

Селективная лазерная спектроскопия локализованных экситонов в твердых растворах GaSe–GaTe в магнитном поле

© А.Н. Старухин, Б.С. Разбирин, А.В. Чугреев, М. Хапп*, Ф. Хеннебергер*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Университет им. Гумбольдта,
Берлин, Германия

(Поступила в Редакцию 29 декабря 1998 г.)

Методом селективной лазерной спектроскопии исследован эффект Зеемана в спектрах излучения локализованных экситонов в твердых растворах полупроводников. Показано, что тонкая структура, появляющаяся в спектрах излучения кристаллов $\text{GaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ при резонансном монохроматическом возбуждении в магнитном поле, обусловлена спиновой релаксацией рожденных светом локализованных экситонов между их зеемановскими подуровнями. Измерена величина g -фактора локализованных экситонов и его зависимость от энергии образования локализованных экситонов и состава твердого раствора.

Многие черты энергетического спектра электронов в полупроводниковых твердых растворах могут быть с успехом описаны на языке зонной теории в приближении эффективного или виртуального идеального кристалла [1,2]. Однако в отличие от идеального кристалла флуктуации состава твердого раствора порождают флуктуационный электронный потенциал, ответственный за наличие границ подвижности для электронов и дырок и формирование хвостов плотности локализованных состояний [3]. Кулоновское взаимодействие локализованных электронов (или дырок) с носителями противоположного знака приводит к формированию устойчивых двухчастичных состояний — локализованных экситонов [4–6]. При низких температурах излучение и поглощение света локализованными экситонами (ЛЭ) в значительной степени определяют особенности оптических спектров твердых растворов полупроводников вблизи края фундаментального поглощения.

В зависимости от состояния угловых моментов электрона и дырки в экситоне экситонные состояния характеризуются различной величиной и ориентацией полного момента (полного спина) экситона. Важным источником информации о спиновой структуре и свойствах экситонных состояний могут служить исследования эффекта Зеемана на экситонах. Зеемановское расщепление основного состояния экситона составляет обычно величину порядка $\sim 0.1 \text{ meV/T}$, поэтому возможность таких исследований существенно ограничена шириной экситонных линий излучения (поглощения). В случае локализованных экситонов их энергетические уровни образуют квазинепрерывный спектр, и, таким образом, даже при гелиевых температурах оптические переходы с участием ЛЭ проявляются в оптических спектрах поглощения и излучения в виде широких полос, что не позволяет применить для исследования энергетической структуры локализованных экситонов эффективные методы спектроскопии высокого разрешения. В связи с аналогичными обстоятельствами в молекулярной спектроскопии был предложен

метод лазерного сужения неоднородно уширенных полос излучения молекул, основанный на избирательном заселении монохроматическим (лазерным) светом возбужденных состояний молекул в очень узком интервале энергий в пределах широкой полосы их резонансного излучения [7]. Использование этого метода позволило впервые провести исследования эффекта Зеемана на сложных молекулах в неупорядоченных средах [8].

В настоящей работе сообщается о прямом наблюдении в условиях селективного лазерного возбуждения эффекта Зеемана на локализованных экситонах в твердых полупроводниковых растворах. Это позволило впервые в оптическом эксперименте определить величину эффективного g -фактора ЛЭ и выявить его зависимость от энергии локализации экситонов и состава твердых растворов. В качестве модельных объектов для исследований были выбраны полупроводниковые твердые растворы GaSe–GaTe.

