

Фотолюминесценция и фотоиндуцированный перенос заряда в $\text{KTaO}_3 : \text{Cr, Li}$

© А.В. Барышев, С.А. Басун, В.С. Вихнин, В.А. Трепаков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 19 мая 1997 г.)

Изучены спектрально-кинетические свойства люминесценции образца $\text{KTaO}_3 : 0.1\% \text{Cr}, 10\% \text{Li}$ (молярный процент в шихте) в широком температурном интервале (2–300 К). В спектрах люминесценции $\text{KTaO}_3 : 0.1\% \text{Cr}, 10\% \text{Li}$ обнаружена интенсивная узкая R -линия, характерная для ионов Cr^{3+} , с хорошо выраженным структурированным электрон-колебательным крылом. В то время как ширина R -линии в образцах, соактивированных ионами Li , лишь на 120% больше, чем в кристаллах, активированных только хромом, интенсивность R -люминесценции при наличии лития возрастает на несколько порядков величины. Показано, что в механизме возбуждения люминесценции наряду с внутрицентровым механизмом доминирующую роль играет механизм, связанный с фотопереносом заряда, который приводит к специфической кинетике фотолюминесценции. Рассмотренная модель возбуждения люминесценции опирается, в частности, на существенную роль в этом процессе поляронного захвата электрона на дипольный центр Li^+ вследствие существования характерной мелкой электронной ловушки.

Кристаллы со структурой типа перовскита с ионно-ковалентным характером химической связи (KTaO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3) являются примерами систем, значительную роль в формировании свойств которых играет ковалентность, обусловленная процессами переноса заряда. Последнее обстоятельство приводит и к проявлению существенных эффектов фотоиндуцированного переноса заряда, которые, например, были обнаружены в SrTiO_3 [1], BaTiO_3 [2] и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ [3]. Так, в [1] был обнаружен рекомбинационный характер возбуждения R -линии люминесценции иона Cr^{3+} в SrTiO_3 .

Выяснение роли процессов фотоиндуцированного переноса актуально и для модельной системы KTaO_3 , где вклад ионности несколько выше, чем в случае SrTiO_3 . В то время как природа и свойства иона Cr^{3+} в SrTiO_3 уже сравнительно хорошо изучены, свойства иона Cr^{3+} в KTaO_3 остаются во многом непонятными. В кристаллах KTaO_3 , выращенных с введением в шихту Cr_2O_3 , люминесценция, связанная с ионом Cr^{3+} , наблюдается далеко не всегда; кроме того, литературные данные по исследованию ЭПР спектров Cr^{3+} отсутствуют. Вместе с тем в кристаллах KTaO_3 , легированных и Cr и Li , люминесценция, связанная с ионом Cr^{3+} , как правило, наблюдается.

Это делает необходимым исследование механизмов фотовозбуждения и характеристик фотолюминесценции иона Cr^{3+} в KTaO_3 . Подобное рассмотрение является предметом настоящей работы, в которой представлены результаты исследования фотолюминесценции в кристаллах $\text{KTaO}_3 : \text{Cr}$, содержащих также нецентральные примеси Li^+ . Последние, как будет показано, могут существенно влиять на характер фотовозбуждения люминесценции.

1. Экспериментальные результаты

1) *Люминесценция.* В исследованных нами спектрах люминесценции образца $\text{KTaO}_3 : 0.1\% \text{Cr}, 10\% \text{Li}$ (молярный процент по шихте) при $T = 2$ и 78 К наблюдается узкая линия люминесценции ($\lambda = 7453 \text{ \AA}$, $\delta = 12 \text{ \AA}$, $T = 78 \text{ К}$) с хорошо выраженным электрон-колебательным крылом (рис. 1). Ранние исследования спектров люминесценции в танталате калия выполнены в [4] на примере образца $\text{KTaO}_3 : \text{Cr}$ с процентным содержанием хрома порядка $10^{-3} \text{ mol.}\%$ и при температурах жидкого гелия и азота. Спектр люминесценции $\text{KTaO}_3 : \text{Cr}$ ($10^{-3} \text{ mol.}\%$) также имел узкую, но значительно менее интенсивную линию люминесценции ($\lambda = 7456 \text{ \AA}$, $\delta = 5 \text{ \AA}$, $T = 78 \text{ К}$) и электрон-колебательную структуру, причем узкая линия люминесценции трактовалась как внутрицентровый излучательный переход ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. Аналогично [4] мы связываем узкую линию с бесформенным переходом ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ иона Cr^{3+} . Сравнение наших результатов с результатами работы [4] позволяет заключить, что введение Li приводит к уширению бесфонной линии люминесценции и небольшому смещению ее в область высоких энергий. Наблюдаемое неоднородное уширение связано с эффектом внутренних полей, сопровождающих случайное распределение ионов Li^+ в K^+ -подрешетке матрицы. Сдвиг R -линии в коротковолновую область может быть связан с увеличением величины кристаллического поля вследствие уменьшения в среднем постоянной решетки, вызванного допированием примесью замещения Li^+ . Отсутствие какого-либо расщепления R -линии (как и в работе [4]) при понижении температуры до гелиевой показывает, что локальный центр Cr^{3+} сохраняет кубическую симметрию в узле иона Ta^{5+} .

