

## КВАДРУПОЛЬНОЕ ЭКСИТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И СИММЕТРИЯ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ В $\text{SnO}_2$

В. Т. Агекян

Исследован при  $T=4.2^\circ \text{ К}$  спектр экситонного поглощения монокристаллов  $\text{SnO}_2$ , выращенных методом газовой реакции. Обнаружено, что первая линия экситонной серии является квадрупольной и обладает симметрией  $\Gamma_3^+$ . Определена симметрия зон в  $\text{SnO}_2$ , симметрия переходов  $P_{x,y}$  на основные уровни экситонов и симметрия переходов  $P_z$ , возгорающих в магнитном поле.

Край поглощения монокристаллов двуокиси олова  $\text{SnO}_2$  (симметрия  $D_{4h}^{14}$ ) для света, поляризованного перпендикулярно оси 4-го порядка  $c$ , находится при низких температурах около 3.6 эв. К этому краю сходится серия линий экситонного поглощения, которая точно следует водородо-подобной зависимости [1]. В том случае, когда электрический вектор света  $\xi$  параллелен  $c$ , край поглощения расположен около 3.8 эв, и никакая тонкая структура на нем не наблюдается.

Подобный спектр уже наблюдался [2] на краю поглощения монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{O}$ , сжатых вдоль оси 4-го порядка: при постепенном увеличении напряжения сжатия  $P$  линии «желтой» экситонной серии исчезают в поляризации с  $\xi \parallel P$ , т. е. серия поляризуется в плоскости, перпендикулярной сохранившейся оси 4-го порядка.

В настоящей работе исследован спектр поглощения монокристаллов  $\text{SnO}_2$ , выращенных нами с помощью газовой реакции  $\text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SnO}_2 + 4\text{HCl}$  по методике, близкой к описанной в [3]. Способы приготовления монокристаллов  $\text{SnO}_2$ , основанные на медленном окислении олова [4] и газотранспортной реакции [5], не дали хороших результатов. В кристаллах, полученных этими методами, вместо узких экситонных линий наблюдается размытый край с небольшим коэффициентом поглощения. По-видимому, это обстоятельство привело авторов работ [5, 6] к ошибочному выводу о том, что  $\text{SnO}_2$  относится к числу кристаллов с непрямым краем поглощения.

Наше внимание было обращено на изучение при  $4.2^\circ \text{ К}$  слабой длинноволновой линии поглощения с энергией 3.562 эв, которую следует считать членом экситонной серии с  $n=1$  ( $1S$ -состояние экситона). В [1] отмечено, что, согласно теории Эллиотта [7], уровень с  $n=1$  оптически неактивен для прямых «запрещенных» экситонных переходов, к числу которых относится серия в  $\text{SnO}_2$ . Действительно, если симметрия электронных волновых функций такова, что межзонные переходы запрещены, переход из валентной зоны в  $1S$ -состояние экситона тоже запрещен, но лишь в дипольном приближении, т. е. он может проявляться в спектре в виде слабого поглощения более высокой мультипольности.

В группе  $D_{4h}$  квадрупольные состояния преобразуются по трем одномерным неприводимым представлениям  $\Gamma_1^+$ ,  $\Gamma_3^+$ ,  $\Gamma_4^+$  и одному двумерному  $\Gamma_5^+$ . Экспериментальное исследование анизотропии поглощения линии  $n=1$  позволяет определить, соответствует ли симметрия  $1S$ -состояния экситона одному из вышеперечисленных представлений.

<sup>1</sup> В этом случае симметрия  $\text{Cu}_2\text{O}$  понижается от  $O_h$  до  $D_{4h}$ .

На рис. 1, а указаны основные кристаллографические направления, вдоль которых изучалось экситонное поглощение монокристаллов  $\text{SnO}_2$ . При наблюдении вдоль оси 4-го порядка ( $\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$ ) линия  $n=1$  в спектре отсутствует. Если направление наблюдения  $\mathbf{k}$  лежит в базисной плоскости ( $\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$ ), интенсивность линии максимальна при  $\mathbf{k}$ , параллельном оси 2-го порядка  $\mathbf{b}$ , и равна нулю при  $\mathbf{k}$ , параллельном оси 2-го порядка  $\mathbf{a}$  (рис. 1, б). Таким образом, вид спектра поглощения зависит от направления  $\mathbf{k}$  в плоскости, перпендикулярной оси  $\mathbf{c}$ , что может рассматриваться как проявление пространственной дисперсии. Экспериментально определенные угловые зависимости интенсивности поглощения для линии  $n=1$  (рис. 1) точно соответствуют неприводимому представлению  $\Gamma_3^+$  [8] и могут быть записаны в виде <sup>2</sup>