1. Методика эксперимента

Кристаллы селенида и теллурида галлия относятся к группе слоистых кристаллов $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$. Твердые растворы $\text{GaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x = 0.15, 0.22$) выращивались методом Бриджмена и специально не легировались. Образцы для исследований получались из слитков путем скалывания вдоль плоскости кристаллических слоев перпендикулярно оптической оси кристаллов c . Люминесценция твердых растворов возбуждалась излучением перестраиваемого лазера на красителе, накачиваемого аргоновым лазером. Мощность возбуждения составляла около 50 mW. Возбуждающий свет падал под малым углом к нормали к поверхности образца, излучение регистрировалось в направлении нормали. Образцы помещались в оптический криостат, охлаждаемый жидким гелием. Для получения магнитных полей применялся сверхпроводящий соленоид. Регистрация спектров осуществлялась с помощью дифракционного спектрометра.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектр люминесценции ЛЭ в $\text{GaSe}_{0.78}\text{Te}_{0.22}$ при возбуждении светом с энергией квантов большей энергии образования прямого свободного экситона $E_{n=1} \approx 1.985$ eV в смешанном кристалле приведен на рис. 1. Спектр состоит из асимметричной полосы шириной $\Delta(h\nu) = 23$ meV, расположенной в области энергий $h\nu \leq E_{n=1}$. Форма полосы отражает распределение ЛЭ по состояниям с различной энергией локализации [9,10], при этом положение коротковолнового края соответствует энергии образования ЛЭ на границе подвижности E^m [9]. При увеличении температуры кристалла интенсивность люминесценции быстро уменьшается. Описанная форма полосы люминесценции, ее спектральное положение и температурная зависимость типичны для локализованных экситонов. Возбуждение твердого раствора светом с энергией квантов $h\nu_{exc} < E^m$ — при сканировании частоты возбуждающего света в пределах полосы излучения ЛЭ — приводит к изменению формы полосы. Изменение формы связано с тем, что из всего спектра состояний ЛЭ, представленного на рис. 1, в этих условиях возбуждения светом резонансно заселяются состояния ЛЭ с энергией образования $E_{LE} = h\nu_{exc}$. При низкой температуре фоторожденные ЛЭ могут далее туннелировать только в состояния с меньшей энергией $E_{LE} < h\nu_{exc}$, в то время как состояния с $E_{LE} > h\nu_{exc}$ (отвечающие коротковолновой по отношению к положению

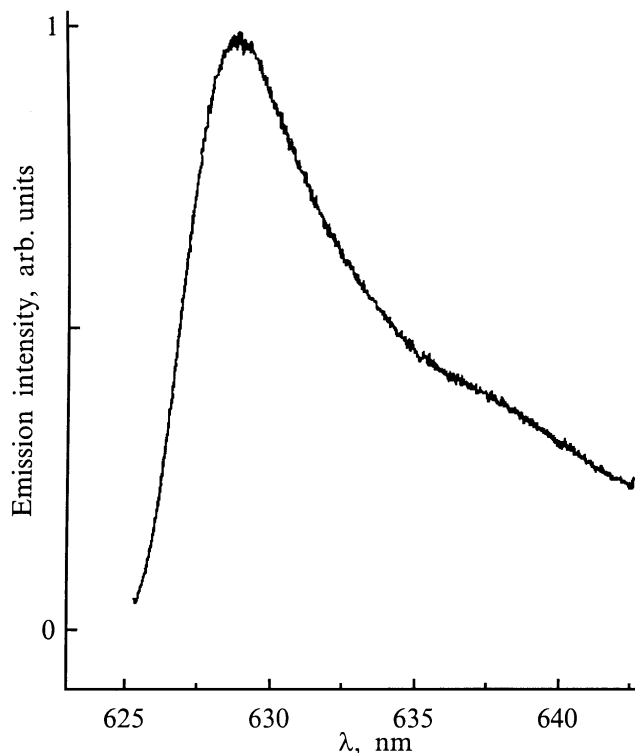


Рис. 1. Спектр люминесценции твердого раствора $\text{GaSe}_{0.78}\text{Te}_{0.22}$ при межзонном возбуждении. $T = 6$ К. $B = 0$.

