

Анизотропная фотоионизация как механизм выстраивания аксиальных центров железа в KTaO_3

© С.А. Басун, В.Э. Бурсиан, А.Г. Раздобарин, Л.С. Сочава

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

E-mail: Victor.Bursian@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 14 ноября 2000 г.)

Фотоперезарядка и оптическое выстраивание тетрагональных комплексов $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-V_{\text{O}}$ в кристалле KTaO_3 обнаружены методом ЭПР. Данные по оптическому созданию и уничтожению этого центра светом с различными поляризацией и длиной волны обсуждаются вместе с аналогичными результатами, полученными для центра $\text{Fe}_{\text{K}}^{3+}-\text{O}_i$.

Установлено наличие взаимной перезарядки этих двух центров: фотоионизация центра $\text{Fe}_{\text{K}}^{2+}-\text{O}_i$ дает электрон, который затем захватывается центром $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{5+}-V_{\text{O}}$. Облучение светом с энергией фотонов ниже 2.05 eV — порога ионизации $\text{Fe}_{\text{K}}^{2+}-\text{O}_i$ — обращает этот процесс. В обоих случаях сечение поглощения зависит от взаимной ориентации оси центра и вектора поляризации света. В результате тетрагональные центры $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-V_{\text{O}}$ и $\text{Fe}_{\text{K}}^{3+}-\text{O}_i$ в KTaO_3 под действием поляризованного света испытывают ориентационно-чувствительную фотоперезарядку, и для дефектов, имеющих данное зарядовое состояние, нарушается равномерность распределения их осей по трем направлениям $\langle 100 \rangle$. Этот механизм, не включающий в себя реальных реориентаций комплексов $\text{Fe}_{\text{Ta}}-V_{\text{O}}$ и $\text{Fe}_{\text{K}}-\text{O}_i$, приводит, тем не менее, к эффекту выстраивания центров вдоль (или поперек) вектора поляризации света.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 99-02-18319.

Явление понижения симметрии фотоэмульсионной среды, вызванное действием фотохимически активного поляризованного света, было обнаружено Вайгертом [1] в 1921 г. В кристаллах (KCl , NaCl , CaF_2) это явление известно с 40-х гг. и называлось эффектом Вайгерта (см. [2] и ссылки там). На феноменологическом уровне оно было описано Феофиловым [2] как ориентационно-чувствительное поглощение поляризованного света низкосимметричными дефектными центрами, которое приводит к разрушению центров с определенной ориентацией и, таким образом, к уменьшению их концентрации. Однако для понимания микроскопической природы этого эффекта необходимы дополнительные исследования.

Индукированное светом выстраивание низкосимметричных дефектных центров может иметь различную природу. Согласно известным исследованиям Люти [3], выстраивание F_{A} -центров в щелочно-галогидных кристаллах обусловлено ориентационно-чувствительным возбуждением центров с их последующей реориентацией в возбужденном состоянии (т.е. прыжками вакансии галогена). Другой механизм выстраивания, связанный с фотоперезарядкой центров, был установлен Берни и Кованом [4] для центров $\text{Fe}^{+}-V_{\text{O}}$ в SrTiO_3 . Очевидно, в случае когда центр может находиться в двух зарядовых состояниях, преимущественная перезарядка центров с определенной ориентацией проявляется как выстраивание.

Указанные два существенно различных механизма выстраивания схематически проиллюстрированы на рис. 1. На нем изображен фрагмент кубической кристаллической решетки с четырьмя аксиальными дефектными центрами, имеющими различные ориентации и зарядовые состояния. В верхней части рис. 1 изображены последовательно: (i) селективное поглощение поляризованного света, (ii) реориентация центра в возбужденном состоянии, в котором высота барьера может быть меньше, и (iii) конечное состояние, в котором положительно заряженные центры оказываются выстроенными. Нижняя часть рис. 1 иллюстрирует второй механизм выстраивания: селективная ионизация с последующим захватом фотозлектрона положительно заряженным центром. Обычно вероятность такого захвата центрами с различной

ориентации, имеющими различные ориентации и зарядовые состояния. В верхней части рис. 1 изображены последовательно: (i) селективное поглощение поляризованного света, (ii) реориентация центра в возбужденном состоянии, в котором высота барьера может быть меньше, и (iii) конечное состояние, в котором положительно заряженные центры оказываются выстроенными. Нижняя часть рис. 1 иллюстрирует второй механизм выстраивания: селективная ионизация с последующим захватом фотозлектрона положительно заряженным центром. Обычно вероятность такого захвата центрами с различной

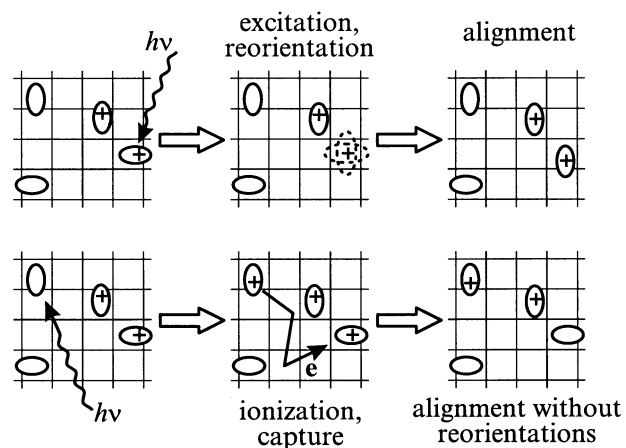


Рис. 1. Два механизма выстраивания аксиальных центров при поляризованном освещении кубического кристалла. Показаны по-разному ориентированные центры в двух зарядовых состояниях: условно нейтральные и ионизованные (помечены знаком +).

ориентацией одинакова. Поэтому анизотропия ионизации центров приводит к преимущественному разрушению¹ центров с определенной ориентацией и тем самым к выстраиванию. Отметим, что в отличие от первого механизма выстраивание здесь достигается без реальных реориентаций.²

В настоящей работе мы имеем дело с более сложной ситуацией, при которой в фотопереносе заряда принимают участие центры различных типов, что приводит к новым интересным проявлениям эффекта выстраивания. В то же время это обстоятельство дает больше информации о механизме явления.

Кристалл танталата калия имеет кубическую перовскитоподобную структуру вплоть до самых низких температур. Примесный ион железа может занимать как узел тантала (Fe_{Ta}), так и узел калия (Fe_{K}), с локальной компенсацией недостающего или избыточного заряда с помощью кислородной вакансии (V_{O}) или междоузельного кислорода (O_i), образуя комплексы $\text{Fe}_{\text{K}}-\text{O}_i$ и $\text{Fe}_{\text{Ta}}-V_{\text{O}}$.

Для исследовавшихся тетрагональных центров железа — это хорошо известный центр $\text{Fe}_{\text{K}}^{3+}-\text{O}_i$ [5,6] и недавно обнаруженный нами [7] центр $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-V_{\text{O}}$.

О наблюдении оптического выстраивания центров $\text{Fe}_{\text{K}}^{3+}-\text{O}_i$ методом ОДМР сообщалось Райером с сотрудниками [8]. Было обнаружено, что под воздействием поляризованного света соотношение числа указанных центров с различной ориентацией существенно меняется: происходит увеличение концентрации центров, тетрагональная ось которых параллельна электрическому вектору падающего света (\mathbf{e}), и уменьшение концентрации центров с осью, перпендикулярной вектору \mathbf{e} . Этот результат был интерпретирован в [8] как следствие перераспределения центров $\text{Fe}_{\text{K}}^{3+}-\text{O}_i$ между различными *ориентационными* состояниями из-за фотоиндуцированных прыжков междоузельного иона кислорода между шестью возможными позициями. Другая возможная интерпретация — перераспределение между различными *зарядовыми* состояниями центров $\text{Fe}_{\text{K}}-\text{O}_i$ из-за их анизотропной фотоперезарядки — также упоминалась в [8], но была отброшена.

ЭПР исследование оптического выстраивания центров $\text{Fe}_{\text{K}}^{3+}-\text{O}_i$ дало дополнительную информацию [9], которая оказалась решающей для установления механизма выстраивания. Наиболее важные результаты были получены на восстановленных образцах, в которых при термическом равновесии центры $\text{Fe}_{\text{K}}^{3+}-\text{O}_i$ отсутствуют и появляются только после облучения вследствие фотоперезарядки из состояния $\text{Fe}_{\text{K}}^{2+}-\text{O}_i$, не регистрируемого

в ЭПР. Эти данные недвусмысленно доказывают наличие ориентационно-чувствительной фотоионизации, проявляющейся на эксперименте как выстраивание центров $\text{Fe}_{\text{K}}^{3+}-\text{O}_i$.

В настоящей работе обнаружены фотоперезарядка и оптическое выстраивание центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-V_{\text{O}}$. Кинетика фотогенерации и фотодеструкции, спектральная зависимость стационарной концентрации этих центров исследованы параллельно с аналогичными характеристиками центров $\text{Fe}_{\text{K}}^{3+}-\text{O}_i$. При этом было обнаружено, что оба типа центров возникают как результат одного процесса — ионизации центра $\text{Fe}_{\text{K}}^{2+}-\text{O}_i$ и последующего захвата освобожденного электрона центром $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{5+}-V_{\text{O}}$.