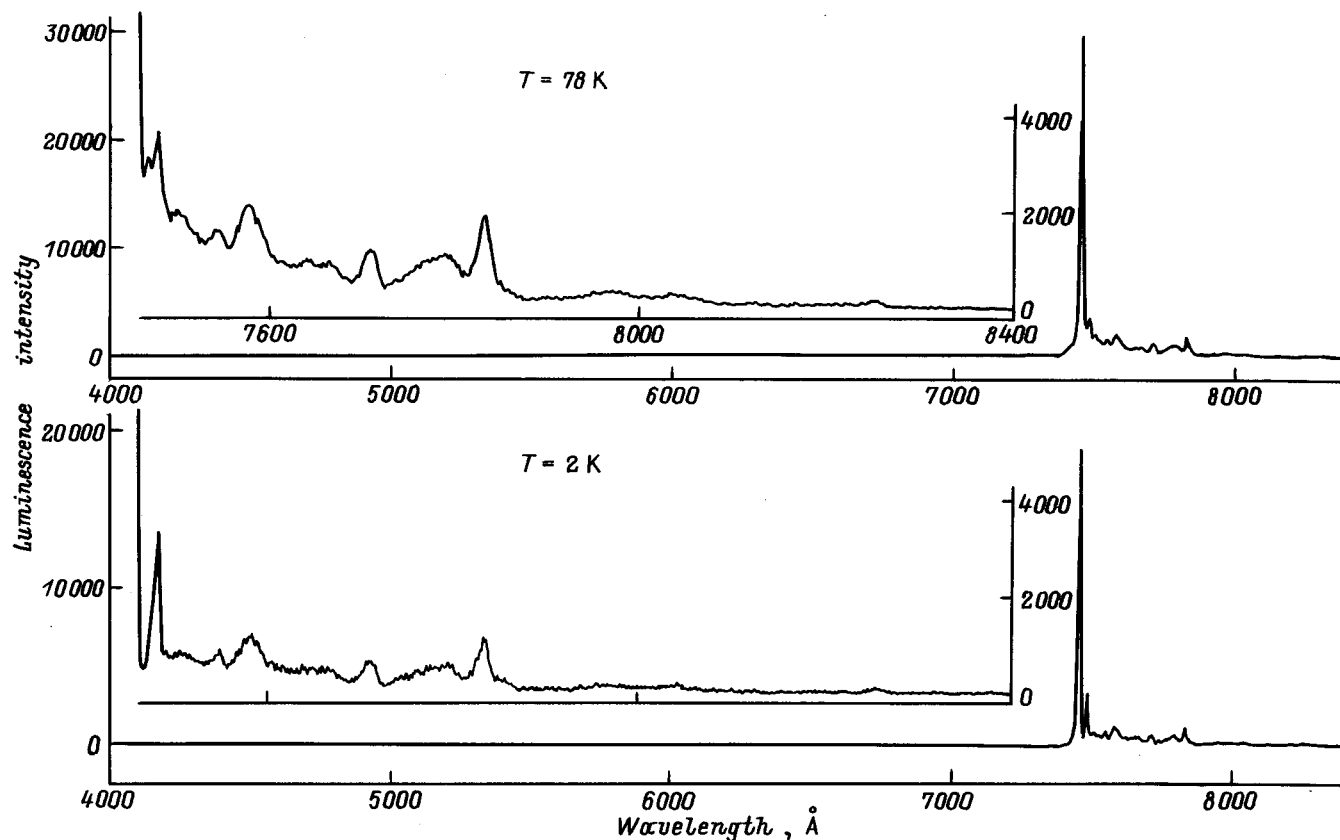


Рис. 1. Спектры люминесценции $\text{KTaO}_3 : \text{Cr}, \text{Li}$ при $T = 78$ и 2 К. Длина волны возбуждения 3660 \AA . На вставках более подробно представлена стоксова часть спектра.