$$W^s = A \sin^2 2\varphi \sin^2 \theta,$$

$$W^p = \frac{A}{4} \cos^2 2\varphi \sin^2 2\theta,$$

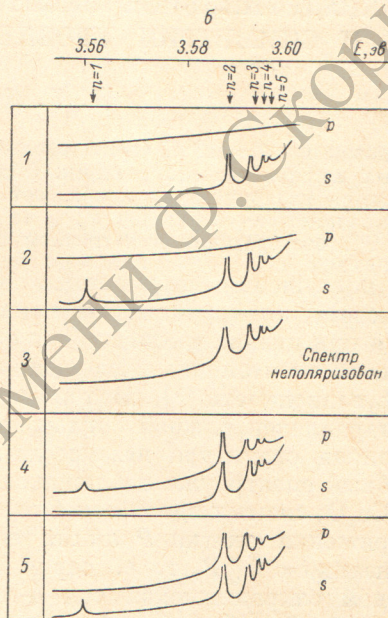
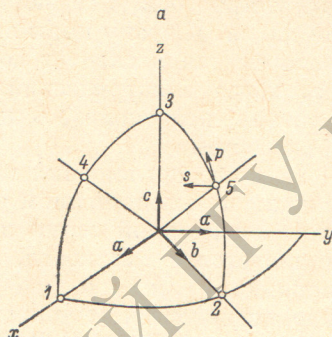


Рис. 1.

а — точки, отмеченные цифрами, указывают направление наблюдения относительно кристаллографических осей. с — ось 4-го порядка, а — оси 2-го порядка, b — оси 2-го порядка; p- и s-поляризации соответствуют электрическому вектору света, параллельному или перпендикулярному плоскости, содержащей ось с и направление наблюдения. б — поляризованные спектры экситонного поглощения  $\text{SnO}_2$  при 4.2° К для различных направлений наблюдения.

где  $A$  определяет силу осциллятора перехода. Обозначения s- и p-состояний поляризации и углов понятины из рис. 1, а и 2.

Таким образом, как и в закиси меди [9], поглощение света в  $\text{SnO}_2$  при переходе в 1S-состояние экситона имеет квадрупольное происхождение, и можно считать экспериментально установленным, что первые члены экситонных серий, связанных с зонами одной четности, обладают особыми свойствами.

При образовании  $\text{SnO}_2$  опустошается 5S-оболочка олова, и полностью застраивается 2P-оболочка кислорода, из которых образуются зона проводимости и валентная зона [10]. В элементарной ячейке кристаллической решетки  $\text{SnO}_2$ , содержащей два атома олова и четыре атома кислорода, атомы обоих элементов находятся в неэквивалентных положениях, вследствие чего структура энергетических зон получается сложной. В кристаллическом поле валентные зоны расщепляется на состояния с симметрией  $\Gamma_1^+$ ,  $\Gamma_2^+$ ,  $\Gamma_3^+$ ,  $\Gamma_4^+$ ,  $2\Gamma_5^+$ ,  $\Gamma_2^-$ ,  $\Gamma_3^-$ ,  $\Gamma_4^-$  и  $2\Gamma_5^-$ . Зона проводимости расщепляется

<sup>2</sup> Для выбора между представлениями  $\Gamma_3^+$  и  $\Gamma_4^+$  следует иметь в виду, что в случае  $|a|=|c|$  оси а, являющиеся ребрами элементарной ячейки кристалла, превращаются в оси 4-го порядка, тогда как b остаются осями 2-го порядка.

на  $\Gamma_1^+$  и  $\Gamma_4^+$ , и можно предположить, что нижнему состоянию зоны проводимости соответствует полносимметричное представление  $\Gamma_1^+$ .

Неприводимое представление, описывающее симметрию перехода в экситонное состояние, должно содержаться в прямом произведении  $\Gamma_v \times \Gamma_c \times \Gamma_{eh}$ , где  $\Gamma_v$  и  $\Gamma_c$  — неприводимые представления, по которым преобразуются электронные волновые функции валентной зоны и зоны проводимости, а  $\Gamma_{eh}$  описывает симметрию относительного движения электрона и дырки. Для  $S$ -состояний  $\Gamma_{eh} = \Gamma_1^+$ , и если  $\Gamma_c = \Gamma_1^+$ , то  $\Gamma_v = \Gamma_3^+$  (второй возможный вариант:  $\Gamma_c = \Gamma_4^+$ ,  $\Gamma_v = \Gamma_2^+$ ). Основные члены экситонной серии с  $n \geq 2$  являются дипольными переходами типа  $P_{x,y}$  с  $\Gamma_{eh} = \Gamma_5^-$  и имеют симметрию  $\Gamma_5^-$ :  $\Gamma_1^+ \times \Gamma_3^+ \times \Gamma_5^- = \Gamma_5^-$ ;  $\Gamma_2^+ \times \Gamma_4^+ \times \Gamma_5^- = \Gamma_5^-$ . Аналогичным способом определяется симметрия  $\Gamma_4^-$  для переходов  $P_z$ , возгорающих в магнитном поле ( $\Gamma_{eh} = \Gamma_2^-$ ). Таким образом, установление симметрии  $\Gamma_3^+$  для

