

Исследование спектра ИК-фотоионизации электронных состояний, создаваемых при пластической деформации, в окрашенных кристаллах NaCl

© Е.В. Коровкин

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: korovkin@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 6 июня 2003 г.

В окончательной редакции 13 октября 2003 г.)

Экспериментально исследован спектр ИК-фотопроводимости, возникающей после предварительного освещения образца F -светом, в окрашенных гамма-облучением пластически деформированных монокристаллических образцах NaCl. Удалось выделить основные составляющие этого спектра. Из них наибольший интерес вызывает появляющаяся при пластическом деформировании широкая полоса, начинающаяся при 0.64 eV и простирающаяся до 2.2 eV. Сделано предположение, что эта полоса может быть обусловлена фотоионизацией электронов из дислокационной зоны и связанных с дислокацией более глубоких локализованных состояний.

1. Наряду с интенсивно развивающимися исследованиями электронных свойств дислокаций в полупроводниках (см., например, [1,2]) значительный интерес представляют аналогичные исследования в диэлектриках, в частности в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК). Начало этим исследованиям положило обнаружение люминесценции при деформировании окрашенных ЩГК [3–5]. Дальнейшие работы позволили установить, что люминесценция возникает и при пластическом деформировании образцов, не сопровождающемся разрушением материала. Данный факт послужил основанием для модельных представлений, связанных с наличием дислокационного электронного уровня (зоны) [6–13] (см. также ссылки в [13]). Значительный вклад в эти представления внесло обнаружение инфракрасного гашения (ИКГ) фотопластического эффекта (ФПЭ) в ЩГК [14]. Авторы этой работы связали полученный ими спектр ИКГ со спектром фотоионизации электронов с дислокационного уровня (зоны). Дальнейшие исследования ФПЭ в ЩГК фактически доказали участие „дислокационных“ электронов в формировании ФПЭ в ЩГК и в таких его проявлениях, как ИКГ, эффект последствия и фотопластическая память, а также возможность движения этих электронов вдоль дислокации (т.е. наличие дислокационной электронной зоны в ЩГК) и вместе с ней [15,16] (см. также ссылки в [16]).

Одним из возможных методов изучения электронного уровня в окрашенных ЩГК является ИК-фотопроводимость, возникающая после предварительного облучения образца F -светом (F -стимулированная ИК-фотопроводимость). Освобожденные с помощью F -света электроны с F -центров заполняют различные электронные ловушки, в том числе и дислокационный уровень. Обнаружение ИКГ ФПЭ при комнатной температуре [16] свидетельствует о достаточно большом времени жизни „дислокационных“ электронов при этой температуре и об их стабильности при пониженных температурах. То-

гда освещение образца светом соответствующей длины волны (согласно [14], ИК-светом) должно привести к их фотоионизации и возможности наблюдения ИК-фотопроводимости. Первая попытка такого эксперимента, предпринятая нами, привела к обнаружению при гелиевых температурах мощного сигнала от электронных состояний поляронного типа, исследуемых нами далее (см. работу [17] и ссылки в ней). Эти исследования показали, что при $T > 90–100$ К поляронные состояния в NaCl исчезают. В то же время, согласно нашим данным, при деформировании в NaCl появляется большое число дефектов, обладающих дипольным моментом и обуславливающих большой сигнал при $T > 180$ К. В работе [18] с учетом этих фактов температура образца выбиралась в интервале 110–120 К. Было найдено, что пластическая деформация окрашенных гамма-облучением кристаллов NaCl приводит к появлению в спектре F -стимулированной ИК-фотопроводимости широкой полосы с двумя отчетливыми максимумами при 0.74 и 0.88 eV. Известно, что при пластической деформации в образце создается большое число точечных дефектов и их комплексов, часть из которых способна захватывать электроны из зоны проводимости и, таким образом, инициировать сигнал F -стимулированной ИК-проводимости. Поэтому можно предположить, что наблюдаемая полоса состоит из ряда отдельных пиков (отсюда и наличие двух упомянутых выше максимумов), соответствующих разным типам таких электронных ловушек. Близкое положение максимума 0.74 eV к максимуму ИКГ (0.7 eV) [14] позволяет предположить, что он возникает вследствие фотоионизации „дислокационных“ электронов. В настоящей работе предпринята попытка разложить спектр F -стимулированной фотопроводимости пластически деформированных образцов NaCl на основные составляющие с целью выделения и дальнейшего изучения сигнала, обусловленного фотоионизацией „дислокационных“ электронов. Для этого применялась дополнительная об-

