

## ОПТИЧЕСКОЕ ВЫСТРАИВАНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ GaSe–GaS

© Д.К.Нельсон, Б.С.Разбирин, А.Н.Старухин, А.В.Чугреев

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 29 декабря 1995 г.  
В окончательной редакции 12 апреля 1996 г.)

Исследована поляризованная люминесценция локализованных экситонов в твердых растворах  $\text{GaSe}_{0.87}\text{S}_{0.13}$ . Впервые наблюдалось индуцированное магнитным полем оптическое выстраивание в системе локализованных экситонов. Эффект магнитного поля связывается с относительным уменьшением влияния флуктуационного потенциала на структуру спиновых состояний локализованных экситонов.

Полупроводниковые твердые растворы замещения характеризуются геометрическим дальним порядком в расположении атомов, что позволяет применить для описания их электронной энергетической структуры приближение эффективного или виртуального идеального кристалла [1,2]. Однако пространственные флуктуации состава твердого раствора порождают флуктуационный электронный потенциал, обуславливающий наличие даже в нелегированных твердых растворах границы подвижности для электронов и дырок и формирование хвостов плотностей локализованных состояний [3] вблизи дна зоны проводимости и вершины валентной зоны, полученных в приближении виртуального кристалла. Кулоновское взаимодействие локализованных электронов (или дырок) с зарядами противоположного знака приводит к формированию устойчивых двухчастичных состояний — локализованных экситонов [4–6]. При низких температурах излучение и поглощение света локализованными экситонами вносят основной вклад в оптические спектры твердых растворов полупроводников вблизи края фундаментального поглощения.

Флуктуационный потенциал приводит к существенному изменению энергетического спектра экситонов, что проявляется, в частности, в уменьшении энергии образования локализованного экситона  $E_{LE}$  по сравнению с энергией образования свободного экситона. В связи с этим представляет интерес выяснение влияния флуктуационного потенциала на тонкую (спиновую) структуру экситонных состояний. Можно предполагать, что анизотропный флуктуационный потенциал может приводить, в частности, к снятию вырождения в системе спиновых подуровней, характерной для свободных экситонов в данном кристалле. Такая перестройка экситонного спектра может проявляться

как уменьшение времен спиновой релаксации для выстраивания и ориентации в экспериментах по оптическому выстраиванию или ориентации спинов локализованных экситонов.

В настоящей работе впервые сообщается о наблюдении оптического выстраивания в системе локализованных экситонов и в связи с этим обсуждается влияние флуктуационного потенциала на спиновую структуру уровней локализованных экситонов на примере твердых растворов  $\text{GaSe}_{0.87}\text{S}_{0.13}$ .

## 1. Методика эксперимента

Твердые растворы  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x = 0.13$ ) выращивались методом Бриджмена и специально не легировались. Образцы для исследований получались из слитков путем скалывания вдоль плоскости кристаллических слоев перпендикулярно оптической оси кристаллов *c*. Фотолюминесценция возбуждалась излучением импульсного лазера на парах меди ( $\lambda_{\text{exc}} = 5782 \text{ \AA}$  или  $\lambda_{\text{exc}} = 5106 \text{ \AA}$ ) с длительностью импульсов 20 ns и частотой следования 10 kHz. Плотность возбуждения составляла  $\sim 10 \text{ kW/cm}^2$ . Возбуждающий свет падал нормально к поверхности кристалла, параллельно оси *c*, вторичное излучение регистрировалось под малым углом к направлению распространения возбуждающего света. Для регистрации спектров использовался дифракционный спектрометр ДФС-12 с обратной дисперсией 0.5 nm/mm. При измерениях образцы погружались непосредственно в жидкий гелий при  $T = 2 \text{ K}$ .

