

## ИНИЦИИРОВАННОЕ $F$ -СВЕТОМ ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ NaCl

*Е. В. Коровкин, Т. А. Лебедкина*

Измерен спектр оптического поглощения (ОП), обязанного своим происхождением заполняемым под действием  $F$ -света ИК-ловушкам. Экспериментально показано, что спектр ОП и опубликованный ранее [1, 2] спектр фотопроводимости принадлежат одному и тому же объекту. На основе анализа экспериментальных данных делается вывод, что этот объект — локализованный полярон. Предложены две модели этого объекта: в первой электрон локализуется на кластере, состоящем из нескольких редко расположенных  $F$ -центров; во второй электрон локализован непосредственно в решетке, образуя автолокализованный, неподвижный (при низкой температуре) полярон.

Дополнив установку для изучения фотопроводимости [1, 2], в которой в качестве источника монохроматического излучения использовался спектрофотометр ИКС-21 с призмой из LiF, выносным болометром и флюоритовой линзой, фокусирующей прошедший через образец свет на болометр, мы создали установку для исследования спектров оптического поглощения в диапазоне 1.5—5.8 мкм при гелиевых температурах. Спектр оптического поглощения ИК-ловушек в гамма-облученных до дозы  $(0.5\div 1)\cdot 10^7$  рад чистых кристаллах NaCl (содержание примесей меньше  $10^{-3}$  %, концентрация  $F$ -центров около  $10^{17}$  см $^{-3}$ ) измерялся в режиме, аналогичном измерению фотопроводимости [1], включающему в себя создание определенной концентрации заполненных ИК-ловушек, измерение поглощения на некоторой длине волны  $\lambda$  и полное опустошение ловушек, чтобы не накапливать их от точки к точке. После этого весь цикл повторялся для измерения поглощения в другой точке спектра. Результаты представлены на рис. 1 для  $T=4.2\div 5.0$  К.

Спектр поглощения представляет собой достаточно широкий пик с максимумом  $0.32 \pm 0.03$  эВ, промодулированный несколькими более узкими пиками с интервалами между ними около 0.03 эВ. Обращает на себя внимание неожиданно большая величина оптического поглощения, достигающая в наших экспериментах для образца толщиной 4 мм 70 %. Для сравнения на этом рисунке представлен также спектр фотопроводимости, полученный ранее [2].

Из рис. 1 видно, что максимумы оптического поглощения и фотопроводимости ( $0.53 \pm 0.03$  эВ) не совпадают. Естественно, возникает вопрос: принадлежат ли кривые одному и тому же объекту? Для разрешения этого вопроса были выполнены два эксперимента.

1) Если (создав определенную концентрацию заполненных ловушек) пропустить через образец ИК-свет и держать его достаточно долго, то можно видеть, как образец просветляется под действием ИК-света. Скорость этого просветления при одинаковой интенсивности ИК-света будет зависеть от длины волны  $\lambda$ . Т. е. можно снять спектральную зависимость скорости просветления — спектр оптического опустошения ИК-ловушек, индицируемых по спектру ОП. Зависимость состоит из двух слагаемых: спектрально-независимой части, обязанной своим происхождением непреднамеренной ИК-подсветке и собственно интересующей нас спек-

трально-зависимой части. Эта часть в специально подобранном масштабе представлена на рис. 1 в виде прямоугольников, вертикальный размер которых соответствует ошибке измерений. Видно, что спектр оптического опустошения хорошо совпадает со спектром фотопроводимости, что является доводом в пользу того, что спектр фотопроводимости (это тоже спектр оптического опустошения неких ИК-ловушек, но индицируемый по фотопроводимости) и спектр оптического поглощения принадлежат одному и тому же объекту.