1. Техника эксперимента

1.1. Образцы. Исследовались монокристаллы $\text{KTaO}_3 : \text{Fe}$, выращенные д-ром Х. Хессе на Физическом факультете Университета г. Оснабрюка, Германия, с содержанием железа в шихте 1300–10000 ppm. Рост кристаллов проводился на воздухе с использованием затравки, при избытке K_2O . Прямоугольные образцы с типичным объемом $\sim 10 \text{ mm}^3$ вырезались из монокристаллической були вдоль плоскостей $\{100\}$ и полировались до оптического качества.

С целью изменения равновесного зарядового состояния дефектов часть образцов химически восстанавливалась нагревом в H_2 при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 1–2 часов. Другая группа образцов была подвергнута окислительному отжигу (нагрев в O_2 при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 4 часов); наконец, третья группа исследовалась "as-grown". В ходе работы было установлено, что по всем важным для нас свойствам две последние группы ничем не отличаются друг от друга (что обусловлено, очевидно, ростом кристаллов в окислительной атмосфере), поэтому обе эти группы образцов далее обозначаются как "окисленные".

1.2. Установка. Модифицированный спектрометр SE/X-2544 X-диапазона (9.3 GHz) использовался для идентификации типов центров железа, присутствующих в образце, и регистрации изменений в их концентрациях под действием света.

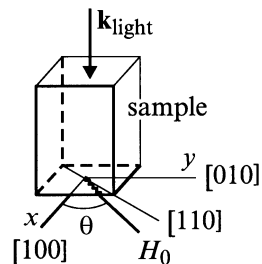


Рис. 2. Геометрия эксперимента. Магнитное поле \mathbf{H}_0 лежит в плоскости (001).

¹ Т.е. к исчезновению центров в данном зарядовом состоянии.

² Уместно также обратить внимание на то, что во втором случае выстраиваются оба зарядовых состояния. Это отличие может послужить способом установления механизма. Однако обычно в ЭПР наблюдается лишь одно из двух зарядовых состояний. Кроме того, выстраивание центров в одном из зарядовых состояний может быть значительно слабее, чем в другом, если соответствующие концентрации сильно отличаются.

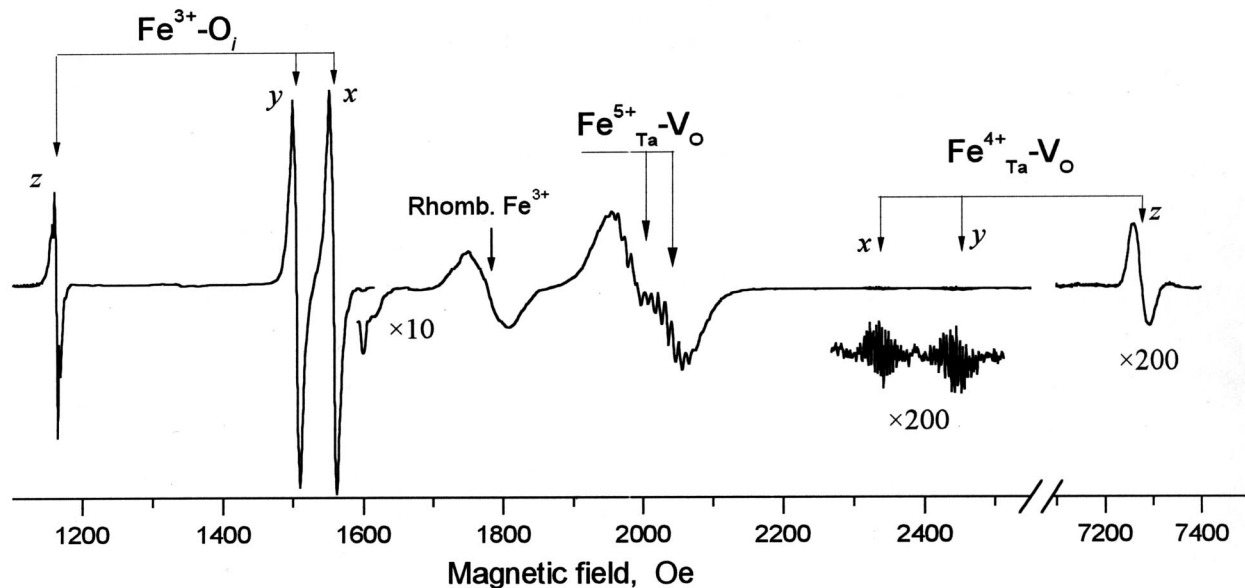


Рис. 3. Типичный спектр ЭПР окисленного образца $\text{KTaO}_3 : \text{Fe}$ (10000 ppm). $T = 78 \text{ K}$, $\theta = 43.5^\circ$.

На нижний торец кварцевого стержня (диаметр 4, длина 270 mm, торцы плоские и полированные), служившего световодом, монтировались поляридная пленка и образец. Свет вольфрамовой галогенной лампы накаливания (70 W) проходил через линзу с относительным отверстием 1, набор широкополосных и интерференционных фильтров и фокусировался на верхнем торце кварцевого стержня. Использовались также аргоновый и гелий-неоновый лазеры. Нижняя часть стержня с образцом находилась в пальце азотного (или гелиевого) дьюара, вставленного в резонатор спектрометра. Неполаризованный свет поступал на образец снизу, через дно пальца дьюара. Ориентация образца относительно магнитного поля \mathbf{H}_0 и волнового вектора света показана на рис. 2.

Принимались специальные меры для того, чтобы избежать попадания на образец паразитного комнатного света (см. раздел 3).

1.3. Спектры ЭПР. Спектры ЭПР окисленных образцов $\text{KTaO}_3 : \text{Fe}$ при азотной температуре состоят из большого числа линий различной интенсивности. Наиболее сильные из них соответствуют известным центрам железа в KTaO_3 , а именно ромбическому Fe^{3+} [10] и двум тетрагональным: $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ [5,6] и $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{5+}-\text{V}_O$ [7,11–13] (рис. 3). Облучение окисленных образцов видимым светом при $T = 78 \text{ K}$ приводит к возникновению спектра, гораздо более слабого, чем три упомянутых выше, и имеющего хорошо разрешенную суперсверхтонкую (лигандную сверхтонкую) структуру. Этот спектр был обнаружен нами недавно и интерпретирован как обусловленный комплексом $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_O$ [7]. Из-за большой величины начального расщепления ($|D| = 4.15 \text{ cm}^{-1}$) на эксперименте проявляются только запрещенные переходы внутри дублетов $|\pm 1\rangle$ и $|\pm 2\rangle$, что и является причиной малой интенсивности спектра (рис. 3).

Угловая зависимость тонкой структуры позволяет наблюдать отдельные линии от тетрагональных центров, ориентированных вдоль осей [100], [010] и [001] кристалла, и исследовать относительные изменения концентраций по-разному направленных центров. Для этой задачи наиболее удобной ориентацией магнитного поля \mathbf{H}_0 является ориентация, когда \mathbf{H}_0 лежит в плоскости (001) кристалла и отклонено от направления [110] на $1-2^\circ$ (рис. 2). В этом случае линии ЭПР, соответствующие центрам с осями, параллельными [100] и [010] (далее — x - и y -центры), видны в близких магнитных полях и примерно равны по интенсивности (x - и y -линии для центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ и $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_O$ на рис. 3).³ При расчете концентраций центров из интенсивностей линий делались небольшие поправки на угловую зависимость интегральной интенсивности линий.

2. Изменения термодинамически равновесных зарядовых состояний тетрагональных центров железа при восстановительном отжиге

Термодинамически равновесное состояние кристалла достигается медленным охлаждением в темноте от комнатной температуры до температуры жидкого азота или ниже. При этом с хорошей точностью можно считать, что примесные уровни, лежащие ниже уровня Ферми (\mathcal{E}_F), полностью заполнены, а уровни выше \mathcal{E}_F пусты.

³ Отметим, что даже в этой ориентации \mathbf{H}_0 исходные интенсивности x - и y -линий могут значительно отличаться. Этот эффект обусловлен существенным искажением микроволнового поля резонатора при введении в него образца KTaO_3 (подробнее см. раздел 1.3 в [7]). В настоящей работе мы избегали таких случаев, выбирая форму и размер образцов.

Наличие тетрагональных центров железа в разных образцах в равновесии и после засветки

Центр	Образец	
	Окисленный	Восстановленный
$Fe_K^{3+}-O_i$	Есть	Нет, но появляется после засветки
$Fe_{Ta}^{3+}-V_O$	Нет	Есть
$Fe_{Ta}^{4+}-V_O$	Нет, но появляется после засветки	Нет
$Fe_{Ta}^{5+}-V_O$	Есть	Нет

Как правило, уровень Ферми располагается с точностью до кТ вблизи одного из примесных уровней в запрещенной зоне ("пиннингван" на нем). Этот уровень заполнен частично. При низкой температуре в термодинамическом равновесии определенный тип дефекта находится либо в одном, либо в двух *соседних* зарядовых состояниях. При восстановительном отжиге зарядовые состояния центров могут изменяться в отрицательную сторону, иными словами, уровень Ферми повышается.