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектр кристалла  $\text{GaSe}_{0.87}\text{S}_{0.13}$  вблизи края фундаментального поглощения при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{exc}} = 5106 \text{ \AA}$  ( $h\nu_{\text{exc}} > E_g$ ,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны кристалла) состоит из серии широких полос (рис. 1), обусловленных аннигиляцией локализованных экситонов [7]. Локализованные экситоны в  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  характеризуются длительными временами послесвечения ( $\tau \geq 1 \mu\text{s}$ ). Спектр, приведенный на рис. 1, соответствует временам высвечивания  $\tau_d \leq 300 \text{ ns}$ . Наиболее коротковолновая полоса  $M_0$  обусловлена бесфононными переходами, более длинноволновые полосы являются ее фононными повторениями [8,9]. С увеличением  $x$  полоса  $M_0$  и ее фононные повторения монотонно смещаются в коротковолновую сторону. В кристаллах  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  абсолютный максимум валентной зоны находится в центре зоны Бриллюэна, а абсолютный минимум зоны проводимости расположен на краю зоны в точке  $M$  [2]. Таким образом, излучательные переходы происходят между электронными состояниями, связанными с точкой  $M$  зоны проводимости и точкой  $\Gamma$  валентной зоны. В соответствии с законом сохранения волнового вектора в идеальных кристаллах такие переходы разрешены только с участием фононов с волновыми векторами из окрестности точки  $M$  зоны Бриллюэна. Однако в твердых растворах полупроводников, которые являются неупорядоченными системами, закон сохранения волнового вектора может нарушаться. Кроме того, в кристаллах  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  энергетическое расстояние между абсолютным и относительным, расположенным в точке  $\Gamma$ , минимумами

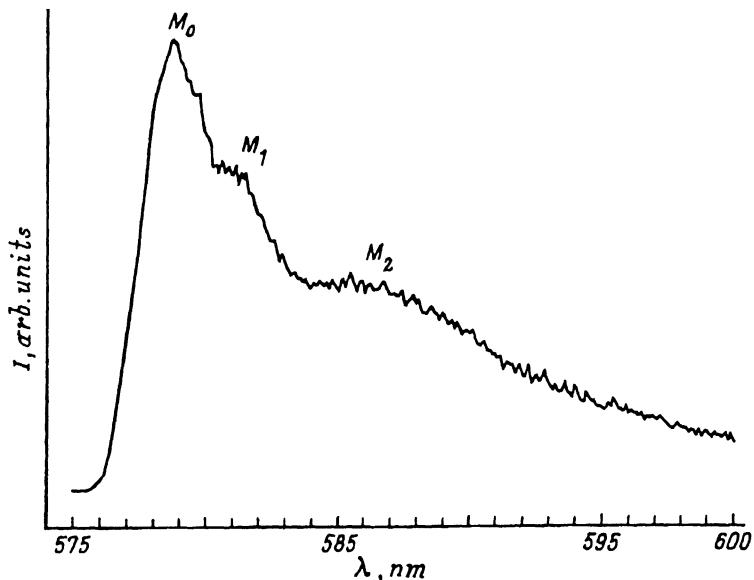


Рис. 1. Спектр излучения локализованных экситонов в твердых растворах  $\text{GaSe}_{0.87}\text{S}_{0.13}$  при межзонном возбуждении светом с  $\lambda_{\text{exc}} = 5106 \text{ \AA}$ .  $\tau_d \leq 300 \text{ ns}$ .  $T = 2 \text{ K}$ .

зоны проводимости весьма мало (например, для  $\text{GaSe}_{0.87}\text{S}_{0.13}$  разность энергий образования прямого и непрямого экситонов составляет около  $0.08 \text{ eV}$ ), что должно приводить к заметному подмешиванию состояний из точки  $\Gamma$  зоны проводимости к локализованным экситонным состояниям, связанным с непрямым минимумом. Оба эти обстоятельства, по-видимому, и объясняют относительно высокую интенсивность бесфоновой полосы излучения локализованных экситонов в твердых растворах  $\text{GaSe}_{0.87}\text{S}_{0.13}$ .

Спектр излучения локализованных экситонов в  $\text{GaSe}_{0.87}\text{S}_{0.13}$  в условиях их резонансного возбуждения светом с  $\lambda_{\text{exc}} = 5782 \text{ \AA}$  ( $h\nu_{\text{exc}} = 2.144 \text{ eV}$ ), что примерно на  $9 \text{ meV}$  ниже порога подвижности  $E_m$  [10] в системе локализованных экситонов, приведен на рис. 2. Видно, что формы спектров излучения локализованных экситонов при возбуждении светом с  $h\nu_{\text{exc}} > E_g$  и  $h\nu_{\text{exc}} < E_m$  несколько различны, что связано с различием первоначальных функций распределения локализованных экситонов по энергиям при этих двух способах возбуждения [6,11]. При резонансном возбуждении локализованных экситонов линейно поляризованным светом излучение локализованных экситонов остается неполяризованным. Однако приложение к кристаллу поперечного ( $\mathbf{B} \perp c$  — геометрия Фойгта) магнитного поля приводит к примечательному эффекту: при резонансном возбуждении экситонов линейно поляризованным светом  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$  или  $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$  излучение локализованных экситонов оказывается линейно поляризованным в той же плоскости, что и возбуждающей свет. Сохранение в излучении локализованных экситонов линейной поляризации возбуждающего света указывает на выстраивание в системе локализованных экситонов. Эффект проявляется в меру

