

СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ SnO_2 В МАГНИТНОМ
И ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЯХ

В. Т. Агекян

Изучен эффект Зеемана на экситонной серии в SnO_2 и обнаружены дублетное расщепление основных линий и возгорание в магнитном поле новых переходов. Угловые зависимости эффекта позволили экспериментально проверить симметрию соответствующих переходов. В магнитном поле свыше 20 кгаусс наблюдаются магнитооптические осцилляции коэффициента поглощения, анизотропия которых указывает на связь с экситоном. В электрическом поле наблюдаются ионизация экситонных линий и возгорание nS -состояний.

В спектре поглощения монокристаллов SnO_2 (симметрия D_{4h}^{14}) наблюдается водородоподобная серия экситонных линий (рис. 1), поляризованная перпендикулярно оси 4-го порядка \mathbf{c} и сходящаяся при низких температурах к краю поглощения около 3,6 эв [1]. Предполагается, что переходы на уровни экситона с $n \geq 2$ (n — главное квантовое число) являются дипольными переходами ($\mathbf{z} \parallel \mathbf{c}$). Под действием магнитного поля в области экситонной серии появляются новые линии [2], которые можно интерпретировать как дипольные переходы nP_x .

Изучение спектров поглощения монокристаллов SnO_2 позволило установить квадрупольный характер экситонного перехода с $n = 1$ (симметрия Γ_3^+) и определить симметрию энергетических зон в SnO_2 (Γ_3^+ и Γ_1^+) и экситонных переходов $nP_{x,y}$ (Γ_5^-) и nP_x (Γ_4^-) [3].

Изложенное ниже исследование экситонного поглощения в магнитном и электрическом полях позволяет экспериментально проверить симметрию переходов и правильность классификации экситонных уровней с $n \geq 2$.

При направлении вектора индукции магнитного поля вдоль оси 4-го порядка ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$) симметрия кристалла понижается от D_{4h} до C_{4h} , и представление Γ_4^- преобразуется в Γ_2^- , также дипольно неактивное в группе C_{4h} , т. е. возгорание P_x -состояний в этом случае не должно наблюдаться. Уровни с симметрией Γ_3^- в новой группе преобразуются по комплексным представлениям Γ_3^- и Γ_4^- , которые вырождены, если гамильтониан симметричен относительно обращения времени, и невырождены, если эта симметрия отсутствует. Поскольку возмущением является магнитное поле, следует ожидать расщепления основных членов экситонной серии на компоненты, соответствующие дипольям nP_{x+iy} и nP_{x-iy} .

В случае $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ симметрия кристалла понижается до C_{2h} . В новой группе симметрии, где все представления одномерны, дважды вырожденное состояние $nP_{x,y}$ должно расщепиться на две компоненты, преобразующиеся по представлениям Γ_1^- и Γ_2^- и поляризованные взаимно перпендикулярно с электрическими векторами $\xi \parallel \mathbf{B}$ и $\xi \perp \mathbf{B}$. В группе C_{2h} все переходы, преобразующиеся по нечетным представлениям, дипольно разрешаются, т. е. nP_x -состояния при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ должны возгорать в магнитном поле. Анизотропия этого возгорания зависит от направления \mathbf{B} в базисной плоскости кристалла. Когда \mathbf{B} направлен вдоль оси 2-го порядка \mathbf{a} , представление Γ_4^- группы D_{4h} переходит в Γ_2^- группы C_{2h} и линии возгорают с $\xi \perp \mathbf{B}$. Если же повернуть \mathbf{B} в базисной плоскости

на угол $\pi/4$, т. е. направить его вдоль оси 2-го порядка \mathbf{b} , Γ_4^- преобразуется в Γ_1^- и возгорающие линии должны наблюдаться с $\xi \parallel \mathbf{B}$.

Спектры поглощения монокристаллов SnO_2 , выращенных нами по методу газовой реакции [4], фотографировались при 4.2°K в магнитных полях до 35 кгаусс. Направление наблюдения спектров \mathbf{k} было перпендикулярно направлению вектора индукции магнитного поля \mathbf{B} , ось 4-го порядка \mathbf{c} совпадала либо с направлением \mathbf{B} , либо с \mathbf{k} .