В таблице приведены результаты исследования наличия различных центров железа в окисленных и восстановленных образцах после охлаждения их *в темноте* от комнатной температуры до 78 К и после засветки. Под засветкой здесь следует понимать освещение в синезеленой области; ближний ИК свет производит противоположный эффект. Подробнее спектральные особенности перезарядки будут обсуждаться далее. Заметим, что ион Fe в тетрагональном комплексе $Fe_{Ta}-V_O$ может находиться в одном из *трех* зарядовых состояний, причем все они регистрируются в ЭПР.

Анализ этих данных на основе соображений, приведенных выше, позволяет построить схему относительного

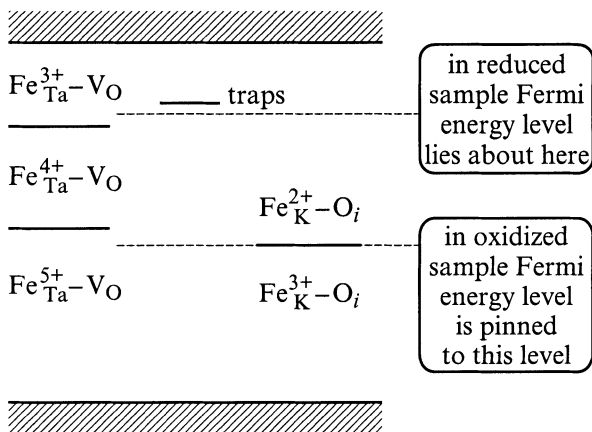


Рис. 4. Зарядовые состояния двух тетрагональных комплексов в $KTaO_3$ как функция положения уровня Ферми. Штриховыми линиями показаны положения уровня Ферми для двух типов образцов — окисленных (внизу) и восстановленных (вверху). Масштаб не соблюден.

расположения уровней, связанных с тетрагональными центрами железа в $KTaO_3$ (рис. 4). Жирные горизонтальные линии на этой схеме разделяют области разных равновесных зарядовых состояний и одновременно показывают положение примесных уровней, отвечающих переходам с переносом заряда примесь \leftrightarrow зона.

3. Оптическая перезарядка тетрагональных комплексов $Fe_{Ta}-V_O$ и Fe_K-O_i

Согласно таблице, в окисленных образцах центры $Fe_{Ta}^{4+}-V_O$ изначально отсутствуют, но могут быть созданы освещением в синезеленой области спектра. В темноте при низкой температуре⁴ созданная таким образом концентрация сохраняется неизмеримо долгое время.

3.1. Независимость стационарной концентрации центров от интенсивности создающего их света. Концентрация создаваемых светом центров растет со временем и стремится к некоторому стационарному значению (рис. 5). При этом кинетика роста зависит лишь от экспозиции (освещенность \times время). Иными словами, интенсивность создающего центры света сама по себе не влияет ни на ход кривой (рис. 5), ни на достигаемую стационарную концентрацию.

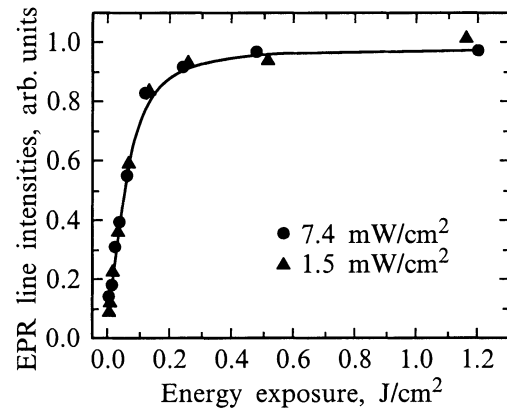


Рис. 5. Кинетика создания центров $Fe_{Ta}^{4+}-V_O$ в $KTaO_3 : Fe$ при двух различных величинах плотности потока падающего света. $T = 78$ К, $\lambda = 454.5$ нм.

Такое поведение указывает на то, что стационарное значение концентрации центров достигается как результат конкурирующего действия процессов создания и разрушения, каждый из которых по эффективности пропорционален интенсивности света. При этом, поскольку создаваемые светом изменения в концентрациях сохраняются в темноте (при низкой температуре), под процессами создания и разрушения следует понимать сложные процессы, включающие в себя как фотовозбуждение носителя, так и его последующий захват на

⁴ Здесь и далее под "низкой" температурой понимается температура жидкого азота и ниже.

другом центре. Далее в разделе 6 предложены кинетические уравнения перезарядки, решения которых обладают нужными свойствами.

Независимость стационарной концентрации центров от интенсивности света имеет важное методическое следствие: даже очень слабый комнатный свет, проникая через щели резонатора СВЧ, рано или поздно создаст такую же концентрацию центров, как и направленный на образец лазерный пучок. Поэтому необходимо тщательное экранирование посторонних источников света.

3.2. Спектральная зависимость стационарных концентраций. В то же время стационарная концентрация зависит от длины волны света (кружки на рис. 6), причем в этой зависимости наблюдается спектральный порог $2.05 \pm 0.10 \text{ eV}$: свет с энергией кванта выше порога создает центры, с энергией ниже — разрушает их путем высвобождения электронов, захваченных на ловушках.

Ранее нами сообщалось [9] об аналогичном поведении центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ в восстановленных образцах $\text{KTaO}_3 : \text{Fe}$. Создание центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ связывалось [9] с фотоионизацией центров $\text{Fe}_K^{2+}-\text{O}_i$ и последующим захватом электрона на других центрах — относительно глубоких ловушках. В спектральной зависимости концентрации для этого центра (треугольники на рис. 6) также наблюдалась пороговая энергия, отнесенная к порогу фотоионизации центров $\text{Fe}_K^{2+}-\text{O}_i$, или, иными словами, к положению примесного уровня $\text{Fe}_K^{2+/3+}-\text{O}_i$ относительно дна зоны проводимости.

Обращает на себя внимание факт совпадения спектральных порогов для этих двух центров, свидетельствующий о том, что их перезарядка осуществляется в рамках одного процесса. Мы предполагаем, что механизм создания центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ в окисленных образцах в

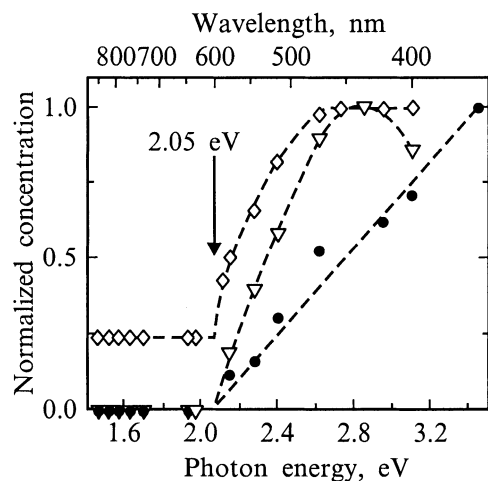


Рис. 6. Стационарная концентрация центров железа в KTaO_3 как функция длины волны падающего света. Кружки — измеренная по ЭПР концентрация центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ в окисленных образцах (максимумы кривых приведены к 1), треугольники — то же для $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ в восстановленном образце, ромбы — то же для $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ в слегка восстановленном образце. $T = 78 \text{ K}$. Штриховые линии проведены для удобства восприятия.

некотором смысле противоположен механизму создания центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ в восстановленных образцах. Центры $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ создаются путем захвата оптически возбужденных свободных электронов на центры $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{5+}-\text{V}_\text{O}$. При этом основным источником фотоэлектронов служит ионизация центров $\text{Fe}_K^{2+}-\text{O}_i$, присутствующих в окисленных образцах наряду с центрами $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$. Таким образом, порог в спектральной зависимости концентрации центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{5+}-\text{V}_\text{O}$ определяется характерной энергией другого центра, а именно энергией фотоионизации центра $\text{Fe}_K^{2+}-\text{O}_i$.

Приведенные выше механизмы подтверждаются далее при исследовании перезарядки центров железа поляризованным светом.

3.3. Проявление оптической перезарядки в разных образцах. Напомним, что для центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ сильная спектральная зависимость стационарной концентрации (светлые треугольники на рис. 6) наблюдается только в восстановленных образцах. Во всех окисленных образцах она практически отсутствует — изменения не превышают 10%. Для одного из образцов со слабой степенью восстановления эта зависимость представлена ромбами на рис. 6.

Очевидно, что в образцах, различающихся соотношением концентраций дефектов и их равновесными зарядовыми состояниями, количественные проявления процессов перезарядки могут различаться. Тем не менее следует подчеркнуть, что и в окисленных образцах фотоионизация центров $\text{Fe}_K^{2+}-\text{O}_i$ ”включается” как только энергия фотона превышает соответствующий порог (2.05 eV). И хотя этот процесс не приводит к существенному изменению концентраций $\text{Fe}_K^{2+}-\text{O}_i$ и $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$, он может быть главным источником фотоэлектронов, проявляться в спектрах возбуждения фототока (раздел 7) и служить причиной перезарядки других центров (например, перезарядки $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{5+}-\text{V}_\text{O} \Rightarrow \text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ путем захвата электрона).

