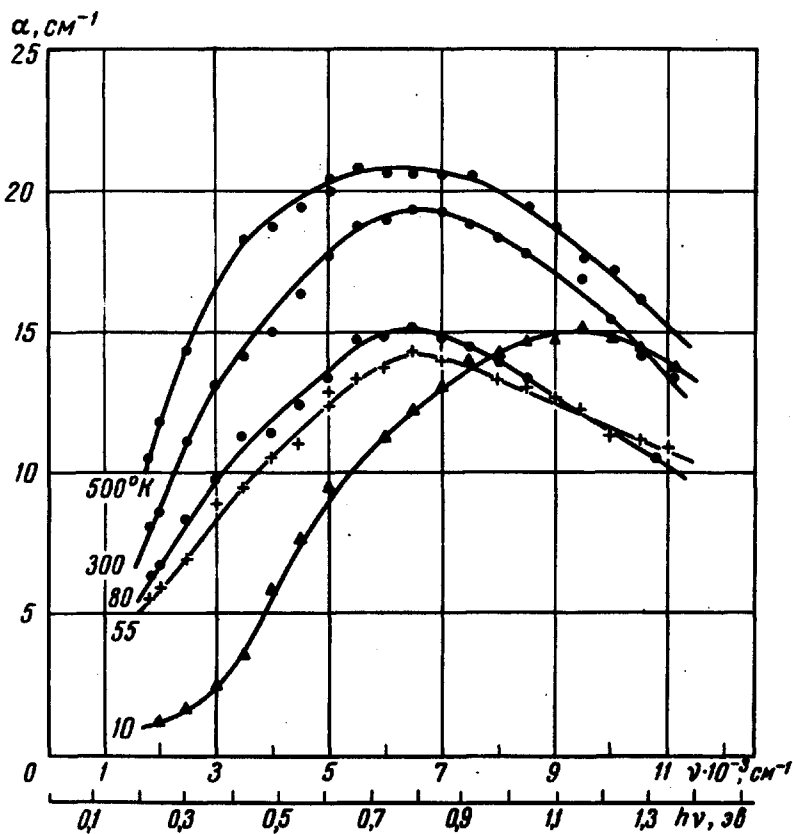


## ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ПРОВОДЯЩИХ КРИСТАЛЛАХ РУТИЛА

*В.Н.Богомолов, Д.Н.Мирлик*

Вопрос о возможной роли поляронов в проводимости ионных кристаллов дискутируется в литературе уже давно [1,2]. Однако трудности, возникающие при исследовании явлений переноса в кристаллах с малой подвижностью носителей тока и неоднозначность трактовки экспериментальных результатов приводят к противоречивости выводов различных исследователей, изучающих даже один и тот же материал. Подобная ситуация сложилась, например, в ходе исследования NiO [3].

Перспективным методом исследования вопроса о существовании полярной проводимости в кристаллах является изучение спектра оптического поглощения носителями тока.\* В данной работе в качестве объекта исследования избраны монокристаллы рутила ( $\text{TiO}_2$ ). Выбор этот был обусловлен тем, что исследование электрических характеристик рутила показало, что совокупность его электрических свойств непротиворечиво описывается в рамках теории поляронов малого радиуса, в то время, как применение обычных "зонных" представлений приводит к значительным трудностям [4].



Спектр поглощения в образце частично восстановленного  $\text{TiO}_2$ . Цифры около кривых означают температуру в  $^{\circ}\text{K}$ . Е  $\perp$  оси с. (Условия восстановления: вакуум  $\sim 10^{-2}$  мм рт.ст.  $820^{\circ}\text{C}$  50 мин)

Простейший способ введения доноров в рутил и создание заметной проводимости — это частичное его восстановление в результате отжига в вакууме или атмосфере водорода. При этом, как отмечено в ряде работ [5–10], в спектре поглощения появляется широкая полоса с центром около  $6000 \text{ cm}^{-1}$ . Происхождение этой полосы связывалось с поглощением на различного рода дефектах, возникающих при подобной тер-

мсоработке [6,7,9,10]. Однако, как показывают наши эксперименты, ни характер спектра, ни положение максимума на кривой поглощения не зависят от природы доноров. Мы исследовали образцы с введенными диффузией донорами Li и P и нестехиометрическими дефектами, возникающими при термообработке в вакууме и в водороде. Во всех случаях, как оказалось, величина поглощения является однозначной функцией электропроводности  $\sigma$  образцов, и для коэффициента поглощения в максимуме (около  $6600 \text{ см}^{-1}$ )  $\alpha_M$  выполняется при  $300^\circ \text{ K}$  условие:

$$\alpha_M (\text{см}^{-1}) / \sigma (\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}) = (5 \pm 1) \cdot 10^2 \text{ ом}.$$

К сказанному можно добавить также, что, как указывает Фредериксе [11], ссылаясь на частное сообщение Бланта, подобный спектр поглощения появляется и в случае донорной примеси ниобия, замещающего ионы титана в решетке рутила [12].

