

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ
В КРИСТАЛЛАХ КС1 НА ДЛИНЕ ВОЛНЫ 10,6 МКМ

В. Г. Артюшенко, Е. М. Дианов

УДК 535.341

В диапазоне 133-700 К измерена зависимость от температуры коэффициента объемного поглощения на 10,6 мкм в образцах кристаллов КС1. Определены параметры фундаментального поглощения. Установлено, что температурная зависимость примесного поглощения обусловлена уширением и сдвигом примесной полосы.

Получение высокопрозрачных ИК материалов вызывает большой интерес в связи с их использованием в силовой ИК оптике и для волоконных ИК световодов. Поглощение излучения в этих материалах в среднем ИК диапазоне обусловлено, в основном, двумя механизмами: фундаментальным многофонным поглощением и поглощением на различных примесях. Для фундаментального поглощения была экспериментально установлена /1,2/ и теоретически обоснована /3,4/ следующая зависимость коэффициента объемного поглощения β_t от частоты ω и температуры T:

$$\beta_t(\omega, T) = \beta_0 \frac{[n(\omega_0) + 1]^{\omega/\omega_0}}{n(\omega) + 1} \exp\left(-\frac{A_0 \omega}{\omega_0}\right), \quad (I)$$

где $n(\omega) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$ - плотность фононных состояний, ω_0 - частота оптических фононов, β_0 , A_0 - параметры, постоянные для данного кристалла. Как отмечалось в работах /4,5/, в формуле (I) необходимо учитывать температурную зависимость частоты оптических фононов $\omega_0(T)$ /6/.

В области частот, где $\beta_t \ll 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, примесное поглощение β_i в кристаллах, как правило, превышает β_t и коэффициент

изменяемого объемного поглощения $\beta_v = \beta_t + \beta_i$ определяется в основном β_i . Поскольку фундаментальное и примесное поглощение по-разному зависят от температуры, исследование температурной зависимости $\beta_v(\omega, T)$, возможно, позволило бы определить величины β_t и β_i .

В литературе известны две экспериментальные работы /7,8/, в которых температурная зависимость коэффициентов поглощения измерялась методом лазерной калориметрии в кристаллах KCl, NaCl и NaF на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм. Экспериментальная зависимость для KCl, полученная в /8/, существенно расходится с теоретической, основанной только на зависимости Бозе-Эйнштейна плотности фононных состояний от температуры:

$$\beta_t \sim \left[(n + 1)^{\omega/\omega_0} - n^{\omega/\omega_0} \right], \quad (2)$$

в которой не учитывается сдвиг ω_0 с температурой.

Некоторые возможные температурные зависимости примесного поглощения на лазерной частоте $\beta_i(\omega_L, T)$ рассмотрены в работах /9-11/.

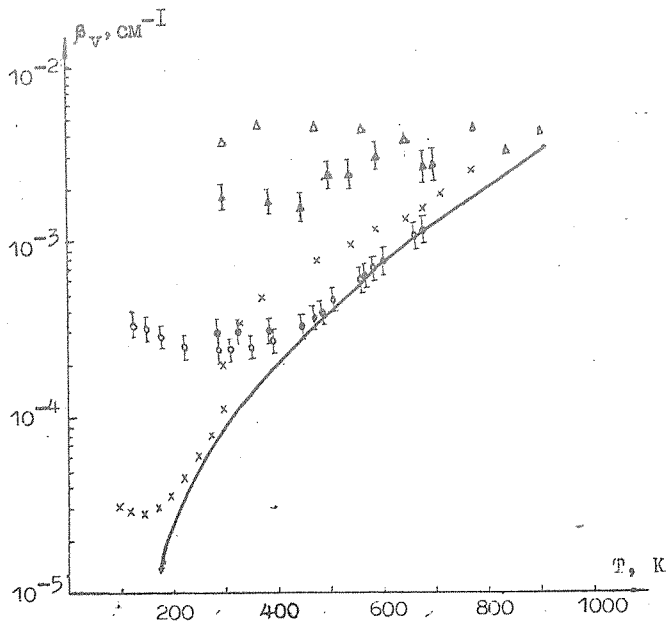
В нашей работе представлены результаты измерений зависимости от температуры коэффициентов объемного и поверхностного поглощения в кристаллах KCl на длине волны 10,6 мкм (943 см^{-1}). Измерения проводились методом лазерной калориметрии, в котором коэффициенты объемного и поверхностного поглощения измерялись по скорости нагрева образца проходящим излучением CO_2 -лазера на начальном участке кривой нагрева /12/. Для измерений в диапазоне температур от 133 К до комнатной использовался азотный криостат, подобный описанному в /8/. Выше комнатной температуры нагрев образца осуществлялся до 700 К.