работка образца перед каждым конкретным измерением монохроматическим светом (дополнительная монохроматическая обработка — ДМО) той или иной длины волны. Вычитая спектр образца, подверженного ДМО, из спектра того же образца, измеренного без ДМО, получаем спектр только чувствительных к используемой ДМО (эффективно опустошаемых ею) состояний. Варьируя в таких экспериментах длину волны ДМО, можно выяснить, из каких основных составляющих состоит исследуемый спектр.

2. В эксперименте использовались гамма-облученные до дозы 10^7 рад образцы NaCl размером $2 \times 2 \times 12$ mm, пластически деформированные при комнатной температуре сжатием со скоростью пластической деформации $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ до степени деформации 12–14%. Методика и режим измерений F -стимулированной ИК-фотопроводимости описаны в [18]. Сначала образец освещался светом в диапазоне 450–800 nm (лампа СИ-8, светофильтры СЗС25) в течение 30 s для возбуждения центров, поставляющих электроны в зону проводимости (F -, M - и некоторых других), и одновременного опустошения „нежелательных“ (см. [18]) ловушек в диапазоне 600–800 nm. Затем происходило дальнейшее опустошение этих ловушек в течение 20 s за счет добавления к имеющимся светофильтрам светофильтра ОС14 (прекращение дальнейшего возбуждения F - и M -центров). После чего производилась, если это было необходимо, дополнительная монохроматическая обработка образца светом от спектрометра ИКС-21. Затем измерялась ИК-фотопроводимость под действием монохроматического света от того же спектрофотометра. Весь этот цикл повторялся дважды при различной полярности приложенного к образцу напряжения для предотвращения накопления в нем электрической поляризации, после чего можно было переходить к измерениям в другой точке спектра.

На рис. 1 показаны спектры, полученные в результате одного из таких экспериментов (контрольный экспери-

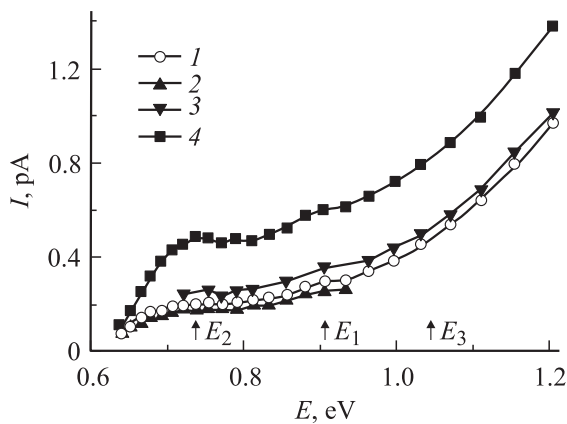


Рис. 1. Спектры F -стимулированной ИК-фотопроводимости в пластически деформированных образцах NaCl с ДМО (1–3) и без нее (4). Энергия фотонов ДМО, eV: 1 — 0.91, 2 — 0.74, 3 — 1.07. E_1 – E_3 соответствует указанным значениям энергии.

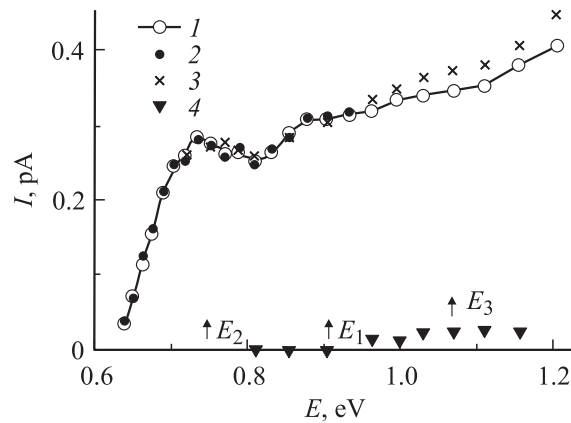


Рис. 2. Спектры фотоионизации состояний, эффективно разрушаемых светом ДМО. Энергия фотонов ДМО, eV: 1 — 0.91, 2 — 0.74, 3 — 1.07 (E_1 – E_3 соответственно), 4 — спектр фотоионизации состояний, разрушаемых ДМО с энергией фотонов E_3 и не разрушаемых ДМО с энергиями фотонов E_1 и E_2 .