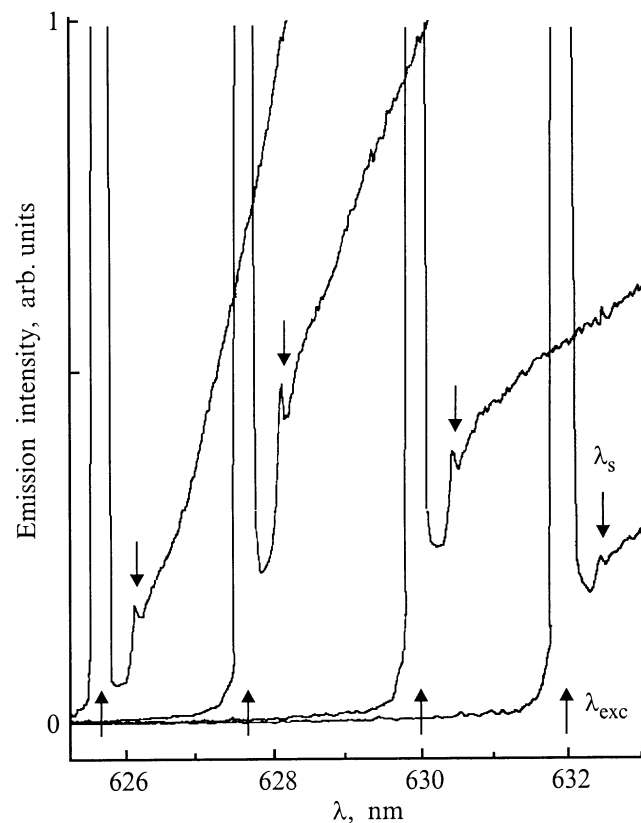


Рис. 2. Фрагменты спектров излучения твердого раствора $\text{GaSe}_{0.78}\text{Te}_{0.22}$ при возбуждении светом с различными длинами волн λ_{exc} в магнитном поле $B = 7.5$ Т. Геометрия Фарадея. $T = 6$ К. Спектры соответствуют компоненте излучения, поляризованной ортогонально поляризации возбуждения.

возбуждающей линии части полосы излучения на рис. 1) не заселяются.

1.1. Магнитооптический эффект. Приложение внешнего магнитного поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{k}_{light}$ (геометрия Фарадея) в условиях резонансного возбуждения ЛЭ монохроматическим лазерным светом приводит к яркому эффекту: начиная с полей $B \geq 3$ Т на фоне широкой полосы излучения с длинноволновой стороны от возбуждающей линии появляется узкая линия излучения S шириной около 0.2 meV (рис. 2). (Наиболее отчетливо линия S наблюдается при регистрации излучения в поляризации, ортогональной поляризации возбуждающего света.) При приближении энергии возбуждающих фотонов к энергии, отвечающей границе подвижности в системе экситонов ($h\nu_{exc} \rightarrow E^m$), интенсивность линии резко падает. С увеличением магнитного поля (при неизменной $h\nu_{exc}$) линия S смещается в длинноволновую сторону (рис. 3), причем энергетическое расстояние $\Delta E = h\nu_{exc} - h\nu_S$ между возбуждающей линией и линией S меняется пропорционально B

$$\Delta E = g\mu_B B, \quad (1)$$

где μ_B — магнетон Бора, коэффициент $g = 3.4 \pm 0.2$. Аналогичный магнитооптический эффект в условиях

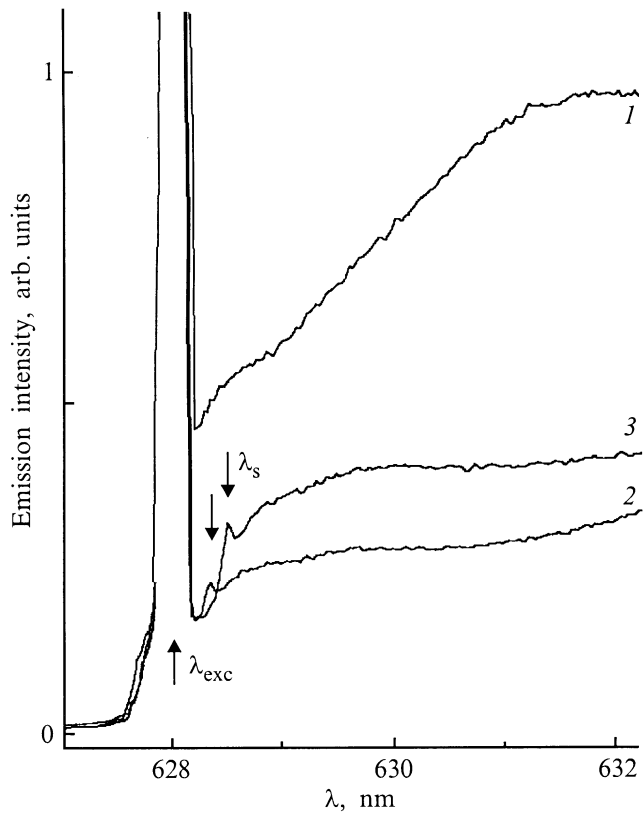


Рис. 3. Спектры излучения твердого раствора GaSe_{0.78}Te_{0.22} при селективном лазерном возбуждении в зависимости от магнитного поля. $\lambda_{exc} = 628.0$ nm. Геометрия Фарадея. $T = 6$ K. $B(T)$: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 7.5.

селективного лазерного возбуждения наблюдается и в спектрах люминесценции ЛЭ в смешанных кристаллах GaSe_{0.85}Te_{0.15} (рис. 4), однако величина g для GaSe_{0.85}Te_{0.15} несколько иная: $g = 3.8 \pm 0.2$.

