

АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ЭКСИТОНЫ в Y_2O_3

А.И. Кузнецов, В.Н. Абрамов, Н.С. Роозе,
Т.И. Савихина

Обнаружены четкие люминесцентные проявления автолокализации экситонов в окиси иттрия.

До сих пор не было известно экспериментальных доказательств существования автолокализованных экситонов (АЛЭ) в кристаллах окислов металлов. Для окислов не доказано и существование автолокализованных дырок (V_K -центров), характерных для матриц с анионами-галогенами и играющих определяющую роль в автолокализации экситонов в этих матрицах. Можно сомневаться в возможности двухузельной автолокализации в окислах. Ранее обсуждалась возможность автолокализации экситонов в Al_2O_3 [1,2], в Y_2O_3 , CaO и SrO [2], в $Y_3Al_5O_{12}$ [3], а также в кварце SiO_2 [4].

Характерной особенностью ионного кристалла Y_2O_3 (T_h^7 , $\epsilon_\infty \approx 4$, $\epsilon_0 \approx 15$, $\Theta \approx 460$ К, $a = 10,6$ Å), стимулировавшей нас на поиски АЛЭ, является очень сложный базис (16 формульных единиц) и неидентичность соседних узлов кристаллической решетки [5], что, по нашему мнению, должно способствовать samozaxvatu квазичастиц. Экситоны в спектрах поглощения Y_2O_3 были обнаружены ранее в работе [6]. Они имеют небольшой радиус, энергию создания 6,0 эВ при энергии связи $\sim 0,1$ эВ (см. также кривую 5, рис. 1). Новые данные об экситонном (бестоковом) характере возбуждений 6,0 эВ в Y_2O_3 представляет спектр 6, на рис. 1. Он передает зависимость от энергии возбуждающих фотонов запасаемой при 80 К светосуммы (площади под пиками термовысвечивания) рекомбинационного свечения европия в люминофоре $Y_2O_3 - Eu$. Видно, что при 6,0 эВ запасаения светосуммы почти не происходит, что фактически означает незначительность фототока при 80 К при облучении в (экситон-

ной) полосе поглощения при 6,0 эВ. Для зонной структуры Y_2O_3 , предложенной в [6], характерен также смешанный sd -характер нижних состояний в зоне проводимости.

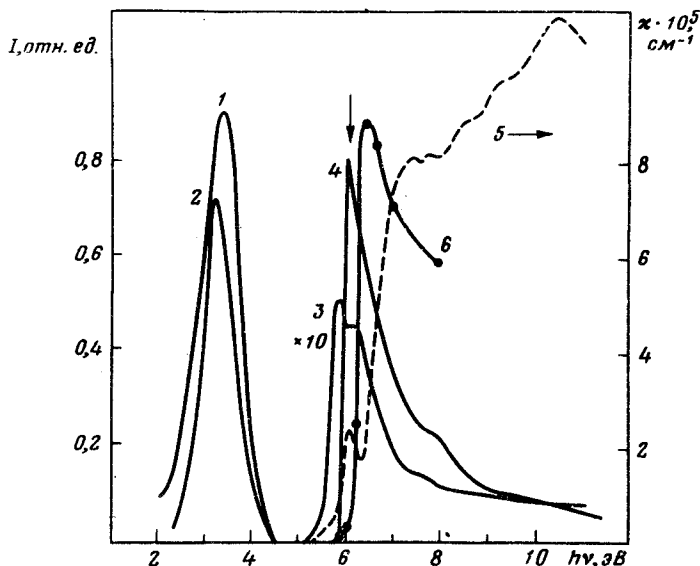


Рис. 1. Спектры люминесценции Y_2O_3 при 4,2 К (1, рентгеновское возбуждение) и 295 К (2, фотовозбуждение $h\nu = 7,7$ эВ); спектры возбуждения собственной люминесценции при 295 К (3) и 80 К (4); 5 – спектр фундаментального поглощения Y_2O_3 при 295 К по данным из [6], 6 – зависимость запасаемой при 80 К светосуммы рекомбинационного свечения в $Y_2O_3 - Eu$ (5 мол.%) от энергии возбуждающих фотонов. Стрелкой указано положение экситонного максимума (6,04 эВ) при 80 К

