

Излучение света кристаллами двуокиси олова

© В.Ф. Агекян[†], А.Ю. Серов, Н.Г. Философов

Санкт-Петербургский государственный университет,
108504 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 июля 2013 г. Принята к печати 19 августа 2013 г.)

Исследованы спектры люминесценции кристаллов SnO₂ в интервале температур 5–40 К. Широкие полосы люминесценции в видимой области спектра интерпретированы как переходы с донорных уровней вакансий кислорода и межузельных атомов олова на акцепторные уровни собственных дефектов другого типа, которыми, видимо, являются вакансии олова и межузельные атомы кислорода. Обнаружено, что излучение одного из комплексов экситон–дефект, имеющего минимальную энергию связи, усиливается при нагревании кристалла от 5 до 30 К. Отличительной особенностью этого комплекса является аномально слабая связь с колебаниями кристаллической решетки.

1. Введение и экспериментальные детали

Широкозонный кристалл двуокиси олова SnO₂ имеет разнообразные технические применения. Он используется как газовый сенсор, поскольку адсорбция на поверхности SnO₂ органических молекул определенного типа резко изменяет его сопротивление [1]. В последнее время достигнут значительный прогресс в изготовлении важных для светодиодной и лазерной техники *p–n*-переходов *p*-AlN:SnO₂ и *p*-AlN:SnO₂:In₂O₃ [2].

Наиболее распространенным является применение SnO₂, в том числе в сочетании с In₂O₃, как прозрачного во всем видимом диапазоне электрода в оптоэлектронных устройствах. В легированных слоях SnO₂:F, которые используются в модулях солнечных батарей, достигается концентрация доноров более 10²⁰ см⁻³ [3]. Концентрация носителей того же порядка может быть реализована и в нелегированных слоях двуокиси олова за счет собственных дефектов. В настоящее время предпринимаются попытки найти другие типы прозрачных электродов на основе широкозонных кристаллов; недавно достигнута высокая проводимость в слоях Zn_{1-x}Mg_xO, легированных алюминием [4], но до сих пор наиболее распространенным типом прозрачного электрода остается двуокись олова.

Экситонная люминесценция кристаллов SnO₂ при *T* = 2 К и ее зависимость от уровня оптического возбуждения исследовались в работе [5]. В настоящей работе рассмотрена связь между собственными дефектами кристалла SnO₂ и его люминесценцией в видимом диапазоне и в области фундаментального перехода около 3.6 эВ, определены температурные свойства экситонной люминесценции.

Кристаллы двуокиси олова можно получить перекристаллизацией порошка SnO₂ при высокой температуре [6], магнетронным распылением порошка SnO₂ [1] и в результате реакции четыреххлористого олова с парами воды [7]. Различные модификации этих методов применяются для изготовления кристаллических слоев двуокиси олова как элемента оптоэлектронных устройств.

Исследованные нами монокристаллы SnO₂ получены из реакции SnCl₄ + H₂O = SnO₂ + HCl. Транспортирующими газами для паров воды и четыреххлористого олова являлись соответственно аргон и кислород, температура в реакторе составляла 1200°С.

Спектры люминесценции монокристаллов SnO₂ возбуждались непрерывным гелий-кадмиевым лазером, энергия квантов которого немного превышает энергию межзонного перехода.

2. Люминесценция кристаллов SnO₂ в видимой области спектра

Общее представление о спектральном составе люминесценции кристаллов двуокиси олова дает рис. 1. Даже в лучших образцах и при низких температурах вклад свободных и мелких связанных экситонов незначителен, в излучении доминируют широкие полосы в видимой области, относительная интенсивность которых меняется от образца к образцу. Эти широкие полосы наблюдаются вплоть до комнатной температуры. Причиной низкого

