

УДК 535.373

© 1991

СОСТОЯНИЯ АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ

А. И. Кузнецов, В. Н. Абрамов, В. В. Мюрк, Б. Р. Намозов

Для систематизации особенностей состояний автолокализованных экситонов (АЛЭ) в оксидах металлов третьей группы и других сложных оксидах привлекается фазовая диаграмма Суми. Для большой группы оксидов характерны состояния самосжавшихся АЛЭ, возникающих в результате совместного деформирования кристаллической решетки электроном и дыркой. Радиус таких АЛЭ мал, а симметрия низка. В случае противоположных по знаку деформационных потенциалов электрона и дырки получается фаза, отвечающая АЛЭ с ослабленной кулоновской связью. Радиус таких АЛЭ составляет несколько межатомных расстояний, а симметрия не отличается от макросимметрии кристалла (Sc_2O_3). Для ряда кристаллов в соответствии с предсказаниями диаграммы наблюдается сосуществование двух типов АЛЭ (Al_2O_3 , YAlO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). При этом наряду со самосжавшимися АЛЭ наблюдаются АЛЭ, имеющие ядром автолокализованную дырку.

Под сложными оксидами мы понимаем кристаллы оксидов, в элементарную ячейку (ЭЯ) которых входит более чем одна формульная молекула. Так, в ЭЯ оксида алюминия Al_2O_3 входят две «молекулы» Al_2O_3 , а в ЭЯ иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ восемь «молекул» (160 атомов).

Мы провели экспериментальные исследования экситонов в оксидах металлов третьей группы, представляющих собой важные структурные типы корунда (Al_2O_3), перовскита (YAlO_3), граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), биксбита (Y_2O_3 , Sc_2O_3). Для анализа ситуации мы привлекаем также данные других авторов, относящиеся к названным оксидам, кристаллам группы шеелита, кварца, ниобата лития и др.

Параметр крутизны σ_0 в формуле Урбаха для фундаментального поглощения оксидов металлов третьей группы однозначно указывает на сильное экситон-фононное взаимодействие в них ($\sigma_0 < 1$) [1]. Следствием сильного экситон-фононного взаимодействия является автолокализация экситонов [1]. Проведенные исследования автолокализованных экситонов (АЛЭ) в сложных оксидах показали по крайней мере два их примечательных свойства. Во-первых, совпадение в некоторых случаях симметрии излучательного состояния АЛЭ с макросимметрией кристалла [2] и, во-вторых, возможное сосуществование двух различных типов АЛЭ [3, 4].

Отметим, что в отличие от хорошо изученных щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) для оксидов неизвестно существование двухъядерных автолокализованных дырок (так называемых V_2 -центров). Класс сложных оксидов с обнаруженными проявлениями АЛЭ при этом, однако, достаточно обширен [1] и входящие в эту группу кристаллы отличаются типом химической связи, генеалогией энергетических зон, комбинацией элементов локальной и общей симметрии. Это делает актуальной попытку описания и классификации АЛЭ в оксидах с достаточно общих позиций, позволяющих проследить корреляцию с более известными типами АЛЭ в других кристаллах.

Для классификации АЛЭ в сложных оксидах мы привлекаем фазовую диаграмму экситонов в фононном поле, рассчитанную Суми [3]. Ранее

мы использовали диаграмму состояний (ДС) Суми для объяснения оптических и люминесцентных свойств Y_2O_3 и Sc_2O_3 [6, 7]; Тоядзава [8], Танимура и Ито [9] применили ДС для объяснения экситонных механизмов дефектообразования в твердых телах, что показывает ее весьма общий эвристический характер.

1. Фазовая диаграмма автолокализованных экситонов

Теория Суми рассматривает в адиабатическом приближении эффекты сильного экситон-фононного взаимодействия и описывает различные состояния АЛЭ. Рассмотрение касается экситонов Ванье и может быть отнесено также к экситонам с переносом заряда. Последнее обстоятельство делает ДС применимой и к некогерентным экситонам в сложных оксидах,

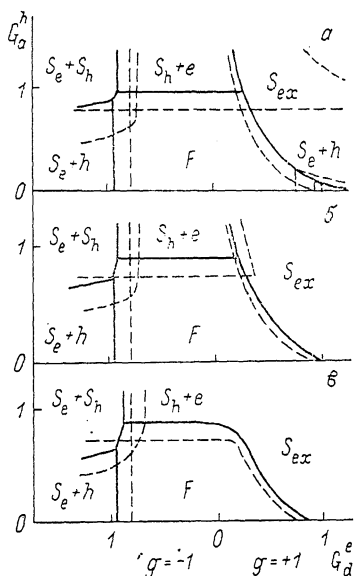


Рис. 1. Фазовые диаграммы экситонов в поле акустических фононов [5]. $G_c = 0.01$ (а), 0.1 (б), 0.2 (в).

