

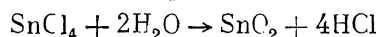
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛАХ ДВУОКСИ ОЛОВА

В. Ф. Агекян, Ю. А. Степанов

Спектры фотолюминесценции экситонов в монокристаллах двуокиси олова изучены при межзонном импульсном возбуждении, определена зависимость от уровня возбуждения интенсивности линий экситонов — свободных и связанных на кластерах кислородных вакансий. По спектрам образцов с низкой и высокой концентрацией кислородных вакансий расшифрована структура спектра фоновых реплик, определяемая в основном LO -фононами. Показано, что в использованных экспериментальных условиях эффективная температура экситонов значительно превышает температуру кристаллической решетки.

Край фундаментального поглощения тетрагонального кристалла SnO_2 находится в ближней ультрафиолетовой области, однако для него типична высокая концентрация дефектов донорного типа, делающая двуокись олова материалом с типичными полупроводниковыми свойствами. Пленки SnO_2 используются как прозрачные проводящие электроды и компоненты солнечных диодных ячеек разнообразной конструкции [1-3]. В последнее время проводящие пленки SnO_2 наносятся на подложки при получении структур из аморфного гидрогенизированного кремния $a\text{-Si:H}$ и твердых растворов на его основе с целью избежать накопления заряда в процессе выращивания структур при разложении SiH_4 и его аналогов в тлеющем радиочастотном разряде [4]. Одним из специфических применений кристаллов SnO_2 является их использование как высокочувствительных газовых сенсоров, для чего была разработана специальная технология [5, 6]. Охлажденные кристаллы SnO_2 являются высокочувствительными приемниками в далекой ИК-области, что было продемонстрировано в опытах по циклотронному резонансу [7].

На свойства SnO_2 можно воздействовать введением примесей, но, как правило, решающее значение имеет степень отклонения от стехиометрического состава — в двуокиси олова всегда имеет место недостаток кислорода. Развито много способов выращивания пленок и кристаллов SnO_2 : пиролиз [8], окисление [9], выращивание из расплава, газотранспортный метод [10, 11] и т. д. Наиболее крупные монокристаллы с линейными размерами до 3 см удается получить методом медленного окисления чистого олова [9], но с точки зрения спектроскопических свойств наилучшие результаты дает реакция



при высокой температуре, где транспортирующими агентами для паров четыреххлористого олова и воды являются инертные газы [12].

Спектроскопические исследования тетрагональной двуокиси олова хорошего качества заслуживают внимания в двух аспектах. Она представляет интерес как кристалл группы рутила с ярко выраженным экситонным спектром, позволяющим точно определить параметры электронных состояний. Не менее важно

знание фундаментальных свойств для оценки качества конкретных практически используемых образцов.

Монокристаллы SnO_2 были выращены по методике [12] с некоторыми усовершенствованиями; они имели естественные грани, поверхность которых не подвергалась дополнительной обработке. Люминесценция при температуре жидкого гелия возбуждалась импульсным азотным лазером, энергия квантов которого на 50 мэВ превышает ширину запрещенной зоны SnO_2 , и регистрировалась с помощью двойного монохроматора и системы типа Вохсар.

1. Спектр экситонного поглощения

Экситонная серия спектра поглощения в SnO_2 (рис. 1, а) впервые наблюдалась в работе [13], вскоре было установлено, что нижнее состояние экситона с квантовым числом $n=1$, наиболее важное для исследования люминесценции, является квадрупольным типа $1S$ с симметрией Γ_3^+ [14]. Это позволяет классифицировать межзонный переход как прямой запрещенный и определить симметрию волновых функций валентной зоны Γ_3^+ и зоны проводимости Γ_1^+ . При увеличении концентрации вакансий кислорода (ВК), например, прогревом в вакууме происходит уширение и диссоциация верхних экситонных уровней, ниже $1S$ -экситона появляется новая линия поглощения, которую следует интерпретировать как экситон, локализованный на одиночной ВК (линия I на рис. 1, б).

