

СЛОЖНЫЙ СПЕКТР ЭКСИТОННО-ПРИМЕСНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ДЕФЕКТНЫХ КРИСТАЛЛАХ ДВУОКСИ ОЛОВА

В.Т. Агекян

Получены спектры люминесценции свободных и локализованных экситонов в SnO_2 . Бесфононный спектр имеет сложную структуру, свойства которой свидетельствуют о локализации экситонов на взаимодействующих дефектах. Обнаружено значительное изменение энергии продольных оптических фононов, взаимодействующих с локализованными экситонами.

1. Техническое применение SnO_2 определяется прозрачностью от 0,4 мкм до близкой ИК области и возможностью менять в широких пределах проводимость легированием и отжигом. Недавно обнаружено [1], что при $T \geq 4\text{K}$ болометры из $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$ в далекой ИК области превосходят лучшие германиевые. Это повышает интерес к спектроскопии дефектных кристаллов SnO_2 . Спектры поглощения свободных экситонов (СЭ) и экситонно-примесных комплексов (ЭПК) в SnO_2 исследовались в [2, 3] однако в люминесценции, например [4], наблюдалось лишь примесное излучение вследствие низкого качества кристаллов.

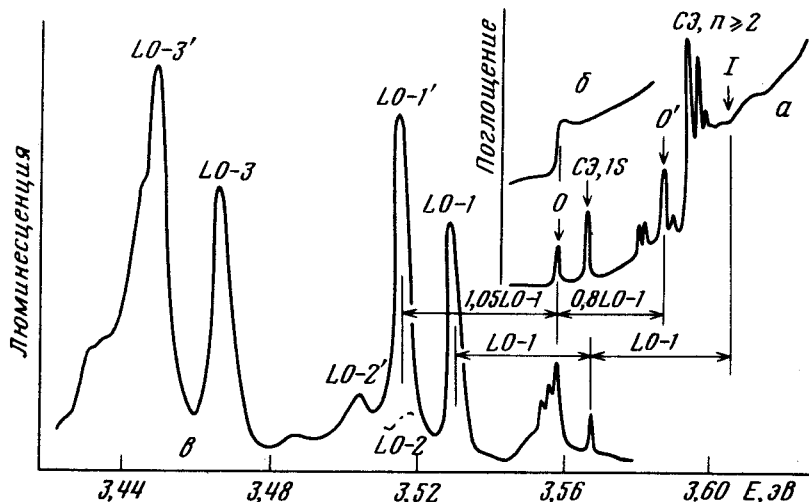


Рис. 1. Спектры поглощения (a , b) и фотолюминесценции (c) кристаллов SnO_2 с дефектами при $T = 4\text{K}$: $LO - 1, 2, 3$ и $LO - 1', 2', 3'$ — излучение свободных экситонов и экситонно-примесных комплексов с участием продольных фононов с энергиями $295, 370$ и 770 см^{-1} и симметрией ${}^2\Gamma_5^-$

2. В настоящей работе получены экситонные спектры поглощения и люминесценции кристаллов, легированных элементами III и V групп методом термодиффузии. Оказалось, что возникающий спектр ЭПК

практически не зависит от химической природы примеси, откуда следует основная роль собственных дефектов. Вероятно, примесь инициирует образование кислородных вакансий, так как аналогичный спектр возникает и при длительном восстановлении в вакууме. Два наиболее распространенных спектра ЭПК, отличающиеся структурой возбужденных состояний, могут соответствовать неэквивалентным позициям кислорода в решетке SnO_2 . Вторая возможность — локализация экситонов на сложном центре, состоящем из примеси и собственного дефекта. В этом случае спектр ЭПК возникает при восстановлении вследствие образования дефекта около атома неконтролируемой примеси. При высокой концентрации дефектов спектр поглощения начинается ступенью, границей которой является линия O — основное состояние ЭПК (рис. 1). Появление ступени может указывать на начало миграции экситонов по дефектам, приводящей к проявлению бесфононных состояний с отличным от нуля импульсом в спектре поглощения несовершенных кристаллов.