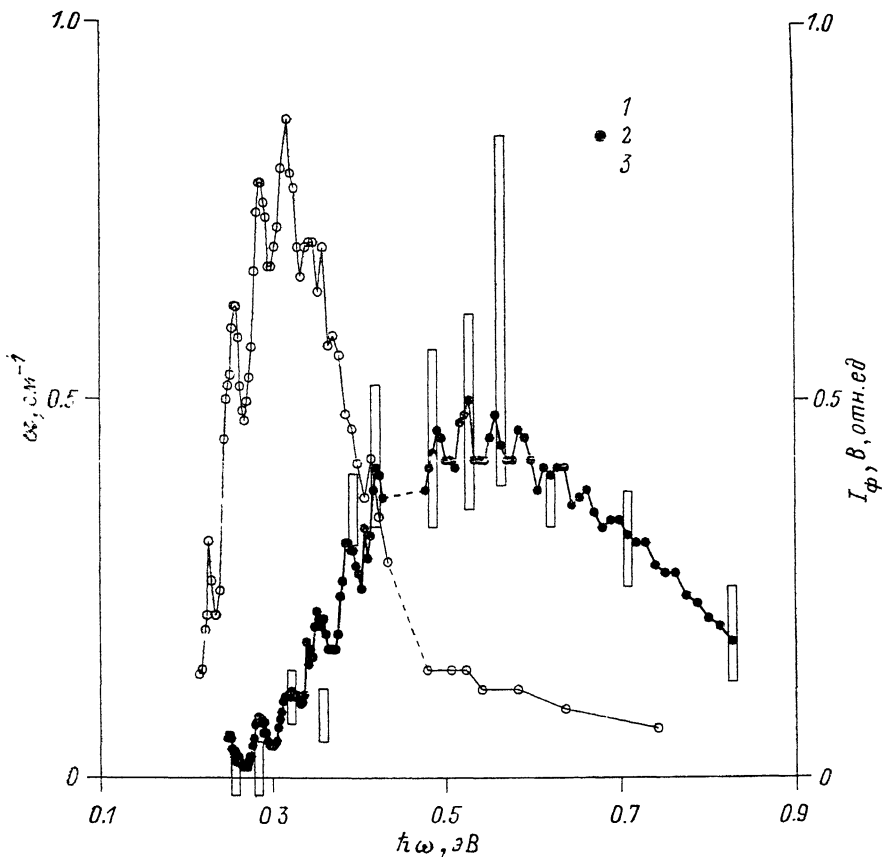


Рис. 1. Спектральные характеристики ИК-ловушек: оптического поглощения (1), фотопроводимости  $I_{\phi}$  (2), скорости оптического опустошения  $B$  (3).

2) Ранее в [1] сообщалось об определении энергии активации процесса термического опустошения ловушек с использованием в качестве индикатора концентрации заполненных ловушек фотопроводимости,  $H=0.164 \pm 0.13$  эВ (кривая справа; рис. 2). Левая кривая этого рисунка — результат эксперимента по определению энергии активации, когда изменение концентрации ловушек с изменением температуры определялось по оптическому поглощению. В каждой температурной точке определялось поглощение  $\alpha_1$  для  $\lambda_1=3.83$  мкм (локальный максимум в области общего максимума) и  $\alpha_2$  для  $\lambda_2=3.87$  мкм (локальный минимум в этой же области). На рис. 2 представлена зависимость  $\ln \alpha = \ln [(\alpha_1 + \alpha_2)/2]$  от  $1/T$ , что должно соответствовать зависимости  $\ln C$  от  $1/T$ , где  $C$  — концентрация заполненных ловушек при постоянном освещении образца  $F$ -светом. Использование полусуммы поглощений в локальных максимуме и минимуме компенсирует влияние возможного сдвига локальных максимума и минимума и изменения их амплитуды с изменением температуры и избавляет от необходимости подробного измерения всей вершины спектра для каждой температуры. Только небольшой отрезок полученной кривой при доста-

точно высокой температуре ( $T \geq 112$  K) представлял прямую. При дальнейшем понижении температуры кривая выходила на насыщение. Предположив, что это связано с тем, что при низкой температуре темп термического опустошения ловушек становится слишком малым по сравнению с действием непреднамеренной инфракрасной подсветки, мы решили повторить эксперимент, резко (примерно в 3 раза) уменьшив эту подсветку. Для этого сквозной, используемый для измерения ИК-поглощения, канал закрывался специальными, смонтированными внутрь криостата, охлаждаемыми заслонками и открывался только на короткое время для измерения поглощения, а в боковой канал, используемый для  $F$ -света этого возбуждения, смонтировался охлаждаемый светофильтр СЗС-25. Это существенно удлинило прямолинейный участок (рис. 2, кривая слева). Энергия активации, определяемая из этого эксперимента, равна  $0.163 \pm 0.034$  эВ. Совпаде-