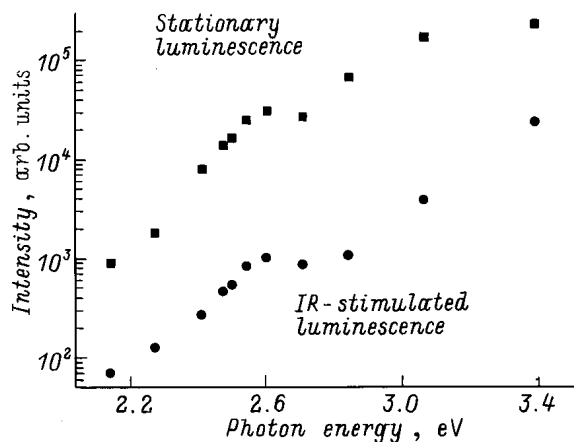


Рис. 2. Спектра возбуждения стационарной и ИК-стимулированной люминесценции.

Необходимо также отметить важную роль нецентральной примеси Li^+ в усилении и, следовательно, в возможности наблюдения R -люминесценции. Введение Li , по-видимому, либо облегчает растворимость хрома в KTaO_3 вследствие более легкого образования промежуточных хромосодержащих соединений в процессе синтеза, либо увеличивает концентрацию ионов хрома в зарядовом состоянии Cr^{3+} вследствие влияния примеси Li^+ на положение уровня Ферми.

2) *Спектр возбуждения.* Спектр возбуждения стационарной R -люминесценции изучался при 78 K , в качестве источников возбуждения использовались спектральные линии аргонового лазера и ртутной лампы высокого давления с резонансными фильтрами. Для исключения ультрафиолетового и инфракрасного возбуждения от обоих источников дополнительно использовались стеклянные светофильтры СЗС21 и СЗС22. Поскольку интенсивность наблюдаемой R -люминесценции линейно

