

Энергетические особенности связанных поляронных состояний в окрашенных кристаллах NaCl и KBr

© Е.В. Коровкин, Т.А. Лебедекина

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

E-mail: korovkin@issp.ac.ru
tlebyod@issp.ac.ru

(Поступила в окончательном виде 31 января 2000 г.)

В области температур 71–104 К изучена термоионизация связанных поляронных состояний в γ -облученных кристаллах KBr и NaCl. Показано, что сложный характер кривых термоионизации обусловлен наличием трех нестабильных в этом температурном интервале электронных ловушек, каждая из которых распадается по экспоненциальному закону, и одной стабильной. Это позволило объяснить резкий излом на зависимости логарифма времени жизни от обратной температуры, имеющийся в кристалле KBr, а также ряд расхождений в результатах работ других авторов. Проведен анализ полученных в этой работе и в сделанных нами ранее работах физических характеристик (энергии активации процесса термоионизации H , максимума оптического поглощения E_{op} , спектрального порога фотоионизации E_i , энергии фононов, участвующих в оптическом поглощении L_{op} и в фотоионизации L_{phc}) для кристаллов KCl, NaCl и KBr, а также соотношений между этими величинами согласно существующим теориям.

1. В 1987 году была обнаружена двухступенчатая фотопроводимость в γ -облученных кристаллах NaCl при низких температурах (4.2–70 К) [1]. Суть этого явления заключается в следующем. Известно, что при освещении окрашенных, т.е. содержащих F -центры, кристаллов ЩГК F -светом (2–3 eV) возникает фотопроводимость [2]. Инфракрасный свет не вызывает заметной фотопроводимости. Однако суммарное воздействие ИК- и F -света может приводить к фотопроводимости в несколько раз большей, чем под действием одного F -света. Более того, если образец, предварительно освещенный F -светом, даже через некоторый промежуток времени осветить ИК-светом, то также возникает фотопроводимость, в дальнейшем называемая стимулированной F -светом ИК-фотопроводимостью. Она исчезает после воздействия на образец мощного импульса ИК-света или длительного импульса ИК-света малой интенсивности. Это явление позволило предположить, что в γ -окрашенных кристаллах ЩГК существуют ловушки, способные захватывать электроны с возбужденных F -центров и терять их под действием ИК-света. Было установлено, что при низких температурах эти ловушки практически стабильны, но теряют захваченные ими электроны при повышении температуры — происходит процесс термоионизации. В работах [3,4] подробно исследовался спектр стимулированной F -светом ИК-фотопроводимости и кинетика двухступенчатой фотопроводимости в NaCl. Позднее аналогичные эффекты были обнаружены в окрашенных кристаллах KBr и KCl [5].

Благодаря стабильности созданных электронных состояний при низких температурах концентрация заполненных ловушек могла достигать значительной величины, что позволяло наблюдать их спектр оптического поглощения [6–7]. В результате исследований спектров фотопроводимости и фотопоглощения, стимулированных

F -светом, было обнаружено, что этот новый тип ловушек проявляет свойства поляронов [5–7], а именно: наличие периодической структуры, соответствующей участвующему в поглощении продольному оптическому фонону, специфическая температурная зависимость спектра фотопоглощения, большое различие в положении максимумов спектров оптического поглощения и стимулированной ИК-фотопроводимости. А так как время жизни электронов на исследуемых ловушках при низких температурах велико (при температуре $T = 4.2$ –65 К в образце с заполненными ловушками после выдержки в темноте в течение 50 min значение фототока оставалось неизменным), был сделан вывод, что эти состояния возможно являются связанными поляронами. При этом оказалось, что спектры оптического поглощения ловушек, ответственных за стимулированную F -светом ИК-фотопроводимость в различных ЩГК, полностью совпадают с данными, опубликованными в [8–11]. В [11] новый вид центров назван I_e -центрами. Однако результаты исследований по термоионизации I_e -центров в этих работах достаточно спорны. Чтобы объяснить зависимость времени жизни I_e -центров t от обратной температуры ($1/T$), в работах данных авторов были предложены разные модели, предполагающие гиперболическую и логарифмическую зависимости концентрации I_e -центров от времени $C(t)$ при заданной температуре T в процессе термоионизации. Хотя для зависимости $C(t)$ экспериментальные точки хорошо укладывались на теоретическую кривую, ни одна, ни другая модель не были способны объяснить возникновение излома на зависимости времени жизни от температуры $t(1/T)$ для кристаллов KBr [11]. Даже в последней работе [11] этих авторов не дано четкого физического представления о том, что происходит в кристалле во время термоионизации I_e -центров при заданной температуре. Нами уже была опубликована работа по исследованию термоиони-