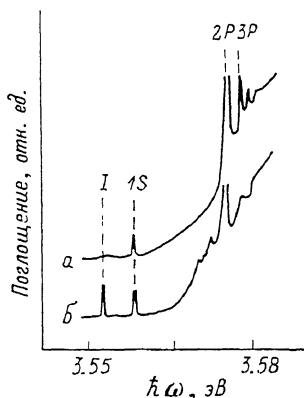


Рис. 1. Спектр поглощения кристаллов SnO_2 с низкой (а) и высокой (б) концентрацией вакансий кислорода (ВК).

$1S$, $2P$, $3P$ — линии поглощения свободного экситона; I — линия экситона, локализованного на одиночной ВК. $T=2\text{ К}$.

2. Бесфононная люминесценция

При сравнительно низком уровне возбуждения W в излучении невозстановленного образца с хорошей стехиометрией наблюдается только $1S$ -линия свободного экситона (СЭ), при увеличении W появляется целая серия линий, которые естественно отнести к экситонам, локализованным на одиночной ВК (линия I на рис. 2, резонансная с линией I в поглощении) и на кластерах, состоящих из двух и более близких ВК (линии II — IV на рис. 2).¹ Наблюдение дискретных серий линий люминесценции, сходящихся в длинноволновую сторону, теоретически интерпретировано в работе [15], где показано, что кластеры дефектов (в нашем случае ВК) некоторых строго определенных конфигураций оказываются резонансными, т. е. обладают гигантским сечением захвата экситонов, и именно они в основном формируют структуру бесфононной люминесценции. На рис. 2 приведены спектры люминесценции и их разложение на лоренцевские контуры типа

$$f(E) = AC^2[(E - B)^2 + C^2]^{-1},$$

где A — пиковая интенсивность, B — энергия максимума, C — полуширина контура.

Интенсивности СЭ $I_{\text{СЭ}}$ и локализованного экситона (ЛЭ) $I_{\text{ЛЭ}}$ пропорциональны соответственно $W^{0.45}$ и $W^{1.15}$, т. е. при увеличении W отношение $I_{\text{ЛЭ}}/I_{\text{СЭ}}$

¹ Линия I' имеет, видимо, иное происхождение.

быстро растет (рис. 3). Сверхлинейная зависимость $I_{\text{ЛЭ}}(W)$ может быть объяснена тем, что ВК захватывают экситоны лишь в определенном зарядовом состоянии, доля которого увеличивается с ростом оптического возбуждения (перезарядка ВК фотоносителями).

При увеличении концентрации ВК линия излучения СЭ ослабляется и исчезает, в спектре ЛЭ происходит уширение структуры и перераспределение интенсивности в пользу более глубоких состояний. В случае больших концент-

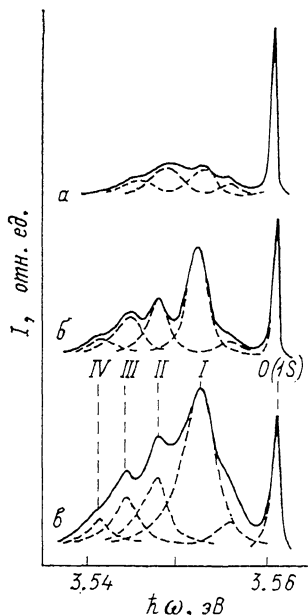


Рис. 2. Нормированные по максимуму спектры бесфононной люминесценции SnO_2 при уровнях возбуждения $W=2 \cdot 10^5$ (а), $1 \cdot 10^6$ (б) и $5 \cdot 10^6$ Вт/см² (в).

0 — линия свободного экситона 1S; I — экситон, локализованный на одиночной ВК (см. спектр поглощения на рис. 1); II—IV — линии экситонов, локализованных на кластерах из двух и более ВК. Штриховые линии — разложение спектра на симметричные лоренцевские контуры. $T=2$ К.