1.2. Анализ результатов. Проанализируем особенности резонансного возбуждения ЛЭ монохроматическим светом. Прямозонные твердые растворы GaSe_{1-x}Te_x при $x \leq 0.35$ сохраняют симметрию решетки кристаллов GaSe (D_{3h}^1), что по аналогии с твердыми растворами GaSe_{1-x}S_x [2] позволяет предположить подобие зонных структур GaSe и GaSe_{1-x}Te_x в указанном диапазоне составов. В кристаллах GaSe основное состояние прямого свободного экситона при учете обменного взаимодействия расщепляется на два состояния — синглетное и триплетное (величина расщепления Δ_1 между этими состояниями составляет 2 meV) [11]. В синглетном состоянии полный спин электрона и дырки в экситоне равен нулю. В магнитном поле состояние синглетных экситонов должно испытывать лишь слабый диамагнитный сдвиг [11]. Синглетные экситоны оптически активны только в поляризации света $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и в условиях нашего эксперимента не проявляются.

Триплетные экситоны характеризуются значением полного спина $S = 1$ и проекциями спина на ось \mathbf{c} $S_z = 0, \pm 1$. Переходы в состоянии с $S_z = \pm 1$ разрешены

в поляризации света $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, состояние с $S_z = 0$ оптически неактивно. В силу анизотропии кристалла состояние с $S_z = 0$ отщеплено от состояний с $S_z = \pm 1$ на величину $\Delta \ll \Delta_1$. Продольное магнитное поле ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$) приводит к расщеплению экситонных состояний с $S_z = \pm 1$ на два состояния с $S_z = +1$ и -1 , излучение из которых поляризовано по правому и левому кругу соответственно. Величина расщепления

$$\Delta E = g_{\parallel} \mu_B B, \quad (2)$$

где g_{\parallel} — продольная составляющая g -фактора экситона [11].

Рассмотрим теперь систему локализованных экситонов во внешнем магнитном поле. В отличие от свободных экситонов спиновая структура ЛЭ в твердом растворе, вообще говоря, испытывает возмущение со стороны флуктуационного потенциала, параметры которого различны для различных ЛЭ. Однако если внешнее магнитное поле достаточно велико, так что возмущение спиновых состояний ЛЭ, обусловленное магнитным полем, значительно превышает возмущение спиновой структуры экситонов, вызванное флуктуационным потенциалом, картина зеемановского расщепления уровней всех ЛЭ в твердом растворе будет одинаковой.

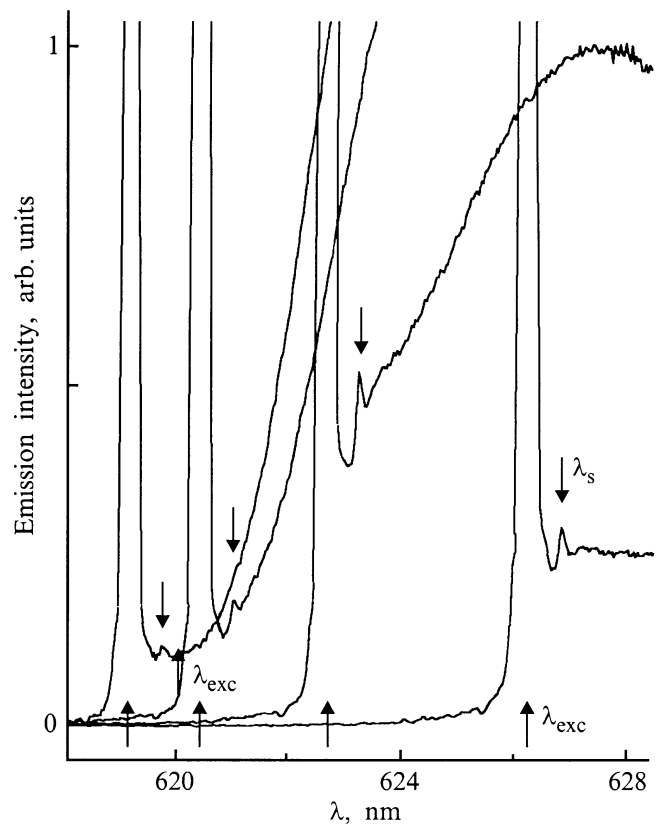


Рис. 4. Фрагменты спектров излучения твердого раствора GaSe_{0.85}Te_{0.15} при возбуждении светом с различными длинами волн λ_{exc} в магнитном поле $B = 7.5$ T. Геометрия Фарадея. $T = 6$ K. Спектры соответствуют компоненте излучения, поляризованной ортогонально поляризации возбуждения.