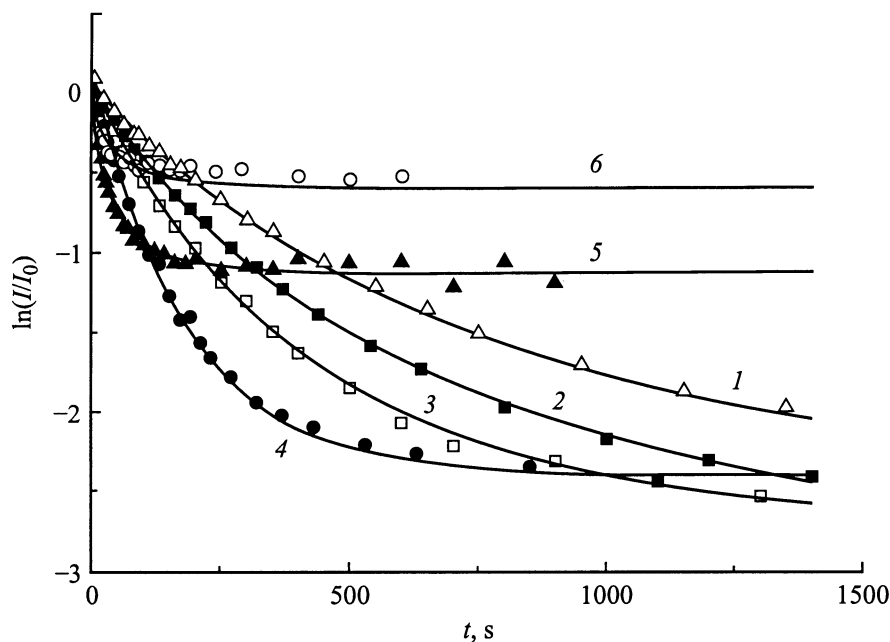


Рис. 1. Кривые термоионизации электронных ловушек в γ -окрашенных кристаллах KBr для различных температур. $T(K)$: 1 — 72, 2 — 77, 3 — 82, 4 — 90, 5 — 101, 6 — 104.

зации ИК-ловушек в окрашенных кристаллах KCl [12]. В данной работе представлены результаты аналогичных исследований в окрашенных кристаллах KBr и NaCl.

2. Исследования проводились на образцах, изготовленных из γ -облученных монокристаллов NaCl и KBr. Концентрация F -центров достигала $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Температурный диапазон в исследованиях составлял 71–104 К для KBr и 73–89 К для NaCl, что обеспечивало доступные для эксперимента характерные времена распада от 5 до 4000 с. Детали методики подробно описаны в работе [12]. Перед каждым измерением образец освещался F -светом для создания исследуемых состояний, а после каждого измерения мощным импульсом ИК-света образец очищался от заполненных ловушек во избежание их неконтролируемого накопления. Естественно, интенсивность F -света и длительность освещения им поддерживались постоянными для всего цикла измерений с максимальной возможной тщательностью. В качестве источника F -света использовалась вольфрамовая лампа СИ-8 со светофильтрами СС-8 + СЗС-25 для NaCl и ЖС-18 + СЗС-25 для KBr. В качестве источника мощного ИК-света использовалась та же лампа со светофильтрами ИКС-1 для NaCl и ИКС-1 совместно с германиевым светофильтром для KBr. Обе эти процедуры выполнялись при отключенном источнике питания во избежание поляризации образца. Через заданное время t после выключения F -света включался источник питания, открывался вход электрометра и подавался тестирующий монохроматический импульс ИК-света. Для этой цели использовался спектрофотометр ИКС-21 с призмой из фтористого лития, в котором источником света служил глобар. Энергия фотонов этого света выбиралась из