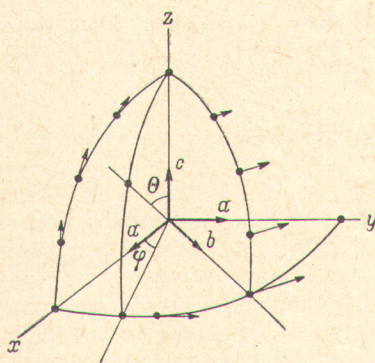


Рис. 2. Экспериментально определенная анизотропия поглощения линии 3.562 эВ ( $n=1$ ). Тип симметрии  $\Gamma_3^+$ .

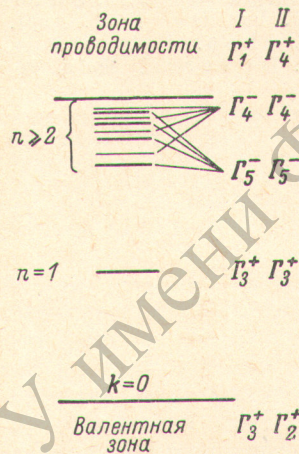


Рис. 3. Симметрия энергетических зон и экситонных переходов в  $\text{SnO}_2$  в центре зоны Бриллюэна.

I и II соответствуют двум возможным типам симметрии зоны проводимости.

$1S$ -состояния экситона позволяет определить симметрию энергетических зон и экситонных переходов в  $\text{SnO}_2$  (рис. 3).

Известно, что для уровней с  $n=1$  характерно отклонение от водородоподобной зависимости, связанное с малым радиусом нижнего экситонного состояния. В закиси меди линия  $n=1$  сдвинута в длинноволновую сторону на 0.04 эВ относительно значения энергии, вычисленного по водородоподобной формуле. Этот сдвиг гораздо слабее в  $\text{SnO}_2$  — 0.002 эВ, что можно объяснить двумя причинами. Во-первых, радиусы экситонов в  $\text{SnO}_2$ , определенные с помощью статической диэлектрической проницаемости из [11], вдвое больше, чем в  $\text{Cu}_2\text{O}$ , так что радиус экситона с  $n=1$  близок к минимальному размеру экситона, энергия которого уже удовлетворяет водородоподобной формуле [12]. Во-вторых, в анизотропных кристаллах положение экситонных уровней зависит от величины параметра анизотропии  $A = \mu_{\perp} \varepsilon_{\perp} / \mu_{\parallel} \varepsilon_{\parallel}$  ( $\mu_{\perp}$ ,  $\mu_{\parallel}$  и  $\varepsilon_{\perp}$ ,  $\varepsilon_{\parallel}$  — поперечные и продольные значения эффективной массы экситона и статической диэлектрической проницаемости). Вычисления, проведенные в [13], показывают, что состояния  $P_{x,y}$  малочувствительны к величине  $A$ , тогда как  $1S$ -состояние при  $A=1.5$  сдвинуто более чем на 0.03 эВ в сторону высоких энергий по сравнению с изотропным кристаллом, каким является  $\text{Cu}_2\text{O}$  (величина  $A=1.5$  для  $\text{SnO}_2$  определена нами из [13] по известным энергетическим расстояниям между экситонными уровнями  $P_{x,y}$  и  $P_z$ ).

## Литература

- [1] M. Nagasawa, S. Shionoya. Phys. Lett., 409, 1966.
- [2] Е. Ф. Гросс, Д. А. Каплянский, В. Т. Агекян, Д. С. Буляница. ФТТ, 4, 1660, 1962.
- [3] M. Nagasawa, S. Shionoya, S. Makishimo. Japan. J. Appl. Phys., 4, 195, 1965.
- [4] T. B. Reed, J. T. Roddy, A. N. Mariano. J. Appl. Phys., 33, 1014, 1962.
- [5] I. A. Marley, T. C. MacAvoy. J. Appl. Phys., 32, 2504, 1961.
- [6] R. Summit, I. A. Marley, N. F. Borelli. J. Phys. Chem. Solids, 25, 1465, 1964.
- [7] R. I. Elliott. Phys. Rev., 108, 1384, 1957.
- [8] В. И. Черепанов. ФТТ, 3, 1493, 2604, 1961.
- [9] Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский. ДАН СССР, 132, 93, 1960; 139, 75, 1961.
- [10] M. Nagasawa, S. Shionoya. Phys. Rev. Lett., 21, 1070, 1968.
- [11] H. J. Van Daal. J. Appl. Phys., 39, 4467, 1968.
- [12] H. Haken. Fortschr. Phys., 6, 271, 1958.
- [13] J.-A. Déverin. Helv. Phys. Acta, 42, 397, 1969.

Поступило в Редакцию 9 апреля 1970 г.