В этой ситуации в выбранной геометрии эксперимента линейно поляризованный монохроматический лазерный свет выберет из всего возможного ансамбля ЛЭ только две группы центров, каждая из которых резонансно возбуждается светом на один из своих зеемановских подуровней. Условие возбуждения центров есть

$$h\nu_{exc} = E^{(1)} - 0.5g_{\parallel}^{(1)}\mu_B B = E^{(2)} + 0.5g_{\parallel}^{(2)}\mu_B B, \quad (3)$$

где $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ — энергия образования ЛЭ в указанных группах в отсутствие магнитного поля (и в пренебрежении влиянием флуктуационного потенциала на спиновую структуру ЛЭ), $g_{\parallel}^{(1,2)}$ — продольные составляющие g -факторов ЛЭ с энергиями образования $E^{(1,2)}$ соответственно. Отметим, что даже при $h\nu_{exc} = \text{const}$ изменение магнитного поля ведет к последовательному возбуждению различных групп ЛЭ, отличающихся набором $E^{(i,k)}$. В соответствии с предложенной схемой возбуждающий свет с энергией фотонов $h\nu_{exc}$ приводит к заселению нижнего зеемановского подуровня (с $S_z = +1$) в первой группе ЛЭ и одновременно верхнего зеемановского подуровня (с $S_z = -1$) во второй группе ЛЭ. Не останавливаясь на присущих всем ЛЭ процессах излучательной и безызлучательной рекомбинаций, заметим, что энергетическая релаксация фоторожденных ЛЭ из первой группы возможна лишь путем туннелирования в нижележащие состояния других ЛЭ, в то время как для ЛЭ из второй группы возможны также внутрицентровые переходы на нижележащие спиновые подуровни с $S_z = 0$ и $S_z = +1$ с энергиями $E_0^{(2)} = E^{(2)}$ и $E_{+1}^{(2)} = E^{(2)} - 0.5g_{\parallel}^{(2)}\mu_B B$ соответственно. Если вероятность этих внутрицентровых переходов, связанная с изменением спинового состояния экситона, превышает вероятность туннелирования ЛЭ с верхнего зеемановского подуровня в любое состояние из континуума состояний ЛЭ с энергиями в области расположения подуровней $E_0^{(2)}$ и $E_{+1}^{(2)}$, заселенность состояний ЛЭ с энергиями $E_0^{(2)}$ и $E_{+1}^{(2)}$ будет характеризоваться относительными максимумами. В спектре излучения ЛЭ это обстоятельство должно найти свое отражение в появлении в магнитном поле дополнительного пика излучения на частоте

$$h\nu_S = E_{+1}^{(2)} = h\nu_{exc} - g_{\parallel}^{(2)}\mu_B B \quad (4)$$

(напомним, что состояние с $S_z = 0$ оптически неактивно). С увеличением поля указанный пик должен смещаться в длинноволновую сторону. Именно такая ситуация и наблюдается в эксперименте. Анализ показывает, что в пределах точности определения величины $g_{\parallel}^{(2)}$ ($\sim 5\%$) она практически не зависит от положения возбуждающей линии, т. е. в данном твердом растворе g -фактор одинаков для всех ЛЭ, на которых наблюдается эффект Зеемана (рис. 2 и 4) (поэтому верхний индекс в обозначении $g_{\parallel}^{(i)}$ можно опустить: $g_{\parallel}^{(i)} \equiv g_{\parallel}$). С другой стороны, величина g -фактора ЛЭ явно зависит от состава твердого раствора. Сравнение экспериментальной зависимости (1) и (4)

дает величину $g_{\parallel} = 3.4 \pm 0.2$ для твердого раствора состава $\text{GaSe}_{0.78}\text{Te}_{0.22}$ и $g_{\parallel} = 3.8 \pm 0.2$ для состава $\text{GaSe}_{0.85}\text{Te}_{0.15}$.

