

## Вибронный экситон с переносом заряда: возможная природа необычных свойств виртуальных перовскитоподобных сегнетоэлектриков

© В.С. Вихнин, С. Каппхан

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

Вибронный экситон с переносом заряда (ВЭПЗ) — пара ян-теллеровских электронного и дырочного поляронов — рассмотрен в качестве возможной причины появления фазы Мюллера в виртуальном сегнетоэлектрике  $\text{SrTiO}_3$  и "зеленой" люминесценции в виртуальном сегнетоэлектрике  $\text{KTaO}_3$ . Две полосы "зеленой" люминесценции могут быть связаны с эмиссией с двух состояний характерного собственного дефекта — ВЭПЗ, захваченного вакансией кислорода, и изолированного ВЭПЗ. В обоих случаях "зеленая" люминесценция соответствует рекомбинации электрона и дырки в ВЭПЗ, которая сопровождается эмиссией света. Свойства фазы Мюллера находят объяснение как результат смешивания нормального состояния и состояний ВЭПЗ-фазы при взаимодействии с поляризацией в мягкой матрице  $\text{SrTiO}_3$  в условиях псевдо-эффекта Яна-Теллера (ПЭЯТ) на мягкой  $TO$ -моды типа смещения. При этом ВЭПЗ-фаза, формирующая низколежащие возбужденные состояния, обладает степенями свободы типа "порядок-беспорядок", и при  $T = T_Q \approx 37\text{ K}$  в  $\text{SrTiO}_3$  находится существенно ниже точки сегнетоэлектрического фазового перехода типа порядок-беспорядок. Соответствующее понижение симметрии ВЭПЗ-фазы до полярной приводит к возможности длиннопериодической несоразмерной фазы в таких возбужденных состояниях, возникающей благодаря появлению инварианта Лифшица. При этом состояние валентной зоны, дающее максимальный вклад в ПЭЯТ, соответствует волновому вектору, равному критическому волновому вектору несоразмерной ВЭПЗ-фазы. При понижении температуры ПЭЯТ-искажение растет вплоть до температур  $\sim T_Q$ , и впоследствии насыщается в соответствии с насыщением диэлектрической проницаемости. Основным предположением модели является соответствие температуры  $T = T_Q$  узкой температурной области перехода от промежуточного к сильному ПЭЯТ в условиях реализации туннельных состояний по поляризации. Возникновение существенной примеси к основному состоянию состояний модулированной сегнетоэлектрической ВЭПЗ-фазы в условиях реализации туннельных состояний по поляризации при низких температурах позволяет объяснить основные свойства фазы Мюллера.

1. Сегнетоэлектрические оксиды и, в частности, кислородно-октаэдрические перовскиты, характеризуются значительным эффектом переноса заряда [1]. В результате подобные системы, и виртуальные сегнетоэлектрики  $\text{KTaO}_3$  (КТО) и  $\text{SrTiO}_3$  (СТО) в том числе, занимают промежуточное положение между ионными и ковалентными системами. Это обстоятельство, а также сравнительно большая величина электрон-решеточного взаимодействия в  $d$ -состояниях (в частности, для ионов  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ta}^{4+}$  и  $\text{Nb}^{4+}$ ), а также в  $2p$ -состояниях (для  $\text{O}^-$ -ионов) приводят к возможности существования экситона с переносом заряда, при котором в конечном состоянии (например, в состояниях  $\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-$  в СТО,  $\text{Ta}^{4+}-\text{O}^-$  в КТО,  $\text{Nb}^{4+}-\text{O}^-$  в SBN) реализуется усиление вибронного взаимодействия, что приводит к заметному вибронному понижению энергии такого ВЭПЗ [2–4]. При этом имеет место полярная электрон-дырочная пара на минимальном расстоянии в решетке, находящаяся в условиях парного ПЭЯТ на одних и тех же искажениях решетки. В результате в ВЭПЗ возникает электрон-дырочный "Negative-U"-эффект и добавочное, сравнимое с эффектом кулоновского притяжения по порядку величины, вибронное понижение энергии. Тем самым, ВЭПЗ является электрон-дырочным биполяроном.