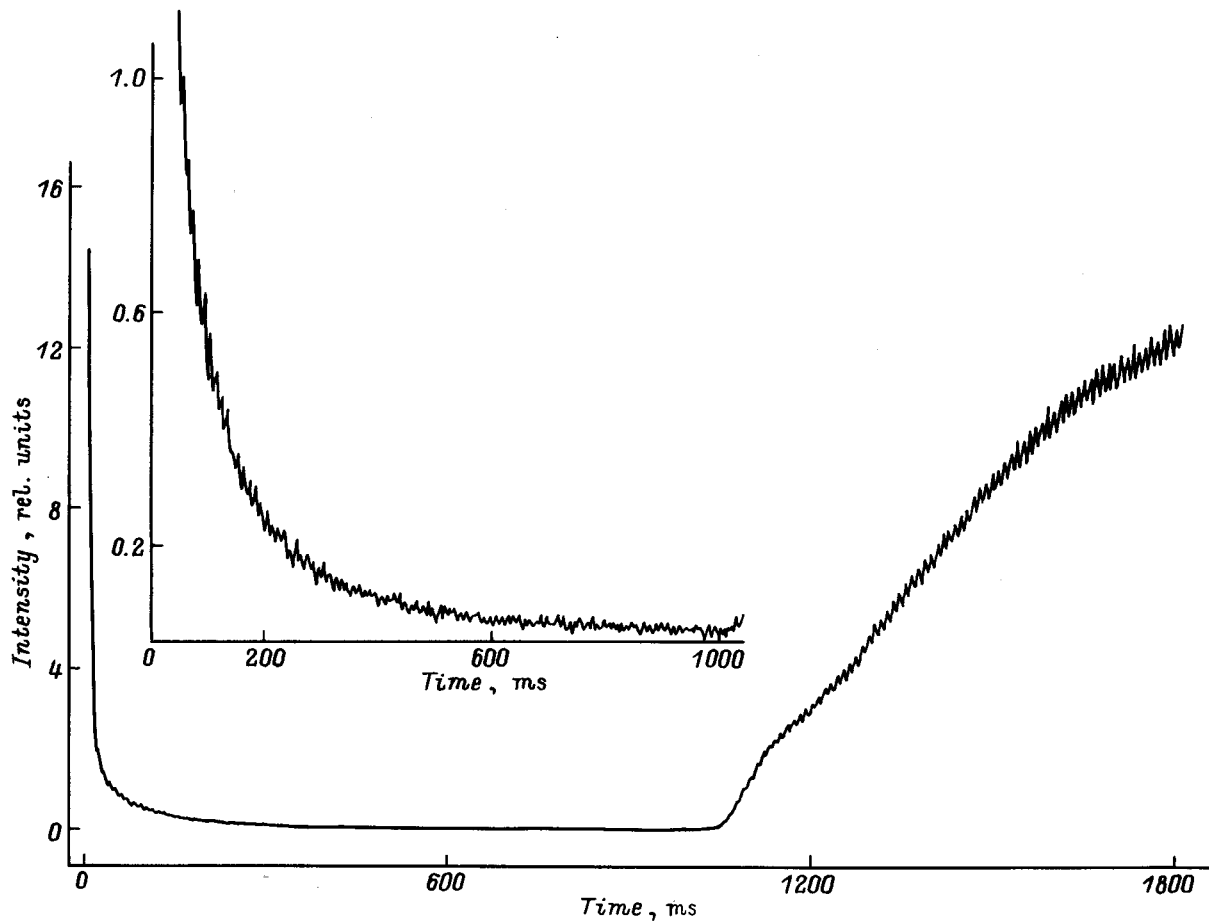


Рис. 3. Кинетика спада и нарастания R -люминесценции при периодическом возбуждении (3660 \AA , $T = 78 \text{ K}$). На вставке — кинетика распада люминесценции.

зависит от мощности возбуждения, спектр возбуждения нормирован на поток фотонов.

На рис. 2 приведен спектр возбуждения стационарной R -люминесценции. В спектре отчетливо видны две полосы возбуждения, низкочастотная с длинноволновым краем $< 2.25 \text{ eV}$ и более интенсивная с порогом ниже 2.8 eV .

3) *Кинетика при выключении возбуждения.* Исследования кинетики люминесценции при выключении оптического возбуждения в видимом диапазоне продемонстрировали, что после прерывания возбуждения наблюдается быстрое ($\sim 10 \text{ ms}$) уменьшение интенсивности люминесценции практически до темнового счета. Однако детальное исследование кинетики распада R -люминесценции показало, что наряду с быстрой компонентой затухания существует и медленная, значительно менее интенсивная (на несколько порядков) компонента (рис. 3). Характерное время медленного распада порядка 1000 ms , полный распад длится десятки минут.

4) *Кинетика при включении ИК-света.* Интересной особенностью кинетики исследуемой люминесценции является эффект ИК-стимулированной вспышки R -люминесценции иона Cr^{3+} , а именно при полном распаде стационарной R -люминесценции по-

сле прерывания оптического возбуждения наблюдается ИК-стимулированная R -люминесценция ($E_{IR} < E_R$). Включение ИК-света, более длинноволнового, чем R -люминесценция (лампа накаливания со стеклянными светофильтрами ИКС7 и КС19, диапазон пропускания $1\text{--}3 \mu\text{m}$), через различные промежутки времени после выключения предшествующего оптического возбуждения в видимом диапазоне приводит к возникновению вспышки R -люминесценции, за которой следует медленный спад (рис. 4). Интенсивность этой нестационарной R -люминесценции зависела от длины волны предшествующего возбуждения, причем чем короче длина волны света, тем больше интенсивность нестационарной люминесценции, при этом наблюдается ее независимость от интенсивности предшествующего возбуждения (рис. 2). Интересно отметить и тот факт, что интенсивность нестационарной ИК-стимулированной люминесценции может превосходить уровень стационарной R -люминесценции (возбуждающейся, например, светом с длинами волн $\lambda = 3660$ и 4050 \AA). При этом длительность этой нестационарной R -люминесценции не зависит ни от интенсивности, ни от энергии кванта предшествующего возбуждения.