3. Спектр экситонной люминесценции SnO_2 , возбужденной сфокусированным лучом азотного лазера, состоит из бесфононных линий СЭ и ЭПК и их фононных повторений с LO -фононами (рис. 1). Энергия фонона $LO-1$ (295 см^{-1}) в излучении СЭ совпадает с энергией фонона в непрямом экситонном поглощении I (рис. 1), так что спектры СЭ обладают зеркальной симметрией. Параметры SnO_2 вполне благоприятны для образования связанных состояний экситон — фонон [5]. В случае 1S СЭ максимум поглощения связанного состояния с $LO-1$ приходится точно на край поглощения и должен уширяться и становиться труднонаблюдаемым. Резкий край непрямого перехода I свидетельствует, однако, о незначительной роли связанного состояния СЭ — $LO-1$ фонон. В группе линий поглощения ЭПК, примыкающей к СЭ с $n \geq 2$, выделяется интенсивная линия O' , энергетическое положение которой жестко связано с линией O , в то время как положение остальных линий — возбужденных состояний ЭПК — варьируется в зависимости от типа дефектов. Линия O' является фононным спутником O , так как других проявлений связи локализованных экситонов (ЛЭ) с фононом $LO-1$ в поглощении нет, а по данным люминесценции эта связь сильна. Энергетическое расстояние OO' составляет лишь 0,8 энергии фонона $LO-1$ решетки SnO_2 , тогда как в люминесценции расстояние от линии O до ее фононного повторения равно 1,05 энергии $LO-1$. Сильное нарушение зеркальной симметрии спектра ЭПК можно объяснить образованием связанного состояния ЛЭ — фонон: переход от СЭ к ЛЭ обращает в нуль параметр теории [5], зависящий от масс носителей, что усиливает связанное состояние.

4. Существенным свойством люминесценции SnO_2 является структура бесфононного излучения ЭПК, состоящая из четырех линий и длинноволнового крыла. В наиболее совершенных кристаллах, где при $T = 4\text{К}$ наблюдается сильное излучение СЭ, среди бесфононных линий ЭПК наиболее интенсивна коротковолновая — резонансная с линией поглощения O . При увеличении концентрации дефектов усиливаются линии ЭПК 1 и 2, а СЭ затухает (рис. 2). Нагревание кристалла от $T = 4\text{К}$ приводит к значительному усилению линии O (рис. 3), тогда как фононные повторе-

ния ЛЭ, особенно с фоном $LO-3$, ослабляются. При нагревании кристалла происходит нетривиальное монотонное затухание люминесценции СЭ. Бесфононная линия 1S СЭ ослабляется быстрее, чем ее фононные повторения, вероятно, вследствие температурного уменьшения доли экситонов с малыми импульсами.

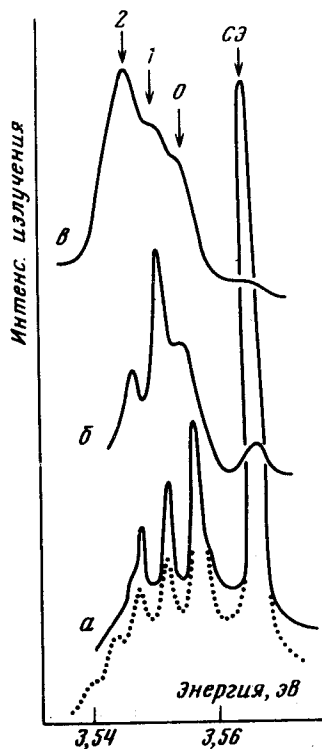


Рис. 2. Бесфононное излучение ЭПК (0, 1, 2) и свободного экситона СЭ в SnO_2 . Концентрация растет от "а" к "в". $T = 4K$. Пунктир — спектр "а" при $T = 2K$