Основной целью настоящей работы был поиск люминесцентных проявлений автолокализации экситонов в Y_2O_3 . Использовалась техника вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии, базирующаяся на монохроматоре по схеме Сейя – Намиока с водородной лампой в качестве источника возбуждающего света и фотоэлектрической регистрацией спектров люминесценции [3]. Спектры люминесценции регистрировались с помощью монохроматоров МДР-2 или ДМР-4. Для измерений при низких температурах использовались азотный и гелиевый криостаты. Оценка квантового выхода исследуемой люминесценции производилась по сравнению с люминесценцией салициллата натрия. В некоторых случаях использовалось рентгеновское возбуждение. Объектами исследования служили хорошо очищенные и прокаленные при $1300^\circ C$ порошки Y_2O_3 (99,99999%), монокристаллы, выращенные методом Вернейля, а также люминофоры $Y_2O_3 - Eu$ и $Y_2O_3 - Tb$.

В результате большого числа измерений выяснилось, что для Y_2O_3 типична бесструктурная полоса люминесценции с максимумом 3,45 эВ

при 4,2 К (3,3 эВ при 295 К), полушириной от 0,8 (4,2 К) до 1,0 эВ (295 К) и квантовым выходом (при $T < 200$ К) $\eta \gtrsim 0,5$ (рис. 1, кривые 1, 2). В диапазоне 4,2 – 160 К интенсивность свечения практически постоянна (проверялось при рентгеновском и фотовозбуждении $h\nu = 6,0$ эВ), а при $T > 160$ К начинается температурное тушение с энергией активации 0,275 эВ так, что к 295 К свечение ослаблено в 13 раз (рис. 2, кривая 1). Линейчатую краевую люминесценцию свободных экситонов в области 6,0 эВ зарегистрировать не удалось. Свечение 3,4 эВ наиболее интенсивно возбуждается в экситонной полосе поглощения Y_2O_3 при 6,0 эВ (рис. 1, кривые 3, 4). Так как для этого свечения селективных полос возбуждения в области прозрачности Y_2O_3 не наблюдается, то возникло предположение, что оно принадлежит не примесям или дефектам, а АЛЭ. Параметры этой люминесценции – большие, квантовый выход ($\eta \gtrsim 0,5$), стоксов сдвиг (2,6 эВ) и ширина полосы – являются характерными для АЛЭ.

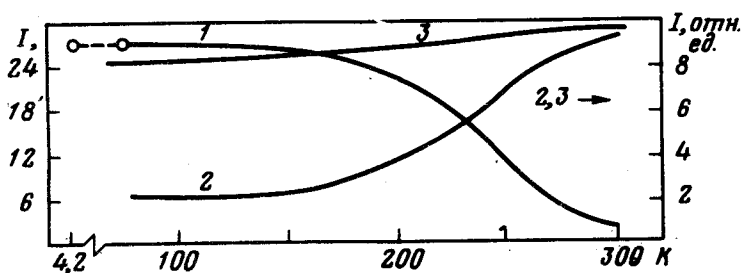


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности свечений в "чистой" Y_2O_3 и в люминофоре $Y_2O_3 - Tb$ (0,25 мол. %): для полосы 3,4 эВ (1) и для активатора Tb (2, 3) при фотовозбуждении: $h\nu = 6,0$ (1, 2) и 8,0 эВ (3). Точками на кривой 1 отмечена нормированная интенсивность рентгенолюминесценции

Температурная независимость интенсивности люминесценции АЛЭ в области 4,2 – 160 К отличает Y_2O_3 от щелочногалогенидных кристаллов и кристаллов инертных газов, в которых при очень низких температурах выход люминесценции (двухузельных) АЛЭ уменьшается из-за преодоления экситонами энергетического барьера при переходе в автолокализованное состояние [2, 7, 8]. Кривая 1 на рис. 2 указывает, что в Y_2O_3 автолокализация происходит практически безбарьерно, т.е. очень быстро. Так как подвижность АЛЭ обычно очень мала, то в Y_2O_3 при температуре $T < 160$ К экситоны не должны проявлять себя в процессах переноса энергии.