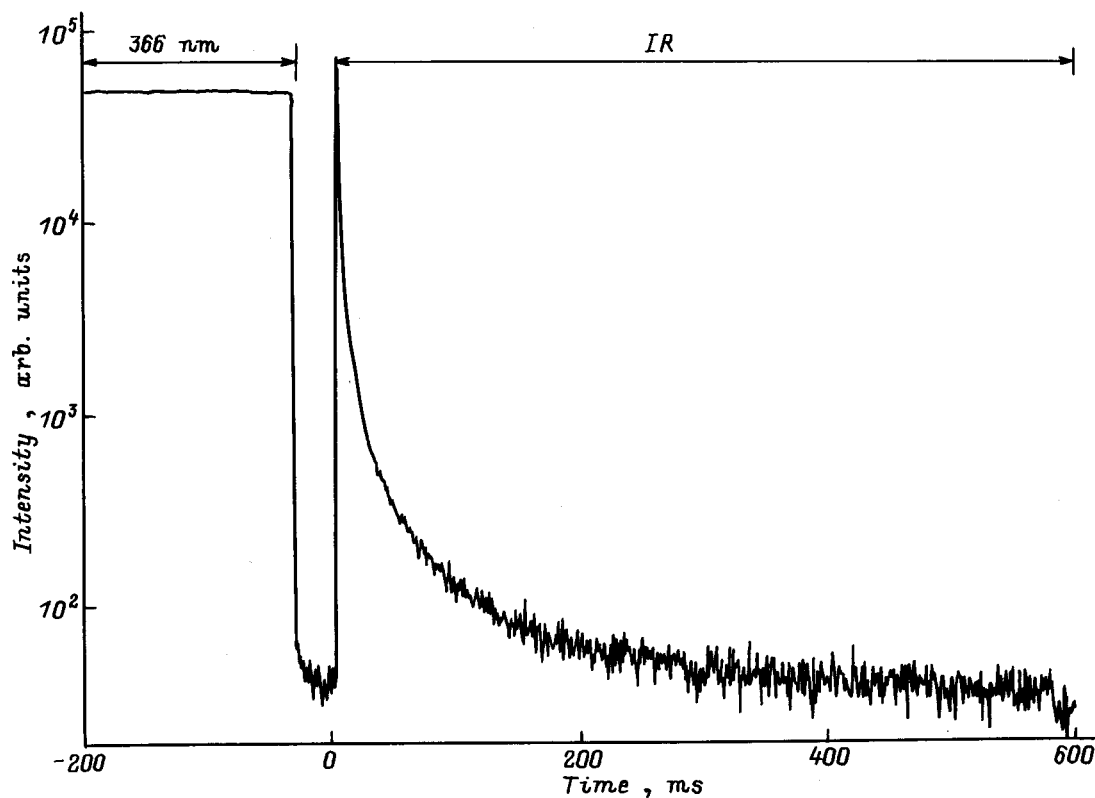


Рис. 4. ИК-стимулированная R -люминесценция ($h\nu_{IR} < h\nu_R$).

5) *Спектр возбуждения ИК-стимулированной R -флуоресценции.* Независимость интенсивности ИК-стимулированной люминесценции от интенсивности предшествующего возбуждения в видимом спектральном диапазоне позволила получить ее спектр возбуждения (рис. 2). Наблюдается очевидная схожесть спектров возбуждения ИК-стимулированной и стационарной люминесценции, т. е. в спектре присутствуют две полосы возбуждения с совпадающими длинноволновыми краями.

6) *Кинетика нарастания.* Рис. 5 иллюстрирует кинетику нарастания R -люминесценции при прерывистом периодическом возбуждении прямоугольными импульсами. Исследования проводились при различной длительности Δt пребывания образца в темноте при $T = 2$ и 78 К. При относительно коротком промежутке Δt (~ 10 ms) наблюдается быстрая кинетика нарастания с характерным временем ~ 10 ms, соответствующим радиационному времени в ситуации магнитодипольных переходов в условиях O_h -симметрии. При увеличении Δt (до 100 ms) начинает проявляться медленная компонента. При временах Δt порядка 500 ms быстрая компонента практически отсутствует, а медленная компонента характеризуется постоянной времени ~ 200 ms. Отсюда следует пропорциональность времени нарастания R -люминесценции (до максимального значения) длительности временного промежутка в темноте. Скорость нарастания R -люминесценции зависит от температуры; так, при $\Delta t = 1$ s время нарастания люминесценции заметно больше при $T = 78$ К, чем при $T = 2$ К (рис. 5).

2. Обсуждение результатов

1) *Феноменология рекомбинационного механизма возбуждения R -люминесценции.* Результаты, представленные в п. 6 раздела 1, подтверждают, что кинетика нарастания R -люминесценции в рассматриваемом образце при данных условиях эксперимента не обуславливается только радиационным внутрицентровым поглощением света ионами Cr^{3+} с последующим высвечиванием ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$. Главным образом (опыты с большими Δt) она определяется гораздо более длительными процессами заселения и распада промежуточных состояний с очень большими временами жизни, распад которых и приводит к возбуждению 2E -состояния иона Cr^{3+} . Кроме того, как следует из результатов исследования кинетики люминесценции при выключении возбуждения (п. 3 раздела 1), естественно связать медленную компоненту затухания интенсивности люминесценции со спонтанным распадом промежуточных состояний с большими временами жизни, питающих R -люминесценцию посредством заселения 2E -состояния ионов Cr^{3+} .

