галогенидных кристаллах можно ожидать колебательную моду с симметрией типа  $T_{1u}(2)$  (рис. 1). Частота этой моды должна лежать в акустическо-оптической зонной щели. В [9] экспериментально было обнаружено инфракрасное поглощение, обусловленное  $F$ -центрами, в кристаллах KBr и KI (частоты колебаний около 100 и 83  $\text{см}^{-1}$  соответственно). Однако в кристаллах KCl инфракрасное поглощение, связанное с  $F$ -центрами, не было обнаружено (из-за сильного перекрывания оптических и акустических ветвей [8]). Эксперименты по комбинационному рассеянию на  $F$ -центрах в KCl также показали отсутствие выраженных резонансных колебаний [10]. С другой стороны, измерение параметра решетки аддитивно окрашенных кристаллов KCl, проведенное в [11], показало расширение решетки вокруг каждого  $F$ -центра ( $\Delta v/v = 0.58 \pm 0.3$ ,  $v = (a/2)^3$  — атомный объем,  $a$  — параметр решетки).

Хотя в кристаллах KCl отсутствуют выраженные резонансные колебания, обусловленные  $F$ -центрами, изменение параметра решетки и в конечном счете изменение силовых постоянных взаимодействия атомов друг с другом должно сказаться на колебательном спектре. Руковод-

ствуясь этими соображениями, мы провели исследование низкотемпературной теплоемкости кристаллов KCl с  $F$ -центрами, тем более что в настоящее время экспериментально не обнаружено вклада вакансий или  $F$ -центров в теплоемкость.

Кристаллы KCl были выращены из расплава на воздухе по методу Киропулоса—Чохральского из порошка марки «особо чистый». После выращивания монокристаллы медленно охлаждались в печи в течение 20 ч. Из массивных блоков выкалывались образцы размерами  $6 \times 40 \times 40$  мм. Образцы и металлический калий помещались в контейнер, из которого откачивался воздух, после чего контейнер герметически закрывался.  $F$ -центры создавались путем нагревания кристалла при  $700^\circ \text{C}$  в течение 22 ч в избыточных парах калия. Для предотвращения в образцах коллоидообразования после окрашивания проводили их быструю закалку.

Концентрация  $F$ -центров в кристаллах определялась методом ЭПР. Измерения проводились при комнатной температуре на радиоспектро-

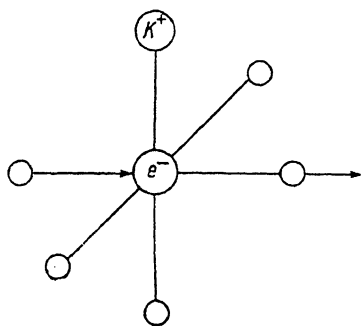


Рис. 1. Колебательная мода  $T_{1v}(2)$  [8].

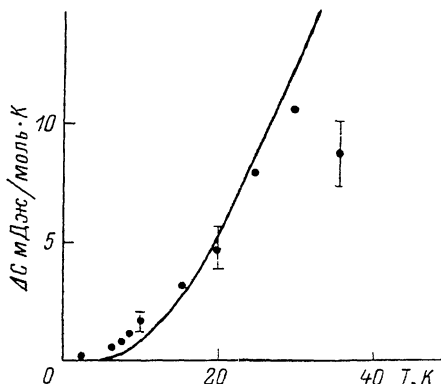


Рис. 2. Изменение низкотемпературной теплоемкости аддитивно окрашенных кристаллов KCl.

Точки — эксперимент, сплошная кривая — результат расчета  $\Delta C(T)$  в дебаевской модели для резонансной частоты  $100 \text{ см}^{-1}$  с учетом колебаний 18 соседей  $F$ -центра.

метре типа РЭ 1306. Спектры ЭПР исследованных образцов состояли из одиночной интенсивной линии, за которую ответственны  $F$ -центры. Концентрация  $F$ -центров  $7.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (0.05 мол. %).

Измерение низкотемпературной теплоемкости аддитивно окрашенных кристаллов KCl проводили на высокочувствительном дифференциальном калориметре в интервале температур 1.5—40 К.