мент, степень деформации образца 12.65%, $T = 113$ K). Сначала был измерен спектр ИК-фотопроводимости без ДМО (кривая 4). Затем подбиралась длительность ДМО так, чтобы сигнал на длине волны, соответствующей этой ДМО, уменьшился примерно в 2 раза (необходимое время экспозиции оказалось равным 10 s; такая же процедура выполнялась при измерении других спектров с ДМО), и измерялся спектр с ДМО (кривая 1), энергия фотонов которой была выбрана $E_1 = 0.91$ eV. Затем был измерен спектр с энергией фотонов ДМО, равной $E_2 = 0.74$ eV (кривая 2). Этот спектр с точностью до множителя повторяет предыдущий спектр, в том числе и в интервале между энергиями фотонов обеих ДМО (E_1 и E_2), где разница в спектрах, если бы она имела, должна была бы проявляться сильнее всего, поэтому при $E > E_1$ спектр не измерялся (в этом диапазоне разницы в спектрах тем более быть не должно). Это связано с необходимостью меньше обесцвечивать образец: для получения каждой точки спектра образец засвечивался F -светом два раза по 30 s. Это же определяло и достаточно большой шаг, с которым измерялись все спектры. Далее был измерен спектр с ДМО, энергия фотонов которой составляет $E_3 = 1.07$ eV (кривая 3).

3. Обработка полученных результатов предполагает вычитание из полного спектра (кривая 4 на рис. 1) последовательно спектров после разных ДМО, что дает с точностью до множителя спектры состояний, разрушаемых этими ДМО, и позволяет сравнивать их между собой. Результат такой обработки представлен на рис. 2. Разность между спектрами 4 и 1 на рис. 1 представлен спектром 1 на рис. 2. Разность между спектрами 4 и 2 на рис. 1, умноженная на 0.9, также показана на рис. 2 (спектр 2). Видно хорошее совпадение спектров 1 и 2. Разность между спектрами 4 и 3, умноженная на 1.23, представлена спектром 3 на

рис. 2. В диапазоне между E_1 и E_2 этот спектр хорошо совпадает со спектрами 1 и 2, но, как видно из рисунка, при $E > E_1$ эти спектры различаются. Разность между ними представлена на этом рисунке спектром 4. Из полученных результатов следует, что в пластически деформированном кристалле NaCl имеются электронные ловушки одного типа, спектр фотоионизации которых представлен кривой 1 на рис. 2. На действие фотонов любой энергии в диапазоне 0.74–1.07 eV этот спектр реагирует как единое целое, т.е. он не может быть разложен далее на составляющие используемым методом. Кроме того, имеются ловушки, спектр фотоионизации которых представлен спектром 4 на рис. 2. Этот спектр соответствует, по-видимому, низкоэнергетическому хвосту пика, лежащего при $E > 1.2$ eV, или сумме таких пиков. Возможно, он обусловлен теми состояниями, которые мы не смогли полностью удалить дополнительной монохроматической обработкой („оранжевым светом“, см. [18]). Сравнение спектра 1 на рис. 2 со спектрами работы [18] позволяет сделать вывод, что состояния, ответственные за спектр 1, отсутствуют в недеформированных образцах и появляются при их деформировании. Спектр этих состояний продолжается при $E > 1.2$ eV — в недоступном для аналогичных измерений на нашей установке диапазоне.