4. Выстраивание центров поляризованным светом

После освещения кубического кристалла $\text{KTaO}_3 : \text{Fe}$ неполяризованным светом ($\lambda = 454.5 \text{ nm}$, $k \parallel [001]$, рис. 2) создаются равные концентрации m_x и m_y центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$, ориентированных соответственно вдоль осей x и y кристалла. Однако поляризованное освещение приводит к существенному перераспределению между m_x и m_y (рис. 7). А именно, если электрический вектор поляризации света параллелен y , центры оказываются частично выстроенными вдоль той же оси: $m_y > m_x = m_z$.

Выстраивание удобно охарактеризовать фактором выстраивания

$$A_m = \frac{m_y - m_x}{m_y + m_x} = \frac{I_y - I_x}{I_y + I_x},$$

где I_x и I_y — интегральные интенсивности соответствующих линий ЭПР, исправленные в соответствии с вероятностями переходов.

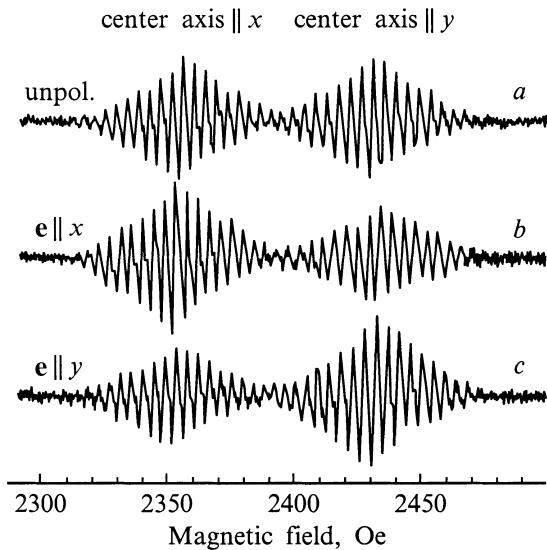


Рис. 7. Оптическое выстраивание центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ в KTaO_3 . Показан фрагмент спектра ЭПР — две линии (с суперсверхтонкой структурой), отвечающие переходам $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ на центрах с осями вдоль x и y . a — после освещения неполяризованным светом, b — после освещения с поляризацией $\mathbf{e} \parallel x$, c — то же, но $\mathbf{e} \parallel y$. $T = 78 \text{ K}$, $\lambda = 454.5 \text{ nm}$, $\theta = 43.5^\circ$.

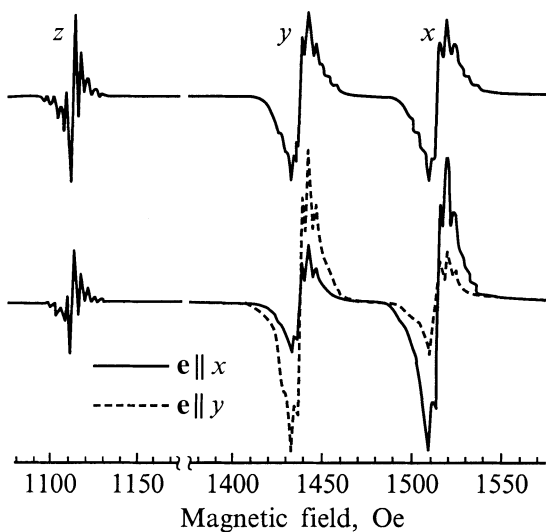


Рис. 8. Оптическое выстраивание центров $\text{Fe}_{\text{K}}^{3+}-\text{O}_i$ в KTaO_3 . Вверху — спектр ЭПР после охлаждения кристалла в темноте. Внизу — спектры после освещения с разными направлениями поляризации. Остальные условия такие же, как на рис. 7.

Для эксперимента, изображенного на рис. 7, c , $A_m \approx 0.2$, что соответствует отношению $m_y/m_x \approx 1.5$.

В ходе того же эксперимента центры $\text{Fe}_{\text{K}}^{3+}-\text{O}_i$, изначально присутствующие в окисленном образце, также выстраиваются (рис. 8). Для эксперимента, изображенного на рис. 8 штриховой кривой, $n_y \approx 3n_x \approx 3n_z$, что соответствует $A_n \approx 0.5$.

Созданное поляризованным светом выстраивание сохраняется в темноте неопределенно долгое время при температуре 78 К или ниже. Эффект наблюдается и при

температуре 4.2 К, причем и степень выстраивания, и характерная экспозиция, необходимая для достижения стационарного выстраивания, примерно те же.

5. Кинетика перезарядки и выстраивания

Исследование фотоперезарядки показало, что стационарные концентрации определяются динамическим равновесием конкурирующих процессов создания и разрушения наблюдаемого зарядового состояния центра. Следовательно, анизотропия любого из процессов в условиях поляризованного освещения может привести к анизотропии стационарных концентраций. Определить, какой из процессов анизотропен, можно при исследовании кинетики выстраивания, если на разных ее стадиях роль отдельных процессов разная. Так, например, в начальной стадии создания центров процесс разрушения отсутствует — еще нечего разрушать.

5.1. Создание центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ поляризованным фиолетовым светом. На рис. 9, a (темные кружки и квадраты) представлена временная зависимость концентраций центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$, ориентированных вдоль x и y , при создании их светом с поляризацией $\mathbf{e} \parallel y$. Перед началом процесса образец был охлажден в темноте. Видно, что отношение m_y/m_x для первых точек близко к единице, а затем растет и стремится к пределу $m_y/m_x \approx 1.5$, при этом $A_m \approx 0.2$ (темные треугольники на рис. 9, b).

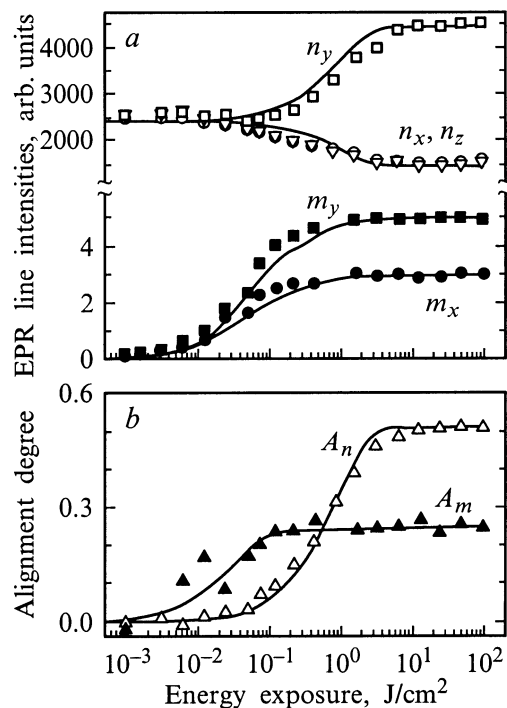


Рис. 9. Изменения концентраций центров $\text{Fe}_{\text{K}}^{3+}-\text{O}_i$ и $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ (a) и их выстраивание (b) под действием поляризованного света. $T = 78 \text{ K}$, $\lambda = 454.5 \text{ nm}$, $\mathbf{e} \parallel y$. Точки — эксперимент, кривые — расчет, обозначения поясняются в тексте.

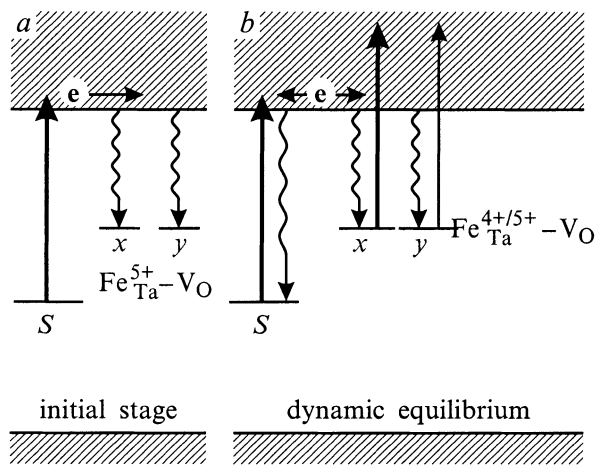


Рис. 10. Схема создания центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ поляризованным светом в начальной стадии (a) и по достижении динамического равновесия (b). Символом S обозначен центр с порогом ионизации 2.05 eV, служащий источником электронов (полагаем, что это центр $\text{Fe}_{\text{K}}^{2+}-\text{O}_i$). Толщина стрелок иллюстрирует соотношение сечений ионизации при $\mathbf{e} \parallel y$.

На основании этого эксперимента можно утверждать, что создание центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ изотропно и, скорее всего, обусловлено захватом свободных фотовозбужденных электронов на существующие центры $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{5+}-\text{V}_\text{O}$, а выстраивание центров возникает в процессе установления динамического равновесия и обусловлено анизотропией процесса разрушения, который состоит в ионизации созданных центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$, (схема на рис. 10). При этом сечение ионизации для центров с осью, параллельной вектору поляризации (σ_{\parallel}), меньше, чем сечение ионизации для центров с осью, перпендикулярной вектору поляризации (σ_{\perp}).

