

СОСУЩЕСТВОВАНИЕ СВЯЗАННЫХ С ДЕФЕКТАМИ ЭКСИТОНОВ БОЛЬШОГО И МАЛОГО РАДИУСА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Э.Х.Фельдбах, Ч.Б.Лущик, И.Л.Куусманн

На примере кристаллов $\text{MgO} - \text{Ca}$ при 5К обнаружен первый случай сосуществования связанных с дефектами (Ca^{2+}) экситонов большого и малого радиуса – примесный аналог эффекта сосуществования свободных и автолокализованных экситонов в кристаллах.

После экспериментального обнаружения на примере щелочных йодидов сосуществования свободных и автолокализованных экситонов (СЭ и АЛЭ), состояния которых разделены активационным барьером $1 - 3$, этот предсказанный Рашба (см., например, 4) эффект был изучен для ряда ионных и атомарных кристаллов.

В настоящей работе на примере $\text{MgO} - \text{Ca}$ впервые экспериментально показано, что в твердых телах возможно сосуществование экситонов большого и малого радиуса, связанных с дефектами одного сорта. Состояния большого и малого радиуса разделены активационным барьером, который защищает экситоны большого радиуса от коллапса с переходом в возбуждения малого радиуса.

В 5 для кристаллов MgO высокой чистоты обнаружена краевая люминесценция, в которой при 5К удалось выделить свечение 7,68 эВ, соответствующее СЭ 6 . На уникальной установке с двойным вакуумным монохроматором для исследования низкотемпературной люминесценции под действием электронов (10 кэВ) 7 в области спектра от 4 до 8 эВ нами изучена люминесценция кристаллов MgO ; $\text{MgO} - \text{Ca}$, $\text{MgO} - \text{Be}$, $\text{MgO} - \text{Li}$ и $\text{MgO} - \text{Al}$. Введение в MgO $10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ионов Ca^{2+} , Be^{2+} , Li^+ и Al^{3+} приводит к резкому ослаблению свечения СЭ и появлению широкополосных свечений с большим стоксовым сдвигом относительно СЭ (6,8; 6,25; 5,9 и 5,4 эВ соответственно).

Как видно из рис. 1 введение в MgO ионов Ca^{2+} ведет не только к появлению при 5К свечения 6,8 эВ, но и к резкому усилению линии краевой люминесценции 7,62 эВ, которая на 60 мэВ смещена относительно свечения СЭ. Ионы Be^{2+} и Li^+ резко тушат краевое свечение. Как показали измерения термостимулированной люминесценции и ЭПР в MgO ионы Be^{2+} служат ловушками для электронов, а ионы Ca^{2+} – для дырок.

В $\text{MgO} - \text{Ca}$ наблюдается сосуществование линейчатого (7,62 эВ) и широкополосного (6,8 эВ) свечений. При 5К спектр возбуждения свечения 6,8 эВ охватывает область межзонных переходов ($h\nu > 7,80$ эВ), область оптического создания свободных экситонов ($7,68 \div 7,80$ эВ) и область создания связанных экситонов большого радиуса ($7,60 \div 7,68$ эВ). При нагреве в области 30 – 60К интенсивность катодолюминесценции 7,62 эВ резко ослабляется, а интенсивность свечения 6,8 возрастает. При дальнейшем нагреве от 60 до 120К свечение 6,8 тушится вследствие термического отрыва дырок от ионов Ca^{2+} . В области между краевым (7,62 эВ) и широкополосным свечением (6,8 эВ) в $\text{MgO} - \text{Ca}$ имеется не зависящий от температуры слабый сплошной фон свечения.

Анализ полученных экспериментальных данных привел к заключению, что в $\text{MgO} - \text{Ca}$ наблюдается сосуществование экситонов большого и малого радиуса, связанных с ионами Ca^{2+} , замещающими ионы магния в узлах кристаллической решетки. На рис. 2 схематически изображены энергетические диаграммы свободных экситонов и связанных с точечными дефектами экситонов большого и малого радиуса в кристалле. Связанным экситонам большого радиуса соответствует линейчатое свечение 7,62 эВ, связанным экситонам малого радиуса – широкополосное свечение с максимумом 6,8 эВ. При колебательной релаксации системы возникает слабая горячая люминесценция со сплошным спектром. Коррелированное изменение интенсивностей линейчатого и широкополосного свечений в области 30 – 60К свидетельствует о существовании активационного барьера (ϵ).

Сопоставление характеристик $MgO - Ca$ и $MgO - Be$ показало, что эффект сосуществования связанных экситонов большого и малого радиуса характерен в MgO для изовалентной с ионами матрицы примеси (Ca^{2+}), служащей некулоновской (деформационной) ловушкой для тяжелых дырок. При локализации ионами Be^{2+} легких электронов связанный экситон большого радиуса не образуется.