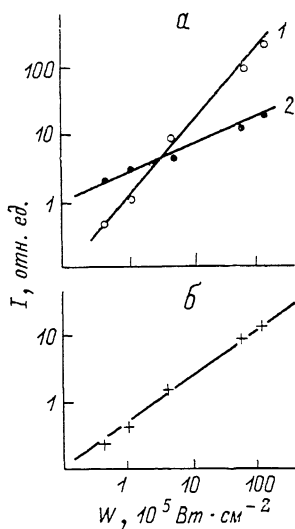


Рис. 3. Влияние уровня оптического возбуждения W на бесфононное излучение SnO_2 . а — интегральная интенсивность люминесценции локализованных экситонов $I_{\text{ЛЭ}}(1)$ и свободных экситонов $I_{\text{СЭ}}(2)$; б — отношение $I_{\text{ЛЭ}}/I_{\text{СЭ}}$. $T=2$ К.

раций ВК имеет место миграция экситонов по одиночным ВК и кластерам, когда «резонансные» кластеры оказываются неактуальными и распределение экситонов по уровням дефектов приближается к термодинамически равновесному.

Температурная зависимость спектра бесфононного излучения экситонов в SnO_2 с малой концентрацией ВК не является стандартной. При повышении температуры образца до 20 К происходит резкое затухание СЭ и линий ЛЭ II—IV и усиление линии I ЛЭ. Этот результат можно объяснить тем, что температурное уширение спектра СЭ уменьшает эффективность их захвата на «резонансные» кластеры [15], в результате чего доминирующими в излучательной рекомбинации оказываются уровни одиночных ВК, концентрация которых на порядок превышает концентрацию кластеров. Что же касается столь быстрой температурной деградации излучения СЭ, то этот, заслуживающий внимания результат в настоящей работе не рассматривается.

Элементарная ячейка решетки типа рутила содержит две формульные единицы и соответственно имеет 15 оптических ветвей. В таблице приведены результаты теоретического расчета колебаний решетки SnO_2 , данные анализа спектра ИК-отражения [16], а также результаты изложенного ниже рассмотрения фононных повторений экситонной люминесценции.

Энергии и симметрии фононов решетки кристалла

Симметрия фононов	Энергии фононов, см^{-1}		
	расчет [16]	ИК-отражение	люминесценция
Γ_3^+	100		
Γ_4^-	140		
$\Gamma_5^{(1)} TO$	236	244	
$\Gamma_5^{(1)} LO$	268	276	275
$\Gamma_5^{(2)} TO$	297	293	
$\Gamma_5^{(2)} LO$	377	366	366
Γ_2^+	398		
Γ_5^+	441		
Γ_4^-	505		
Γ_1^-	512	477	
Γ_1^+	646		
$\Gamma_5^{(3)}$	651	618	618
Γ_1^-	687	705	
$\Gamma_5^{(4)}$	750	770	750
Γ_4^+	752		

В поглощении и термопоглощении СЭ [17, 18] наблюдается структура, соответствующая непрямым переходам с участием фононов TO (295 см^{-1}) и LO (376 см^{-1}), так что следует ожидать их сильного проявления в люминесценции. Вообще, согласно правилам отбора, при симметрии $1S$ -экситона Γ_3^+ дипольно разрешенными оказываются процессы с участием фононов, имеющих симметрию Γ_4^- и Γ_5^- . Отметим причины, затрудняющие идентификацию фононных повторений: сложность бесфононной структуры, приводящая к наложению фононных спектров ее компонент; изменение относительных вкладов в люминесценцию компонент бесфононного спектра при изменении уровня возбуждения; возможность различия величин экситон-фононного взаимодействия для СЭ, экситонов, локализованных на одиночных ВК, и экситонов, локализованных на кластерах ВК.

