

© 1993

ИНФРАКРАСНОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ПОЛЯРОНОВ В ГАММА-ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ NaCl, KCl, KBr

Е. В. Коровкин, Т. А. Лебедкина

Исследованы спектры ИК-поглощения локализованных поляронов и их температурная зависимость в γ -облученных кристаллах KCl, NaCl и KBr в диапазоне 2.5—15 мкм. Найдено, что полуширина этих спектров значительно меньше предсказываемой теорией [6]. В то же время температурная зависимость фононной структуры этих спектров хорошо следует ей. Отмечается, что изменение концентрации дефектов, вводимых в кристалл при его росте или деформировании, не оказывает влияния на эти спектры.

Ранее сообщалось [1-4] об обнаружении и исследовании электронных ловушек в гамма-облученных кристаллах NaCl, чувствительных к инфракрасному свету и стабильных при низкой температуре. Полученные данные позволили предположить, что мы имеем дело с локализованным поляроном и имеем две существенно отличные модели этого полярона. И если первая из них опирается на традиционно сложившееся представление о поляроне в ЩГК как о подвижной частице, отличающейся от электрона проводимости несколько большей массой и несколько меньшей подвижностью, то вторая предполагает, что полярон по крайней мере в NaCl локализован сам по себе в первоначально бездефектной решетке. Формально такая точка зрения не входит в противоречие с известными экспериментальными данными [5], из которой следует, что в ряде ЩГК (KCl, KBr, KI, RbCl) существует отрицательно заряженный носитель тока с массой, существенно превышающей массу электрона, который может быть отождествлен с поляроном, так как наши результаты получены для NaCl, а именно этот кристалл не исследован в работе [5].

Положение пика оптического поглощения, наличие периодических осцилляций на низкочастотном его склоне и период этих осцилляций [4] хорошо укладываются в теорию оптического поглощения полярона, предложенную в работе [6].

Целью данной работы является исследование спектра оптического поглощения 1) в длинноволновой области с целью дальнейшего сравнения с выводами работы [6], 2) для кристаллов KCl и KBr (возможность полнее использовать результаты работы [5] для модельных представлений), 3) при разных температурах (5—140 К), чтобы проверить выводы работы [6], а в случае, если результаты для KCl и KBr будут соответствовать таковым для NaCl, оценить величину энергии активации процесса термического опустошения ловушек в этих кристаллах.

1. Методика эксперимента

Гамма-облученные до дозы 10^7 рад образцы в виде пластин толщиной 3 мм и размером 12×8 мм² помещались в специальный медный держатель типового оптического криостата Фурье-спектрометра «Брукер». Ось образца (8 мм) рас-

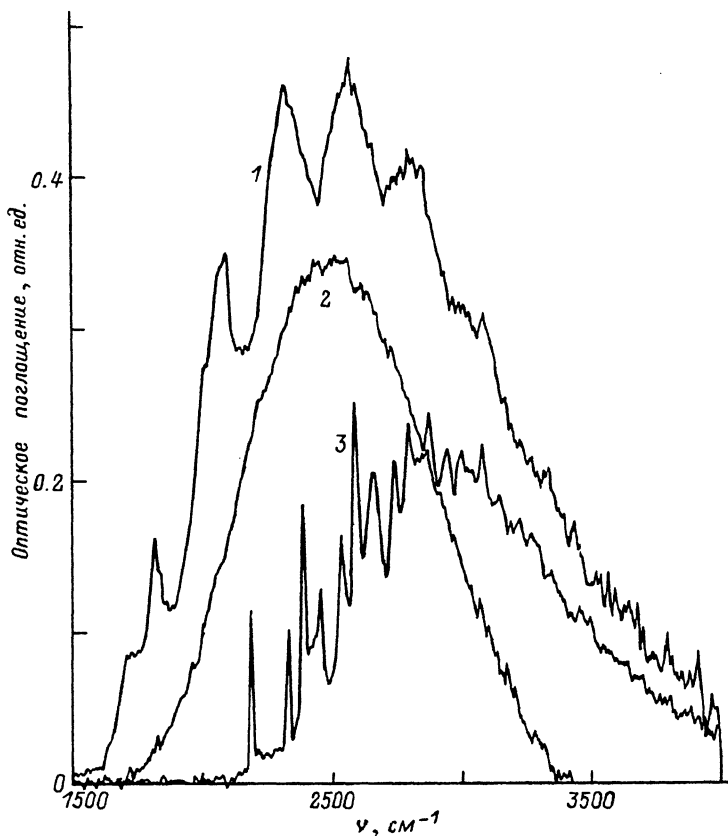


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения поляронов в кристаллах NaCl (1), KBr (2), KCl (3).

Масштаб произволен. $T = 4.5 \div 9$ К.