условия максимума сигнала и была равна 0.51 eV и для NaCl, и для KBr. Импульс света вызывал фототок, который и регистрировался электрометром. Весь описанный цикл в каждой измеряемой точке (для конкретного времени выдержки t в данной работе или для каждой волны ИК-света λ в спектральных исследованиях) повторялся дважды, но при разных полярностях приложенного к образцу напряжения. Эта сложная процедура резко увеличивала длительность измерений, но зато полностью исключала влияние возникающей при каждом измерении поляризации образца на последующие измерения, а также возможность ее постепенного накопления. Исключалась при этом также зависимость результатов измерений от способа движения по шкале времен в данной работе или длин волн в спектральных исследованиях. Регистрируемый фототок $I(t)$ является мерой концентрации заполненных электронами ловушек (связанных поляронных состояний), так как при малой длительности импульса F -света (обычно 10 с) концентрация электронных состояний, заполненных электронами, была на несколько порядков меньше концентрации других ловушек (например, F -центров), и, следовательно, изменением среднего пробега электрона в течении всего эксперимента можно было пренебречь.

3. На рис. 1–2 представлены экспериментальные зависимости фототока $I(t)$ от времени t при заданной температуре для кристаллов KBr и NaCl соответственно. Как и в экспериментах с кристаллами KCl, форма кривых для всех кристаллов зависит от длины волны тестирующего света, что доказывает наличие нескольких типов ловушек. Для кристаллов KBr термоионизационные кривые (рис. 1) взаимно пересекаются аналогично кривым

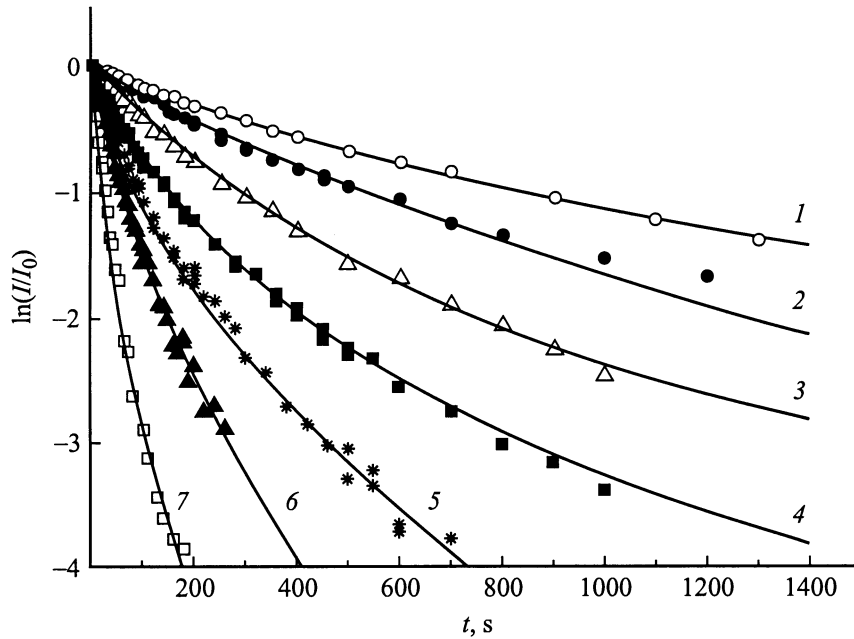


Рис. 2. Кривые термоионизации электронных ловушек в γ -окрашенных кристаллах NaCl для различных температур $T(K)$: 1 — 73, 2 — 75, 3 — 81, 4 — 82, 5 — 84, 6 — 85, 7 — 89.

для кристаллов KCl в работе [12]. Для NaCl подобная картина не наблюдалась (рис. 2). Обработка результатов проводилась, исходя из предположения, что в кристалле существует несколько различных электронных состояний, термораспад каждого из которых заключается в потере ранее захваченного электрона (т.е. в термоионизации) и данный процесс идет по экспоненциальному закону. Кривые термоионизации для кристаллов KBr (рис. 1) хорошо описываются формулой

