

УДК 535.373

© 1990

## ПИКОСЕКУНДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СВОБОДНЫХ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛАХ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ

*К. Аллахвердиев, Дж. Райн,<sup>1</sup> Н. Мустафаев,  
М. Тагиев, М. Татхам<sup>1</sup>*

Проведено экспериментальное изучение временных зависимостей полосы излучения свободных экситонов в чистых и содержащих 0.5 ат.% Zn и 0.2 ат.% Tl кристаллах слоистого полупроводника  $\epsilon$ -GaSe при различных плотностях возбуждения. Определены времена образования и диссоциации свободных экситонов, равные для чистых кристаллов, взятых из различных партий роста, 50—120 и 450—600 пс соответственно. Показано, что при высоких плотностях излучения ( $n > 10^{16}$  см<sup>-3</sup>) время спада полос излучения легированных кристаллов определяется двухкомпонентной зависимостью. Время спада качественно объясняется образованием экситонных молекул.

Достаточно интенсивная люминесценция при низких температурах и хорошо разрешенные полосы излучения прямых свободных и связанных экситонов позволяют отнести селенид галлия к удобным объектам для экспериментального изучения динамики возбужденных состояний. Селенид галлия удобен также для изучения динамики экситонов при комнатной температуре. Максимум экситонного поглощения при комнатной температуре  $E_{\text{экс}} = 2.00$  эВ, энергия связи 20 мэВ [1]. Ряд работ посвящен изучению динамики возбужденных состояний в GaSe. В [2] показано, что горячие носители релаксируют к температуре решетки путем эмиссии неполярных оптических фононов типа  $A'_1$  (134.6 см<sup>-1</sup>). В [3] показано, что при малых плотностях возбуждения ( $10^{15}$ — $10^{17}$  см<sup>-3</sup>) динамика экситонов в «чистых» кристаллах определяется захватом на примеси и ловушки. Термин «чистые» подразумевает специально нелегированные кристаллы, так как из-за относительно высокой температуры плавления (~950 °C) неизбежно загрязнение растущего кристалла неконтролируемыми примесями из стенок кварцевого контейнера. Динамика изменений спектров пропускания при резонансном возбуждении экситонов импульсами длительностью 8 пс приведена в [4], где показано, что просветление полосы экситонного поглощения связано с моттовским переходом экситонов из газового состояния в электронно-дырочную плазму.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального изучения спектров фотолюминесценции (ФЛ) чистых и легированных кристаллов селенида галлия с временным разрешением в пикосекундном диапазоне. Определены времена образования и жизни свободных экситонов в функции плотности возбуждения. Показано, что введение примесных атомов существенно влияет на динамику свободных экситонов, приводя к новому механизму рекомбинации при высоких плотностях возбуждений.

Кристаллы GaSe  $\epsilon$ -модификации выращены методом Бриджмена. Спектры ФЛ с временным разрешением изучены с помощью методики, описанной в [3]. Спектры возбуждались линией 5145 Å синхронно накачиваемого лазера на красителях (родамин 6G) с частотой повторения импуль-

<sup>1</sup> Кларендонская лаборатория Оксфордского университета, Англия.

сов 76 МГц, полушириной импульса 5 пс и средней выходной мощностью до 200 мВт. Временное разрешение установки порядка 18 пс. Возбуждающий луч направлялся под углом  $45^\circ$  к отражающей поверхности кристалла. Спектры регистрировались от свежесколотых поверхностей, перпендикулярных оптической  $c$ -оси кристалла.

Измерения проведены при  $s$ - и  $p$ -поляризациях возбуждающего излучения. При  $p$ -поляризации возбуждающего излучения достигались несколько более высокие по сравнению с  $s$ -поляризацией плотности возбужденных пар. Оценки показывают, что в приближении равенства коэффициентов преломления вдоль и перпендикулярно направлению оптической  $c$ -оси кристалла для заданного потока фотонов  $F_0$  плотность образованных

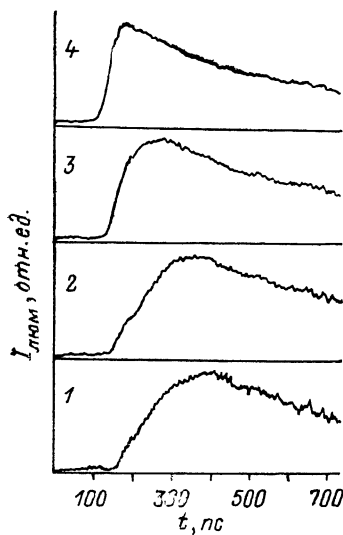


Рис. 1. Временная зависимость полосы люминесценции свободных экситонов  $E=2.1085$  эВ чистых кристаллов, снятая при 6 К при различных плотностях возбуждения ( $\text{см}^{-3}$ ).