полагалась вертикально, а длинная ось образца (12 мм) располагалась горизонтально и составляла угол 45° с направлением ИК-луча спектрометра. Такое положение образца позволяло освещать его дополнительно через боковое окно криостата F -светом. Оказалось, что ИК-луч спектрометра столь эффективно опустошает исследуемые ловушки, что для наблюдения их спектра необходимо значительно повысить отношение интенсивностей F -света и ИК-света. Повышение этого отношения за счет уменьшения интенсивности источника ИК-света оказалось недостаточно эффективным, так как при этом в той же степени уменьшалось отношение сигнал/шум. Выход был найден в смещении криостата с образцом из его обычного положения в центре камеры далее по лучу в расфокусированную часть луча. В этом случае достигалось приемлемое для проведения эксперимента отношение сигнал/шум.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Пик оптического ИК-поглощения, стимулированного F -светом, получен на всех трех кристаллах NaCl, KBr и KCl (рис. 1). Видно, что в то время как на NaCl мы имеем, как и в [4], пик поглощения с осцилляциями, представляющими собой достаточно простую систему равноотстоящих пиков, в KCl эта система гораздо сложнее, а в KBr отсутствует вообще. Поскольку первые эксперименты на KBr были проведены на образцах с более плотной, чем обычно, окраской,

естественно возник вопрос: не является ли отсутствие тонкой структуры следствием более высокой плотности окраски? Плотно окрашенные (доза 10^8) образцы NaCl показали отсутствие ИК-поглощения, а повторение эксперимента на образцах KBr с обычной плотностью окраски (доза 10^7) дало тот же самый, что и вначале, пик ИК-поглощения без структуры, но несколько большей, чем в первый раз, величины.

Таким образом, можно сделать следующий вывод: повышение плотности окраски (доза облучения более 10^7 рад) приводит к уменьшению эффекта вплоть до его исчезновения (доза 10^8 рад) и на наличие структуры никоим образом не влияет.

Это, по-видимому, связано с тем, что при повышении плотности окраски резко уменьшается глубина проникновения F -света в глубь образца. И если представить, что поверхностный слой образца не пригоден для наблюдения эффекта (наличие большого количества прочих ловушек для электронов блокирует заполнение исследуемых нами ловушек), то уменьшение внутренних эффективно возбуждаемых F -светом областей кристалла приводит, естественно, к уменьшению эффекта.

Из рис. 1 видно, что пик ИК-поглощения во всех трех кристаллах резко спадает в длинноволновой области, не являясь далее 6—7 мкм, что является существенным отличием от кривых, представленных в [6]. Максимумам ИК-поглощения для NaCl, KBr и KCl — 2520, 2480 и 2905 см^{-1} — соответствуют, согласно теории [6], величины энергии связи E_b полярона 156, 154 и 180 мэВ соответственно.

Наличие пика ИК-поглощения во всех трех кристаллах, если придерживаться идеи о существовании автолокализованного полярона в ЦГК, находится в явном противоречии с результатами работы [5], где для кристаллов KCl и KBr обнаружены подвижные поляроны. Однако, как нам кажется, отказываться полностью от этой идеи еще преждевременно. Можно предположить существование в кристаллах одновременно нескольких поляронных состояний, из которых нижний по энергии может быть локализован, в другие, нестабильные и переходящие через некоторое время в нижнее состояние, подвижны и время жизни их достаточно, чтобы дать наблюдаемый в [5] циклотронный резонанс.

Для кристаллов NaCl и KCl была исследована температурная зависимость амплитуды осцилляций. В полном согласии с выводами работы [6] температурный диапазон разбивается на два диапазона: низкотемпературная часть (4.2—22 К), характеризующаяся независимостью от температуры, и высокотемпературная часть (до 90 К для NaCl и до 70 К для KCl), в которой с ростом температуры амплитуда осцилляций уменьшается до полного исчезновения (рис. 2).

Дальнейшее увеличение температуры приводило к изменению амплитуды всего пика ИК-поглощения без изменения его формы. Для NaCl начиная с $T = 30$ К наблюдается рост амплитуды. При $T = 80$ К достигается максимум (на 50% от начальной величины), и при дальнейшем увеличении температуры амплитуда пика падает до нуля. Максимальная скорость падения достигается в интервале 85—90 К. Для кристаллов KCl и KBr рост амплитуды пика не наблюдался. Максимальная скорость спада при 120—130 К для KCl и 40—50 К для KBr. Если предположить, что температура, соответствующая максимальной скорости спада, пропорциональна энергии активации H процесса термического опустошения ловушек, то для H можно получить следующие оценки: для KCl в 1.5 раза больше, а для KBr в 2 раза меньше, чем для NaCl (H для NaCl = 164 мэВ [1, 4]), что дает величины $H \approx 240$ мэВ для KCl и ≈ 80 мэВ для KBr. Сравнение этих величин H и E_b дает хорошее совпадение для NaCl, удовлетворительное для KCl и почти в 2 раза меньшее по такой оценке H , чем E_b , для KBr.