На рис. 2 приведена температурная зависимость прироста теплоемкости системы KCl :  $F$ -центр

$$\Delta C(T) = C(T) - C_0(T),$$

где  $C(T)$ ,  $C_0(T)$  — теплоемкости окрашенного и неокрашенного кристаллов, содержащих одинаковое количество атомов. Из рис. 2 видно, что во всем исследованном интервале температур имеет место увеличение теплоемкости окрашенного кристалла.

Принято считать, что причинами увеличения низкотемпературной теплоемкости являются увеличение плотности состояний в низкочастотной области фононного спектра, обусловленное введением тяжелой примеси в легкую матрицу, или ослабление силовых постоянных связи примеси с соседями. Согласно существующим в настоящее время литературным данным, резонансные колебания в кристаллах KCl с  $F$ -центрами отсутствуют. Поэтому при анализе наших экспериментальных данных мы на первом этапе пытались объяснить наблюдаемый эффект увеличения теплоемкости аномальной перестройкой фононного спектра кристалла

с  $F$ -центрами из-за расширения решетки: ионы, окружающие  $F$ -центр, удаляются от него, причем искажение решетки не ограничивается только ближайшими соседями, а затрагивает большую область вокруг каждого  $F$ -центра. В результате смещения ионов происходит увеличение параметра решетки всего кристалла [11, 12], которое должно привести к изменению дебаевской температуры.

Изменение дебаевской температуры в зависимости от параметра решетки можно легко оценить с помощью формулы

$$\gamma = (-V/\Theta)(d\Theta/dV), \quad (1)$$

где  $\gamma$  — постоянная Грюнайзена, равная 1.6 для KCl;  $\Theta$  — температура Дебая;  $V = Na^3$ ;  $N$  — число элементарных ячеек,

$$\Delta\Theta = 3\Theta\gamma(\Delta a/a). \quad (2)$$

Подставляя в формулу (2) значение  $\Delta a/a = 5.6 \cdot 10^{-5}$  [11] (для концентрации  $F$ -центров  $7.8 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ ), получаем  $|\Delta\Theta| = 0.06$  К.

С другой стороны, из наших экспериментальных данных по измерению теплоемкости аддитивно окрашенных кристаллов KCl для  $|\Delta\Theta|$  получаем значение  $\sim 0.6$  К.

Таким образом, для того чтобы наблюдаемое нами увеличение теплоемкости кристаллов с  $F$ -центрами можно было бы объяснить изменением среднего параметра решетки, последнее должно быть на порядок больше; следовательно, не этот фактор является определяющим в увеличении плотности состояний в низкочастотной области спектра.

При введении в решетку  $F$ -центров смещение в основном испытывают ионы, расположенные вблизи данного дефекта. Действительно, расчеты, проведенные в [12], дают, что смещения ионов вокруг  $F$ -центра, рассчитанные в первых трех координационных сферах, составляют  $+0.013(a/2)$ ,  $+0.007(a/2)$ ,  $+0.003(a/2)$ . Следовательно, из-за искажения решетки вокруг  $F$ -центра можно ожидать значительного ослабления силовых постоянных для атомов, расположенных в первых двух координационных сферах. Действительно, детальное теоретическое исследование решеточной динамики  $F$ -центра в кристаллах KCl [13] дает значительное ослабление силовых постоянных между дефектом и ближайшими соседями.

Отсюда следует, что ослабление связи между атомами вблизи дефекта может привести к формированию резонансного пика, несмотря на то что в оптических экспериментах в системах KCl :  $F$ -центр не наблюдались выраженные резонансные колебания. Как известно, резонансная частота резко выражена в том случае, когда она располагается в низкочастотной области спектра. В кристаллах KBr и KI резонансные колебания  $F$ -центров наблюдаются довольно высоко, в щели. Частоты резонансных колебаний, связанных с примесями в кристаллах KBr и KCl, отличаются незначительно (например,  $Ag^+$  в KBr имеет частоту  $33.5$  см $^{-1}$ , а в KCl —  $38.8$  см $^{-1}$ ;  $CN^-$  в KBr —  $12$  см $^{-1}$ , в KCl —  $16$  см $^{-1}$  [14]); следовательно, если в кристаллах KCl существуют резонансные колебания от  $F$ -центров, то они должны находиться вблизи  $100$  см $^{-1}$ , как и в KBr. Однако в этой области частот имеется интенсивный фон инфракрасного поглощения основного кристалла, и поэтому поглощение атомами, колеблющимися с высоколежащей резонансной частотой, может не проявляться в той же области спектра.