Спектры 1 и 4 на рис. 2 представляют собой спектры электронных состояний, эффективно разрушаемых используемыми ДМО. Если из полного спектра (кривая 4 на рис. 1) исключить спектр этих состояний, то останется спектр состояний, не разрушаемых эффективно этими ДМО при длительности импульса света в 10 с. Эти состояния вызывают сигнал ИК-фотопроводимости и, следовательно, разрушаются ИК-светом, но в то же время являются „неразрушаемыми“ в нашем эксперименте. Такая ситуация характерна только для F - и M -центров. Концентрация их слишком велика, чтобы ее можно было заметно изменить под действием короткого импульса ИК-света (под действием ИК-света от того же источника в течение часа интенсивность F -полосы уменьшается только на 10–20%). При этом в ИК-диапазон попадают лишь длинноволновые хвосты спектров этих состояний. Следует отметить, что импульс света той же интенсивности, что и при используемых ДМО, но с длиной волны 475 nm (F -свет) вызывает фотопроводимость по крайней мере на четыре порядка больше, чем наблюдаемая в этих экспериментах. Таким образом, большая концентрация этих центров и высокая чувствительность аппаратуры позволяют наблюдать их фотоионизацию под действием ИК-света без заметного уменьшения их концентрации.

На рис. 3 представлен полный спектр (кривая 1 аналогична кривой 4 на рис. 1), спектр состояний, разрушаемых используемыми ДМО (кривая 2 соответствует сумме спектров 1 и 4 на рис. 2), и их разность (кривая 3). Как и предполагалось, спектр „неразрушаемых“ состояний состоит в основном из длинноволновых хвостов состояний, максимумы которых находятся в видимой области. Кроме того, имеется дополнительный

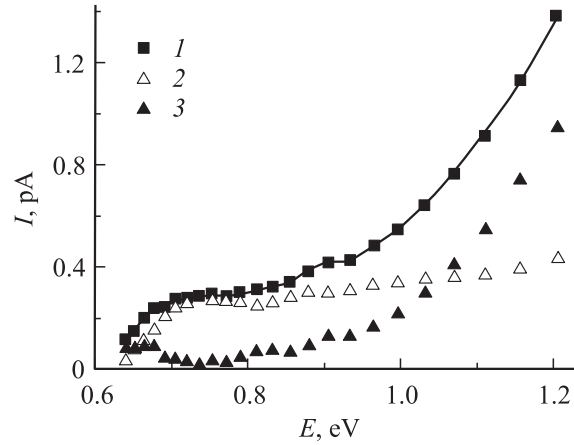


Рис. 3. Выделение из общего спектра ИК-фотопроводимости (кривая 1) деформированного образца NaCl спектра фотоионизации (кривая 3) состояний, не разрушаемых эффективно светом ДМО. 2 — спектр состояний, разрушаемых ДМО.

сигнал при $E = 0.67$ eV. Поскольку он не присутствует при $E > E_2$, свет любой используемой ДМО не мог его разрушить. Поэтому неудивительно, что ответственные за этот сигнал состояния оказались в нашем эксперименте в числе „неразрушаемых“. Он может быть обусловлен любыми ловушками, и не обязательно создаваемыми при пластическом деформировании.

Из рисунка также видно, что сигнал ИК-фотопроводимости при $E = 0.74$ eV практически полностью принадлежит состояниям, появляющимся при деформировании образца и имеющим спектр в виде широкой полосы (спектр 1 на рис. 2, далее „широкий“ спектр), и, таким образом, может служить индикатором концентрации этих состояний.

В следующем (втором) эксперименте эта возможность была использована для определения границы „широкого“ спектра в области больших энергий. Длина волны ДМО выбиралась в диапазоне 1000–562 nm (1.2–2.2 eV, лампа СИ-8, интерференционные фильтры), и по величине ИК-фотопроводимости под действием ИК-света с энергией фотонов 0.74 eV можно было судить об интенсивности опустошения светом выбранной ДМО состояний, обуславливающих „широкий“ спектр, и таким образом определить высокоэнергетический край этого спектра.

