

СЛОЖНЫЕ ЭКСИТОННО-ПРИМЕСНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
В ДВУОКСИ ОЛОВА

В.Т. Агекян

При легировании SnO_2 индием или сурьмой образуются сложные центры, на которых начинают связываться экситоны. Основное состояние экситонно-примесного комплекса дает линию поглощения, энергия которой не зависит от типа вводимой примеси, в то время как возбужденные состояния имеют различные спектры.

1. В некоторых не легированных специально кристаллах SnO_2 с длинноволновой стороны от линии поглощения свободного экситона $1S$ наблюдаются линии экситонно-примесных комплексов (ЭПК) с малой энергией связи экситона с примесью – эти линии отстоят от $1S$ -линии на $3 - 15 \text{ см}^{-1}$ и соответствуют, вероятно, мелким донорам, характерным для SnO_2 (постоянная Ридберга экситонной серии равна 270 см^{-1}). В спектрах легированных кристаллов присутствуют линии поглощения ЭПК с гораздо большей энергией связи; отличающиеся специфическими свойствами.

2. В то время как $1S$ -состояние свободного экситона является квадрупольным [1], все примыкающие к нему линии ЭПК, даже самые мелкие, являются дипольными. Относительная интенсивность линий ЭПК в SnO_2 определяется, таким образом, и гигантской силой осциллятора [2], и разрешенным типом оптического перехода. Вследствие этого линии ЭПК при уровне легирования 10^{17} см^{-3} интенсивнее, чем линии $1S$ -состояния свободного экситона. Дипольность линий ЭПК проявляется в их одинаковой интенсивности при любом положении волнового вектора света k в плоскости перпендикулярной оси четвертого порядка C_4 в то время как квадрупольная линия $1S$ осциллирует при вращении в этой плоскости (рис. 1).

3. После легирования методом термодиффузии "чистых" кристаллов SnO_2 в их спектре появляются линия $0'$ ЭПК, сдвинутая на 70 см^{-1} относительно $1S$, и группа узких линий поглощения с длинноволновой

стороны от $2P_{\pm 1}$ -линии свободного экситона $1 - 6$. Эти линии соответствуют возбужденным состояниям ЭПК¹⁾. Было бы интересно проанализировать эти состояния для построения молекулярной модели ЭПК, так как основное состояние имеет лишь один уровень и не дает такой возможности. Однако, линии $1 - 6$ могут соответствовать, во-первых, $nP_{\pm 1}$ -экситонам, где n не обязательно равно 2, во-вторых, состояниям nP_0 , nS , nD и т.д., поскольку запрещенным переходам на уровне свободных экситонов соответствуют дипольные переходы на уровне ЭПК. Если связывание экситона на примеси можно рассматривать как возмущение, то для более подробного анализа ЭПК нужно знать зависимость энергии образования ЭПК от квантовых чисел экситона n и l , которая, по-видимому, не рассчитана. Для корректного рассмотрения требуется также оценка соотношения обменных сил и кулоновских, приводящих к образованию ЭПК в случае нейтральных и заряженных дефектов, и кулоновских сил в экситоне. Отметим, что линии 1 и $1'$ (рис. 2) отстоят от самой длинноволновой $2P_{\pm 1}$ -линии²⁾ свободного экситона дальше, чем линия $0'$ от $1S$ -линии, причем эти энергетические расстояния превышают энергию связи $2P_{\pm 1}$ -состояния свободного экситона.

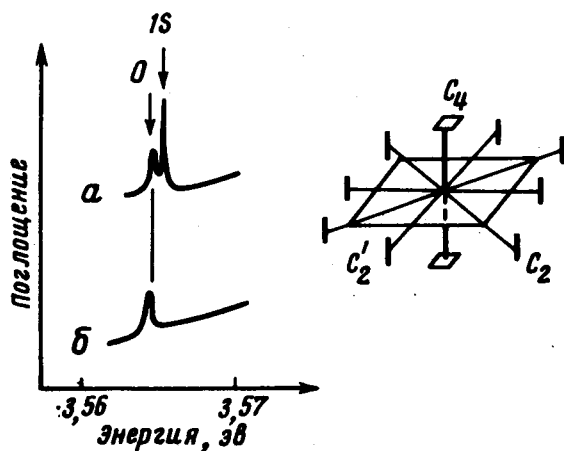


Рис. 1. Свободный экситон $1S$ и мелкий связаный экситон (0) в спектре поглощения SnO_2 при наблюдении вдоль осей второго порядка C_2 (а) и C_2' (б). $T = 4^\circ\text{K}$. Справа – схема осей симметрии SnO_2