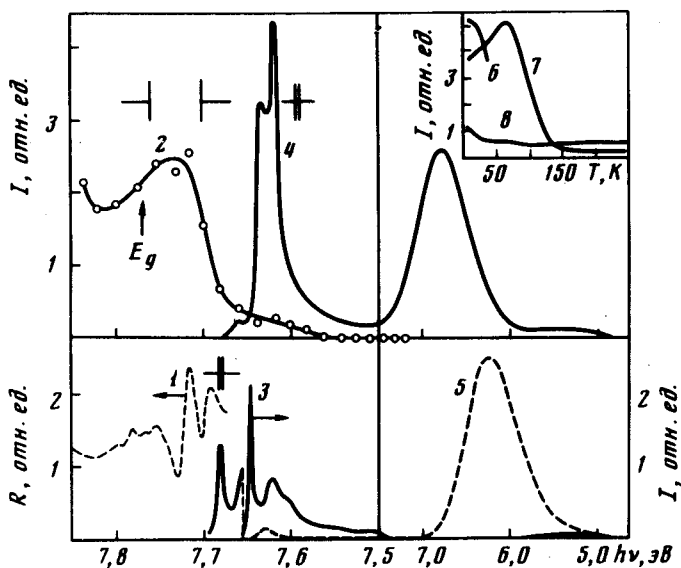


Рис. 1. Спектры отражения (1), возбуждения люминесценции 6,8 эВ (2) и катодолуминесценции (3, 4, 5) для кристаллов MgO (1, 3), $MgO - Ca$ (2, 4) и $MgO - Be$ (5) при 5К. Указаны ширины оптических щелей - 1 Å, при измерении спектра возбуждения - 14 Å. На вставке - температурная зависимость интенсивности катодолуминесценции 7,62 эВ (6), 6,8 эВ (7) и 7,5 эВ (8)

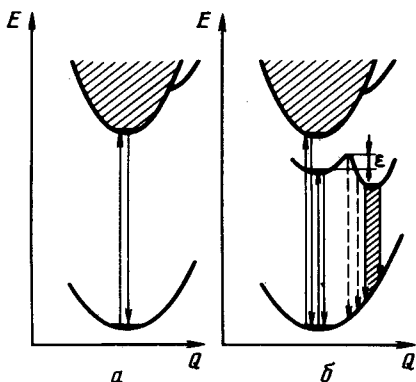


Рис. 2. Схематические зависимости от деформации Q потенциальной энергии свободных (а) и связанных экситонов большого и малого радиуса (б). Стрелками показаны переходы в поглощении и излучении

Возможность сосуществования связанных с дефектами одного сорта экситонов большого и малого радиуса можно рассматривать как примесный аналог сосуществования свободных и автолокализованных экситонов в твердых телах. Активационный барьер между состояниями экситонов большого и малого радиуса, как и в случае сосуществования СЭ и АЛЭ в щелочногалогенидных кристаллах¹⁻³, обусловлен необходимостью резко изменить размер области локализации электронного возбуждения⁴.

Весьма вероятно, что связанные с дефектами одного сорта экситоны большого и малого радиуса могут существовать во многих твердых телах (особенно в полупроводниках). Для их обнаружения необходимо тщательное одновременное изучение краевой люминесценции и широкополосных свечений в твердых телах.

Авторы глубоко благодарны Э.И.Рашба, Т.Н.Кярнеру, П.Х.Либлику и В.В.Мюрку за обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Луцик Ч.Б., Лийдья Г.Г., Луцик Н.Е., Васильченко Е.А., Кинк Р.А., Соовик Т.А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1973, 37, 334.
2. Куусманн И.Л., Либлик П.Х., Луцик Ч.Б. Письма в ЖЭТФ, 1975, 21, 161.
3. Lushchik Ch., Kuusmann I., Plekhanov V.J. Luminescence, 1979, 18/19, 11.
4. Rashba E.I. In: Excitons, ed. Rashba E.I., Sturge M.D., 1982, Amsterdam, New-York Oxford, North-Holland, p. 543
5. Валбис Я.А., Калдер К.А., Куусманн И.Л., Луцик Ч.Б., Ратас А.А., Рачко З.А., Спрингис М.Е., Тийт В.М. Письма в ЖЭТФ, 1975, 22, 83.
6. Куусманн И.Л., Фельдбах Э.Х. ФТТ, 1981, 23, 461.
7. Куусманн И.Л., Либлик П.Х., Мугур Р.А., Тийт В.М., Фельдбах Э.Х. Труды ИФ АН ЭССР, 1980, 51, 57.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
30 ноября 1983 г.