$$I/I_0 = a \exp(-t/\tau_a) + b \exp(-t/\tau_b) + c \exp(-t/\tau_c) + d$$

при условии, что $a + b + c + d = 1$, где I_0 — фототок в момент времени $t = 0$; a, b, c, d — коэффициенты, отражающие вклад ловушек соответственно a -, b -, c - и d -типов в фототок; τ_a, τ_b, τ_c — времена жизни электронных состояний d -типа представляют собой более глубокие ловушки, которые стабильны в исследуемом диапазоне температур. На спектре фотопроводимости (рис. 3) виден длинноволновый край спектра этих состояний, максимум которого не был достигнут ($E_{\max} > 0.85$ eV). На рис. 4 представлена зависимость времен жизни от температуры. Из графика получены значения энергий активации: $H_a = 0.125$, $H_b = 0.026$ и $H_c = 0.017$ eV. График объясняет наличие резкого излома зависимости $\ln(t) - (1/T)$ для кристаллов KBr в работе [11]. При определении характерного времени жизни t по наклону начального участка кривой термоионизации от двух пересекающихся прямых в координатах $\ln(t) - (1/T)$ останутся только более "быстрые" для каждой температуры части, которые образуют резкий излом.

Для кристаллов NaCl экспериментальные кривые (рис. 2) описываются также формулой, приведенной выше. Постоянная составляющая очень мала, однако играет существенную роль. Энергии активации различных ловушек в кристаллах NaCl, полученные из графика на рис. 4, равны: $H_a = 0.146$, $H_b = 0.126$ и $H_c = 0.111$ eV.

4. Данная модель может объяснить не только экспериментальные факты, изложенные выше, такие как изменение кривых термоионизации при изменении длины

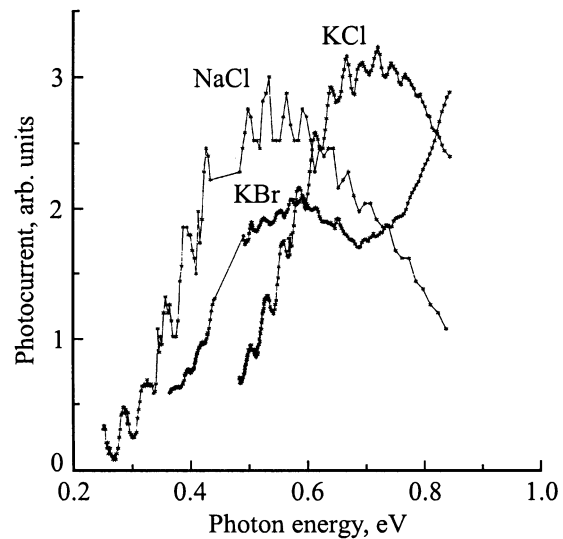


Рис. 3. Стимулированная F -светом ИК-фотопроводимость в γ -окрашенных кристаллах ШГК. Температура образца $T = 9$ K для всех кристаллов. Погрешность измерений составляла 4% для кристаллов NaCl и 2% для KBr и KCl.

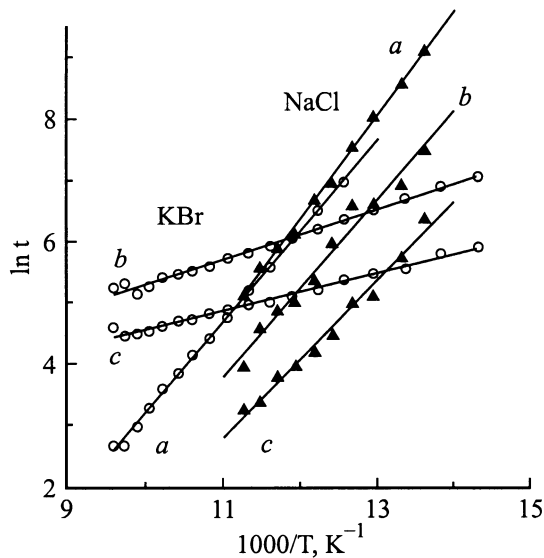


Рис. 4. Зависимость времени жизни от температуры для ловушек в γ -окрашенных кристаллах KBr и NaCl.