В настоящей работе представлен анализ двух типов эффектов в виртуальных перовскитоподобных сегнетоэлектриках, объяснение которых встречало до послед-

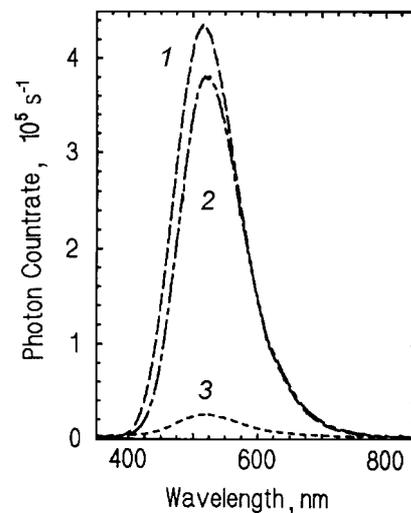
него времени существенные трудности. Это "зеленая" люминесценция [5–7] в КТО и совокупность низкотемпературных аномалий [8,9] в СТО, связываемых с фазой Мюллера (ФМ). Показано, что роль ВЭПЗ в формировании этих эффектов может быть ключевой.

2. Механизм формирования ВЭПЗ обязан одновременному действию кулоновского притяжения между электроном и дыркой и их вибронному парному взаимодействию. Реализация в ВЭПЗ минимально возможного расстояния между локализованными электроном и дыркой в решетке кислородно-октаэдрического перовскита приводит к значительному кулоновскому понижению энергии. Последнее может быть оценено на основе результатов работ [10] для электрон-дырочного кулоновского взаимодействия на малых расстояниях, и оказывается  $E_c \approx -(0.7 \div 0.9)\text{ eV}$  для  $\epsilon \gg \epsilon_\infty$  в виртуальных сегнетоэлектриках СТО и КТО.

Не менее важным здесь является вибронный вклад в понижение энергии ВЭПЗ. Необходимо сразу отметить, что полярный эффект на рассматриваемых здесь близкорасположенных электроны и дырке, который возникает вследствие взаимодействия их зарядов с  $LO$  фононами, оказывается малым благодаря компенсации вкладов электрона и дырки. Однако в ВЭПЗ-решеточном взаимодействии весьма существенным является диполь-фононное взаимодействие равновесных дипольных моментов ионов, на которых локали-

зовались электрон и дырка, как с  $LO$ -, так и с мягкими  $TO$ -фононами. Это взаимодействие имеет место благодаря эффекту локального поля. Другим эффективным взаимодействием при формировании электрон-дырочного биполярона является модуляция кулоновского взаимодействия и эффекта переноса заряда в ВЭПЗ тетрагональной деформацией  $Q_\theta$  вдоль оси переноса заряда. Весьма важную роль играет здесь парный ПЭЯТ на электроны и дырке, взаимодействующих с деформациями сдвига. Наконец, взаимодействие со всеми рассматриваемыми модами (как полярными, так и тетрагональными и сдвиговыми) может индуцировать перенос заряда в ВЭПЗ, что также понижает его энергию. Соответствующее вибронное понижение энергии ВЭПЗ может быть оценено как  $E_V \approx -(0.3 \div 0.5) \text{ eV}$  в условиях реализации системы параметров, приближающих ВЭПЗ к ситуации сильного парного ПЭЯТ. В результате глубина залегания основного состояния ВЭПЗ в запрещенной зоне по отношению к краю зоны проводимости оказывается  $\Delta \approx (1 \div 1.4) \text{ eV}$ , а по отношению к краю валентной зоны в  $STO$  приблизительно  $\sim (1.9 \div 2.3) \text{ eV}$ , что дает оценку энергии возбуждения изолированного ВЭПЗ. Аналогичная оценка энергии возбуждения изолированного ВЭПЗ в  $KTO$  дает  $\sim (2.2 \div 2.6) \text{ eV}$ . Однако при образовании кластеров ВЭПЗ их глубина залегания быстро растет с ростом числа ВЭПЗ ( $N$ ) в кластере [3,4] за счет экситон-экситонного взаимодействия. А именно, при размере кластера, меньшем радиуса корреляции в ВЭПЗ-фазе [11], глубина залегания такого кластера увеличивается пропорционально  $N^2$ . В результате положение уровня энергии ВЭПЗ-кластера может приближаться к положению края валентной зоны [4,11], оставаясь в пределах запрещенной зоны. Насыщение этого эффекта возникает в ВЭПЗ-фазе, где состояния ВЭПЗ находятся на минимальном энергетическом расстоянии от потолка валентной зоны.