Исследование температурной зависимости спектра поглощения в частично восстановленном рутиле (рис.1) показало, что с понижением температуры интенсивность спектра уменьшается, что, очевидно, соответствует уменьшению концентрации носителей тока.

При температуре порядка  $10\text{-}20^\circ \text{K}$  пик при  $6600 \text{ см}^{-1}$  ( $0,82 \text{ эв}$ ) "вымораживается" и возникает иной спектр с максимумом около  $1,15 \text{ эв}$  обусловленный, по-видимому, поглощением на донорах. При тех же температурах согласно [11] в рутиле происходит резкое увеличение коэффициента Холла и падение проводимости. Выше  $300^\circ \text{K}$  интенсивность поглощения увеличивается слабо, полоса начинает уширяться. Отметим в этой связи, что поглощение на носителях тока в области собственной проводимости ( $1300^\circ \text{K}$ ) согласно данным работ [8-9] уже почти не зависит от частоты.

Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о том, что колоколообразная полоса в спектре поглощения проводящих кристаллов  $\text{TiO}_2$  связана с поглощением света носителями тока. Для внутризонного поглощения на носителях тока коэффициент поглощения является обычно монотонной функцией частоты  $\omega$ , конкретный вид которой определяется механизмом рассеяния (так, для рассеяния на продольных оптических фононах при слабой электрон-фононной связи  $\alpha(\omega) \sim \omega^{-5/3}$ ). Наблюдавшийся же в данной работе вид спектра поглощения свидетельствует о том, что носителями тока являются захваченные решеткой электроны, т.е. поляроны (по-видимому, поляроны малого радиуса). Характер спектра поглощения (широкий пик) обусловлен многофононным процессом, происходящим при фотовозбуждении или фотодиссоциации поларона. Большая ширина полосы (свыше  $1 \text{ эв}$ ) соответствует значительной энергии поляризационных фононов в  $\text{TiO}_2$  (около  $0,1 \text{ эв}$  [13]).

Разница между частотами низкотемпературного ( $10^\circ \text{K}$ ) и высокотемпературного пиков составляет около  $0,3 \text{ эв}$ , что значительно больше термической энергии ионизации доноров. Это кажущееся противоречие может быть объяснено, по-видимому, только при учете поляронного эффекта как для зонных так и для донорных электронов.

Подробное изложение экспериментальных данных и их обсуждение является предметом отдельной статьи.

Авторы признательны В.П.Жузе и М.И.Корифельду за интерес к работе, а также Е.К.Кудинову и Ю.А.Фирсову за полезную дискуссию.

Институт полупроводников  
Академии наук СССР

Поступило в редакцию  
21 февраля 1967 г.

### Литература

- [1] С.И.Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов. М-Л, 1951.
- [2] Н.Мотт, Р.Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах. ИЛ., М., 1950.
- [3] A.J.Bosman, C.Crevcoeur. *Phys. Rev.*, 144, 763, 1966.
- [4] В.Н.Богомолов, В.П.Жузе. ФТТ, 8, 2390, 1966.
- [5] D.C.Cronmeyer. *Phys. Rev.*, 87, 876, 1952.
- [6] D.C.Cronmeyer. *Phys. Rev.*, 113, 1222, 1959.
- [7] R.G.Breckenridge, W.R.Hosler. *Phys. Rev.*, 91, 793, 1953.
- [8] В.Н.Soffer. *J.Chem. Phys.*, 35, 940, 1961.
- [9] A.von Hippel, J.Kalnajs, W.B.Westphal. *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 779, 1962.
- [10] R.D.Carnahan, I.Q.Brittain. *J.Amer. Ceram Soc.*, 48, 365, 1965.
- [11] H.P.R.Frederikse, *J.Appl. Phys. Suppl. to* 32, № 10, 2211, 1961.
- [12] P.F.Chester. *J.Appl. Phys.*, 32, 866, 1961.
- [13] D.M.Eagles. *J.Phys. Chem Solids*, 25, 1243, 1964.
- [14] M.I.Klinger. *Phys. Stat. Sol.*, 11, 499, 1965.

---

\* Мы признательны М.И.Клингеру, обратившему наше внимание на это обстоятельство (см. также [14]).