Очевидно, что возбуждение R -люминесценции в образце $\text{KTaO}_3 : \text{Li}, \text{Cr}$ в оптическом диапазоне является следствием, как минимум, двух механизмов: число внутрицентрового возбуждения перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ иона Cr^{3+} и заселения 2E -уровня в результате распада некоторых долгоживущих состояний (природа которых будет обсуждаться в дальнейшем), заселяемых при оптическом возбуждении образца. Распад этих состояний может быть

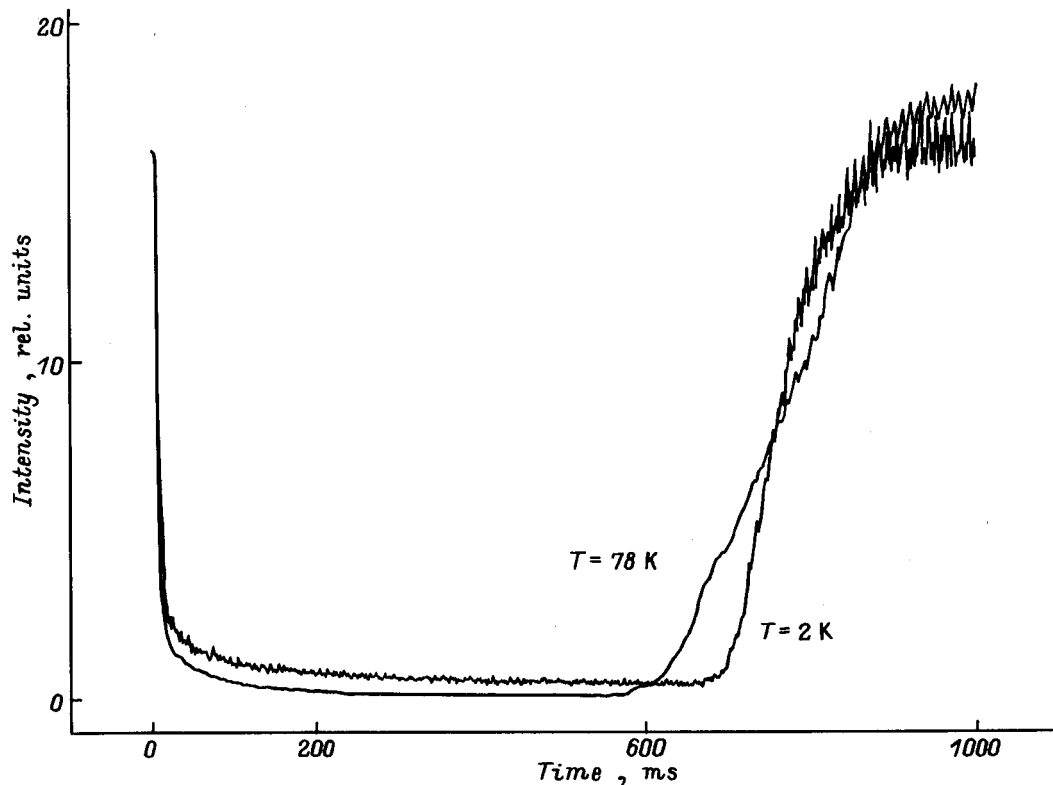


Рис. 5. Кинетика R -люминесценции при периодическом возбуждении прямоугольными импульсами.

как фотостимулированным, так и спонтанным, при этом, вероятно, существует несколько таких промежуточных состояний. Важную роль промежуточных состояний иллюстрирует сложная кинетика нарастания стационарной R -люминесценции: так, при включении постоянного оптического возбуждения после ИК-засветки и полного распада стимулированной R -люминесценции уровень R -люминесценции, достигнув максимума, начинает медленно спадать до своего стационарного значения. Здесь

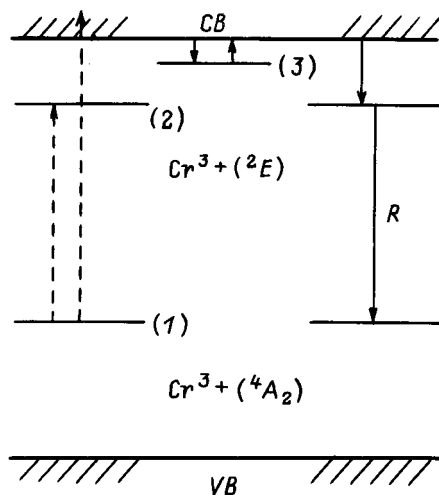
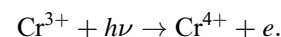


Рис. 6. Схема уровней иона Cr^{3+} в запрещенной зоне кристалла танталата калия.

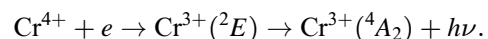
процесс заселения и распада локализованных состояний прямо влияет на интенсивность R -люминесценции, причем этот эффект наблюдается на всех длинах волн возбуждения.

Обсудим теперь возможную модель, объясняющую представленные выше результаты экспериментов (рис. 6).