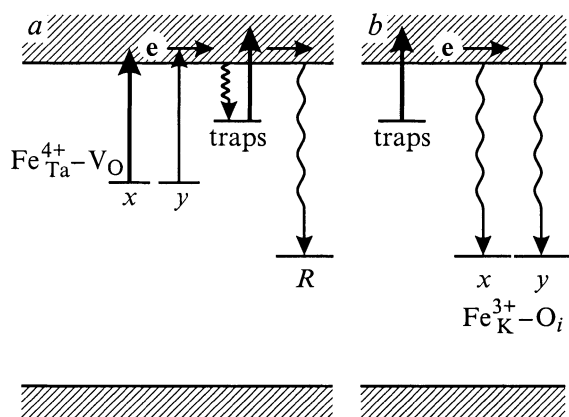


Рис. 11. Слева — схема анизотропного разрушения центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ в окисленном образце за счет их анизотропной фотоионизации поляризованным красным светом. Символом R обозначен некий центр рекомбинации (это должен быть тот же дефект, что и S на рис. 10). Справа — схема изотропного разрушения центров $\text{Fe}_{\text{K}}^{3+}-\text{O}_i$ в восстановленном образце за счет захвата ими электронов, высвобождающихся с ловушек.

5.2. Разрушение центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ поляризованным красным светом. Другой способ разделения процессов состоит в использовании красного света. Предварительно создаются равные концентрации $m_x = m_y$ центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ фиолетовым светом, деполаризованным в плоскости (xy) , а затем включается красный свет, поляризованный вдоль y . Если предложенная модель верна, то в процессе уменьшения m_x и m_y должно возникать выстраивание с $m_y > m_x$ из-за более эффективной ионизации центров с осью, перпендикулярной поляризации света (схема на рис. 11, a). Соответствующий эксперимент показывает, что это действительно так (рис. 12).

Аналогичные эксперименты, проведенные на центрах $\text{Fe}_{\text{K}}^{3+}-\text{O}_i$ в восстановленном образце, дают прямо противоположные результаты. Поляризованный разрушающий свет не меняет соотношения n_x и n_y (рис. 13). Это различие обусловлено тем, что центры $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ разрушаются

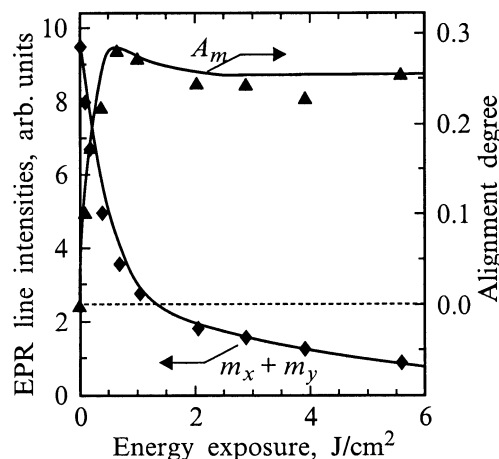


Рис. 12. Анизотропное разрушение центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ в KTaO_3 поляризованным красным светом. $T = 78 \text{ K}$, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $\mathbf{e} \parallel y$. Точки — эксперимент, кривые — расчет.

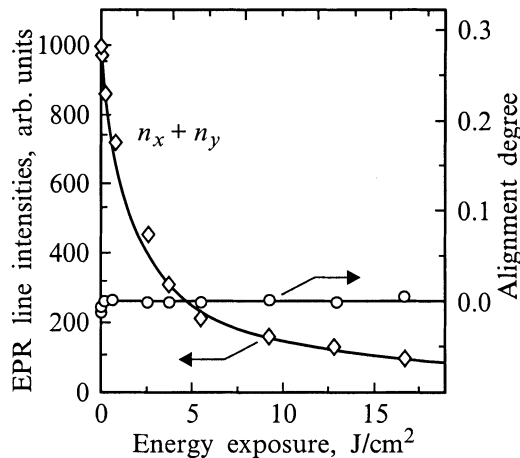


Рис. 13. Изотропное разрушение центров $\text{Fe}_{\text{K}}^{3+}-\text{O}_i$ поляризованным красным светом. $T = 78 \text{ K}$, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $\mathbf{e} \parallel y$. Точки — эксперимент, кривые — расчет.

путем фотоионизации, а центры $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ — путем захвата фотовозбужденного носителя (схема на рис. 11, b).

Другое отличие состоит в том, что создание центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ в восстановленном образце анизотропно, начиная с самых малых экспозиций (рис. 14). Это объясняется тем, что центры $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ создаются путем фотоионизации, а центры $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+/5+}-\text{V}_O$ — путем захвата фотовозбужденного носителя.

Кинетика создания центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ в восстановленном образце имеет сложный характер: *фактор выстраивания меняет знак* (рис. 14). В окисленных образцах, где центры $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ изначально присутствуют в значительной концентрации, фактор выстраивания, не меняя знак, растет от нуля до +0.56 при $\mathbf{e} \parallel \mathbf{y}$ (светлые значки на рис. 9). Эти факты свидетельствуют о наличии двух механизмов выстраивания, один из которых становится значительно эффективнее другого при достижении определенной концентрации центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$. Мы считаем, что ему соответствует оптический перенос электрона из валентной зоны на $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ (рис. 15). Оба перехода имеют анизотропию одного знака ($\sigma_1^\perp > \sigma_1^\parallel$ и $\sigma_2^\perp > \sigma_2^\parallel$), но их действие на концентрацию центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ противоположно, поэтому они ведут к выстраиванию разных знаков.

Одновременное рассмотрение переходов между примесным состоянием и обеими электронными зонами кристалла представляется здесь весьма уместным. Дело в том, что в соответствии с термодинамическим циклом Борна–Хабера [14,15] сумма пороговых энергий фотоио-

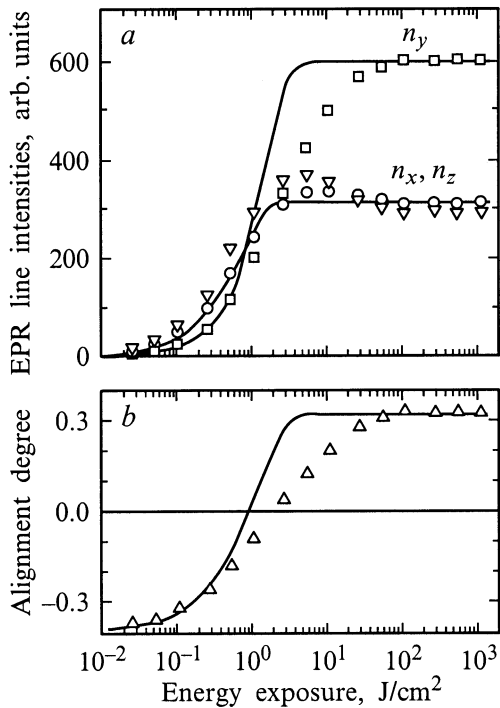


Рис. 14. Изменение знака выстраивания в процессе создания центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ поляризованным светом. *a* — концентрации, *b* — степень выстраивания. $T = 78 \text{ K}$, $\lambda = 454.5 \text{ nm}$, $\mathbf{e} \parallel \mathbf{y}$. Кривые — расчет, точки — эксперимент.

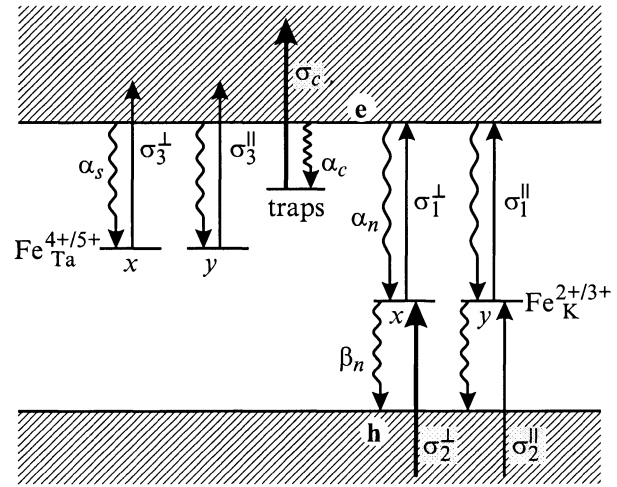


Рис. 15. Схема уровней и переходов, связанных с тетрагональными комплексами $\text{Fe}_{\text{Ta}}-\text{V}_O$ и Fe_K-O_i (на рисунке обозначения центров сокращены). Оптическим переходам приписаны сечения ионизации для случая, когда поляризация света $\mathbf{e} \parallel \mathbf{y}$. Толщины стрелок условно отражают разницу в сечениях ионизации.