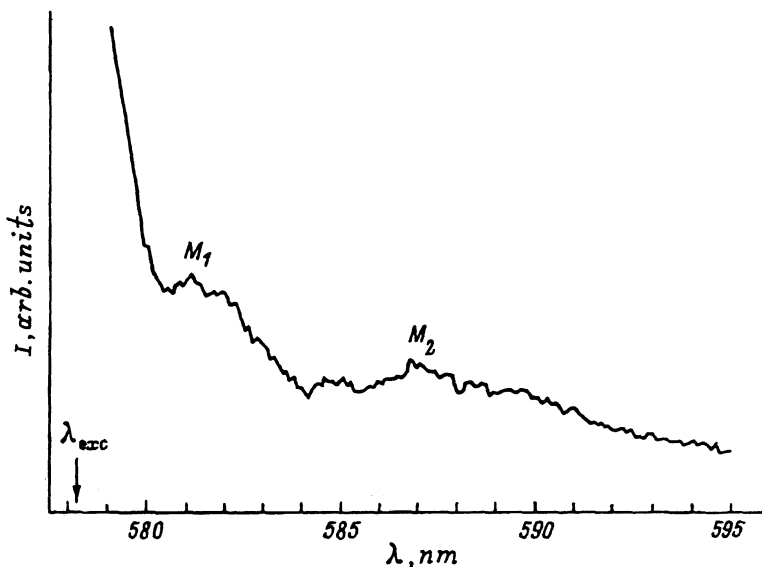


Рис. 2. Спектр излучения локализованных экситонов в твердых растворах  $\text{GaSe}_{0.87}\text{S}_{0.13}$  при резонансном возбуждении светом с  $\lambda_{\text{exc}} = 5782 \text{ \AA}$ .  $\tau_d \leq 300 \text{ ps}$ .  $T = 2 \text{ K}$ .

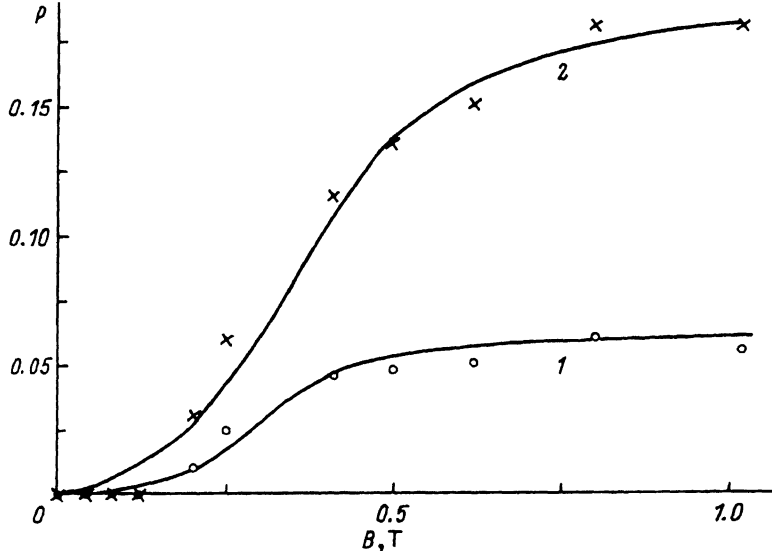
отличия угла  $\alpha$  между векторами  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{B}$  от  $\pi/4$ . Эффект максимален при угле  $\alpha = 0$  или  $\pi/2$ , при  $\alpha = \pi/4$  линейная поляризация в излучении локализованных экситонов не наблюдалась.