Мы анализировали люминесценцию экситонов на основе трех качественно отличающихся спектров. На рис. 4 спектр *a* соответствует слабому возбуждению невосстановленного образца SnO_2 с низкой концентрацией ВК, когда в бесфононной люминесценции доминирует СЭ. Спектр *b* получен на том же образце, но при более сильном возбуждении, когда интенсивности СЭ и ЛЭ приблизительно одинаковы. Наконец, спектр *в* относится к восстановленному образцу, в излучении которого линия O (1 СЭ) практически отсутствует. В первом спектре фононные повторения должны в основном относиться к СЭ — это полосы $(O-1)$, $(O-2)$, $(O-3)$, являющиеся репликами излучения $1s$ СЭ с рождением LO -фононов $\Gamma_5^{(1)}$ (279 см^{-1}), $\Gamma_5^{(2)}$ (366 см^{-1}), $\Gamma_5^{(4)}$ (750 см^{-1}) (см. таблицу). Сопоставляя спектры на рис. 4, можно заключить, что полосы $(I-1)$, $(I-2)$, $(I-3)$ и $(II-1)$, $(II-2)$, $(II-3)$ являются аналогичными фононными повторяю-

циями линий ЛЭ I и II, полоса II—5 относится к фонону $\Gamma_5^{(3)}$ (618 см^{-1}). Что касается самой длинноволновой полосы, то она является сложной; кроме вкладов в нее, отмеченных на рис. 4, возможны вклады разрешенных по сим-

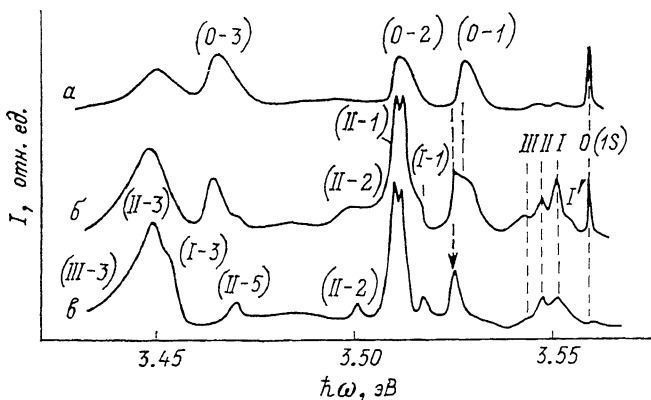


Рис. 4. Спектры экситонной люминесценции кристаллов SnO_2 : образец с низкой концентрацией ВК при мощности оптического возбуждения $W=10^5$ (а), 10^6 Вт/см² (б) и образец с высокой концентрацией ВК при $W=10^7$ Вт/см² (в). $T=2$ К.

метрии трехфононных процессов, например, с участием фонона $\Gamma_5^{(1)}$. Таким образом, можно сделать вывод, что спектр люминесценции экситонов в SnO_2 может быть в основном описан как излучательная аннигиляция свободных и локализованных на ВК экситонов — бесфононная и с участием продольных оптических фононов. Из значительных деталей спектра неясно происхождение полосы, отмеченной на рис. 4, в штриховой стрелкой.

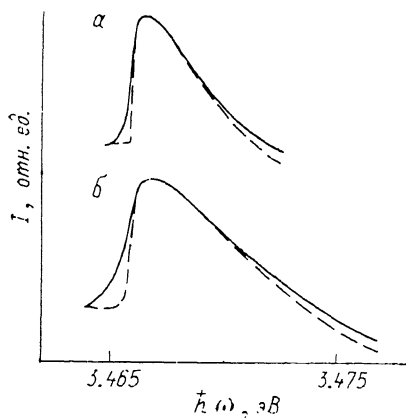


Рис. 5. Полоса излучения свободного экситона с участием LO -фонона (750 см^{-1}) при $W=10^5$ (а) и 10^7 Вт/см² (б).

Спектры нормированы по максимуму излучения. Штриховые линии — аппроксимация полосы максвелловскими контурами, соответствующими температурам 20 (а) и 30 К (б). $T=2$ К.