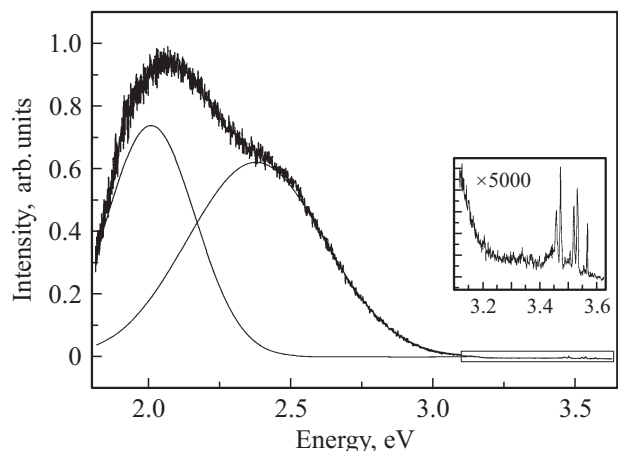


Рис. 1. Спектр люминесценции кристалла SnO₂ при *T* = 5 К, примесное излучение разложено на гауссовы контуры. На вставке в увеличенном масштабе показана область экситонного излучения (см. рис. 2 и 3).

[†] E-mail: vfag@rambler.ru

квантового выхода экситонной люминесценции в кристаллах SnO_2 является большое радиационное время жизни квадрупольного $1s$ -экситона.

Для кристаллов высших окислов, как правило, характерен дефицит кислорода. Расчет из первых принципов показал, что энергии образования вакансии кислорода O_v и межузельного олова Sn_i в SnO_2 являются неожиданно малыми, в то время как для образования межузельного кислорода O_i и вакансий олова Sn_v требуется значительно ббльшая энергия [8]. В такой ситуации компенсация донорных дефектов акцепторными дефектами не достигается, в связи с чем для SnO_2 характерна высокая концентрация доноров.

В работе [8] сделан вывод о том, что донорные уровни Sn_i лежат выше дна зоны проводимости, т. е. эти доноры всегда должны быть ионизованными, а уровни O_v находятся на 114 мэВ ниже дна зоны проводимости. Наши измерения проводимости SnO_2 при низких температурах показали, что в слабых полях сопротивление кристалла велико, однако при напряженности поля около 10^2 В/см происходит пробой. Этот результат свидетельствует о том, что донорные уровни Sn_i действительно близки к дну зоны проводимости, но лежат ниже дна зоны. Малая энергия связи четырех внешних электронов $\text{Sn}_i s^2 p^2$ и высокая концентрация дефектов донорного типа объясняют низкое пробойное напряжение исследованных нами образцов. Если концентрации Sn_i и O_v столь велики, что происходят образование примесной донорной зоны и ее слияние с зонной проводимости, металлическая проводимость имеет место в SnO_2 даже при низких температурах и в слабых полях. Следует учитывать высокую вероятность образования парных дефектов Sn_i-O_v , поскольку взаимосвязь Sn_i и O_v следует даже из чисто геометрических соображений.

Еще одним аргументом в пользу того, что донорные уровни собственных дефектов не попадают в зону проводимости SnO_2 , является сам факт налюдения в низкотемпературном спектре поглощения узких линий экситонной серии вплоть до состояний с энергией связи в несколько мэВ. Наличие в зоне проводимости свободных электронов с концентрацией на уровне 10^{16} см^{-3} привело бы к экранированию кулоновского взаимодействия для таких слабо связанных состояний. На деле этого не происходит, несмотря на то что типичная концентрация мелких донорных состояний в исследованных образцах на порядки превышает указанное значение.

Технологические условия изготовления прозрачных электродов SnO_2 в оптоэлектронных устройствах (лазерах, светодиодах, солнечных элементах) таковы, что концентрация собственных дефектов оказывается достаточной для обеспечения проводимости металлического типа при комнатной температуре.

Необходимо учитывать возможные проявления оптических переходов с донорных уровней в высоко лежащие незаполненные электронные зоны. Расчеты зонной структуры SnO_2 , которые проводились неоднократно на протяжении многих лет (см., например, [9]), показывают,

что энергетическое расстояние между нижней зоной проводимости Γ_1^+ и ближайшей к ней более высокой незаполненной зоной составляет не менее 5 эВ. Таким образом, оптические переходы с донорных уровней Sn_i и O_v в эту зону не могут привести к возникновению дополнительного поглощения ниже края фундаментального перехода в SnO_2 .