При $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ в спектре наблюдается дублетное расщепление основных экситонных уровней, возгорание новых линий в этом случае не происходит (рис. 2, а).

В случае $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ ($\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$) с коротковолновой стороны от каждой экситонной линии возгорают новые линии. Они полностью поляризованы, причем их состояние поляризации зависит от направления \mathbf{B} в базисной плоскости кристалла: если $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$, линии поляризованы вдоль \mathbf{B} (рис. 3),

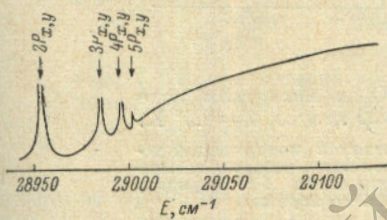
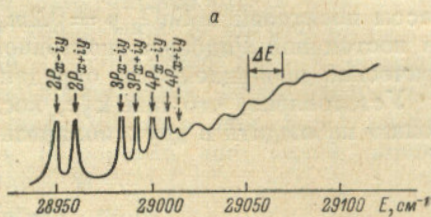


Рис. 1. Экситонная серия в SnO_2 (кроме $n=1$) при $T=4.2^\circ \text{K}$ в поляризации с $\xi \perp \mathbf{B}$.

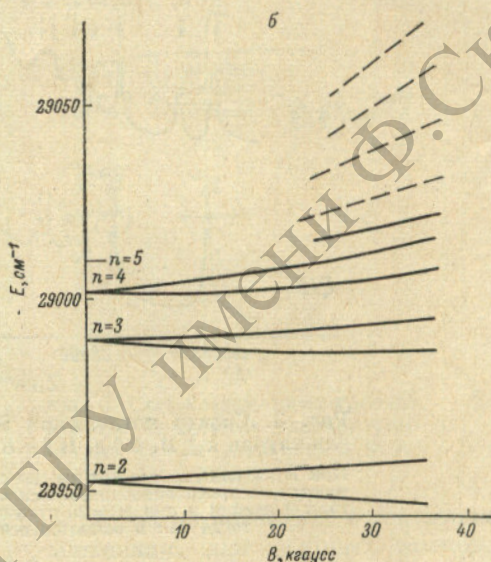


Рис. 2.

а — спектр поглощения SnO_2 в магнитном поле. $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{k} \perp \mathbf{B}$, $B=35$ кгаусс, $T=4.2^\circ \text{K}$. б — зависимость энергии экситонных уровней и максимумов магнитооптических осцилляций от величины индукции магнитного поля B ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$).

но при повороте кристалла на $\pi/4$ вокруг оси \mathbf{c} ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$) поляризация возгорающих линий меняется на противоположную. Основные линии экситонной серии при $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$ расщепляются на две компоненты, поляризованные противоположным образом с $\xi \parallel \mathbf{B}$ и $\xi \perp \mathbf{B}$.

Видно, что экспериментальные данные полностью согласуются с приведенными выше результатами теоретико-группового анализа. Это позволяет установить, что основные члены экситонной серии являются дипольными $nP_{x,y}$ -переходами с симметрией Γ_5^- . Возгорающие в магнитном поле линии относятся к типу nP_x , и соответствующие экситонные переходы имеют симметрию Γ_4^- . Исходным уровнем в обоих случаях является край валентной зоны около центра зоны Бриллюэна.

При возгорании новых линий расталкивание уровней приводит к дополнительным сдвигам, поэтому величину зеемановского расщепления и диамагнитного сдвига экситонных состояний следует определять из опытов с $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Диамагнитный сдвиг в SnO_2 весьма велик, для уровней с $n=2, 3, 4$ хорошо выполняются квадратичная зависимость сдвига от величины магнитного поля и зависимость четвертой степени от главного квантового числа. Зеемановское расщепление экситонных уровней линейно по полю и при $B=35$ кгаусс достигает 9 cm^{-1} (рис. 2, б).