При включении оптического возбуждения возможны два процесса. Во-первых, внутрицентровое поглощение ионом Cr^{3+} кванта света (как резонансное поглощение ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, так и поглощение в U -, Y -полосы с последующей релаксацией в 2E -состояние и R -люминесценцией). Однако, как показывает эксперимент, вклад этого процесса крайне мал (медленное нарастание R -люминесценции со временем ~ 200 ms при периодическом возбуждении с большим периодом $T = 2$ s вместо ожидаемого нарастания с постоянной времени ~ 10 ms). Во-вторых, электрон с уровня 4A_2 может забрасываться в зону проводимости, при этом будет происходить перезарядка иона Cr^{3+} с рождением электрона проводимости



Далее также возможны два параллельных процесса. Так, электрон, заброшенный в зону проводимости, может захватиться ионом Cr^{4+} с образованием Cr^{3+} в 2E -состоянии



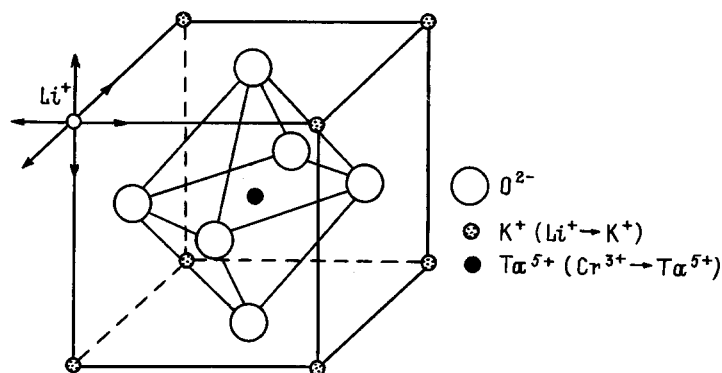
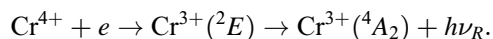


Рис. 7. Геометрия равновесных смещений нецентрального иона Li^+ из узла иона K^+ в кристалле KTaO_3 .

Однако вероятность подобного процесса невысока вследствие кулоновского отталкивания электрона вблизи иона Cr^{4+} , замещающего ион Ta^{5+} .

Иная ситуация возникает, когда электрон захватывается на притягивающий локальный центр с достаточно большим сечением захвата. При этом может возникать неглубокое локализованное состояние (природа такого состояния будет обсуждаться в следующем разделе). Далее при непрерывном возбуждении происходит высвобождение электронов с таких ловушек. Параллельно с процессами дальнейших многократных перезахватов на подобные ловушки происходит и сравнительно редко реализующийся захват фотоэлектрона на ион Cr^{4+}



Доказательством существования неглубоких локализованных состояний в наших экспериментах является факт существования ИК-стимулированной R -фосфоресценции при энергиях кванта возбуждения < 1.7 eV.

2) *Природа мелкого уровня захвата.* В качестве локального центра, который может служить эффективной ловушкой электронов, рассмотрим нецентральный ион Li^+ (рис. 7), который обладает значительным электрическим и упругим дипольным моментом. В связи с этим можно ожидать, что вероятность захвата электрона на нецентральный ион Li^+ существенно больше, чем вероятность захвата на ион Cr^{4+} в узле Ta^{5+} . Поскольку концентрация ионов Li^+ в кристалле достаточно высока (10 mol.% в шихте), можно предположить, что данный механизм захвата электронов доминирует в исследуемом случае.

Покажем, что захват электрона на нецентральный ион Li^+ соответствует возникновению мелкого уровня, который играет важную роль в обсуждаемых процессах возбуждения фотолуминесценции. Рассмотрим механизм захвата электрона на дипольный центр — нецентральный примесный ион Li^+ в KTaO_3 — несколько более подробно. Прежде всего проанализируем механизмы взаимодействия электрона с подобным диполем. Наиболее сильное взаимодействие в данном случае реализуется, когда

блоховский электрон переходит в поляронное состояние, формируя локализованное состояние с глубиной залегания 0.1–0.2 eV, под потолком зоны проводимости (такое значение глубины залегания поляронного уровня характерно для сегнетоэлектрических оксидов). В этом случае электрон автолокализован в поляронном состоянии (на узле иона Ta^{5+} , формируя ион Ta^{4+}), что резко усиливает его взаимодействие с диполем нецентрального иона Li^+ . Главный вклад в такое взаимодействие вносит кулоновское притяжение "точечный заряд–диполь", причем реориентируемый диполь нецентрального иона Li^+ занимает ориентационное состояние, которое минимизирует энергию, а полярон малого радиуса локализуется на ближайшем к литиевому диполью ионе тантала. Кроме того, в обсуждаемом взаимодействии важную роль может играть парный поляронный эффект, приводящий к "negative-U" эффекту на упругих и электрических дипольных взаимодействиях вследствие взаимодействия литиевого диполя и центра Ta^{4+} с акустическими и оптическими фононами. Наконец, притяжение иона Ta^{4+} к литиевому диполью приводит к появлению нецентральной позиции для иона Ta^{4+} и связанного с этим диполь-дипольного притяжения.