Интересно сопоставить полученные значения g_{\parallel} для твердых растворов со значением экситонных g -факторов в "чистом" GaSe. Продольная компонента g -фактора прямого свободного экситона в GaSe составляет величину $g_{\parallel} = 2.7$ [11], что заметно меньше величин g -факторов ЛЭ в исследованных твердых растворах. С другой стороны, найденные значения g -факторов ЛЭ близки к значениям эффективных g -факторов экситонов, связанных на ионизированных центрах или изоэлектронных примесях в GaSe: $g_{\parallel} = 3.3\text{--}3.6$ [12,13]. Возможной причиной различия g -факторов свободных и связанных экситонов в GaSe является вклад в волновые функции связанных экситонов состояний из непрямого минимума зоны проводимости (энергетические положения прямого и непрямого минимумов близки), при этом характер расщепления уровней экситонов, связанных на указанных дефектах, и уровней прямых свободных экситонов в магнитном поле одинаков. Можно предположить, что аналогичная ситуация имеет место и в случае ЛЭ в прямозонных твердых растворах $\text{GaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x \leq 0.35$). Имеются основания полагать, что в $\text{GaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ разность энергетических положений непрямого и прямого минимумов зоны проводимости увеличивается по мере увеличения содержания теллура.¹ Возможно, именно этим объясняется уменьшение величины g -фактора ЛЭ при переходе от состава с $x = 0.15$ к составу с $x = 0.22$. Кроме того, увеличение концентрации теллура, элемента с большим атомным номером нежели селен, должно приводить к усилению эффектов, связанных со спин-орбитальным взаимодействием. Волновая функция триплетных экситонов в GaSe содержит малую долю синглетного состояния, подмешивание которого к волновой функции триплетных экситонов обусловлено спин-орбитальным взаимодействием валентных электронов в кристалле [11]. В этом случае увеличение содержания теллура в твердом растворе будет приводить к увеличению доли синглетного состояния в волновой функции триплетных ЛЭ и, как следствие, к уменьшению эффективного g -фактора этих состояний.

В заключение отметим, что ширина линии S позволяет оценить время жизни τ_{LE} состояний локализованных экситонов, на которых наблюдается эффект Зеемана. Ширина линии S составляет $\delta E \approx 0.2 \text{ meV}$ (причем это значение соответствует предельному разрешению регистрирующей системы, так что истинная ширина линии $\delta E \leq 0.2 \text{ meV}$). Из соотношения неопределенностей имеем: $\tau_{LE} \geq \hbar/\delta E = 300 \text{ ps}$.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 97-02-18139).

¹ В системе $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ замена серы на более тяжелый селен приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, которое в центре зоны Бриллюэна существенно больше, чем на краю, отвечающем положению непрямого минимума зоны проводимости [2]. Можно предположить, что эта закономерность должна выполняться и в системе $\text{GaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ при замене селена теллуrom.

Список литературы

- [1] S.-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard, A. Zunger. Phys. Rev. **B42**, 9 622 (1990).
- [2] M. Schlüter, J. Camassel, S. Kohn, J.P. Voitchovsky, Y.R. Shen, M.L. Cohen. Phys. Rev. **B13**, 3 534 (1976).
- [3] Ж.И. Алферов, Е.Л. Портной, А.А. Рогачев. ФТП **2**, 10, 1 194 (1968).
- [4] S. Lai, M.V. Klein. Phys. Rev. Lett. **44**, 1 087 (1980).
- [5] M. Oueslati, C. Benoit a la Guillaume, M. Zouaghi. Phys. Rev. **B37**, 3 037 (1988).
- [6] S. Permogorov, A. Reznitsky. J. Lumin. **52**, 201 (1992).
- [7] R.I. Personov. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **62**, 321 (1992)
- [8] Б.М. Харламов, Е.И. Альшиц, Р.И. Персонов. ЖЭТФ **87**, 3(9), 750 (1984).
- [9] А.Г. Абдукадыров, С.Д. Барановский, С.Ю. Вербин, Е.Л. Ивченко, А.Ю. Наумов, А.Н. Резницкий. ЖЭТФ **98**, 2 056 (1990).
- [10] Е.Л. Ивченко, М.И. Караман, Д.К. Нельсон, Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин. ФТТ **36**, 2, 400 (1994).
- [11] E. Mooser, M. Schlüter. Nuovo Cimento **18B**, 164 (1973).
- [12] Е.М. Гамарц, Е.Л. Ивченко, Г.Е. Пикус, Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин. ФТТ **22**, 12, 3 620 (1980).
- [13] Е.М. Гамарц, Е.Л. Ивченко, Г.Е. Пикус, Б.С. Разбирин, В.И. Сафаров, А.Н. Старухин. ФТТ **24**, 8, 2 325 (1982).