Действительно, было обнаружено, что при температурах 4,2 – 160 К при оптическом создании экситонов фотонами $h\nu = 6,0$ эВ полоса свечения 3,4 эВ является единственной, так как наблюдающиеся при 295 К различные полосы свечения примесно-дефектного происхождения исчезают. Эффект особенно рельефно выступает для люминофора $Y_2O_3 - Tb$ (0,25 мол. %) (рис. 2, кривая 2). Существенно, что уменьшение интенсивности характерного свечения ионов тербия (фильтрами выделялись линии при 550 нм) при охлаждении происходит одновременно с ростом ин-

тенсивности свечения АЛЭ 3,4 эВ (кривая 1), что свидетельствует о взаимосвязи этих явлений. "Остаточная" люминесценция Ть при $T < 140$ К, по-видимому, обусловлена реабсорбцией, так как коротковолновый край полосы 3,4 эВ перекрывается с активаторной полосой возбуждения Ть [9]. Отметим, что отсутствие запаса свечения суммарного рекомбинационного свечения при создании экситонов в люминофоре $Y_2O_3 - Eu$ (спектр б, рис.1) также означает, что экситоны не переносят энергию и на различные центры захвата.

При низкой температуре экситоны в Y_2O_3 не передают энергию также на поверхность. Этим объясняется существенное различие в спектрах возбуждения свечения 3,4 эВ, измеренных при 295 и 80 К (рис.1, кривые 3, 4). При 295 К в экситонном максимуме поглощения при 6,0 эВ наблюдается провал, типичный для случая подвижных возбуждений, так как при увеличении коэффициента поглощения возбуждается тонкий приповерхностный слой, и велики безызлучательные потери на поверхности за счет миграции на нее возбуждающей энергии. При 80 К селективного экситонного провала в спектре возбуждения нет (несмотря на несколько большую селективность экситонного поглощения при 80 К [6]), что должно быть характерным для малоподвижных возбуждений. При 295 К провал при 6,0 эВ может быть обусловлен термоактивационной диффузией АЛЭ и (или) диссоциацией экситонов на подвижные электроны и дырки. Кривая 3 на рис.2 демонстрирует, что при (межзонном) возбуждении свободных электронов и дырок замораживания активаторного свечения в $Y_2O_3 - Tь$ практически нет. Это может означать, что подвижность носителей заряда в области $295 \div 80$ К не претерпевает существенных изменений. Этот факт представляется важным и его следует учитывать в будущем изучении механизма автолокализации экситонов в Y_2O_3 .

Благодарим Ч.Б.Лушика и Г.С.Завта за обсуждение данной работы, В.Г.Плеханова и А.А.О.Коннель-Бронина за помощь в измерениях при 4,2 К и И.А.Мерилоо за приготовление некоторых люминофоров.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29 июля 1978 г.

После переработки
17 октября 1978 г.

Литература

- [1] W.A.Runciman. Sol. St. Comm., 6, 537, 1968.
- [2] И.Л.Куусманн, Г.Г.Лийдья, Ч.Б.Лушик. Труды ИФ АН ЭССР, вып.46, 5 1976.
- [3] Н.С.Роозе, Н.А.Анисимов. Труды ИФ АН ЭССР, вып. 44, 163, 1975.
- [4] N.F.Mott, A.M.Stoneham. J. Phys. C., Sol. St. Phys., 10, 3351, 1977.
- [5] M.G.Paton, E.N.Maslen. Acta Cryst., 19, 307, 1965.
- [6] В.Н.Абрамов, А.И.Кузнецов. ФТТ, 20, 689, 1978.
- [Г] Р.А.Кинк, А.Э.Лыхмус. Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 466, 1978.
- [8] Э.И.Рашба. Изв. АН СССР, сер. физ., 40, 1793, 1976.
- [9] Т.И.Савихина. Труды ИФ АН ЭССР, вып.40, 24, 1972.