В достаточно сильном магнитном поле за краем поглощения монокристаллов SnO_2 при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{V} \perp \mathbf{c}$ наблюдаются резкие осцилляции коэффициента поглощения (рис. 2, а и 3). При $T = 4.2^\circ \text{K}$ и $B = 35$ кгаусс удается зарегистрировать более десятка магнитооптических осцилляций расстояние между которыми, равное циклотронной энергии $\Delta E = \hbar e H / \mu c$ составляет 14 см^{-1} . Эта величина соответствует значению приведенной массы носителей в SnO_2 $\mu = 0.2m_0$, что не согласуется с μ , вычисленной из постоянной Ридберга экситонной серии с помощью статической диэлектрической проницаемости, определенной в [5].

Установлено, что при $\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$, когда длинноволновый край поглощения можно наблюдать в двух поляризациях с $\xi \perp \mathbf{V}$ и $\xi \parallel \mathbf{V}$, магнитооптические

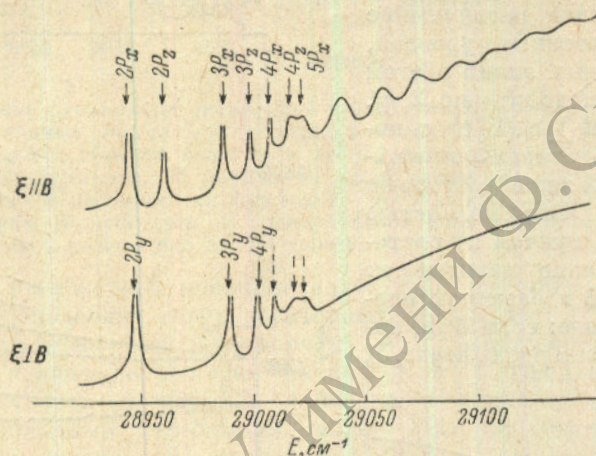


Рис. 3. Спектр поглощения SnO_2 в магнитном поле для случая $\mathbf{k} \perp \mathbf{V}$, $\mathbf{k} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$, $B = 35$ кгаусс, $T = 4.2^\circ \text{K}$.

При $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$ вид спектра тот же, но состояния поляризаций меняются на противоположные. Оси \mathbf{a} являются ребрами элементарной ячейки и при $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$ становятся осями 4-го порядка, тогда как \mathbf{b} остаются осями 2-го порядка.

осцилляции полностью поляризованы, причем их состояние поляризации относительно \mathbf{V} совпадает с поляризацией возгорающих в поле nP_z -состояний экситона (рис. 3), т. е. при повороте кристалла от положения с $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$ к $\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$ магнитооптические осцилляции переходят из $\xi \perp \mathbf{V}$ -поляризации в $\xi \parallel \mathbf{V}$ -поляризацию. Такое соответствие магнитооптических осцилляций и возгорания экситонных переходов может быть связано с тем, что в магнитооптических осцилляциях проявляются не только межзонные переходы, но и переходы на связанные с отдельными зонами Ландау уровни диамагнитного экситона, причем последние часто доминируют.

Представляет интерес экстраполяция максимумов магнитооптических осцилляций к нулевому магнитному полю, для чего предполагается провести точные количественные исследования. Более внимательного изучения заслуживает также область экситонного спектра, непосредственно примыкающая к спектру осцилляций, поскольку в настоящее время неясна интерпретация некоторых линий, наблюдающихся при $B > 25$ кгаусс (на рисунках эти линии отмечены штриховыми стрелками).

Магнитное поле не оказывает заметного влияния на линию $n = 1$ в связи с малым радиусом экситона и отсутствием вырождения.

Для исследования эффекта Штарка на экситонных уровнях SnO_2 на кристалл напылились индиевые электроды. При этом в приэлектродной области возникал запирающий слой, однако после термообработки в вакууме контакт становился проводящим.