минесценции СЭ проявляются экситоны с ненулевыми импульсами, и если величина экситон-фононного взаимодействия слабо зависит от импульса экситона, а дисперсия фонона невелика, то по форме контура полосы можно установить кинетическое распределение экситонов. Аппроксимация полосы максвелловским контуром с энергетической зависимостью типа

$$E^{1/2} \exp(-E/k_B T) dE$$

позволяет определить степень отклонения распределения экситонов от термодинамически равновесного и, если это отклонение невелико, измерить температуру экситонов T_s . Мы выбрали полосу (I—3), которая слабо перекрывается со спектром ЛЭ, и установили, что ее коротковолновое крыло хорошо описы-

вается максвелловским контуром (рис. 5). Оказалось, что в наших экспериментальных условиях T_0 сильно отличается от температуры решетки,² равной 2 К, — уровням возбуждения 10^5 и 10^7 Вт/см² соответствуют $T_0=20$ и 30 К.

Авторы благодарят С. И. Синего за участие в эксперименте и А. Тибулевича за постоянную техническую помощь.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Peaker A. R., Horsley B. // *Rev. Sci. Instrum.* 1971. V. 42. N 12. P. 1825—1827.
- [2] Ghost A. K., Fishman C., Feng T. // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50. N 5. P. 3454—3458.
- [3] Kato N., Kanda T., Yasuda K., Yoshida A., Arizumi T. // *Phys. St. Sol. (a)*. 1977. V. 42. N 2. P. 769—777.
- [4] Perrin J., Takeda Y., Hirano N., Matsuura H., Matsuda A. // *Japan. J. Appl. Phys.* 1989. V. 28. N 1. P. 5—11.
- [5] Pink H., Treitinger L., Vité L. // *Japan. J. Appl. Phys.* 1980. V. 19. N 3. P. 513—517.
- [6] Reddy M. H. M., Jowalekar S. R., Chandorkar A. N. // *Thin Solid Films.* 1989. V. 169. N 1. P. 117—126.
- [7] Ortenberg M., Link J., Helbig R. // *J. Opt. Soc. Am.* 1977. V. 67. N 4. P. 968—971.
- [8] Haitjema H., Woerlee G. F. // *Thin Solid Films.* 1989. V. 169. N 1. P. 1—16.
- [9] Takizawa T., Sakurai T. // *Japan. J. Appl. Phys.* 1973. V. 12. N 9. P. 1323—1326.
- [10] Kunkle H. F., Kohnke E. E. // *J. Appl. Phys.* 1965. V. 36. N 4. P. 1489—1492.
- [11] Marley J. A., Macavoy T. C. // *J. Appl. Phys.* 1961. V. 32. N 7. P. 2504—2508.
- [12] Nagasawa M., Shionoya S., Makishimo S. // *Japan J. Appl. Phys.* 1965. V. 4. N 3. P. 195—202.
- [13] Nagasawa M., Shionoya S. // *Phys. Lett.* 1966. V. 22. N 3. P. 409—411.
- [14] Агекян В. Ф. // *Опг. и спектр.* 1970. Т. 29. № 4. С. 741—744.
- [15] Агекян В. Ф., Герчиков Л. Г., Харченко В. А. // *ЖЭТФ.* 1987. Т. 92. № 5. С. 1770—1781.
- [16] Katiyar R. S., Dawson P., Hargreave M. M., Wilkinson G. R. // *J. Phys. C.* 1971. V. 4. N 15. P. 2421—2437.
- [17] Агекян В. Ф., Орешникова Л. В., Ширяпов И. П. // *ФТТ.* 1974. Т. 16. № 9. С. 2473—2475.
- [18] McRoberts R. D., Fonstad C. G., Hubert D. // *Phys. Rev. B.* 1974. V. 10. N 9. P. 5213—5219.

НИИ физики Санкт-Петербургского
государственного университета

Поступило в Редакцию
23 августа 1991 г.

² Об отсутствии нагревания кристалла световыми импульсами свидетельствует отсутствие сдвига и уширения линии 1 СЭ. В нашем эксперименте усредненная по времени мощность возбуждения не превышала единиц Вт/см².