G_c — константа кулоновского взаимодействия, G_a^h — константа электрон-фононного взаимодействия, G_b^h — константа дырочно-фононного взаимодействия.

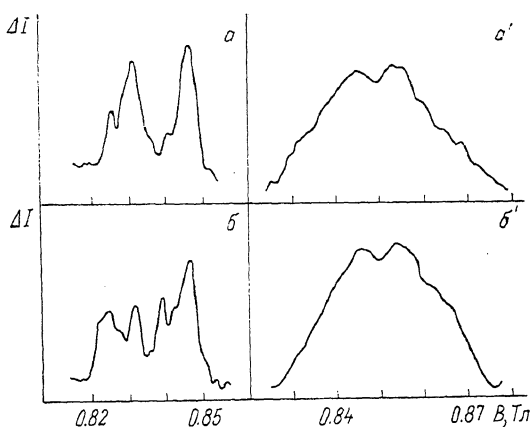


Рис. 2. Спектры ОДМР Y_2O_3 (а, б) и Sc_2O_3 (а', б').

B — магнитная индукция. $\nu = 23.66$ (а, б), 23.88 ГГц (а', б'). $B \parallel [100]$ (а, а'), $B \parallel [111]$ (б, б').

в которых радиус свободных экситонов близок межатомному расстоянию [1]. При расчетах фазовой диаграммы экситонов в поле акустических фононов электронно(дырочно)-фононное взаимодействие учитывалось посредством деформационных потенциалов. При этом выражение для энергии взаимодействия экситона с фононами, входящее в модель гамильтониана, содержит наряду с членами, описывающими по отдельности взаимодействие электрона и дырки с фононами, перекрестные члены, входящие туда с отрицательным знаком при совпадении знаков деформационных потенциалов электрона и дырки, и наоборот.

Специально отметим, что знаки деформационных потенциалов не определяются знаками заряда частиц, а зависят от характера состояний в соответствующей энергетической зоне. Фазовые диаграммы строятся в плоскости величин электрон-фононного и дырочно-фононного взаимодействия G_a^e и G_a^h (рис. 1, а—в). Величины ЭФВ G_a^e и ДФВ G_a^h определяются отношением энергии деформации частиц кристаллической решетки к кинетической энергии локализации, равной полуширине соответствующей

щей энергетической зоны. Для автолокализации очевидно по физическому смыслу $G_a^{(h)} \geq 1$. Ипользованное для расчета диаграмм рис. 1 отношение зонных масс дырки и электрона $\gamma_0 = m_h/m_e = 4$ является типичным для ШГК. Описанный расчет близок также ситуации в сложных оксидах с s -зонами проводимости и верхними валентными подзонами несвязывающего p -типа [1].

В обсуждаемой модели автолокализация экситонов является пороговым явлением: при монотонном изменении константы электрон-фононного взаимодействия появление локализационных минимумов происходит скачкообразно. Таким же образом изменяются параметры волновой функции экситона, описывающей его внутреннюю структуру. Сплошные линии на рис. 1 являются границами фаз, при переходе которых резко изменяется характер нижайшего экситонного состояния.

Таблица 1

Люминесценция автолокализованных («самосжавшихся») экситонов
(E_1 — энергия максимума полосы излучения,
 E_{ex} — энергия возбуждения)

Кристалл	E_1 , эВ	E_{ex} , эВ	Литературная ссылка
Al_2O_3	7.5	8.95	[1]
Y_2O_3	3.4	6.0	[1, 11]
β - Ga_2O_3	3.3	4.7	[12]
$YAlO_3$	5.9	8.0	[1]
$Y_3Al_5O_{12}$	4.9	7.0	[1]
$MgAl_2O_4$	5.6		
$CaWO_4$	2.7	4.6	[13]
$SrWO_4$	2.7		[14]
$PbWO_4$	2.7	4.0	[14]
SiO_2 (кр.)	2.8	10.2	[15]

Центральную часть F диаграмм занимает фаза свободных экситонов, для которых G_a^e и G_a^h недостаточно велики для автолокализации. При сильном взаимодействии с фононами дырок или электронов получаются две фазы АЛЭ, обозначенные на рис. 1 $S_h + e$ и $S_e + h$. «Сердцевинной» АЛЭ в этих фазах являются автолокализованные дырки S_h либо автолокализованные электроны S_e , другой партнер в экситонном тандеме может находиться на достаточно диффузной орбите.