Образцы для измерений выкалывались из кристаллов KCl, выращенных на воздухе методом Киропулоса, и имели поперечные размеры 1-2 см, длину - 7-10 см. Поверхность образца № I была оптически отполирована.

На рис. I представлены измеренные зависимости $\beta_v(T)$ для трех кристаллов KCl, а также приведены для сравнения данные работ /7,8/.

Из рисунка видно, что в кристаллах № 4,5 с объемным поглощением $\beta_v \geq 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, обусловленным высоким содержанием

примесей, отсутствует явно выраженная зависимость от температуры. Для более чистых кристаллов № 1,2 значения $\beta_V(T)$ при $T \lesssim 500$ К совпадают с кривой, рассчитанной по формуле (I) с учетом температурного смещения $\omega_0(T)$. При расчете предполагалось $\beta_T(300 \text{ К}) = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1} / \text{I}$ и наилучшее совпадение с экспериментальными значениями в указанной области получалось при $\omega_0 = \omega_{LO} = 214 \text{ см}^{-1}$, т.е. частоте продольных оптических фононов. Остальные параметры кривой имели значения: $\beta_0 = 4,34 \text{ см}^{-1}$, $A_0 = 4,22$, $\gamma = 1,34$.



Р и с. I. Температурная зависимость объемного поглощения β_V в образцах кристаллов КС1. Кривая - фундаментальное поглощение $\beta_T(T)$ (см. в тексте); \circ и \square - в образцах № 1 и 2 высокой чистоты; \square - в образце № 3 промышленного КС1; Δ - то же [7]; \times - в образце, выращенном в атмосфере CSl_2 [7,8/

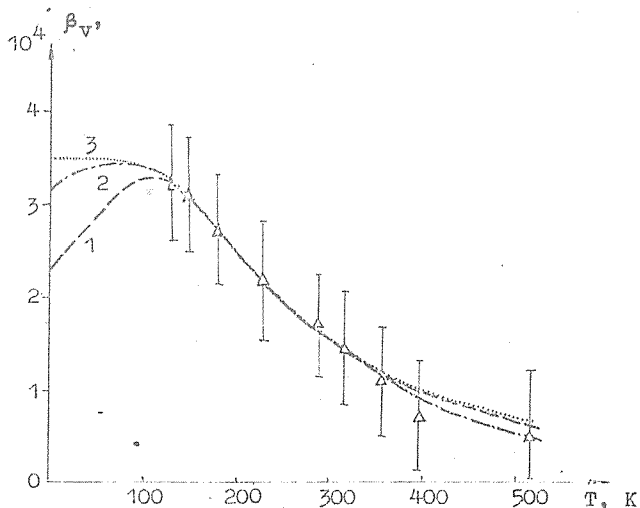
Считая, что измеренная нами в достаточно чистых кристаллах КС1 № 1,2 зависимость $\beta_V(T)$ в области (500+700 К) яв-

ляется фундаментальной - $\beta_t(T)$ (рис. 1), мы проанализировали зависимость от температуры примесного поглощения, которое мы определили как разность:

$$\beta_i(T) = \beta_v(T) - \beta_t(T). \quad (3)$$

Зависимость $\beta_i(T)$ представлена на рис. 2.