Введем степень линейной поляризации излучения, определяемую как

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}, \quad (1)$$

где  $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$  — компоненты излучения, поляризованные параллельно и перпендикулярно плоскости поляризации возбуждающего света соответственно. Зависимость величины  $P$  от магнитного поля в максимуме полосы  $M_1$  при угле  $\alpha = 0$  приведена на рис. 3. Как показано на этом рисунке, степень линейной поляризации излучения локализованных экситонов плавно растет с увеличением магнитного поля, но при  $B \geq 1 \text{ T}$  практически перестает зависеть от поля. При угле  $\alpha = \pi/2$  зависимость  $P(B)$  имеет в целом аналогичный характер, но достигаемая в магнитном поле степень линейной поляризации излучения оказывается почти вдвое выше.

Как было показано ранее [7,9], свойства локализованных экситонов в твердых растворах  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  являются характерными для триплетных экситонных состояний в кристаллах типа  $\text{GaSe}$ . В кристалле  $\text{GaSe}$  основное состояние прямого экситона в результате обменного взаимодействия расщеплено на состояния синглетных и триплетных экситонов [12]. В случае свободных экситонов величина расщепления между этими состояниями составляет  $\Delta_1 \approx 2 \text{ meV}$ . Оптические переходы в синглетные состояния разрешены в поляризации света  $\mathbf{E} \parallel c$ . Триплетные экситоны характеризуются полным спином  $S = 1$  и проекциями спина на оптическую ось кристалла  $S_z = 0, \pm 1$ . Переходы в состояния  $|\pm 1\rangle$  разрешены в поляризации света  $\mathbf{E} \perp c$ , состояние  $|0\rangle$  в ди-



**Рис. 3.** Зависимость степени линейной поляризации излучения локализованных экситонов в максимуме полосы  $M_1$  от магнитного поля при резонансном возбуждении линейно поляризованным светом с  $\lambda_{exc} = 5782 \text{ \AA}$ . Поляризация возбуждения  $E \parallel B(1)$  и  $E \perp B(2)$ .  $T = 2 \text{ K}$ .

полном приближении оптически неактивно. В силу одноосной симметрии кристалла состояние  $|0\rangle$  отщеплено от состояний  $|\pm 1\rangle$  на величину  $\Delta \ll \Delta_1$  [13].

Поперечное магнитное поле ( $B \perp c$ ) смешивает состояния  $|0\rangle$  и  $|\pm 1\rangle$ , что приводит к возгоранию оптически неактивного состояния  $|0\rangle$ . В результате состояние триплетного экситона расщепляется на три подуровня  $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$  с энергиями:

$$E_{1,2} = E_0 + 0.5 \left\{ \left[ \Delta \pm (\Delta^2 + g_{\perp} \mu_0 B)^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (2)$$

$$E_3 = E_0,$$

где  $E_0$  — энергия возбуждения экситона  $|\pm 1\rangle$  в отсутствие поля,  $g_{\perp}$  — поперечная составляющая  $g$ -фактора экситона,  $\mu_0$  — магнетон Бора. Крайние компоненты триплета поляризованы с  $E \parallel B$ , центральная компонента — с  $E \perp B$ .

Согласно этой модели, в условиях резонансного возбуждения линейно поляризованный свет, распространяющийся вдоль оси  $c$ , возбуждает когерентную суперпозицию состояний триплетных экситонов  $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$ . Если эта когерентность не успевает распасться за время жизни локализованных экситонов, их излучение будет также преимущественно линейно поляризовано в той же плоскости, что и возбуждающий свет. Именно такой эффект наблюдается при резонансном возбуждении свободных триплетных экситонов в GaSe [13]. Отсутствие подобного эффекта (при  $B = 0$ ) в излучении локализованных экситонов в  $\text{GaSe}_{0.87}\text{S}_{0.13}$  указывает либо на высокую скорость спиновой

релаксации локализованных экситонов (как в случае связанных экситонов в GaSe [14]), либо на перестройку спиновой структуры триплетных локализованных экситонов, вызванную анизотропным флуктуационным потенциалом. Подобная перестройка спиновой структуры локализованных экситонов наблюдалась в твердых растворах соединений CdS–CdSe [6].