4. Легирование одинаковых "чистых" кристаллов SnO_2 индием или сурьмой дает совпадающие линии основного состояния ЭПК, в то время как среди линий возбужденных состояний есть и совпадающие $5, 6$ и отличающиеся по энергии и относительной интенсивности (остальные). Индий и сурьма, замещая олово, становятся соответственно акцептором и донором, поэтому спектры ЭПК должны были бы сильно отличаться. Точное совпадение в обоих случаях линий основного состояния ЭПК свидетельствуют о том, что при легировании происходит не простое замещение, а образуется более сложный центр, состоящий из атома вводимой примеси и ранее существовавшего дефекта. Одни и

1) Линии $1 - 6$ не могут быть фоннными повторениями основного состояния ЭПК, так как взаимодействующие с ним фононы имеют гораздо большую энергию [3].

2) $2S$ -линия в SnO_2 имеет большую энергию, чем $2P_{\pm 1}$.

те же ЭПК образуются в кристаллах, выращенных различными способами, поэтому первоначальный дефект является, видимо, собственным. Причина появления спектра ЭПК только после легирования может заключаться как в самой природе образующегося при этом сложного центра, так и в компенсации заряда собственного дефекта, которая уменьшает искажение решетки вблизи него.

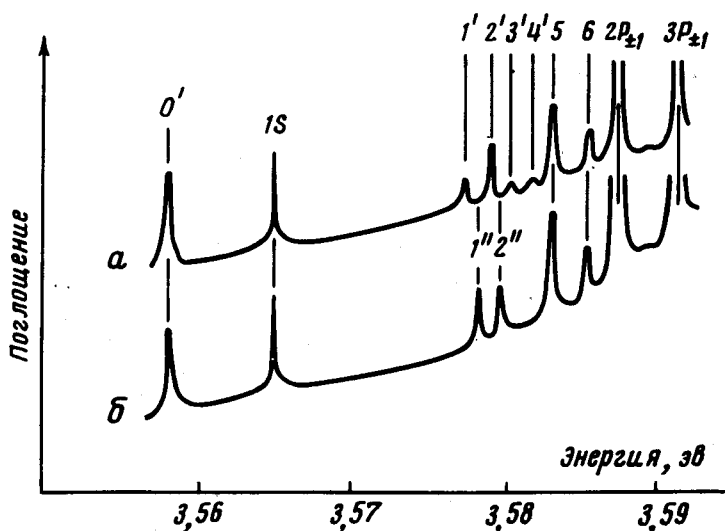


Рис. 2. Спектры поглощения свободных экситонов $1S$, $2P_{\pm 1}$, $3P_{\pm 1}$ и ЭПК в кристаллах $\text{SnO}_2 - \text{Sb}$ (а) и $\text{SnO}_2 - \text{In}$ (б). $T = 4\text{K}$

Таким образом, характерным свойством экситона, связанного на сложном центре, является то, что энергия связи основного состояния ЭПК определяется лишь первоначальным дефектом, в то время как спектр возбужденных состояний ЭПК зависит и от типа вводимой примеси. Именно это свидетельствует о сложности центра, связывающего экситон.

5. В магнитном поле H в спектре двуокиси олова появляются многочисленные очень узкие линии, часть которых не относится к состояниям свободного экситона. Эти линии можно интерпретировать как спектр ЭПК, соответствующий свободным экситонам с большими значениями n , которые стабилизируются в магнитном поле, т.е. в спектре магнитопоглощения полупроводниковых кристаллов с ЭПК к сериям диамагнитных экситонов, примыкающим к различным уровням Ландау, добавляются линии ЭПК. С ростом H разница энергии линий ЭПК и линий свободных экситонов должна уменьшаться, так как в сильном поле внешнее возмущение преобладает, и влияние связи экситона с примесью становится несущественным.

Ленинградский
государственный университет
им. А.А.Жданова

Поступила в редакцию
12 апреля 1976 г.

Литература

[1] В.Т.Агекян. Опт. и спектр, 29, 741, 1970.

[2] Э.И.Рашба, Г.Э.Гургенишвили. ФТТ, 4, 1029, 1962.

[3] В.Т.Агекян, В.Х.Байрамов, З.М.Хашхожев. ФТТ, 17, 3062, 1975.