1 —  $4.2 \cdot 10^{15}$ , 2 —  $1.7 \cdot 10^{16}$ , 3 —  $6.6 \times 10^{16}$ , 4 —  $1.7 \cdot 10^{17}$ .

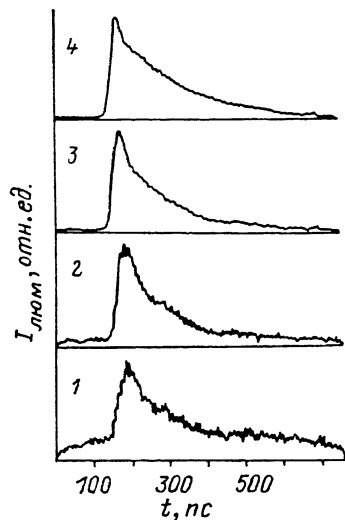


Рис. 2. Зависимость интенсивности излучения полосы  $E=2.1088$  эВ кристаллов GaSe: 0.5 ат. % Zn, измеренная при 6 К и различных плотностях возбуждения ( $\text{см}^{-3}$ ).

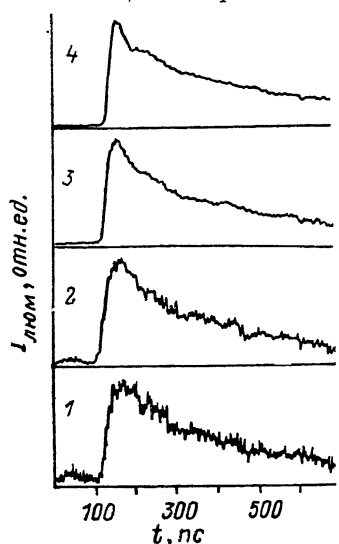
1 —  $6.3 \cdot 10^{15}$ , 2 —  $1.6 \cdot 10^{16}$ , 3 —  $6.3 \times 10^{16}$ , 4 —  $1.6 \cdot 10^{17}$ .

пар равна  $n_{\parallel} = (0.08 \cdot 27) \alpha_{\perp} F_0$  и  $n_{\perp} = 0.92 \alpha_{\perp} F_0$ . Оказалось практически трудным описать времена нарастания и спада полос ФЛ единой экспоненциальной зависимостью, в связи с чем оценка соответствующих значений времен образования и жизни экситонов проведена экстраполяцией максимально большого участка нарастания и спада временных зависимостей. Измерения проведены при плотностях от  $\sim 4.2 \cdot 10^{15}$  до  $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . При этих плотностях не превышен моттовский предел (согласно [2], в GaSe  $n_{\text{мтт}} = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) и динамика экситонов определяется в основном захватом на примеси и ловушки. Использование  $p$ -поляризации возбуждающего излучения позволяло получить плотности возбужденных пар, при которых превышен моттовский предел. Однако эти зависимости не рассмотрены в настоящей работе. Анализ временных зависимостей проведен для линии излучения свободного экситона  $E_{\text{св}} = 2.1085$  эВ при 6 К для чистых и легированных 0.5 и 0.75 ат. % Zn и 0.2 и 0.3 ат. % Tl кристаллов, выбор которых определялся в основном тем, что для них нами изучены также и особенности спектров стационарной люминесценции.

На рис. 1 приведены временные зависимости полосы излучения свободных экситонов ( $E=2.1085$  эВ) для «чистых» кристаллов при  $p$ -поляризации возбуждающего излучения и различных концентрациях образованных пар. Видно, что изменение концентрации от  $4.2 \cdot 10^{15}$  до  $1.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  приводит к уменьшению времени образования экситонов от  $\sim 120$  до  $\sim 60$  пс

соответственно. Этого результата достигается с данными работы [3] и качественно объясняется тем фактом, что при малых плотностях возбуждения динамика экситонов в селениде галлия определяется в основном захватом носителей на примесные центры и ловушки в запрещенной зоне. Увеличение плотности накачки приводит к соответствующему заполнению этих центров и уменьшению времени образования экситонов при более высоких плотностях возбуждения.

Время спада полос ФЛ (в данном случае соответствует времени жизни экситонов) порядка нескольких сотен пикосекунд и возрастает с увеличением плотности накачки, что также качественно объяснимо тем обстоятельством, что динамика экситонов в селениде галлия определяется неконтролируемыми примесями и ловушками в запрещенной зоне. Измерения, проведенные для кристаллов, взятых из различных выращенных партий, показали, что времена образования и жизни свободных экситонов различны и варьируются в пределах 50—120 и 450—600 пс соответственно. Заметим, что время жизни свободных экситонов может быть использовано в качестве критерия относительной оценки чистоты кристаллов GaSe. При этом более совершенным кристаллам будут соответствовать большие времена жизни свободных экситонов.



Введение примесных атомов существенно сказывается на динамике экситонов. На рис. 2, 3 приведены временные зависимости полосы излучения свободных экситонов  $E=2.1087$  эВ кристаллов GaSe: 0.2 ат. % при 6 К и различных плотностях возбуждения ( $\text{см}^{-3}$ ).