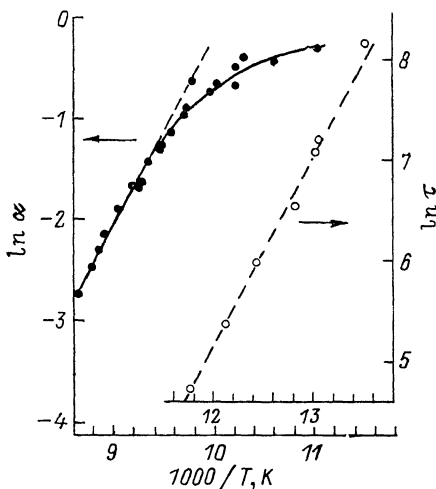


Рис. 2. Определение энергии процесса термического опустошения ИК-ловушек с использованием оптического поглощения (слева) и фотопроводимости (справа) [3].

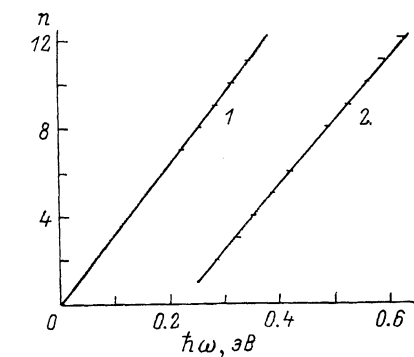


Рис. 3. Регулярность расположения пиков тонкой структуры в спектрах: оптического поглощения (1) и фотопроводимости (2) ( $n$  — номер пика).

ние энергий активации, определяемых из результатов по фотопроводимости ( $0.164 \pm 0.013$  эВ [1]) и оптического поглощения, также доказывает, что спектры фотопроводимости и оптического поглощения принадлежат одному и тому же объекту.

Полученные характеристики дают нам возможность утверждать, что мы имеем дело с поляроном, причем, поскольку ИК-ловушка в наших экспериментах оказалась долгоживущей, с неподвижным, локализованным, поляроном. Основания для этого следующие.

1) Энергия активации процесса термического опустошения ловушек  $H=0.164$  эВ в наших экспериментах, естественно, ассоциируется с энергией связи полярона. Известно [4, 5], что спектр поглощения полярона должен представлять собой максимум с положением, равным двум энергиям связи  $2H$ , что хорошо соблюдается в нашем случае (ср. с  $0.320 \pm 0.03$  эВ), а процесс фотодиссоциации полярона должен инициироваться при  $\hbar\omega = 3H$  [6, 7], что совпадает с максимумом спектра фотопроводимости ( $0.53 \pm 0.03$  эВ). Правда, теория дает лишь порог при  $\hbar\omega = 3H$ , так что при  $\hbar\omega \leq 3H$  процесс не должен идти. Однако пик оптического поглощения в этой области способствует перекачке основной части энергии падающих на кристалл фотонов в  $LO$ -фононы (см. ниже), что увеличивает вероятность актов фотодиссоциации с поглощением фононов в этой области. Это может привести к тому, что появится структурированный пологий склон на спектре ФП и при  $\hbar\omega \leq 3H$ .