Мы рассмотрели два возможных механизма примесной температурной зависимости. Первый механизм основывается на предложении о независимости интегрального поглощения в примесной полосе от температуры. Такая независимость была обнаружена для внутренних молекулярных колебаний многих анионных примесей при $\omega_i > 3\omega_0 / 13, 14/$.



Р и с. 2. Температурная зависимость примесного поглощения в образце КС1 № 1, кривые - расчет: (1) для механизма уширения примесной полосы при $m = 2$ ($A = 1 \cdot 10^{-4} / K^2$; $B = 4 \text{ см}^{-1}$, $\omega_i = 947,5 \text{ см}^{-1}$; $C = 0,02 \text{ см}^{-1} / K$); (2) то же при $m = 3$ ($A = 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1} / K^3$; $B = 24 \text{ см}^{-1}$; $\omega_i = 951,7 \text{ см}^{-1}$; $C = 0,076 \text{ см}^{-1} / K$); (3) для механизма распада комплексов (см. текст)

Так как коэффициент примесного поглощения на лазерной частоте при лоренцовой форме можно представить в виде:

$$\beta_i(\omega_i, T) = \frac{\beta_i(\omega_i, T) [\Delta\omega(T)/2]^2}{[\omega_L - \omega_i(T)]^2 + [\Delta\omega(T)/2]^2}, \quad (4)$$

где интегральное поглощение $(\beta_i(\omega_i, T)\Delta\omega(T))$ не зависит от температуры, то зависимость примесного поглощения на лазерной частоте будет определяться зависимостями от температуры ширины полосы и положения ее максимума. По аналогии с работой /14/ мы предположили, что эти зависимости можно аппроксимировать выражениями вида:

$$\frac{1}{2} \Delta\omega(T) = AT^m + B, \quad (5)$$

$$\omega_i(T) = \omega_i(0) - CT. \quad (6)$$

Величины $\beta_i(\omega_i, T)$, A, B, $\omega_i(0)$, C определялись на ЭВМ методом наименьших квадратов при $m = 1 - 4$. Для $m = 3$ и 2 наблюдается хорошее соответствие рассчитанных кривых с результатами измерений (рис. 2). Неоднозначность величины m и других параметров является следствием ошибки измерений и многопараметричности выражения (4).

Полученный диапазон рассчитанных значений $\omega_i(300 \text{ K}) = 929-942 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\omega(300 \text{ K})/2 = 13-51 \text{ см}^{-1}$ можно сопоставить с примесной полосой на 940 см^{-1} с полушириной $\sim 30 \text{ см}^{-1}$, экспериментально наблюдаемой в кристаллах KCl, вращенных на воздухе /15/. Авторы указанной работы относят эту полосу к примесным колебаниям связи Cl-O (возможно, иона ClO_2^-). Более правдоподобная по значениям параметров величина $m = 2$ соответствует наиболее вероятному механизму модуляционного уширения полосы внутримолекулярного колебания.

Второй механизм примесной температурной зависимости может быть обусловлен наличием ассоциированных комплексов примесей и дефектов в кристалле, в полосу поглощения которых попадает лазерная частота (например, ClO_2^- ; анионная вакансия /9/). Если энергия связи в комплексе равна ΔE , то зависимость степени ассоциации от температуры $p = \beta_i(\omega, T)/\beta_i(\omega, 0)$ можно представить в виде /16/:

$$p/(1 - p^2) = zc \exp(\Delta E/kT), \quad (7)$$

где z — число возможных ориентаций комплекса (для KCl $z = 12$), c — молярная концентрация примесных ионов.

Методом наименьших квадратов были определены величины параметров выражения (7), аппроксимирующего экспериментальную зависимость $\beta_i(T)$, (рис. 2). Они составили: $\Delta E = 0,1$ эВ, $\beta_i(0) = 3,45 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $c = 2,65 \cdot 10^{-3}$. Рассчитанное значение концентрации примесных ионов является слишком высоким для исследованных кристаллов, в которых общая концентрация примесей не превышает 10^{-15} . Совпадение величины ΔE с данными работы /9/ является случайным, так как в использованной в этой работе формуле (аналогичной (7), но для $1 - p \ll 1$) опущен множитель 2 в знаменателе экспоненты и действительное значение энергии связи в /9/ составляет $\sim 0,2$ эВ.