волны тестирующего света и наличие излома на графике зависимости времени жизни I_e -центров в работе [11]. Становятся также понятны расхождения в исследованиях различных авторов. Шнейдер [13] предлагает модель, в которой ловушка представляет собой примесь другого щелочного катиона в кристалле (например, примесь Na^+ в KCl). В его экспериментах стимулированное F -светом ИК-поглощение растет с увеличением концентрации примеси Na^+ в KCl. Однако максимум поглощения соответствует температуре 170 К, в то время как в наших экспериментах и в работе [11] максимальное поглощение наблюдается при низких температурах. Более того, в [11] обнаружено уменьшение стимулированного F -светом ИК-поглощения с ростом концентрации примесей Na^+ в KCl. Сравнение результатов [13] и [11] наводит на мысль, что в этих работах наблюдались разные электронные ловушки. Как показывают наши эксперименты, исследуемые электронные ловушки не однородны. При низких температурах преобладает поглощение ловушек a -, b -, и c -типа, которые практически все опустошаются при температуре 170 К, так что при высокой температуре преобладает поглощение ловушками d -типа. По-видимому, в исследованиях зависимости поглощения от концентрации примеси автор [13] имел дело именно с ловушками d -типа, в то время как в [11] изучались ловушки a -, b - и c -типа. Как было сказано выше, исследуемые электронные состояния проявляют свойства поляронов. В то же время, по крайней мере при низкой температуре, они неподвижны, в противном случае их время жизни даже при низкой температуре не могло бы быть большим. Поэтому мы имеем дело либо с так называемым связанным полярномом — полярномом, локализованным на каком-либо дефекте кристалла за счет достаточно слабого с ним взаимодействия, что позволяет ему демонстрировать свойства обычного по-

лярона, либо с полярномом малого радиуса, локализованным на любом обычном узле решетки, но способным только к прыжковому движению по аналогичным узлам за счет туннелирования или термоактивации. Поэтому кажется небезынтересным сравнение полученных экспериментальных характеристик исследуемого объекта с соответствующими величинами, предсказываемыми существующими теориями. Характер зависимости спектра оптического поглощения от температуры полностью совпадает с предсказаниями теоретической работы [14] по инфракрасному поглощению малого полярона.

Наблюдаемые в спектрах оптического поглощения и спектрах фотоионизации периодические осцилляции позволили определить величину участвующего в соответствующем процессе продольного оптического фонона [5]. Точность его определения достаточно велика, чтобы надежно установить, что величина фонона, участвующего в процессе фотоионизации больше, чем соответствующая величина, определенная из спектров оптического поглощения (см. таблицу).

Если предположить, что при фотоионизации происходит выброс электрона в зону проводимости, то разумно предположить, что требуемые для этого процесса фононы являются обычными LO -фононами кристалла, в то время как фононы, участвующие в формировании спектров оптического поглощения, представляют собой фононы, связанные с возбуждением внутренних степеней свободы полярона. Теоретическая работа [15] предсказывает "смягчение" активных фононных мод полярона по сравнению с аналогичными модами кристалла. В этом случае экспериментально найденная величина D есть величина "смягчения" фононных мод, соответствующих связанному полярону. Однако вполне возможно, что электрон покидает связанный полярон не в виде зон-

Параметры изученных полярных состояний в NaCl, KCl и KBr

Параметры	NaCl	KCl	KBr
H_a , eV	0.146	0.303 [12]	0.125
	0.22 [11]	0.33 [11]	0.17 [11]
H_b , eV	0.126	0.18 [12]	0.026
H_c , eV	0.111		0.017
E_{op} , eV	0.32 [6]	0.36 [7]	0.32 [7]
	0.33 [11]	0.36 [11]	0.32 [11]
E_{phc} , eV	0.53 [3]	0.71 [5]	0.57 [5]
E_i , eV	0.25 [3]	0.48 [5]	0.35 [5]
L_{op} , meV	31.6 [6]	24.8 [7]	20.0 [7]
	31.0 [11]	25.0 [11]	19.8 [11]
L_{phc} , meV	35.44 [3]	26.78 [5]	21.08 [5]
D , %	10.8 [5]	7.4 [5]	5.2 [5]

Примечание. Здесь E_{op} — положение максимума спектра оптического поглощения связанных полярных состояний, E_{phc} и E_i — положение максимума и спектральный порог фотоионизации этих же состояний, L_{op} и L_{phc} — энергии оптического продольного фонона, полученные соответственно из спектров оптического поглощения и фотоионизации, $D = (L_{phc} - L_{op})/L_{phc}$ — величина смягчения фононных мод согласно [5].