Наиболее хорошо известным примером АЛЭ типа $S_h + e$ являются АЛЭ в ШГК. Такие состояния $S_h + e$ могут быть созданы двумя способами: 1) путем возбуждения в кристалле свободных экситонов и последующей автолокализации экситона как целого или же 2) опто- или термостимулированной «сборкой» АЛЭ из автолокализовавшейся дырки и освободившегося из ловушки электрона. Известны реакции, когда в кристаллах $CsBr$ АЛЭ получались при туннельной рекомбинации точечных дефектов (F - и H -центров) [10].

Теория Суми предсказала две дополнительные фазы АЛЭ: S_{ex} и $S_h + S_e$ (рис. 1). Рассмотрим вначале фазу S_{ex} . Даже если по отдельности ЭФВ и ДФВ недостаточно сильны для перехода электрона или дырки в автолокализованное состояние, то для экситона как целого автолокализация может все-таки произойти при сложении деформаций, создаваемых электронами и дыркой. Такие АЛЭ S_{ex} имеют малый радиус и были названы самосжавшимися (self-shrunked) [5]. Необходимость синхронного деформирования решетки электроном и дыркой в ходе образования АЛЭ типа S_{ex} приводит к тому, что методом рекомбинационной «сборки» S_{ex} непосредственно создать невозможно.

По нашему мнению, большинство из наблюдавшихся полос собственной люминесценции сложных оксидов принадлежит АЛЭ типа S_{ex} (табл. 1). Нам неизвестно ни одного случая наблюдения этих полос свечения в про-

цессах стимулированной или туннельной люминесценции, хотя измерения проводились при варьировании состава ловушек и во всем температурном диапазоне существования люминесценции [1, 3, 4, 11]. В то же время для кристаллов Y_2O_3 [2], $Y_3Al_5O_{12}$ [16] и SiO_2 [17] имеются данные по оптически детектируемому магнитному резонансу (ОДМР) излучательного состояния, свидетельствующие о малом (порядка атомного) радиусе АЛЭ.

Обратимся теперь к фазе $S_h + S_e$. В кристаллах возможна ситуация, когда $G_a^e > 1$ и $G_a^h > 1$, т. е. электрон и дырка находятся в состоянии полярнонов малого радиуса (автолокализованы) и сильно деформируют решетку. Если при этом деформационные потенциалы электрона и дырки имеют разные знаки ($g = -1$), то экситонный тандем, кроме кулоновского притяжения, на малых расстояниях будет испытывать отталкивание между электроном и дыркой через поле деформаций. Так как фононное отталкивание ослабляется с расстоянием быстрее, чем $1/r^3$, а кулоновское поле изменяется $\sim 1/r$, то может установиться равновесное состояние АЛЭ, имеющее сравнительно большой радиус в несколько межатомных расстояний [5]. Такое состояние АЛЭ с ослабленным кулоновским притяжением в экситонном тандеме Тоядзава назвал дихотомией экситона [8].

Некоторые сложные оксиды представляют собой удобный объект для экспериментальной идентификации таких АЛЭ большого радиуса. Точечная симметрия в сложных оксидах низка, в особенности для позиций кислорода (C_2 или C_1), в то время как макросимметрия может быть высокой, например кубической T_h для Sc_2O_3 и Y_2O_3 или O_h^{10} для ИАГ. С использованием ОДМР было обнаружено, что излучательное состояние АЛЭ в Sc_2O_3 не проявляет анизотропии (рис. 2). Этот факт можно прежде всего объяснить тем, что АЛЭ имеет радиус, не меньший, чем грань элементарного куба, длина которой в Sc_2O_3 , где в ЭЯ содержится 80 атомов, составляет четыре расстояния $Sc-O$ ($a = 9.845 \text{ \AA}$). Эксперимент с Sc_2O_3 был проведен нами ранее [2], но интерпретация результатов в духе ДС тогда не проводилась. В Sc_2O_3 , как и в оксиде переходного металла, в полярном состоянии могут быть не только p -дырки валентной зоны, но и d -электроны в зоне проводимости [18], что необходимо для осуществления фазы $S_h + S_e$. Дополнительными экспериментальными указаниями на реализацию фазы $S_h + S_e$ в Sc_2O_3 являются сложная кинетика свечения АЛЭ [6] и возможность рекомбинационной сборки АЛЭ [7].