5. Сложность бесфононного спектра ЭПК может быть следствием появления многоэкситонных примесных комплексов (МЭПК) [6] или локализации экситонов на взаимодействующих дефектах. Зависимость интенсивностей линий 0, 1, 2 от концентрации дефектов (рис. 2) свидетельствует в пользу второй возможности — образования экситонно-агрегатных комплексов (ЭАК). Усиление линии 0 и деградация 1, 2 при нагревании (рис. 3) объясняется ослаблением взаимодействия дефектов, повышающим концентрацию ЛЭ на одиночных центрах. Структура бесфононного спектра ЭПК заметно проявляется в повторении $LO-3'$ и слабо — в $LO-1'$, что обуславливает более разное температурное тушение повторения $LO-3'$. Аналогичная группа линий наблюдалась в сильно легированном кремнии [7] и интерпретировалась как спектр МЭПК. Вероятно, в отличие от чистого кремния в [7] наблюдались ЭАК: это позволяет объяснить отсутствие линии аналогичной 0 даже при слабом возбуждении и ее появление в люминесценции с ростом T . Можно думать, что при высокой концентрации дефектов большую роль играет образование ЭАК вследствие локализации экситонов, мигрирующих по одиночным дефектам. ЛЭ на взаимодействующих центрах должны обладать большей силой осциллятора, чем ЛЭ на одиночных центрах, подобно известной ситуации [8] для ЛЭ по отношению к СЭ.

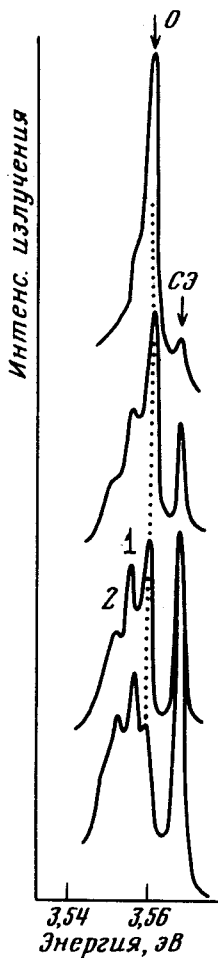


Рис. 3. Усиление резонансной линии O при нагревании SnO_2 от $T = 4\text{K}$. Температура растет снизу вверх.

Для детальной интерпретации спектра ЭПУ в SnO_2 требуется объяснить отсутствие заметного резонансного поглощения на линиях излучения 1, 2 при любых концентрациях дефектов: спектру на рис. 2, б соответствует в поглощении лишь узкая интенсивная линия O ; спектру на рис. 2, в — ступень с резкой длинноволновой границей O .

Высокая концентрация дефектов, препятствующая диффузии экситонов из возбуждаемого объема, повышает фактический уровень возбуждения и может усиливать концентрационную зависимость спектра излучения SnO_2 .

Ленинградский
государственный университет
им. А.А.Жданова

Поступила в редакцию
16 марта 1979 г.

Литература

[1] M. von Ortenberg, J.Link, R.Helbig. J. Opt. Soc. America, 67, 968, 1977.

- [2] M.Nagasawa, S.Shionoya. *Phys. Lett.*, 22, 409, 1966.
- [3] В.Т.Агекян. Письма в ЖЭТФ, 23, 574, 1976.
- [4] M. de Murcia, M.Egee, J.P.Fillard. *J. Phys. Chem. Solids*, 39, 629, 1978.
- [5] J.C.Hermanson. *Phys. Rev.*, B2, 5043, 1970.
- [6] Ya.Pokrovskii. *Phys. Stat. Solidi (a)*, 11, 385, 1972.
- [7] R.Saker. *Solid State Com.* 14, 481, 1974.
- [8] Э.И.Рашба, Г.Е. Гургенишвили. ФТТ, 4, 1029, 1962.
-