ного электрона, а вместе с окружающей его некоторой деформацией решетки, т. е. в виде свободного полярона. Тогда эта величина будет представлять собой разность "смягчения" фононных мод свободного и связанного поляронов.

Согласно работе Пекара [16], соотношение между величиной энергии полярона E_p , максимума оптического поглощения полярона E_{op} и спектрального порога его фотоионизации E_i имеет вид: $E_p: E_{op}: E_i = 1 : 2 : 3$. Соотношение $E_p: E_{op} = 1 : 2$ не плохо выполняется в NaCl и KBr для ловушек a -типа, а также в KCl для ловушек b -типа: $2H_a = 0.29 \text{ eV} (\simeq 0.32 \text{ eV})$ в NaCl, $2H_b = 0.36 \text{ eV} (\simeq 0.36 \text{ eV})$ в KCl и $2H_a = 0.25 \text{ eV} (\simeq 0.32 \text{ eV})$ в KBr (см. таблицу). Если по теории Пекара вычислить спектральный порог фотопроводимости самых мелких электронных состояний, то мы получим следующие величины: $3 \cdot H_c = 0.33 \text{ eV}$ в NaCl и $3 \cdot H_b = 0.54 \text{ eV}$ в KCl, которые удовлетворительно согласуются со спектральным порогом фотопроводимости (рис. 3) ~ 0.25 и $\sim 0.48 \text{ eV}$ в NaCl и KCl соответственно. Возможно, это говорит о наличии еще более мелких поляронных состояний. В кристаллах KBr для самой мелкой ловушки спектральный порог фотоионизации был бы равен 0.05 eV . Наша установка не позволяла работать при энергии фотонов меньше 0.2 eV , а реально, как видно из рис. 3, возможный диапазон был еще меньше и определялся величиной сигнала, необходимого для надежных измерений.

5. В результате проведенной работы показано, что поляронные состояния, ответственные за эффект стимулированной F -светом ИК-фотопроводимости в окрашенных ЦГК, представляет собой несколько видов электронных ловушек. В таблице приведены физические характеристики поляронных состояний, которые соответствуют ловушкам разных типов. Вопрос о природе исследованных ловушек остается открытым. Новую информацию об их природе могут дать, например, исследования электронных состояний в аддитивно окрашенных ЦГК.

Список литературы

- [1] Е.В. Коровкин, Т.А. Лебедкина. ФТТ **29**, 2807 (1987).
- [2] R.L. Wild, F.C. Brown. Phys. Rev. **121**, 1296 (1961).
- [3] Е.В. Коровкин, Т.А. Лебедкина. ФТТ **33**, 120 (1991).
- [4] Е.В. Коровкин, Т.А. Лебедкина. ФТТ **33**, 2483 (1991).
- [5] Е.В. Коровкин, Т.А. Лебедкина. ФТТ **37**, 3536 (1995).
- [6] Е.В. Коровкин, Т.А. Лебедкина. ФТТ **33**, 2807 (1991).
- [7] Е.В. Коровкин, Т.А. Лебедкина. ФТТ **35**, 642 (1993).
- [8] F. Vorns, G. Jacobs. Phys. Stat. Sol. (b) **43**, 283 (1971).
- [9] F. Carlier, G. Jacobs. Phys. Stat. Sol. (b) **89**, 193 (1978).
- [10] F. Carlier, G. Jacobs. Phys. Stat. Sol. (b) **89**, K95 (1978).
- [11] G. Jacobs. Phys. Stat. Sol. (b) **129**, 755 (1985).
- [12] Е.В. Коровкин, Т.А. Лебедкина. ФТТ **38**, 11, 3327 (1996).
- [13] I. Schneider. Solid State Commun. **25**, 1027 (1978).
- [14] J. Loos, J. Straka, J. Czech. Phys. **B39**, 316 (1989).
- [15] A.S. Alexandrov, H. Capellman. Phys. Rev. **B43**, 2042 (1991).
- [16] С.И. Пекар. ЖЭТФ **16**, 341 (1946).