Падение амплитуды пика ИК-поглощения, естественно, связано с уменьшением концентрации заполненных ИК-ловушек в связи с их температурным

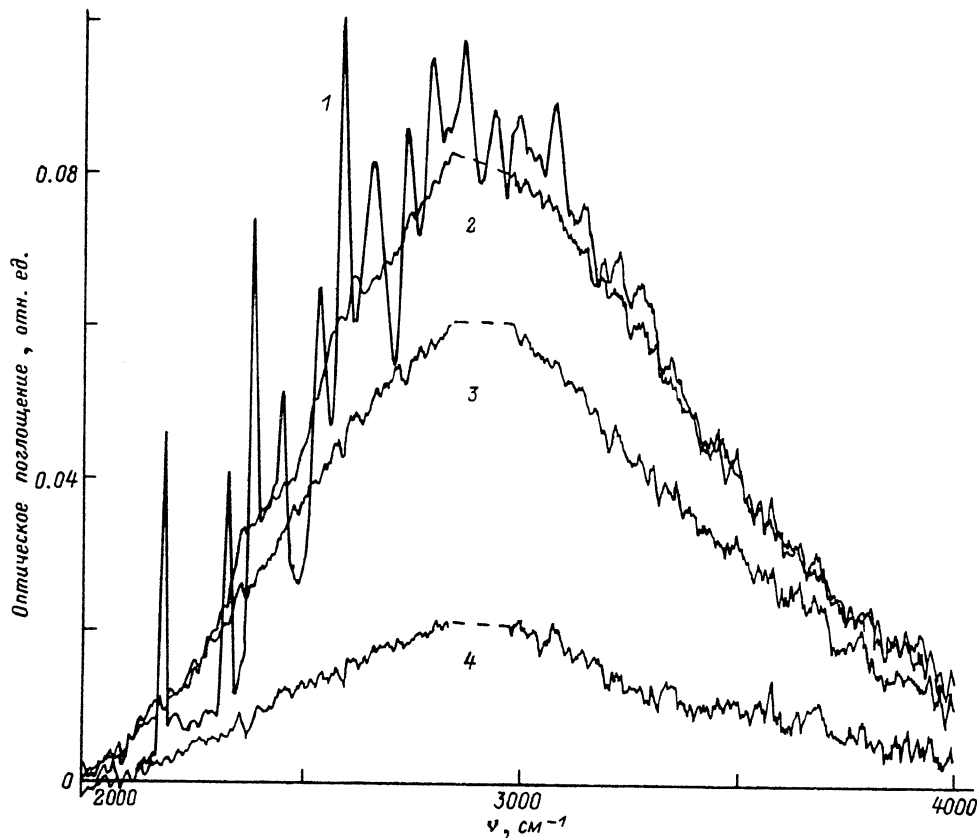


Рис. 2. Температурная зависимость спектра ИК-поглощения поляронов в кристаллах KCl для $T = 4.2 \pm 2.1$ (1), 71 (2), 130 К (4).

δ — спектр края оптического пропускания La_2S_3 .

опустошением. Небольшой рост амплитуды перед спадом в NaCl объясняется тем, что перед интенсивным термическим опустошением в этих кристаллах начинается процесс термического выброса электронов с возбужденных F -светом F -центров, что увеличивает скорость заполнения всех ловушек, в том числе и ИК-ловушек, и приводит к увеличению их равновесной концентрации (аналогичный эффект можно было бы достичь увеличением интенсивности F -света). В кристаллах KCl и KBr этот процесс начинается, по-видимому, при более высоких температурах и не может конкурировать с уже набравшим силу процессом термического опустошения ловушек.

Предсказанный в [6] процесс изменения формы пика ИК-поглощения (уширение) и его сдвиг к началу координат с ростом температуры не могли быть обнаружены в наших экспериментах, так как должны были наблюдаться при гораздо более высоких температурах, а сохранить неизменной и достаточно высокой концентрацию ИК-ловушек (выводы работы [6] справедливы для постоянной концентрации ловушек) не представлялось возможным.