Дихотомия АЛЭ реализуется, по-видимому, также в кристаллах $LiNbO_3$ (d -электроны). При этом, однако, мягкость кристаллической решетки и сильное ЭФВ в $LiNbO_3$ приводят к образованию электронных биполярнонов [19], в то время как излучательные рекомбинации электронов и дырок в $LiNbO_3$ малоэффективны [20].

2. Существование различных типов АЛЭ

Расчеты фазовой диаграммы показывают [5], что наряду с нижайшим автолокализационным состоянием в определенных областях вблизи границы раздела фаз существуют дополнительные автолокализационные состояния, генетически связанные с нижайшими состояниями в соседних фазах. Эти области выделены на рис. 1 штриховыми линиями. В частности, из рис. 1 можно видеть, что в достаточно большой части диаграммы

Таблица 2
Люминесценция АЛЭ типа $S_h + e$

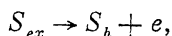
	E_1 , эВ	E_{ex} , эВ	$T_{эф}$, К	η
Al_2O_3	3.8	9.2	250	0.2
$YAlO_3$	4.2	7.5 ÷ 7.7	245	0.3
$Y_3Al_5O_{12}$	4.2	6.7 ÷ 6.8	220	0.5

может наблюдаться сосуществование таких двух различных типов АЛЭ, как S_{ex} - и $S_h + e$.

Возможность сосуществования нескольких типов АЛЭ является нетривиальной; на размер области сосуществования значительное влияние оказывает безразмерная величина константы кулоновского взаимодействия G_c (ср. рис. 1, а и б), достаточно большие значения G_c могут приводить к исчезновению границ раздела фаз (рис. 1, в). Следует отметить, что, согласно [5], основным эффектом, связанным с дополнительным учетом взаимодействия с оптическими фононами, является экранирование кулоновского взаимодействия, что приводит к дополнительному расширению области сосуществования нескольких фаз.

Мы полагаем, что по измерениям люминесценции состояния АЛЭ типа $S_h + e$, сосуществующие с состояниями типа S_{ex} , были обнаружены в Al_2O_3 [3, 4, 21, 22], $YAlO_3$ и $Y_3Al_5O_{12}$ [3, 22]. В табл. 2 мы приводим характеристики люминесценции АЛЭ типа $S_h + e$. Кроме положений полос свечения E_1 и возбуждения E_{ex} , указывается температура T_{ϕ} , при которой квантовый выход η максимален. В отличие от самосжавшихся АЛЭ типа S_{ex} состояния $S_h + e$ могут быть получены путем рекомбинационной сборки АЛЭ [1, 3, 4].

Физические процессы, приводящие к созданию АЛЭ того или иного типа, существенно различны, что проявляется как в сложном характере температурных зависимостей интенсивности люминесценции, так и в различных спектрах возбуждения свечений АЛЭ обоих типов [1, 7, 22, 23]. Хотя в определенных интервалах температур может наблюдаться антибатность интенсивностей свечения, в общем случае она не связана с процессами прямой конверсии



а является следствием сложных процессов стадии возбуждения [22]. Различные процессы, приводящих к созданию АЛЭ типа S_{ex} и $S_h + e$, проявляется, например, при изучении кинетики люминесценции Al_2O_3 , возбуждаемой импульсами высокоэнергетичных электронов [24], где наряду с малоинерционной люминесценцией 7.5 эВ (S_{ex}) наблюдается «заторможенное» разгорание люминесценции 3.8 эВ ($S_h + e$).

Из-за малой интенсивности люминесценции при $T \sim 4$ К наиболее прямые данные ОДМР о структуре АЛЭ типа $S_h + e$ труднодоступны. Можно предположить, что «сердцевинной» АЛЭ типа $S_h + e$ могут быть автолокализованные дырки в виде O^- . Спектры ЭПР с наблюдавшейся суперсверхтонкой структурой, свидетельствующей о возможном бездефектном окружении центра O^- ближайшими лигандами, были получены для $CaWO_4$ [25], $LiNbO_3$ [26], $YAlO_3$ [27].