3. Спектр "зеленой" люминесценции в номинально чистом  $KTO$  состоит из двух линий (с энергиями  $\sim 2.2 \div 2.3 \text{ eV}$  и  $\sim 2.6 \text{ eV}$ ), отношение интенсивностей которых зависит от температуры [5,6]. В работах [5,6] было показано, что центры, ответственные за "зеленую" люминесценцию, являются собственными дефектами. Кроме того, они являются эффективными центрами рекомбинации как электронов, так и дырок. Наконец в работе [7] было обнаружено (см. рисунок), что интенсивность "зеленой" люминесценции существенно возрастает при восстановлении и существенно уменьшается при оксидировании образца. Эти основные свойства "зеленой" люминесценции могут быть поняты на основе следующей модели активных центров. Такими центрами могут служить характерные собственные дефекты, а именно, (а) одиночный ВЭПЗ, захваченный вакансией кислорода, и (б) изолированный автолокализованный ВЭПЗ. Если с центром (а) можно связать линию люминесценции с меньшей энергией, то с центром (б) — линию с большей энергией фотона. При этом "зеленая" люминесценция является результатом рекомбинации электронных и дырочных поляронов в обсуждаемых центрах на основе



Спектр "зеленой" люминесценции в номинально чистом кристалле  $KTO$  ( $T = 80 \text{ K}$ ): эффект восстановления (в вакууме) и оксидирования образца. 1 — восстановление в течение 2 h, 2 — в течение 0.5 h, 3 — оксидированный образец.

ВЭПЗ. Рассматриваемые центры являются сильными рекомбинационными центрами как для электронов, так и для дырок; являются собственными дефектами в  $KTO$ , причем обладают энергиями люминесцентных переходов, соответствующими наблюдаемым в рамках обсуждавшихся выше оценок. При этом концентрация (а)-центра, играющего важную роль в формировании суммарного контура линии люминесценции, будет падать при оксидировании образца и возрастать при его восстановлении, что также соответствует эксперименту по исследованию зависимости "зеленой" люминесценции от обработки образца [7]. В заключение этого раздела отметим, что вакансии кислорода в кислородно-октаэдрических перовскитах может связывать не только собственный дипольный дефект — ВЭПЗ, но и примесный дипольный дефект, в частности, нецентральную примесь  $Li^+$  в  $KTO$ . В результате возникают дипольные комплексы  $Li^+ - V^{++}$ , которые могут служить ядрами полярных микромонов. Концентрация соответствующих полярных микромонов будет возрастать при восстановлении образца, что согласуется с экспериментом [12].

4. Вследствие взаимодействия между отдельными ВЭПЗ в рассматриваемой системе, наряду с изолированными ВЭПЗ, возникают кластеры ВЭПЗ [3,4], вплоть до формирования ВЭПЗ-фазы. В последней в каждой элементарной ячейке содержится ВЭПЗ. Важным фактором, понижающим энергию ВЭПЗ-кластеров и ВЭПЗ-фазы, является кооперативный "Negative-U"-эффект и кооперативное понижение энергии ковалентной природы вследствие  $O^- - O^-$  ковалентного взаимодействия. В результате уровни энергии ВЭПЗ-фазы оказываются вблизи края валентной зоны, хотя и внутри запрещенной зоны. Это обстоятельство может обуславливать сильное смешивание нормального состояния (валентной зоны) и состояний ВЭПЗ-фазы. При этом ВЭПЗ-фаза обладает степенями свободы

типа "порядок–беспорядок", которые связаны как с ориентациями дипольных моментов электрон-дырочных пар в ВЭПЗ, так и с псевдо-ян-теллеровскими степенями свободы электрона и дырки. Экситон-экситонное взаимодействие в рассматриваемой фазе, связанное с корреляциями между степенями свободы первого типа, является доминирующим. Оценка показывает, что средние поля, которые могут быть ответственны за упорядочение типа "порядок–беспорядок" в ВЭПЗ-фазе, соответствуют изменениям энергии, которые существенно превосходят  $kT_Q$ , где  $T_Q$  — характеристическая температура перехода в ФМ. Это означает, что в ВЭПЗ-фазе имеет место сегнетоэлектрическое упорядочение дипольных моментов ВЭПЗ в температурной области ФМ. Последнее обстоятельство приводит к двум важным следствиям: к эффективному дипольному смешиванию нормального параэлектрического состояния и сегнетоэлектрического состояния ВЭПЗ-фазы под действием поляризации мягкого  $TO$ -фонона типа смещения основного состояния, а также к появлению в ВЭПЗ-фазе несоразмерной модуляции благодаря реализации инварианта Лифшица, индуцированного полем сегнетоэлектрического параметра порядка  $P_z$  в ВЭПЗ-фазе,  $\sigma(T)(P_j^* \partial P_j / \partial z - P_j \partial P_j^* / \partial z)$ . Период несоразмерной модуляции  $q_i$  определяется  $q_i \sim \sigma(T)$ . Важно отметить, что вибронное смешивание, благодаря мягкой  $TO$ -поляризации ( $q \approx 0$ ), связывает вибронные состояния несоразмерной ВЭПЗ-фазы с электронными состояниями валентной зоны, соответствующими  $q \approx q_i$ . Тем самым, мы приходим к ПЭЯТ на двух вышеупомянутых состояниях и на мягкой поляризационной моде типа смещения. В результате основное состояние оказывается также несоразмерно-модулированным. При  $T \approx 37$  К в  $STO$  такой ПЭЯТ становится максимально сильным, и сохраняет свои параметры при  $T \leq 37$  К вследствие насыщения частоты мягкой поляризационной моды. При этом реализуется наибольшее смешивание состояний. Мы предполагаем, что при  $T \approx 37$  К в  $STO$ , где начинается насыщение диэлектрической проницаемости, имеет место переход от промежуточного ПЭЯТ (при отсутствии локализации в отдельных конфигурациях) к сильному ПЭЯТ с автолокализацией в отдельных конфигурациях и с реализацией туннельных состояний, сохраняющихся при  $T < T_Q$  (однако соответствующих уменьшающемуся туннельному расщеплению при уменьшении  $T$ ).