Оценка показала, что эффект кулоновского притяжения электронного полярона (иона Ta^{4+}) к диполью иона Li^+ приводит к добавочному понижению энергии по крайней мере на 0.1 eV. В результате глубина залегания возникающего мелкого уровня оказывается $\cong 0.2$ –0.3 eV.

Кроме существенного увеличения взаимодействия с ионом Li^+ и формирования мелкого уровня (роль которого прямо проявляется в экспериментах) поляронная природа механизма захвата позволяет объяснить температурную зависимость рассматриваемого захвата. Такой захват должен происходить более эффективно при $T = 78$ K, чем при $T = 2$ K (что и наблюдается экспериментально). Это связано с переходом электрона на лист адиабатического потенциала колебательной подсистемы в поляронном состоянии, который обладает смещенным положением минимума по отношению к ситуации свободного электрона в зоне проводимости (рис. 8). В этом случае первым шагом в многосту-

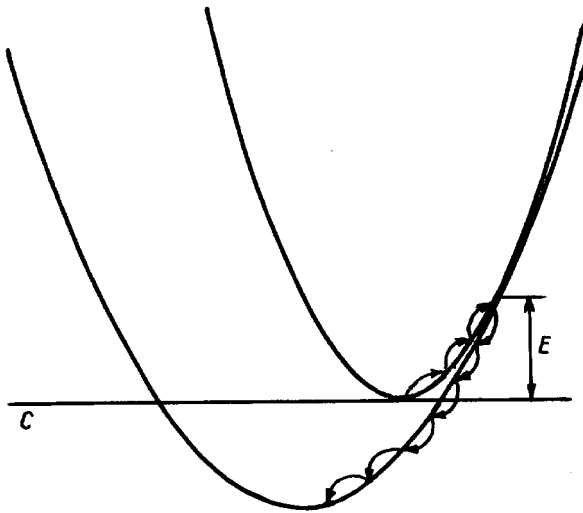


Рис. 8. Механизм захвата фотоэлектрона из зоны проводимости в полярное состояние.

пенчатом процессе захвата является возбуждение электрона до области пересечения адиабатических потенциалов систем со свободным и захваченным в полярное состояние электроном. Именно этот процесс является "узким горлом" всего многоступенчатого процесса захвата, характеризуется вероятностью $\sim e^{-E/kT}$ (энергия активации E определена на рис. 7) и поэтому ускоряется при повышении температуры. Последующими более быстрыми процессами являются процессы релаксации системы к новому положению равновесия, которые сопровождаются эмиссией фононов.

Итак, можно полагать, что в рассматриваемой ситуации происходит захват электрона проводимости в локализованное Li^+ -дефектом состояние полярного типа под дном зоны проводимости (уровень 3 на рис. 6).

Мы приходим к выводу о том, что характер возбуждения R -люминесценции в рассматриваемом случае является в основном рекомбинационным, а именно связанным с фотопереносом электрона в зону проводимости и его последующим захватом в полярное локализованное состояние вблизи иона Li^+ , участвующего впоследствии в перезарядке ионов хрома. При этом объясняется характерная температурная зависимость как интенсивности люминесценции, так и времени нарастания люминесценции до стационарного уровня. Это свидетельствует о существенной роли процессов фотопереноса заряда в KTaO_3 , приводящих к возбуждению люминесценции иона Cr^{3+} .

Авторы благодарны А.А. Каплянскому за ценные критические замечания и постоянное внимание к работе.

Работа выполнена при частичной поддержке грантами Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) (96-02-17972), НАТО NTESCH.LG 960540, Немецкого научного общества-РФФИ (96-02-00138) и Российских программ по лазерной физике и фундаментальной спектроскопии.

Список литературы

- [1] S.A. Basun, U. Bianchi, V.E. Bursian, A.A. Kaplyanski, W. Kleemann, L.S. Sochava, V.S. Vikhnin. *Ferroelectrics* **183**, 255 (1996).
- [2] E. Possenriede, P. Jacobs, H. Kroese, O.F. Schirmer. *J. Appl. Phys.* **A55**, 73 (1992).
- [3] M. Simon, K. Buse, R. Pankrath, E. Krätzig. *J. Appl. Phys.* **80**, I, 251 (1996).
- [4] В.А. Трепаков, А.В. Бабинский, А.В. Давыдов, П.П. Сырников, Л. Ястрабик. *ФТТ* **26**, 10, 3131 (1984).
- [5] U.T. Hoeschli, K. Knorr, A. Loidl. *Adv. Phys.* **39**, 5, 405 (1990).