Мы оценили прирост теплоемкости для атомов, расположенных в первых двух координационных сферах вокруг  $F$ -центра, колеблющихся с гипотетической частотой  $100$  см $^{-1}$ , по формуле Кагана и Иосилевского [1] с использованием дебаевского спектра матрицы. Из рис. 2 видно, что экспериментальная кривая  $\Delta C(T)$  удовлетворительно описывается теоретической до  $\sim 25$  К при наличии резонансной частоты  $100$  см $^{-1}$  в том случае, когда учитываются колебания 18 соседей  $F$ -центра в двух координационных сферах.

Необходимо отметить, что, согласно расчетам [12], наиболее сильное смещение испытывают ионы первой координационной сферы. Поэтому

силовые постоянные и спектр колебаний ионов первой и второй координационных сфер должны отличаться друг от друга. Отсюда следует, что на плотности состояний фононов резонансный пик будет «размыт» в окрестности  $100 \text{ см}^{-1}$ .

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что искажение решетки вокруг  $F$ -центра приводит к такому ослаблению силовых постоянных, которое вызывает появление резонансных мод, обусловленных колебаниями соседних с  $F$ -центром атомов, и соответственно увеличивает низкотемпературную теплоемкость аддитивно окрашенных кристаллов.

Авторы выражают благодарность Э. К. Саралидзе за обсуждения и полезные советы и Г. Р. Аугсту — за ценные замечания.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Кagan Ю. М. Физика кристаллов с дефектами, 1966, т. 2, с. 93—180.
- [2] Жернов А. П., Аугст Г. Р. ФТТ, 1967, т. 9, № 8, с. 2196—2205.
- [3] Tarkhnishvili L. A., Kvavadze K. A., Nadareishvili M. M. Phys. St. Sol. (b), 1982, vol. 113, N 1, p. K27—K30.
- [4] Черноплеков Н. А., Землянов М. Г. ЖЭТФ, 1965, т. 45, № 2 (8), с. 449—451.
- [5] Kvavadze K. A., Tarkhnishvili L. A., Nadareishvili M. M., Nakhutsrishvili T. K. J. Low Temp. Phys., 1982, vol. 7, N 5/6, p. 375—383.
- [6] Сырых Г. Ф., Землянов М. Г., Савельев Б. И. п др. ЖЭТФ, 1984, т. 86, № 1, с. 312—317.
- [7] Сырых Г. Ф., Землянов М. Г., Черноплеков Н. А., Савельев Б. И. ЖЭТФ, 1981, т. 81, № 1 (7), с. 308—313.
- [8] Bäuerle D. Springer Tracts in Modern Physics, 1973, vol. 68, p. 87—160.
- [9] Bäuerle D., Hübner R. Phys. Rev. B, 1970, vol. 2, N 10, p. 4252—4261.
- [10] Worlock J. M., Porto S. P. S. Phys. Rev. Lett., 1965, vol. 15, N 17, p. 697—699.
- [11] Balzer R., Peisl H., Waidelich W. Z. für Physik, 1967, Bd204, H. 4, S. 405—418.
- [12] Thommen K. Z. für Physik, 1965, Bd 186, H. 4, S. 347—379.
- [13] Benedek G., Mulazzi E. Phys. Rev., 1969, vol. 179, N 3, p. 906—919.
- [14] Barker A. S., Sievers A. J. Rev. Modern Phys., 1975, vol. 47, N 2, p. S1—S127.

Институт физики АН ГССР  
Тбилиси

Поступило в Редакцию  
14 июня 1988 г.