Переход в обсуждавшееся выше состояние, инициированное ПЭЯТ с участием ВЭПЗ-фазы, может объяснить совокупность наблюдающихся эффектов, а именно, то обстоятельство, что как вне ФМ, так и особенно сильно в ФМ проявляется сосуществование динамики типа смещения и динамики типа "порядок–беспорядок", приводящее, в частности, к явлению центрального пика вследствие взаимодействия соответствующих степеней свободы. Во-вторых, то обстоятельство, что ФМ характеризуется существенно нелинейной диэлектрической восприимчивостью [13], что объясняется взаимодействием

несоразмерной волны параметра порядка с пиннингующими, случайно расположенными дефектами, которое приводит к сильно фрустрированному состоянию [4]. В-третьих, то, что при  $T < 37$  К в  $STO$  наблюдается дополнительная квазиакустическая  $A$ -мода [9], которую можно связать с акустической  $TA$ -модой в несоразмерной структуре ВЭПЗ-фазы [4]. В-четвертых то, что появление полярных микродоменов, нарушение соотношения Лиддана–Сакса–Теллера и эффекты сильного смешивания мод различной симметрии в области ФМ могут быть связаны с возникновением здесь обсуждавшегося выше сильно фрустрированного состояния спин-стекольного типа. Наконец то, что предполагаемый переход при  $T < T_Q$  к туннельным состояниям в рамках обсуждавшегося ПЭЯТ приводит к росту флуктуаций вблизи  $T_Q$ , которые ослабляются при  $T < T_Q$ , что позволяет объяснить уменьшение кристаллического поля при  $T \approx T_Q$  и пионерский эксперимент по ЭПР [8].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (96-02-17972-а), ННИО-РФФИ (96-02-00138) и НАТО-гранта научного сотрудничества (НТЕСН. LG 960540).

## Список литературы

- [1] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 2.
- [2] V.S. Vikhnin. Proc. Est. Acad. Sci. Phys. Mathem. **44**, 2/3, 164 (1995).
- [3] V.S. Vikhnin. Z. Phys. Chem. **201**, 201 (1997).
- [4] V.S. Vikhnin. Ferroelectrics, in press (1997).
- [5] E. Yamaichi, K. Watanabe, K. Imamiya, K. Ohi. J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 5, 1890 (1987).
- [6] E. Yamaichi, K. Watanabe, K. Ohi. J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 6, 2201 (1987).
- [7] S. Kapphan, S. Magnien. Proc. of DFG-Meeting. Münster, Germany (March 1997).
- [8] K.-A. Müller, W. Berlinger, E. Tosatti. Z. Phys. B: Condens. Matter. **84**, 277 (1991).
- [9] E. Courtens, G. Coddens, B. Hennion, B. Hehlen, J. Pelous, R. Vacher. Physica Scripta **T49B**, 430 (1993).
- [10] H. Haken. Z. Phys. **146**, 527 (1956); Nuovo Cimento **3**, 1230 (1956).
- [11] V.S. Vikhnin, S. Kapphan, J. Seglins. The 9th Int. Meeting on Ferroelectricity. Seoul, Korea (August, 24–29, 1997). Abstr. P. 257. Rep. P-08-TH-287.
- [12] S. Magnien, C. auf der Horst, S. Kapphan. Abstr. P. 166. Rep. O-07-TU-A10.
- [13] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, А.В. Бабинский. Письма в ЖЭТФ **63**, 8, 634 (1996).