Ранее мы гипотетически связывали наблюдавшиеся эффекты сосуществования с особенностями структуры валентных зон сложных оксидов, в частности с выделением в них подзон $2p$ -состояний несвязывающего и связывающего типа, что позволяло учесть особенности спектров возбуждения как люминесценции, так и других эффектов, связанных с сосуществующими АЛЭ [1, 3, 22, 23].

Хотя модельные расчеты фазовых диаграмм [5] далеки от реальной ситуации, где для сложных оксидов актуален учет сложной структуры в первую очередь валентной зоны, они представляют несомненную эвристическую ценность, указывая на возможность даже при столь простых предположениях сосуществования различных типов АЛЭ.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Кузнецов А. И., Абрамов В. Н., Мюрк В. В., Намозов Б. Р. // Труды Ин-та физики АН ЭССР. 1989. Т. 63. С. 19—42.
- [2] Hayes W., Kane M. J., Salminen O., Kuznetsov A. I. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1984. V. 17. N 14. P. L383—L387.
- [3] Кузнецов А. И., Намозов Б. Р., Мюрк В. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3030—3037.

- [4] Кулис П. А. // Авторефер. канд. дис. Рига, 1987.
- [5] Sumi A. // J. Phys. Soc. Jap. 1977. V. 43. N 4. P. 1286—1294.
- [6] Abramov V. N., Ermoshkin A. N., Kuznetsov A. I., Mürk V. V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. V. 121. N 1. P. K59—K63.
- [7] Кузнецов А. И., Куусманн И. Л. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49. № 10. С. 2026—2031.
- [8] Toyozawa Y. // Physica B+C. 1983. V. 117B+118B. Part 1. P. 23—29.
- [9] Tanimura K., Itoh N. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1988. V. B33. P. 815—819.
- [10] Луцник Ч. Б., Васильченко Е. А., Луцник А. Ч., Луцник Н. Е., Соовик Х. А., Тайиров М. М. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32. № 9. С. 568—571.
- [11] Кузнецов А. И., Абрамов В. Н., Уйбо Т. В. // Опт. и спектр. 1985. Т. 58. № 3. С. 603—606.
- [12] Васильцев В. И., Захарко Я. М. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 1. С. 131—135.
- [13] Treadaway M. J., Powell R. C. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. N 10. P. 4003—4011.
- [14] Реут Е. Г. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1979. Т. 43. № 6. С. 1186—1193.
- [15] Силинь А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига, 1985. 244 с.
- [16] Hayes W., Jamaga M., Robbins D. J., Cockayne B. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1980. V. 13. N 36. P. L1085—L1089.
- [17] Hayes W., Kane M. J., Salminen O., Wood R. L., Doherty S. P. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1984. V. 17. N 16. P. 2943—2951.
- [18] Абрамов В. Н., Ермошкин А. Н., Кузнецов А. И. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1703—1711.
- [19] Koppitz J., Schirmer O. F., Kuznetsov A. I. // Europhys. Lett. 1987. V. 4. N 9. P. 1055—1059.
- [20] Koppitz J., Schirmer O. F., Wöhlicke M., Kuznetsov A. I., Grabmaier B. C. // Ferroelectric. 1989. V. 92. P. 233—241.
- [21] Кулис П. А., Рачко З. А., Спрингис М. Е., Тале И. А., Янсонс Я. Л. // Известия АН ЛатвССР, сер. физ.-техн. наук. 1987. № 2. С. 30—33.
- [22] Намозов Б. Р. // Автореф. канд. дис. Тарту, 1987.
- [23] Кузнецов А. И., Намозов Б. Р., Мюрк В. В. // Изв. АН ЭССР, сер. физ., мат. 1987. Т. 37. № 2. С. 193—196.
- [24] Mürk V. V., Kuznetsov A. I., Namozov B. R. // Phys. Stat. Sol. (a). 1981. V. 63. N 2. P. K131—K135.
- [25] Born G., Hofstaetter A., Scharmann A. // Phys. Stat. Sol. 1970. V. 37. N 1. P. 255—265.
- [26] Корради Г., Полгар К., Зарицкий И. М., Ракитина Л. Г., Дерюгина Н. И. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 115—122.
- [27] Schirmer O. F., Beazley K. W., Berlinger W., Diehl R. // Phys. Rev. 1975. V. 11. N 11. P. 4201—4211.

Институт физики АН ЭССР
Тарту

Поступило в Редакцию
18 декабря 1990 г.