2) Широкий спектр фотопроводимости связан с переходом электрона в состояния выше дна зоны проводимости, что должно происходить с участием фононов. Пониженная вероятность таких процессов приводит к тому, что связанное с этим процессом оптическое поглощение невелико, что мы и видим: в измеренном спектре поглощения не обнаружено дополнительного максимума при  $E=0.53$  эВ. Осцилляции в спектре фотопроводимости можно связать с оптическими продольными фононами (рис. 3, прямая 2; отдельные пики осцилляций отмечены метками, величина и положение которых на оси абсцисс соответствуют положениям пиков и точности их определения, а ординаты этих меток — последовательной нумерации этих пиков; при этом предполагается, что в пропущенном для измерений диапазоне 2.6—2.9 мкм находится еще один пик). Видно, что все пики хорошо укладываются в одну систему равноотстоящих по энергии пиков. Можно ожидать еще один максимум фотопроводимости при  $\lambda=2.71$  мкм (0.458 эВ) — рис. 1, 3. Интервал в этой системе равен  $35.44$  мэВ  $\pm 0.4\%$ , что примерно на  $4$  мэВ превышает энергию  $LO$ -фонона (см. ниже). Это связано, по-видимому, с тем, что дополнительная энергия фотона ( $35.44$  мэВ) тратится не только на создание еще одного  $LO$ -фонона, но и на увеличение кинетической энергии выброшенного электрона.

3) В работе [5] проведен тщательный расчет спектра оптического поглощения полярона в ИК-области. Спектр при низкой температуре представляет собой широкий максимум, вершина и низкочастотный склон которого изрезаны системой отчетливых, равноотстоящих пиков. Положение этих пиков описывается формулой  $\omega = n\omega_0$ , где  $\omega_0$  — частота продольного оптического фонона. В нашем случае спектр оптического поглощения имеет широкий максимум (о согласии положения спектра с теорией говорилось выше), вершина и исследованная часть низкочастотного склона которого также изрезаны равноотстоящими пиками, удовлетворяющими этой формуле (рис. 3, прямая 1). Расстояние между ними  $31.60$  мэВ  $\mp 0.7\%$ , что хорошо совпадает с энергией  $LO$ -фонона в NaCl [6]. Представляется возможным предложить и обсудить две существенно отличные модели обнаруженного полярона.

Общепринятой точкой зрения является представление о том, что в щелочно-галогидных кристаллах электроны, находящиеся в зоне проводимости, образуют поляроны, обладающие большой подвижностью даже при низких температурах. В работе [8] сообщается об измерениях эффективной массы и подвижности этих поляронов в ряде кристаллов: KCl, KBr, KI, RbCl. Известно, что при захвате электрона (полярона)  $F$ -центром образуется  $F'$ -центр, имеющий достаточно большой радиус ( $r \approx 50 \div 100$  Å). Если в кристалле найдется несколько  $F$ -центров (2 и более) с меньшим расстоянием между ними, то захваченный электрон (полярон) не сможет принадлежать какому-либо одному из этих  $F$ -центров, а вынужден будет принадлежать всему кластеру. Возможно, такие кластеры, содержащие несколько  $F$ -центров, уже рассматривались в работе [9]. Можно предположить, что свойства дополнительного электрона (полярона), захваченного таким кластером, будут мало зависеть от характеристик кластера, например от количества содержащихся в нем  $F$ -центров, и они смогут единообразно выступить в формировании спектральных характеристик фотопроводимости, оптического поглощения и энергии термической активации. Естественно ожидать, что эти характеристики будут соответствовать характеристикам полярона, локализация которого спасает его от захвата на более глубокие ловушки и обеспечивает, таким образом, большое время жизни и, следовательно, возможность накопления в больших концентрациях. Это наряду с большой силой осциллятора может обеспечить большое по величине оптическое поглощение.

Узким местом данной модели является само предположение о возможности электрона, захваченного кластером, проявлять свойства полярона, а также вопрос о том, смогут ли эти образования (достаточно ли их концентрация) обеспечить наблюдаемую большую величину оптического поглощения.

Вторая модель предполагает, что по крайней мере в кристалле NaCl электроны проводимости при низкой температуре автолокализируются в решетке, образуя не легкоподвижные поляроны (по общепринятой терминологии — поляроны большого радиуса), а неподвижный и поэтому долгоживущий полярон (по общепринятой терминологии — полярон малого радиуса). В этом случае не удивительно, что они могут быть накоплены в большой концентрации и легко обеспечить большую величину оптического поглощения. Понимается, не возникает затруднений в согласованном участии всех поляронов в формировании экспериментальных характеристик, так как все они идентичны. В то же время появляется некоторое затруднение, отсутствовавшее в первой модели, суть которого в следующем.