Предполагалось, что он не продолжается далее 700–800 nm, в противном случае при разрушении „нежелательных“ состояний „оранжевым“ светом разрушались бы и эти состояния. Однако оказалось, что даже свет 562 nm (2.2 eV) эффективно опустошает эти состояния. На рис. 4 представлена зависимость сигнала от длительности этой ДМО для длин волн 1000 и 562 nm. Видно, что в обоих случаях опустошение происходит по экспоненциальному закону, но не до нуля, а до некоторой величины, разной для различных фильтров.

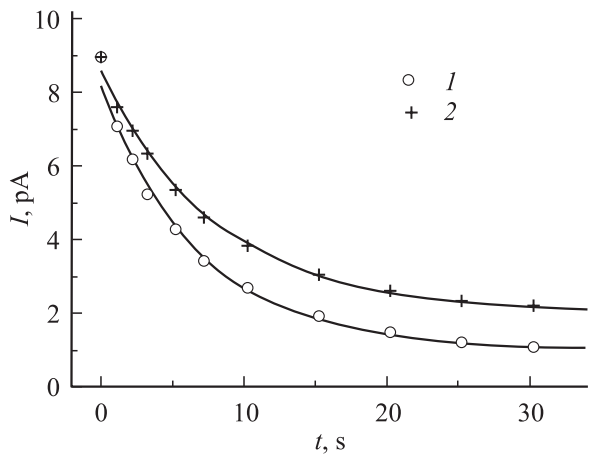


Рис. 4. Зависимость сигнала ИК-фотопроводимости для энергии фотонов 0.74 eV от длительности ДМО с длиной волны 1000 (1) и 562 nm (2). Подгоночные кривые — экспонента плюс константа.

С аналогичной ситуацией нам приходилось встречаться при исследовании процесса разрушения под действием света фотостопоров на неподвижных дислокациях (электронные ловушки, по-разному взаимодействующие с дислокацией в зависимости от наличия или отсутствия захваченного ими электрона) [15]. Такое поведение объясняется сложным характером воздействия используемого света. С одной стороны, свет опустошает ловушки, находясь в спектре их чувствительности, с другой — возбуждая F -центры (возможно, также M -центры), поставляющие электроны для заполнения ловушек, выбивает из них электроны и таким образом снова заполняет исследуемые ловушки. Это и приводит к появлению предельного уровня, до которого он может их разрушить. Поскольку свет 562 nm ближе к F -полосе (475 nm), чем свет 1000 nm , восстанавливающий эффект от него сильнее, что и обеспечивает, как это видно из рис. 4, более высокий равновесный уровень концентрации заполненных ловушек, устанавливаемый в этом случае.

Таким образом, этот эксперимент показал, что спектр создаваемых пластической деформацией ловушек (кривая 1 на рис. 2), начинаясь от 0.64 eV , простирается до энергии фотонов не менее 2 eV . Трудно представить, какой объект может вызвать появление такого широкого и неделимого на отдельные составляющие спектра. Спектры фотоионизации электронных ловушек на основе точечных дефектов и их простых комплексов обычно не столь широки.

В качестве объектов, способных обусловить столь широкий спектр фотоионизации, могут выступить электроны в достаточно узкой дислокационной зоне. Тогда масса „дислокационного“ электрона m_d будет гораздо больше массы электрона в зоне проводимости m_c ; следовательно, из-за сильного различия в крутизне парабол их дисперсионных кривых получится большая

ширина H спектра фотоионизации $H = \Delta E(m_d/m_c)$, где $\Delta E \approx (1-2)kT$ — энергетическая ширина полосы заполненных состояний в дислокационной зоне.

Кроме того, в этом случае можно дать другое объяснение результатам второго эксперимента, не требующего продления спектра до 2 eV и далее. В самом деле, с дислокациями могут быть связаны локализованные электронные уровни находящихся вблизи дислокаций дефектов, например фотостопоров, изученных в [15] и имеющих максимум спектра разрушения (за счет фотоионизации) около 620 nm . Тогда выброс электронов под действием света с этих уровней в зону проводимости будет приводить сначала не к уменьшению числа электронов на них, а к снижению числа электронов в дислокационной зоне, так как потеря электронов дефектами будет тут же компенсироваться за счет дислокационных электронов; и только когда дислокационная зона опустеет, начнут опустошаться уровни этих дефектов.