низации центра $\text{Fe}_K^{2+}-\text{O}_i$ (перевод электрона с $\text{Fe}_K^{2+}-\text{O}_i$ в зону проводимости) и перевода электрона из валентной зоны на $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ должна равняться ширине запрещенной зоны E_g . Знание ширины запрещенной зоны и одного из порогов перезарядки позволяет оценить другой порог. По оценкам [16,17], в KTaO_3 $E_g = 3.6\text{--}3.8 \text{ eV}$. Таким образом, спектральный порог для перевода электрона из валентной зоны на $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ можно оценить как $1.45\text{--}1.85 \text{ eV}$, следовательно, при освещении с энергией фотона, превышающей 2.05 eV , могут наблюдаться оба процесса.

Необходимо отметить, что любое экспериментальное проявление перезарядки в принципе возможно лишь при некотором *превышении* энергии возбуждения над истинным порогом, фигурирующим в цикле Борна–Хабера. В частности, это справедливо и по отношению к порогу в 2.05 eV , экспериментально оцененному в опытах по фотоионизации $\text{Fe}_K^{2+}-\text{O}_i$. Суммируя все сказанное выше, можно утверждать, что уровень $\text{Fe}_K^{2+/3+}-\text{O}_i$ (рис. 15) находится очень близко к середине запрещенной зоны KTaO_3 и оба процесса фотоперезарядки имеют примерно одинаковые спектральные пороги.

6. Общая схема и кинетические уравнения

На рис. 15 предложена общая схема уровней и переходов, связанных с тетрагональными центрами железа в KTaO_3 , все элементы которой уже обсуждались выше в связи с ключевыми экспериментами.

На одоэлектронной зонной схеме кристалла KTaO_3 показаны примесные уровни по-разному ориентированных

комплексов Fe_{Ta}-V_O и Fe_K-O_i (для простоты центры, параллельные оси z, не показаны на схеме, но, разумеется, учтены в дифференциальных уравнениях).

Для комплекса Fe_{Ta}-V_O показан уровень Fe_{Ta}^{4+/5+}-V_O, актуальный в окисленных образцах. В восстановленных образцах вместо него следует рассматривать уровень Fe_{Ta}^{3+/4+}-V_O (рис. 4). Однако концентрация центров Fe_{Ta}³⁺-V_O не меняется при освещении, и, по-видимому, этот комплекс не оказывает существенного влияния на картину перезарядки.⁵ Поэтому при описании кинетики перезарядки в восстановленных образцах мы просто пренебрегли частью схемы.

На схеме показан некий условный уровень ловушек (traps). Природу и глубину залегания его мы не знаем, вполне возможно, под ним следует понимать несколько уровней разных центров. В этом случае сечение фотоионизации и коэффициент захвата — это усредненные эффективные значения.

Кинетика перезарядки в такой системе описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}n_x(t) &= (\sigma_1^{\parallel}P_x + \sigma_1^{\perp}P_y) \left(\frac{N}{3} - n_x(t) \right) - \alpha_n e(t)n_x(t) \\ &- (\sigma_2^{\parallel}P_x + \sigma_2^{\perp}P_y)n_x(t) + \beta_n h(t) \left(\frac{N}{3} - n_x(t) \right), \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}n_y(t) &= (\sigma_1^{\parallel}P_y + \sigma_1^{\perp}P_x) \left(\frac{N}{3} - n_y(t) \right) - \alpha_n e(t)n_y(t) \\ &- (\sigma_2^{\parallel}P_y + \sigma_2^{\perp}P_x)n_y(t) + \beta_n h(t) \left(\frac{N}{3} - n_y(t) \right), \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}n_z(t) &= \sigma_1^{\perp}(P_x + P_y) \left(\frac{N}{3} - n_z(t) \right) - \alpha_n e(t)n_z(t) \\ &- \sigma_2^{\perp}(P_x + P_y)n_z(t) + \beta_n h(t) \left(\frac{N}{3} - n_z(t) \right), \quad (3) \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt}m_x(t) = -(\sigma_3^{\parallel}P_x + \sigma_3^{\perp}P_y)m_x(t) + \alpha_m e(t) \left(\frac{M}{3} - m_x(t) \right), \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt}m_y(t) = -(\sigma_3^{\parallel}P_y + \sigma_3^{\perp}P_x)m_y(t) + \alpha_m e(t) \left(\frac{M}{3} - m_y(t) \right), \quad (5)$$

$$\frac{d}{dt}m_z(t) = -\sigma_3^{\perp}(P_x + P_y)m_z(t) + \alpha_m e(t) \left(\frac{M}{3} - m_z(t) \right), \quad (6)$$

$$\frac{d}{dt}c(t) = -\sigma_c(P_x + P_y)c(t) + \alpha_c e(t)(C - c(t)), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}h(t) &= (\sigma_2^{\parallel}P_x + \sigma_2^{\perp}P_y)n_x(t) + (\sigma_2^{\parallel}P_y + \sigma_2^{\perp}P_x)n_y(t) \\ &+ \sigma_2^{\perp}(P_x + P_y)n_z(t) - \beta_n h(t)(N - n_x(t) - n_y(t) - n_z(t)), \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e(t) &= \{n_x(t) - n_x(0) + n_y(t) - n_y(0) + n_z(t) - n_z(0)\} \\ &- \{c(t) - c(0)\} - \{m_x(t) - m_x(0) + m_y(t) \\ &- m_y(0) + m_z(t) - m_z(0)\} + h(t), \quad (9) \end{aligned}$$

где $n_x(t), n_y(t), n_z(t)$ — концентрации центров Fe_K³⁺-O_i, ориентированных вдоль соответствующих осей, N — суммарная концентрация комплексов Fe_K-O_i в обоих зарядовых состояниях, $m_x(t), m_y(t), m_z(t)$ — концентрации центров Fe_{Ta}⁴⁺-V_O, ориентированных вдоль соответствующих осей, M — суммарная концентрация комплексов Fe_{Ta}-V_O в обоих зарядовых состояниях, $c(t)$ — концентрация электронов, захваченных на ловушках, C — суммарная концентрация пустых и заполненных ловушек, $e(t)$ и $h(t)$ — концентрации свободных электронов и дырок, $\alpha_n, \alpha_m, \alpha_c$ — коэффициенты захвата электронов на Fe_K³⁺-O_i, на Fe_{Ta}⁵⁺-V_O и на ловушках соответственно, β_n — коэффициент захвата дырок на Fe_K²⁺-O_i, $\sigma_i^{\parallel}, \sigma_i^{\perp}$ ($i = 1, 2, 3$) — сечения поглощения для фотоионизационных переходов для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно оси центра соответственно, σ_c — сечение поглощения для фотоионизации заполненной ловушки, P_x, P_y — плотность потока квантов света с поляризациями вдоль соответствующих осей. Каждый член в правой части уравнений (1)–(8) соответствует одному из переходов на схеме рис. 15. Уравнение (9) представляет собой закон сохранения заряда.

Кривые на рис. 9, 12, 13 и 14 представляют собой решения этой системы кинетических уравнений для следующего набора параметров:

$$\sigma_1^{\perp}/\sigma_1^{\parallel} = 2.3, \quad \sigma_2^{\perp}/\sigma_2^{\parallel} = 15, \quad \sigma_3^{\perp}/\sigma_3^{\parallel} = 1.65,$$

$$\sigma_1^{\perp} = 4.5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \quad (\text{для } 455 \text{ nm}),$$

$$\sigma_2^{\perp} = 1.35 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \quad (\text{для } 455 \text{ nm}),$$

$$\sigma_3^{\perp} = 7.2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \quad (\text{для } 455 \text{ nm}),$$

$$\sigma_3^{\perp} = 3.5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \quad (\text{для } 633 \text{ nm}),$$

$$\sigma_c = 4.5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \quad (\text{для } 455 \text{ nm}),$$

$$\sigma_c = 1.7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \quad (\text{для } 633 \text{ nm}),$$

$$\alpha_c = 1.25\alpha_n, \quad \alpha_m = 8\alpha_n,$$

$$C = 0.4N \quad (\text{для восстановленного образца}),$$

$$C = 0.15N \quad (\text{для окисленного образца}),$$

$$M = 0 \quad (\text{для восстановленного образца}),$$

$$M = 0.1N \quad (\text{для окисленного образца}),$$

$$n_x(0) = n_y(0) = n_z(0) = 0.4(N/3) \quad (\text{для окисленного образца в термодинамическом равновесии}). \quad (10)$$

⁵ Это может быть результатом, например, такого предельного случая: уровень Fe_{Ta}^{3+/4+}-V_O полностью заполнен, при этом коэффициент захвата электрона на него велик по сравнению с коэффициентом захвата на других центрах.

Заметим, что некоторые из этих значений, например $\sigma_1^\perp/\sigma_1^\parallel = 2.3$, прямо следуют из эксперимента и, таким образом, не являются подгоночными параметрами обратной задачи. Кроме того, некоторые параметры входят лишь в отношении друг к другу. Так, например, абсолютные значения коэффициентов захвата в области своих разумных значений не влияют на решение, а абсолютные значения концентраций N , M и C влияют лишь на нормировку решений.

Как видно из рис. 9, 12, 13 и 14, решение системы (1)–(9) с параметрами (10) дает неплохое согласие с экспериментом, несмотря на то что модель является заведомо упрощенной. Не рассматривается, например, зависимость анизотропии $\sigma_i^\parallel/\sigma_i^\perp$ от длины волны, не учитываются другие центры, в частности рассматривается только один уровень ловушек.