На основании вышеизложенного мы считаем более вероятным механизм температурной зависимости примесного поглощения, в котором учитывается сдвиг примесной полосы и ее уширение с ростом температуры при постоянстве интегрального поглощения. Однако следует отметить, что этот механизм не всегда позволяет однозначно определять вид примеси по температурной зависимости на фиксированной частоте. В частности, это поглощение может быть обусловлено несколькими различными примесями, и измеряемая зависимость $\beta_i(\omega_L, T)$ будет являться суперпозицией их температурных зависимостей (см., например, результаты измерений в образцах промышленного KCl на рис. 2).

Коэффициент поверхностного поглощения, измеренный только в образце № 2, в пределах экспериментальной ошибки не зависел от температуры и составлял $\sim 5 \cdot 10^{-4}$, что совпадает с данными /8/. После длительного хранения образцов (~ 1 года) уровень поверхностного поглощения был существенно выше и возвращался к вышеуказанному только после нагревания до $T \geq 380$ К, что, по-видимому, связано с испарением адсорбированной воды с поверхности образца.

Различие полученных температурных зависимостей объемного и поверхностного поглощения подтверждает необходимость их раздельного измерения. Влияние поверхностного поглощения, которое не учитывалось в /7/, может быть одной из причин, приводящих

к расхождению наших результатов с данными этой работы (рис. 1) при $T > 300$ К. В основном же разный вид полученных зависимостей в нашей работе и в /7,8/ для КС1 обусловлен, по-видимому, разными способами выращивания кристаллов. В упомянутой работе КС1 выращивался методом Стокбаргера в реактивной атмосфере CS_2 .

В заключение авторы выражают свою признательность В. А. Молодцовой за помощь в проведении расчетов, В. Г. Плотниченко — за любезно предоставленный кристат, и Ю. П. Цяченко и Ю. Р. Закису — за полезные обсуждения результатов настоящей работы.

Поступила в редакцию
16 июля 1980 г.
После переработки
6 апреля 1981 г.

Л и т е р а т у р а

1. T. F. Deutsch, J. Phys. Chem. Sol., 34, 2091 (1973).
2. A. J. Barker, J. Phys. C, 5, 2276 (1972).
3. H. B. Rosenstock, J. Phys. Chem. Sol., 39, 649 (1978).
4. A. J. Barker, G. R. Wilkinson et al., Opt. Prop. of High Transp. Sol., Plenum Press, N-Y, 1975, p. 45.
5. B. Bendow, Appl. Phys. Lett., 22, 133 (1973).
6. S. S. Mitra. Opt. Prop. of Sol., Plenum Press, N-Y, 1969 p. 389.
7. J. A. Harrington, M. Hass, Phys. Rev. Lett., 31, 710 (1973).
8. J. M. Rowe, J. A. Harrington, Phys. Rev. B, 14, 5442 (1976).
9. T. F. Deutsch, Appl. Phys. Lett., 25, 109 (1974).
10. J. R. Hardy, B. S. Agrawal, Appl. Phys. Lett., 22, 236 (1973).
11. M. Flannery, M. Sparks, US Dep. Commers, NBS. Spec. Publ., No 509, 1977, p. 5.
12. В. Г. Артюшенко, Е. М. Дианов, Е. П. Никитин, Квантовая электроника, 5, 1065 (1978).
13. Ю. П. Цяченко, В. П. Демьяненко, ФТТ, II, 3626 (1969).

14. Т. И. Максимова, Н. Б. Решетняк, ФТТ, 20, 535 (1978).
15. H. G. Lipson, J. J. Larkin et al., J. Electr. Mat., 4, 1 (1975).
16. А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов, М., 1962 г., с. 115.