В последние годы появились работы, в которых исследуются нанокристаллы, нанонити и наноленты тетрагональной двуокиси олова (см., например, [10–12]). В люминесценции этих нанобъектов излучение свободных и мелких связанных экситонов не обнаружено, но наблюдаются те же, что и в объемных кристаллах, интенсивные широкие полосы в видимой области. Нанобъекты изготавливаются из олова и кислорода высокой чистоты без использования материалов, содержащих другие элементы. Это подтверждает связь широких полос люминесценции SnO_2 с собственными дефектами и, возможно, их комплексами.

Таким образом, широкая запрещенная зона, низкая энергия образования собственных дефектов донорного типа и большое энергетическое расстояние между первой и второй незаполненными электронными зонами объясняют уникальное сочетание в кристалле двуокиси олова высокой прозрачности во всем видимом диапазоне и проводимости металлического типа.

Максимумы широких полос излучения имеют энергии 2.0 и 2.5 эВ, что значительно меньше ширины запрещенной зоны SnO_2 . Это обстоятельство не позволяет интерпретировать полосы как переходы с донорных уровней в валентную зону, их следует отнести к переходам с донорных уровней Sn_i и O_v на глубокие акцепторные уровни Sn_v и O_i .

3. Температурные свойства экситонной люминесценции SnO_2

Известны две группы кристаллов с межзонным переходом прямого запрещенного типа — это кубические кристаллы Cu_2O и Ag_2O с симметрией решетки O_h и тетрагональные кристаллы SnO_2 , TiO_2 (рутил) и GeO_2 с симметрией решетки D_{4h} . В кристаллах группы SnO_2 экситонная серия в спектре поглощения поляризована перпендикулярно оси 4-го порядка, в противоположной поляризации спектр края фундаментального поглощения структуры не имеет. Если кубический кристалл закиси меди Cu_2O сжимать вдоль оси 4-го порядка, его экситонная серия, как и в SnO_2 , поляризуется в плоскости, перпендикулярной оси сжатия.

Исследованные в настоящей работе кристаллы двуокиси олова в отношении механизма излучательной рекомбинации экситонов можно разделить на два типа. При $T = 5 \text{ К}$ в бесфононном излучении кристаллов типа I преобладает свободный экситон, в бесфононном излучении кристаллов типа II наблюдаются только линии 1, 2 и 3 связанных экситонов (комплексы экситон-дефект).

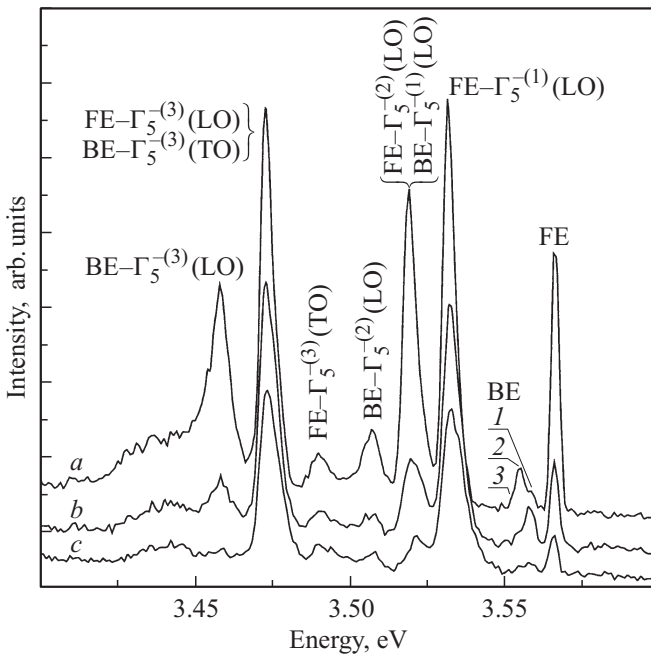


Рис. 2. Экситонная люминесценция кристалла SnO_2 типа I при температурах 5 (a), 20 (b) и 30 К (c). FE и BE (1, 2, 3) — бесфононное излучение свободных и связанных экситонов, остальные полосы являются фононными репликами свободных и связанных экситонов с рождением фононов $\Gamma_5^{-(1)}$, $\Gamma_5^{-(2)}$ и $\Gamma_5^{-(3)}$.