1 —  $5.9 \cdot 10^{15}$ , 2 —  $1.5 \cdot 10^{16}$ , 3 —  $6.0 \cdot 10^{16}$ , 4 —  $1.5 \cdot 10^{17}$ . Во всех случаях (рис. 1—3) спектры ФЛ возбуждались импульсами ( $\lambda=5145$  Å) длительностью 5 пс аргонового лазера.

Рис. 3. Временная зависимость интенсивности полосы излучения свободных экситонов  $E=2.1087$  эВ кристаллов GaSe: 0.2 ат. % при 6 К и различных плотностях возбуждения ( $\text{см}^{-3}$ ).

1 —  $5.9 \cdot 10^{15}$ , 2 —  $1.5 \cdot 10^{16}$ , 3 —  $6.0 \cdot 10^{16}$ , 4 —  $1.5 \cdot 10^{17}$ . Во всех случаях (рис. 1—3) спектры ФЛ возбуждались импульсами ( $\lambda=5145$  Å) длительностью 5 пс аргонового лазера.

лучения свободных экситонов ( $E_{\text{вкс}}=2.1088$  эВ) в GaSe, легированном 0.5 ат. % Zn и 0.2 ат. % Tl соответственно. Видно, что в сравнении с чистыми кристаллами для примесных кристаллов наблюдаются значительно более быстрые времена образования экситонов. На правом крыле полосы излучения резко выделяются начальный участок быстрого спада (50—120 пс в зависимости от плотности возбуждения) и более медленный (160—400 пс). Увеличение плотности накачки приводит к уменьшению времени образования экситонов и уменьшению времени спада начального участка. При плотностях накачки, когда концентрация экситонов  $n_{\text{вкс}} \geq 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , времена образования экситонов порядка длительности возбуждающего импульса (5 пс). Наличие двухкомпонентного поведения времени спада люминесценции особенно ярко выражено при высоких плотностях возбуждения, когда концентрация электронно-дырочных пар превышает  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , и свидетельствует о том, что при высоких уровнях возбуждения динамика экситонов определяется новым механизмом рекомбинации. При этом в отличие от низких уровней возбуждения, где определяющим механизмом релаксации является экситон-примесное взаимодействие, возможны экситон-экситонное, экситон-фононное и другие механизмы релаксации. Следует отметить, что при высоких плотностях возбуждения, когда концентрация фотовозбужденных носителей превышала  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , в спектрах стационарной люминесценции примесных кристаллов наряду с полосами излучения, характерными для данной примеси (наиболее сильная 2.0237 эВ и две слабые 2.0188 и 2.0146 эВ полосы для кристаллов, содержащих примесные атомы Zn; полосы поляризованы перпендикулярно оси с), на низкоэнергетическом крыле полосы излучения свободных экс-

тонов возгоралась новая полоса, расположенная на 5 мэВ ниже. Последняя наблюдалась нами как в спектрах стационарной ФЛ чистых кристаллов, так и в спектрах поглощения при высоких уровнях возбуждения. Природа этой полосы и наличие двухкомпонентного поведения времени спада люминесценции однозначно интерпретированы в [3] как связанные с экситон-экситонным взаимодействием, приводящим к образованию би-экситонов. По аналогии с [3] наличие быстрого участка в спектрах ФЛ примесных кристаллов GaSe мы связываем с образованием экситонных молекул.

Результаты настоящей работы показывают, что легирование кристаллов GaSe различными примесями существенно сказывается на динамике экситонов при малых уровнях возбуждения, что согласуется с данными о том, что динамика свободных экситонов определяется в основном захватом возбужденных носителей на примесные центры и ловушки в запрещенной зоне. При высоких уровнях возбуждения наличие двухкомпонентного участка релаксации экситонов в начальной стадии релаксации в чистых и легированных кристаллах связано с образованием экситонных молекул.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Landolt—Borstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie. Gesamte Ausgabe: K. H. Hellwege, O. Madelung, Gruppe III: Kristall und Festkörperphysik, band 17. Halbleiter, Springer—Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo. 1983, p. 530.
- [2] Yao S. S., Buchert J., Alfano R. R. // Phys. Rev. 1982. V. B25. N 10. P. 6534—6537.
- [3] Taylor R. A., Broomfield S. E., Ryan J. F., Levy F. // Proc. 18th Intern. Conf. Phys. of Semicond. World Scientific, 1987. V. 2. P. 1811—1814.
- [4] Dneprovskii V. S., Egorov V. D., Khechinashvili D. S., Nguyen H. X. // Phys. St. Sol. 1986. V. (b) 138. N 1. P. K39—K42.

Институт физики АН АзССР  
Баку

Поступило в Редакцию  
4 января 1990 г.

В окончательной редакции  
25 мая 1990 г.