Исследования иницируемой  $F$ -светом ИК-фотопроводимости [3] дают

$$(B/A)(p/(1-p)) \approx 10, \quad (1)$$

где  $A$  — вклад в фотопроводимость электронов, покидающих  $F$ -центр под действием  $F$ -света;  $B$  — вклад в фотопроводимость электронов, покидающих ИК-ловушку под действием ИК-света;  $p$  — вероятность захвата электрона, покинувшего  $F$ -центр, на ИК-ловушку.

В первой модели  $p$  мало, и для удовлетворения (1) требуется  $A \ll B$ . Но это и нетрудно выполнить, так как в этой модели электрон, покидающий ИК-ловушку (кластер) в виде подвижного полярона, может иметь пробег до захвата на несколько порядков больше пробега туннелирующего с  $F$ -центра электрона.

Во втором случае, когда электрон может быть автолокализован в любой ячейке решетки,  $p$ , по-видимому, не мало и, как будто, можно избежать наличия разных вкладов в проводимость, так как, если положить  $p \approx 0.9$ , (1) удовлетворяется и при  $A \equiv B$ . Однако это не так. При  $p \approx 0.9$  не более 10 % покидающих  $F$ -центры электронов попадают на другие ловушки (в основном на  $F$ -центры с образованием  $F'$ -центров). Отсюда даже при установившемся стационарном состоянии «вторичный»  $F'$ -центральный ток [3], так как  $A = B$ , не может превышать 10 % от наблюдаемого фототока, а эксперимент показывает [3], что он может достигать 40 %. Выход в том, что и  $p < 0.9$ , и  $B/A > 1$ . Элементарный расчет дает  $p \leq \leq 0.8$  и, следовательно,  $B/A \geq 2.5$ . Т. е. двух разных вкладов для электронов, покидающих соответственно  $F$ -центры и ИК-ловушки (в данном случае ИК-ловушка — автолокализованный электрон), не удается избежать.

Положив средний пробег туннелирующего с  $F$ -центра электрона 50—100 Å (вклад в проводимость в нашем случае пропорционален длине пробега), получим для длины пробега электрона проводимости оценку  $L \geq \geq 250$  Å. Приняв для скорости электрона величину  $(0.5 \div 1) \cdot 10^7$  см/с, получим оценку  $t \geq 5 \cdot 10^{13}$  с или  $t \geq 5T$ , где  $T$  — период колебаний LO-фонона. Таким образом, если выброшенный из автолокализованного состояния электрон до своей следующей автолокализации в решетке может существовать в виде электрона проводимости время, большее или равное пяти периодам колебаний решетки, что мы считаем вполне вероятным, то мы получим два вклада в проводимость, необходимых и достаточных для согласования имеющихся экспериментальных данных.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Коровкин Е. В., Лебедкина Т. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2807—2809.  
 [2] Коровкин Е. В., Лебедкина Т. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 0000—0000.  
 [3] Коровкин Е. В., Лебедкина Т. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 120—123.  
 [4] Devreese J. T., Kunz A. B., Collins T. C. // Solid St. Comm. 1972. V. 11. P. 673—678.  
 [5] Loos J., Straka J. // Czechoslovak J. of Physics. 1989. V. B39. N 3. P. 316—326.  
 [6] Пекар С. И. // Избранные труды. Киев: Наукова думка, 1988. Гл. 2. § 10. С. 76—82; ЖЭТФ. 1948. Т. 18. С. 525.

- [7] Апфель Дж. // Поляроны. М.: Наука, 1975. Ч. 1. § 4. С. 30—37; § 13. С. 117—134.  
[8] Hodby J. W., Borders J. A., Brown F. C., Foner S. // Phys. Rev. Lett. 1967. V. 19.  
P. 952—955  
[9] Porret F., Luty F. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 26. N 14. P. 843—846.

Институт физики твердого тела  
АН СССР  
Черноголовка  
Московская область

Поступило в Редакцию  
30 июля 1990 г.  
В окончательной редакции  
18 декабря 1990 г.

---