Однако, если приложить к кристаллу достаточно сильное магнитное поле (такое, что обусловленное этим полем возмущение спиновых состояний локализованных экситонов будет значительно больше возмущения этих состояний, вызванного флуктуационным потенциалом), спиновая структура локализованных экситонов будет определяться в основном магнитным полем и станет подобна структуре свободного триплетного экситона в GaSe. В этом случае, если учесть, что поперечное магнитное поле ( $\mathbf{B} \perp c$ ) при определенных взаимных ориентациях векторов  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{B}$  ( $\alpha \neq \pi/4$ ) не приводит к деполаризации линейного поляризованного излучения выстроенных экситонов (в этом его отличие от продольного поля  $\mathbf{B} \parallel c$ ) [13], в достаточно сильных магнитных полях должно наблюдаться сохранение в излучении локализованных экситонов линейной поляризации возбуждения. Такой эффект и иллюстрирует рис. 3.

Отметим, что в системе подуровней  $|1\rangle - |3\rangle$ , которая характерна для триплетных экситонов в кристаллах типа GaSe в поперечном магнитном поле, интерференция состояний  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$  в системе выстроенных экситонов при их резонансном возбуждении светом, поляризованным с  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ , приводит при  $B \neq 0$  к уменьшению интенсивности излучения экситонов в этой поляризации [13].<sup>1</sup> Именно с этим эффектом связано меньшее значение степени линейной поляризации локализованных экситонов, достигаемое в магнитном поле при угле  $\alpha = 0$  по сравнению с  $\alpha = \pi/2$ . Сохранение заметной линейной поляризации в излучении локализованных экситонов с энергией  $E_{LE} < \hbar\nu_{exc}$  показывает, что энергетическая релаксация локализованных экситонов из фотовозбужденного состояния проходит без существенного изменения их спинового состояния, что соответствует данным работы [7].

Таким образом, в работе впервые наблюдалось оптическое выстраивание локализованных экситонов. Зависимость степени оптического выстраивания локализованных экситонов от поперечного магнитного поля связана с индуцированной магнитным полем перестройкой структуры спиновых состояний локализованных экситонов.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 94-02-05277-а), а также Международным научным фондом и Российским правительством (грант JEZ 100).

<sup>1</sup> В отсутствие выстраивания в системе локализованных экситонов (при возбуждении кристаллов светом с  $\hbar\nu_{exc} > E_g$ ) поперечное магнитное поле вызывает обратный эффект: усиление в магнитном поле компоненты излучения локализованных экситонов, поляризованной с  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$  [7].

- [1] Wei S.-H., Ferreira L.G., Bernard J.E., Zunger A. Phys. Rev. **B42**, 9622 (1990).
- [2] Schlüter M., Camassel J., Kohn S., Voitchofsky J.P., Shen Y.R., Cohen M.L. Phys. Rev. **B13**, 3534 (1976).
- [3] Алферов Ж.И., Портной Е.Л., Рогачев А.А. ФТП **2**, 1194 (1968).
- [4] Lai S., Klein M.V. Phys. Rev. Lett. **44**, 1087 (1980).
- [5] Oueslati M., Benoit a la Guillaume C., Zouaghi M. Phys. Rev. **B37**, 3037 (1988).
- [6] Permogorov S., Reznitsky A. J. Lumin. **52**, 201 (1992).
- [7] Ивченко Е.Л., Караман М.И., Нельсон Д.К., Разбирин Б.С., Старухин А.Н. ФТТ **36**, 2, 400 (1994).
- [8] Mercier A., Voitchofsky J.P. J. Phys. Chem. Sol. **36**, 1411 (1975).
- [9] Гамарц Е.М., Ивченко Е.Л., Пикус Г.Е., Разбирин Б.С., Старухин А.Н. ФТТ **22**, 12, 3620 (1980).
- [10] Абдукадыров А.Г., Барановский С.Д., Вербин С.Ю., Ивченко Е.Л., Наумов А.Ю., Резницкий А.Н. ЖЭТФ **98**, 2056 (1990).
- [11] Нельсон Д.К., Разбирин Б.С., Старухин А.Н., Чугреев А.В., Панфилов А.Г. ФТТ **37**, 8, 2309 (1995).
- [12] Mooser E., Schlüter M. Nuovo Cimento **18B**, 164 (1973).
- [13] Гамарц Е.М., Ивченко Е.Л., Караман М.И., Мушинский В.П., Пикус Г.Е., Разбирин Б.С., Старухин А.Н. ЖЭТФ **73**, 1113 (1977).
- [14] Гамарц Е.М., Ивченко Е.Л., Пикус Г.Е., Разбирин Б.С., Сафаров В.И., Старухин А.Н. ФТТ **24**, 8, 2325 (1982).