Структура осцилляций в ИК-поглощении кристаллов KCl показана на рис. 3. Видно, что она представляет собой систему узких равноотстоящих пиков, отмеченных на рисунке стрелками сверху, с интервалом между ними $200 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ (это дает частоту LO -фона (3.7—3.9) $\cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ и хорошо соответствует изве-

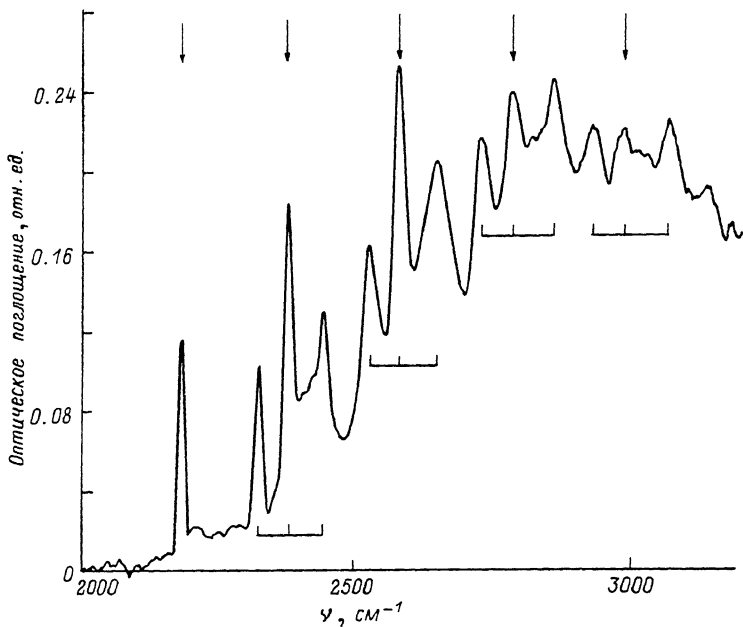


Рис. 3. Тонкая фонная структура спектра поляронов в KCl при $T = 4.2 \pm 21$ К.

стным данным $-4.0 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$), каждый из которых, кроме первого, сопровождается парой спутников (отмечены снизу скобками), отстоящих от основного пика на $54-57 \text{ см}^{-1}$ с длинноволновой стороны и на $63-75 \text{ см}^{-1}$ с коротковолновой стороны. Сходность по структуре особенно хорошо видна по наиболее отчетливым первым двум группам.

На образцах KCl проверялась зависимость ИК-спектра от наличия (обычная для большинства образцов процедура) или отсутствия предварительного (до гамма-облучения) отжига образцов, а также непосредственного перед измерением пластического (10%) деформирования с целью выяснения влияния точечных дефектов и дислокаций, вводимых при росте кристалла или при деформировании. Никакого влияния на спектр поглощения поляронов обнаружено не было.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. Интересующие нас локализованные электронные состояния (поляроны) существуют не только в кристаллах NaCl, но и в KCl и KBr, а значит, по-видимому, и в других ШГК.

2. Они существуют в объеме кристалла. Поверхностный слой не дает эффекта либо из-за невозможности существования этих состояний в поверхностном слое, либо из-за сильной конкуренции при заполнении этих состояний со стороны других электронных ловушек в поверхностном слое.

3. Положения пиков поглощения этих состояний для разных ШГК лежат в области $3-5 \text{ мкм}$, что, согласно теории [6], дает величину энергии связи полярона в этих кристаллах $0.3-0.5 \text{ эВ}$.

4. Полуширина пиков ИК-поглощения значительно (примерно в 2 раза) меньше предсказываемой теорией [6], и область ИК-поглощения не простирается в сторону длинных волн далее $6-7 \text{ мкм}$. Это является на настоящий момент единственным и достаточно серьезным расхождением с этой теорией.

5. Тонкая (фонная) структура осцилляций может отсутствовать в одних кристаллах (KBr) или быть весьма отчетливой и сложной (KCl) в других. Теория

допускает это — наличие разных мод колебаний с различными для разных мод добротностями может качественно объяснить все эти экспериментально наблюдаемые эффекты.

б. Температурная зависимость амплитуды осцилляций, предсказываемая теорией, экспериментально подтверждена для кристаллов, имеющих эти осцилляции (KCl и NaCl), что является еще одним сильным аргументом в пользу применимости теории [6] для описания обнаруженных электронных состояний и идентификации их с локализованным поляроном.

Авторы глубоко признательны А. В. Горбунову, К. Б. Резчикову и Т. Н. Фурсовой за помощь в проведении эксперимента.

Список литературы

- [1] Коровкин Е. В., Лебекина Т. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2807—2809.
- [2] Коровкин Е. В., Лебекина Т. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2481—2483.
- [3] Коровкин Е. В., Лебекина Т. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 120—123.
- [4] Коровкин Е. В., Лебекина Т. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 2822—2827.
- [5] Hodby J. W., Borders J. A., Brown F. C., Foner S. // Phys. Rev. Lett. 1967. V. 19. P. 952—955.
- [6] Loos J., Straka J. // Czechoslovak J. Physics. 1989. V. B39. N 3. P. 316—326.

Институт физики твердого тела РАН
Черноголовка
Московская обл.

Поступило в Редакцию
25 сентября 1992 г.