Полученные решения дают независимость стационарной концентрации центров от интенсивности создающего их света. Более того, вся кинетика является функцией экспозиции в соответствии с экспериментом (раздел 3.1). Вообще говоря, такие свойства наблюдаются, если кинетика перезарядки описывается дифференциальными уравнениями, в которых все члены в правой части линейны по P :

$$\frac{d}{dt}n(t) = A(n(t), \dots)P + B(n(t), \dots)P + \dots, \quad (11)$$

где A и B зависят от текущих значений концентраций различных центров, участвующих в перезарядке, но не зависят от P . Тогда P не входит в стационарные решения, и вся кинетика может быть представлена как функция экспозиции tP .

В нашем случае уравнения (1)–(9) содержат как линейные по P члены, описывающие однофотонные переходы примесь \Leftrightarrow зона, так и не зависящие от P члены, описывающие захват свободных носителей. Однако можно показать, что уравнения (1)–(9) могут быть приведены к виду (11) в адиабатическом приближении, в котором в качестве быстрорелаксирующей подсистемы рассматривается подсистема свободных носителей. При этом для выбранных нами значений параметров численные решения приближенной системы уравнений совпадают с численными решениями уравнений (1)–(9).

Решения системы (1)–(9) с параметрами (10) для стационарных концентраций $n(\infty)$ при красном и фиолетовом неполяризованном освещении согласуются с экспериментом рис. 6 в том смысле, что спектральная зависимость стационарных концентраций зависит от начального заполнения примесных уровней электронами. А именно, при $n_i(0) = 0$ ($i = x, y, z$) (восстановленный образец) $n_i(\infty) = 0$ для красного света и $n_i(\infty) \approx 0.06(N/3)$ для фиолетового света, а при $n_i(0) = 0.4(N/3)$ (окисленный образец) $n_i(\infty)$ почти не меняется при освещении.

Наблюдаемое в эксперименте отсутствие выстраивания и вообще какого-либо заметного изменения концентрации центров $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{5+} - V_{\text{O}}$ объясняется тем, что лишь ма-

лая часть этих комплексов перезарядается в состояние $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+} - V_{\text{O}}$. Наши оценки величины m/M согласуются с рассчитанным значением $m/M \approx 0.003$.

Следует отметить, что набор параметров (10) не единственный, дающий хорошее согласие с экспериментом. Мы не ставили перед собой задачи определения параметров переходов столь косвенным методом и на основе явно упрощенной модели. Мы хотели лишь показать, что наша модель, построенная на основе качественного анализа специально поставленных экспериментов, при неких разумных значениях параметров дает и неплохое количественное описание.

7. Оптическое поглощение и фотопроводимость

Рассмотренные выше оптические переходы с переносом заряда должны вносить вклад в спектр поглощения. Полученный спектр поглощения в основном повторяет спектр из работы [8]. В то время как авторы [8] делят слабо структурированный спектр на три симметричные полосы, мы хотим обратить внимание на длинноволновый край с небольшим скачком (ступенькой) как раз при 600 nm (2.05 eV). Рассчитанный из (10) коэффициент поглощения определяется в основном $n(\infty)\sigma_2^\perp$ и оказывается меньше или порядка измеренного (погрешность расчета связана с погрешностью в определении концентраций центров). В восстановленных образцах коэффициент поглощения на длине волны 455 nm в несколько раз меньше, чем в окисленных, что также согласуется с расчетными $n(\infty)$ в разных образцах.

Заметим, что взаимная перезарядка центров *разного типа* (расположение которых в кристалле вряд ли скоррелировано) сама по себе служит убедительным свидетельством переноса электрона на расстояние. Однако более весомым аргументом является обнаружение вклада этих процессов в фотопроводимость.

Фотоэлектрические исследования обнаружили заметную фотопроводимость кристаллов $\text{KTaO}_3 : \text{Fe}$, начиная с энергий возбуждения ~ 1.5 eV (рис. 16, на котором приведены спектры возбуждения фототока для окисленного и восстановленного образцов). Эти спектры состоят из нескольких широких перекрывающихся полос⁶ и относительно узкого (с шириной менее 0.1 eV) пика на ~ 3.6 eV.

Важной особенностью спектров на рис. 16 является широкая полоса с низкоэнергетическим порогом вблизи 2 eV, интенсивная в спектре восстановленного образца (обращаем внимание на логарифмический масштаб по оси ординат) и также присутствующая в спектре окисленного образца. Низкоэнергетический порог этой полосы очень близок к спектральному порогу фотоперезарядки $\text{Fe}_{\text{K}}^{2+} - \text{O}_i \Rightarrow \text{Fe}_{\text{K}}^{3+} - \text{O}_i$, 2.05 eV, обнаруженному

⁶ Необходимо отметить, что в области энергий, больших 3.5 eV, форма спектров может быть заметно искажена сильным поглощением света в образцах вблизи края фундаментального поглощения KTaO_3 .

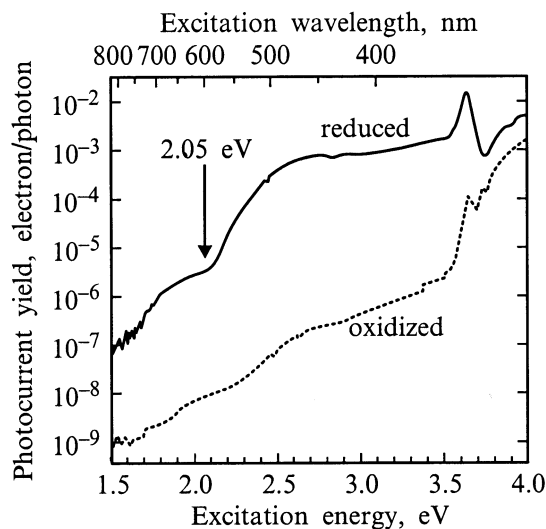


Рис. 16. Спектры фотопроводимости $\text{KTaO}_3:\text{Fe}$ для двух типов образцов. Фототок нормирован на поток падающих фотонов.

при исследованиях фотоперезарядки центров (рис. 6). Более того, значительно бóльшая интенсивность этой полосы в спектре фотопроводимости восстановленного образца отвечает соотношению двух зарядовых состояний, $\text{Fe}_K^{2+}-\text{O}_i$ и $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$, в восстановленном и окисленном образцах.⁷ Таким образом, результаты по фотоперезарядке $\text{Fe}_K^{2+}-\text{O}_i \Rightarrow \text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$, полученные методом ЭПР, находят подтверждение в спектрах возбуждения фототока.

Пик фотопроводимости с максимумом около 3.6 eV может быть обусловлен экситоном [20]. В довольно сильном электрическом поле 10 kV/cm, в котором проводились измерения, экситон диссоциирует [21,22], внося вклад в фототок. При уменьшении поля пик становится слабее и в полях ~ 0.5 kV/cm практически исчезает, что подтверждает данную интерпретацию.

8. Обсуждение возможной роли реальных реориентаций

Как следует из изложенного выше, вся совокупность экспериментальных наблюдений допускает целостное объяснение на основе анизотропной фотоперезарядки аксиальных центров железа в KTaO_3 без привлечения процессов фотореориентации центров. Более того, объяснение наблюдаемых эффектов без анизотропной фотоперезарядки представляется невозможным. В свете вопроса о возможной роли фотореориентаций в процессе выстраивания речь может идти лишь о некоторых про-

⁷ В простой модели фототок оказывается пропорциональным отношению концентраций заполненного и пустого состояний примесного уровня, определяющего фотопроводимость (см., например, [18,19]).

явлениях фотореориентаций, дополнительных к эффектам, обусловленным анизотропной фотоперезарядкой.⁸

Реориентации центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ в основном состоянии в отсутствие освещения при $T > 100$ К наблюдались в ряде работ. В [27] (см. также [26]) этот результат был получен путем измерения скорости исчезновения в темноте выстраивания центров (по наблюдениям линейного дихроизма), которое было предварительно создано поляризованным светом. В [28] вывод о тепловой реориентации центров сделан путем сопоставления результатов исследования диэлектрических потерь и температурного уширения линии ЭПР обсуждаемого центра. Наконец, в нашей недавней работе [29] наблюдалось ориентирование дипольных центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ внешним электрическим полем. Согласно [27,28], энергия активации составляет 0.34 eV, экстраполяция данных [27,28] к $T = 78$ К дает скорость реориентации $\sim 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ в полном соответствии с отсутствием каких-либо изменений концентраций центров при $T = 78$ К в отсутствие освещения.