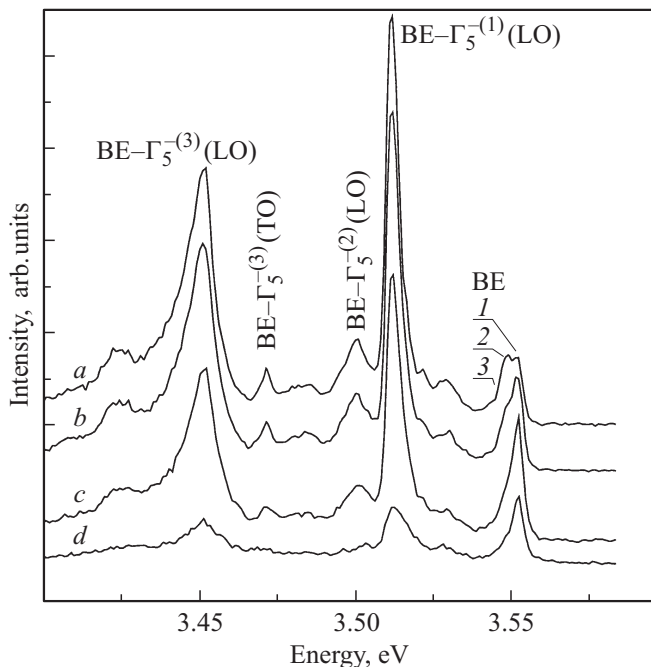


Рис. 3. Экситонная люминесценция кристалла SnO_2 типа II при температурах 5 (a), 10 (b), 20 (c) и 30 К (d). BE (1, 2, 3) — бесфононное излучение связанных экситонов, остальные полосы — фононные реплики линий 2 и 3, соответствующие рождению фононов с симметрией $\Gamma_5^{-(1)}$, $\Gamma_5^{-(2)}$ и $\Gamma_5^{-(3)}$.

В спектре кристаллов типа I присутствуют фононные реплики свободных и связанных экситонов с участием LO-фононов $\Gamma_5^{-(1)}$, $\Gamma_5^{-(2)}$ и $\Gamma_5^{-(3)}$ с энергиями 34, 47 и 94 мэВ соответственно и TO-фонона $\Gamma_5^{-(3)}$ с энергией 77 мэВ (рис. 2), в спектре кристаллов типа II — только фононные реплики связанных экситонов (рис. 3). Преобладание в экситонном излучении SnO_2 фононных реплик не является свидетельством большого значения фактора Хуанга–Риса, это связано с малой интенсивностью бесфононного квадрупольного излучения. О слабом экситон-фононном взаимодействии свидетельствует отсутствие заметного вклада в экситонное излучение фононных реплик 2-го и более высоких порядков. Отметим, что отношение интенсивности фононных реплик к интенсивности бесфононного излучения для связанных экситонов на порядок больше, чем для свободных.

Экситонная люминесценция быстро деградирует выше 40 К, несмотря на то что энергия связи 1s-экситона составляет 32 мэВ. Это нельзя объяснить экранированием кулоновского взаимодействия вследствие температурного увеличения концентрации свободных носителей в SnO_2 , поскольку в спектре поглощения узкая линия 1s-экситона наблюдается при значительно более высоких температурах. Причиной деградации экситонной люминесценции могут быть центры эффективного безызлучательного распада экситонов. Такие центры могут возникать при изменении зарядового состояния дефектов определенного типа активированными термически свободными носителями. На связь между зарядовым состоянием дефектов и динамикой экситонов, в частности, указывает значительное усиление излучения связанных экситонов относительно излучения свободных экситонов при $T = 5$ К с ростом уровня импульсного оптического возбуждения в диапазоне $10^5 - 10^7$ Вт/см².