Таким образом, ширина спектра фотоионизации может быть не намного больше 1 eV . В нашем случае $\Delta E \approx 0.01 \text{ eV}$ и для получения необходимой ширины спектра потребуется величина $m_d \approx (100-150)m_c$. В качестве возможных причин столь большой массы „дислокационного“ электрона можно назвать следующие.

1) Расстояние между эквивалентными узлами на краевой дислокации в $\sqrt{2}$ раза больше, чем аналогичное расстояние в идеальной решетке NaCl , что приводит к уменьшению интеграла перекрытия в 3–4 раза.

2) Структурный фактор — количество эквивалентных узлов, окружающих данный узел в решетке NaCl , — в 6 раз больше, чем на дислокации (12 и 2 соответственно), что в 6 раз при прочих равных условиях уменьшает вероятность того, что дислокационный электрон покинет занимаемый им узел, по сравнению с аналогичной вероятностью для электрона в зоне проводимости.

3) Между двумя эквивалентными узлами (ионами натрия) краевой дислокации располагается отрицательный ион хлора, что не может не сказаться на форме волновой функции электрона и не уменьшить резко интеграл перекрытия.

Если приведенная выше гипотеза, объясняющая большую ширину спектра фотоионизации, верна, то ширина этого спектра будет сильно зависеть от температуры. Это открывает возможности для экспериментальной проверки, несмотря на трудности низкотемпературных исследований из-за наличия при $T < 78 \text{ K}$ мощного сигнала в ИК-диапазоне, вызванного связанными поляронными состояниями, изучавшимися нами ранее [17]. Следует также отметить, что реальная ситуация гораздо сложнее, так как захваченный на дислокацию электрон является скорее „дислокационным“ поляроном, нежели „дислокационным“ электроном.

В заключение автор считает своим приятным долгом поблагодарить В.Я. Кравченко за полезное обсуждение.

Список литературы

- [1] Г. Матаре. Электроника дефектов в полупроводниках. Мир, М. (1974). 463 с.
- [2] Электронные свойства дислокаций в полупроводниках / Под ред. Ю.А. Осипьяна. Эдиториал УРСС, М. (2000). 319 с.
- [3] J. Trinks. Sitzber. Akad. Wiss. Wien. (IIa) **147**, 217 (1938).
- [4] F.J. Metz, R.N. Schweiner, H.R. Leider, G.A. Girifalko. J. Phys. Chem. **61**, 86 (1957).
- [5] C.T. Butler. Phys. Rev. **141**, 2, 750 (1966).
- [6] В.В. Коршунов, Ф.Д. Сенчуков, С.З. Шмурак. Письма в ЖЭТФ **13**, 289 (1971).
- [7] М.И. Молоцкий. ФТТ **26**, 2, 1204 (1984).
- [8] В.А. Закревский, А.В. Шульдинер. ФТТ **27**, 10, 3042 (1985).
- [9] А.А. Кусов, М.И. Клиnger, В.А. Закревский. ФТТ **31**, 7, 67 (1989).
- [10] М.В. Гольдфарб, М.И. Молоцкий, С.З. Шмурак. ФТТ **32**, 8, 2398 (1990).
- [11] В.А. Закревский, Т.С. Орлова, А.В. Шульдинер. ФТТ **37**, 3, 675 (1995).
- [12] В.А. Закревский, А.В. Шульдинер. ФТТ **42**, 2, 263 (2000).
- [13] M.I. Molotskii, S.Z. Shmurak. Phys. Lett. A **166**, 3-4, 286 (1992).
- [14] Г.А. Ермаков, Э.М. Надгорный. Письма в ЖЭТФ **14**, 45 (1971).
- [15] Г.А. Ермаков, Е.В. Коровкин, Я.М. Соифер. ФТТ **16**, 3, 697 (1974).
- [16] Е.В. Коровкин. ФТТ **24**, 2, 524 (1982).
- [17] Е.В. Коровкин, Т.А. Лебедкина. ФТТ **42**, 8, 1412 (2000).
- [18] Е.В. Коровкин, Т.А. Лебедкина. ФТТ **44**, 12, 2155 (2002).