Конечно, в возбужденном состоянии центров величина барьеров может быть меньше, чем в основном состоянии [3]. Однако наблюдаемая независимость эффекта выстраивания от температуры в диапазоне от 4.2 до 78 К (см. раздел 4 и [9]) делает весьма сомнительным любое объяснение эффекта, включающее в себя температурно-зависимые процессы (такие, например, как надбарьерные прыжки в возбужденном состоянии центра, обсуждавшиеся в [3]). К тому же малое время жизни в возбужденном состоянии должно очень сильно препятствовать проявлению надбарьерных прыжков в экспериментах. Что же касается полного отсутствия барьера в возбужденном состоянии, что привело бы к температурно-независимым реориентациям при оптическом возбуждении [3], то такая ситуация представляется крайне маловероятной для центров, реориентация которых состоит в перемещении междоузельного иона кислорода на несколько ангстрем.

В принципе реориентации центров могут происходить при их фотоперезарядках, например реориентация $\text{Fe}_K^{4+}-\text{O}_i$ при фотоионизации $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$, как это было предложено в [25,26]. На наш взгляд, также возможной и более предпочтительной является реориентация центра при захвате на него электрона или дырки в ходе безызлучательной релаксации с энерговыведением ~ 2 eV.

Однако во всех перечисленных выше моделях скорость оптически индуцированной реориентации силь-

⁸ В [23-26] декларируется главенствующая роль фотореориентаций в выстраивании центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$. Однако из [26] становится очевидным, что уравнения, используемые в [23-26], описывают, как и в [9], анизотропную фотоперезарядку центров Fe_K-O_i с участием обеих электронных зон KTaO_3 , к которой добавлена реориентация центров $\text{Fe}_K^{4+}-\text{O}_i$ в результате фотоионизации $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$. Вызывает недоумение, почему такой механизм выстраивания назван в [25,26] внутрицентровой реориентацией, сопровождающейся перезарядкой, когда, согласно уравнениям [26], лишь анизотропия фотоперезарядки является необходимой для выстраивания, а при *изотропной* фотоперезарядке выстраивание $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ не должно наблюдаться вообще, несмотря на реориентацию $\text{Fe}_K^{4+}-\text{O}_i$.

но зависит от индивидуальных параметров центра, и можно ожидать, что она будет отличаться на порядки для центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ и $\text{Fe}_K^{4+}-\text{O}_i$, имеющих столь разную структуру. Напротив, эксперимент показывает, что характерные скорости выстраивания этих двух типов центров довольно близки (рис. 9) и, что еще более важно, изменения суммарной концентрации по-разному направленных центров происходят в том же временном масштабе (рис. 9, 12 и 14).

Изложенное заставляет сделать вывод о том, что рассмотрение, помимо несомненно реализующегося механизма выстраивания дефектов — их анизотропной фотоионизации, еще и дополнительного механизма — фотоориентации дефектов — может быть целесообразным лишь после получения убедительных экспериментальных результатов, оправдывающих такое рассмотрение.

Одна из возможных попыток в этом направлении была предпринята нами: эксперимент, в котором при $T = 78 \text{ K}$ мы пытались обнаружить ориентирование центров $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ при одновременном действии на образец неполяризованного фиолетового света и постоянного электрического поля $E = 55 \text{ kV/cm}$. Возбуждение светом центров в принципе могло бы создать условия для их реориентаций. Однако эксперимент дал отрицательный результат: ориентирования центров обнаружено не было.

9. Заключение

Таким образом, тетрагональные центры $\text{Fe}_{\text{Ta}}^{4+}-V_{\text{O}}$ и $\text{Fe}_K^{3+}-\text{O}_i$ в KTaO_3 под действием поляризованного света испытывают ориентационно-зависимую фотоперезарядку, в результате которой для дефектов, имеющих *данное* зарядовое состояние, нарушается равновероятность распределения их осей по трем направлениям $\langle 100 \rangle$. Этот механизм, не включающий в себя реальных реориентаций комплексов $\text{Fe}_{\text{Ta}}-V_{\text{O}}$ и Fe_K-O_i , приводит тем не менее к эффекту выстраивания центров вдоль (или поперек) вектора поляризации света.

Данный механизм представляется достаточно общим. Действительно, он не содержит никаких специфических микроскопических механизмов, присущих изучаемым системам, и основывается только на фотоиндуцированном переносе заряда между дефектными центрами и кристаллической решеткой. Такой перенос неизбежно происходит, когда энергия падающего фотона превосходит определенный порог. Вообще говоря, для анизотропных дефектов всегда имеется анизотропия соответствующих сечений поглощения. Разумеется, величина эффекта зависит от многих микроскопических параметров. Тем не менее изложенное показывает, что возможность оптического выстраивания анизотропных дефектов следует всегда иметь в виду при рассмотрении любых процессов, включающих светоиндуцированный перенос зарядов.

Авторы выражают признательность проф. А.А. Каплянскому за внимание к работе и многочисленные плодотворные обсуждения, проф. З. Капхану и проф.

В.С. Вихнину за стимулирующие критические замечания, д-ру Х. Хессе за предоставление кристаллов KTaO_3 : Fe, проф. У. Хаппеку за содействие в проведении измерений фотопроводимости в ультрафиолетовой области спектра.

Список литературы

- [1] F. Weigert. Zs. f. Phys. **B5**, 6, 410 (1921).
- [2] П.П. Феофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. Физ.-мат. лит., М. (1959). 288 с.
- [3] F. Lüty. F_A Centers in Alkali Halide Crystals. In Physics of Color Centers / Ed. by W.B. Fowler. Academic Press, N.Y. (1968). 655 p.
- [4] R.L. Berney, D.L. Cowan. Phys. Rev. **B23**, 1, 37 (1981).
- [5] И.П. Быков, М.Д. Глинчук, А.А. Кармазин, В.В. Лагута. ФТТ **25**, 12, 3586 (1983).
- [6] В.В. Лагута, М.Д. Глинчук, И.П. Быков, А.А. Кармазин, В.Г. Грачев, В.В. Троицкий. ФТТ **29**, 8, 2473 (1987).
- [7] Д.В. Азамат, С.А. Басун, В.Э. Бурсиан, А.Г. Раздобарин, Л.С. Сочава, Н. Hesse, S. Kapphan. ФТТ **41**, 8, 1424 (1999).
- [8] H.-J. Reyher, B. Faust, M. Käding, H. Hesse, E. Ruza, M. Wöhlecke. Phys. Rev. **B51**, 6707 (1995), см. также Erratum, Phys. Rev. **B54**, 3662 (1996).
- [9] S.A. Basun, L.S. Sochava, V.E. Bursian, H. Hesse, S. Kapphan, V.S. Vikhnin. Materials Science Forum. Vol. 239–241. Trans Tech Publications, Switzerland (1997). P. 345.
- [10] A.P. Pechenyi, M.D. Glinchuk, T.V. Antimirova, W. Kleemann. Phys. Stat. Sol. (b) **174**, 325 (1992).
- [11] M.D. Glinchuk, V.V. Laguta, I.P. Bykov, J. Rosa, L. Jastrabik. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 2605 (1995).
- [12] H.-J. Reyher, B. Faust, M. Mainwald, H. Hesse. Appl. Phys. B: Lasers Opt. **64**, 331 (1996).
- [13] В.Э. Бурсиан, В.С. Вихнин, Л.С. Сочава, З. Капхан, Х. Хессе. ФТТ **39**, 4, 626 (1997).
- [14] M. Born. Verh. d. D. Phys. Ges. **21/22**, 679 (1919).
- [15] F. Haber. Verh. d. D. Phys. Ges. **21/22**, 750 (1919).
- [16] W.S. Baer. J. Phys. Chem. Solids **28**, 677 (1967).
- [17] A. Frova, P.J. Boddy. Phys. Rev. **153**, 606 (1967).
- [18] E. Krätzig. Ferroelectrics **21**, 635 (1978).
- [19] S.A. Basun. Radiation Effects and Defects in Solids **135**, 1–4, 535 (1995).
- [20] Е.Ф. Гросс, А.А. Каплянский, Б.В. Новиков. ДАН СССР **110**, 5, 761 (1956).
- [21] Е.Ф. Гросс, А.В. Ильинский, Б.В. Новиков, Н.С. Соколов. Письма в ЖЭТФ **12**, 5, 259 (1970).
- [22] Н.С. Соколов, Б.В. Новиков, С.В. Гастев. ФТП **10**, 1, 196 (1976).
- [23] V.S. Vikhnin, S. Kapphan. Ferroelectrics **199**, 83 (1997).
- [24] V.S. Vikhnin, A.S. Polkovnikov. Ferroelectrics Lett. **23**, 55 (1997).
- [25] В.С. Вихнин, А.С. Полковников. Изв. РАН. Сер. физ. **62**, 8, 1502 (1998).
- [26] V.S. Vikhnin, A.S. Polkovnikov, H.-J. Reyher, B. Faust, S. Kapphan. Journal of the Korean Physical Society **32**, S486 (1998).
- [27] H.-J. Reyher. VIth Russian-German Seminar on Point Defects in Insulators and Deep-Level Centres in Semiconductors. St-Petersburg, September 27-October 4 (1997). Poster.
- [28] V.V. Laguta, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, J. Rosa, L. Yastrabik, M. Savinov, Z. Trybula. Phys. Rev. **B61**, 6, 3897 (2000).
- [29] Л.С. Сочава, В.Э. Бурсиан, А.Г. Раздобарин. ФТТ **42**, 9, 1595 (2000).