Критерием ионизации уровней в электрическом поле является равенство энергии связи экситона произведению разности потенциалов между

противоположными точками его орбиты на заряд электрона. Это условие должно выполняться для уровней SnO_2 с $n > 3$ при напряженности электрического поля $F > 1.5$ кВ/см, что согласуется с экспериментальными данными. В электрическом поле происходит смешивание состояний с различной четностью, и с длинноволновой стороны от основных экситонных линий возгорают новые линии, которые следует отнести к переходам в nS -состояния экситона с $n \geq 2$. При увеличении F состояния $nP_{x,y}$ сдвигаются в область высоких энергий, а состояния nS — в область низких. Расстояние между $nP_{x,y}$ - и nS -состояниями столь мало, что эффект Штарка для $n \geq 3$ близок к линейному уже при $F > 1$ кВ/см. Когда $F = 0.6$ кВ/см, удается заметить возгорание еще одной линии, по-видимому, одного из $3D$ -состояний (рис. 4).

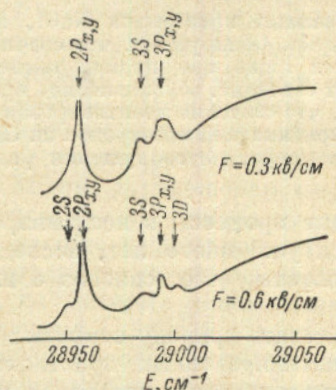


Рис. 4. Эффект Штарка на линиях $n=2, 3$ экситонной серии в SnO_2 при $T = 4.2^\circ \text{K}$.

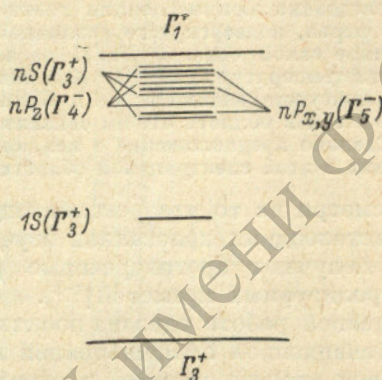


Рис. 5. Схема экситонных уровней в SnO_2 . В скобках указана симметрия зон и экситонных переходов.

Низкое пробойное напряжение кристаллов не позволило в достаточной степени исследовать $2S$ - и $2P_{x,y}$ -состояния, для которых возможны количественные измерения в широком интервале F . По этой же причине на наших образцах не удастся заметить возгорание линии $n=1$ в электрическом поле.

Исследование низкотемпературного спектра поглощения SnO_2 в электрическом и магнитном полях позволяет построить достаточно полную схему экситонных уровней, приведенную на рис. 5.

В [6] рассчитано положение уровней экситонов в анизотропных полупроводниках в зависимости от величины параметра анизотропии $A = \frac{\mu_{\perp} \epsilon_{\perp}}{\mu_{\parallel} \epsilon_{\parallel}}$, который для SnO_2 равен 1.5 [8]. Согласно [6], nS -состояния при $A > 1$ должны располагаться между уровнями $nP_{x,y}$ и nP_z , что не соответствует нашим результатам. Расхождение связано, скорее всего, с предположением автора [6] о l -вырождении экситонных уровней в изотропном ($A = 1$) кристалле, тогда как результаты многочисленных исследований «желтой» серии экситона в закиси меди свидетельствуют об отсутствии этого вырождения.

Литература

- [1] M. Nagasawa, S. Shionoya. Phys. Lett., 22, 409, 1966.
- [2] M. Nagasawa, S. Shionoya. Phys. Rev. Lett., 21, 1070, 1968.
- [3] В. Т. Агекян. Опт. и спектр., 29, 741, 1970.
- [4] M. Nagasawa, S. Shionoya, S. Makishimo. Japan J. Appl. Phys., 4, 195, 1965.
- [5] H. J. van Daal. J. Appl. Phys., 39, 4467, 1968.
- [6] J.-A. Déverin. Helv. Phys. Acta, 42, 397, 1969.

Поступило в Редакцию 8 апреля 1970 г.