Изменение спектра излучения свободных экситонов при повышении температуры от 5 до 40 К является стандартным (рис. 2), в то время как в излучении связанных экситонов наблюдается аномалия. Спектры на рис. 2 и 3 демонстрируют, что излучение фононных реплик связанных экситонов ослабляется с температурой намного быстрее, чем интегральное бесфононное излучение связанных экситонов. Для объяснения этого следует рассмотреть особенности температурного поведения сложной структуры бесфононного излучения связанных экситонов. В интервале 5–20 К линии 2 и 3 быстро ослабляются, в то время как линия 1 усиливается не только относительно, но и абсолютно, несмотря на то что линия 1 является самым мелким связанным состоянием. Детальный анализ спектров показывает, что фононные реплики связанных экситонов соответствуют только бесфононным компонентам 2 и 3 и деградируют вместе с ними при нагревании кристалла. Напротив, температурное изменение интенсивности компоненты I на спектр фононных реплик не влияет.

Итак, в люминесценции кристаллов типа II при температурах выше 10 К доминирует бесфононная компонента I комплекса экситон-дефект. Этот комплекс в

отличие от комплексов, соответствующих линиям 2 и 3, слабо взаимодействует с фононами.

Естественно считать, что центрами, связывающими экситоны, являются собственные дефекты донорного типа. Об этом свидетельствует усиление линий 2 и 3 в спектрах поглощения и излучения при высокотемпературном отжиге кристаллов, который увеличивает концентрацию дефектов O_v и Sn_i . В сильно восстановленных кристаллах экситонная структура в спектрах поглощения и люминесценции уширяется, появляются новые компоненты, соответствующие связыванию экситонов на донорных парах и кластерах больших размеров.

Список литературы

- [1] Р.М. Воцилова, Д.П. Димитров, Н.И. Долотов, А.Р. Кузьмин, А.В. Махин, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров. ФТП, **29**, 1987 (1995).
- [2] Y.S. Liu, C.I. Hsieh, Y.J. Wu et al. Appl. Phys. Lett., **101**, 122 107 (2012).
- [3] M. Akagawa, H. Fujiwara. J. Appl. Phys., **112**, 083 507 (2012).
- [4] K. Fleischer, E. Arca, C. Smith, I.V. Shvets. Appl. Phys. Lett., **101**, 121 918 (2012).
- [5] V.F. Aguekian, Yu.A. Stepanov, I. Akai, T. Karasawa, T. Komatsu. J. Phys. Soc. Jpn., **62**, 4516 (1993).
- [6] J. Marley, T. Macavoy. J. Appl. Phys., **32**, 1489 (1961).
- [7] M. Nagasawa, S. Shionoia, S. Makishimo. Jpn. J. Appl. Phys., **4**, 195 (1966).
- [8] Ç. Kiliç, A. Zunger. Phys. Rev. Lett., **88**, 095 501 (2002).
- [9] L.S. Roman, R. Valaski, C.D. Carestraro, E.S. Magalhães, C. Persson, R. Ahuja, E.F. da Silva, I. Pepe, A. Ferreira da Silva. Appl. Surf. Sci., **52**, 5361 (2006).
- [10] S. Luo, J. Fan, W. Liu, M. Zhang, Z. Song, C. Lin, X. Wu, P.K. Chu. Nanotechnology, **17**, 1695 (2006).
- [11] W. Zhou, R. Liu, Q. Wan, Q. Zhang, A.L. Pan, L. Guo, B. Zou. J. Phys. Chem. C, **113**, 1719 (2009).
- [12] L.Z. Liu, X.L. Wu, T.H. Li, S.J. Xiong, P.K. Chu. Appl. Phys. Lett., **99**, 251 902 (2011).

Редактор Т.А. Полянская

Light emission from tin dioxide crystals

V.F. Agekian, A.Yu. Serov, N.G. Filosofov

St. Petersburg State University,
198504 St. Petersburg, Russia

Abstract The light emission from tin dioxide crystals is studied in the temperature range 5–40 K. The broad bands in the visible region are attributed to the transitions between the donor states of oxygen vacancies and interstitial tin and the acceptor states of tin vacancies and interstitial oxygen. The exciton–defect complex with minimum binding energy shows the light emission enhancement under the crystal heating from 5 to 30 K. The peculiar feature of this complex is a very weak exciton-phonon coupling.