

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ НА КИНЕТИКУ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ И БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ СВЯЗАННЫХ ЭКСИТОНОВ

A. H. Старухин, Б. С. Разбирин*

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

Поступила в редакцию 28 марта 2002 г.

Магнитооптическим методом с применением спектроскопии с временным разрешением измерены излучательные и безызлучательные времена жизни связанных экситонов в GaSe с различными энергиями связи. Показано, что как излучательное, так и безызлучательное время жизни экситона, связанного на ионизованном центре, увеличивается с ростом энергии связи экситона с дефектом. Рассмотрены возможные причины указанной зависимости. Полученные в рамках предложенной модели результаты расчетов находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

PACS: 71.35.-y, 71.35.Ji, 71.55.Ht

1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы излучательной и безызлучательной рекомбинации электронов и дырок в существенной степени определяют электрические и оптические свойства полупроводников. Эффективными центрами рекомбинации электронов и дырок в полупроводниковых кристаллах служат дефекты кристаллической решетки. В этой связи значительный интерес представляет изучение особенностей электронно-дырочной рекомбинации для различных типов центров. В частности, весьма эффективными центрами электронно-дырочной рекомбинации при низких температурах являются связанные экситоны. Именно излучательная рекомбинация электронов и дырок в связанных экситонах в значительной степени определяет оптические спектры излучения полупроводников в области края их фундаментального поглощения [1].

Связанные экситоны в кристаллах могут формироваться различными типами примесных центров (экситоны, связанные с нейтральными донорами или акцепторами, экситоны, связанные с ионизированными центрами или с изоэлектронными ловушками, и т. д.). Важной характеристикой связанного эк-

ситона является энергия его связи с дефектом. В оптическом спектре полупроводника она определяет энергетический сдвиг спектральной линии излучения (поглощения) связанного экситона по отношению к линии излучения (поглощения) свободного экситона. Цель настоящей работы — выяснение влияния энергии связи связанных экситонов на их излучательные и безызлучательные времена жизни на примере триплетных экситонов, связанных на ионизованных центрах (изоэлектронных ловушках) в кристалле GaSe. Традиционные методы измерения времен жизни экситонов, основанные на исследовании кинетики затухания экситонной люминесценции [2–6], не дают прямой информации об их временах излучательной и безызлучательной рекомбинации¹⁾. Оценка этих времен требует привлечения дополнительных косвенных данных. В настоящей работе для измерения излучательных и безызлучательных времен жизни связанных экситонов применен новый метод [7], основанный на анализе спектров послесвечения триплетных связанных экситонов в GaSe в магнитном поле в условиях антипересечения их спиновых подуровней. В отличие от традиционного подхода данный метод позволяет непосред-

*E-mail: A.Starukhin@pop.ioffe.rssi.ru

¹⁾ Этими методами определяется полное время жизни возбужденного состояния.

ственno получить информацию об излучательном и безызлучательном временах жизни возбужденного состояния.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы селенида галлия были выращены методом Бриджмена и специально не легировались. Образцы для исследований получались из слитков путем скальвания вдоль плоскости кристаллических слоев, перпендикулярно оптической оси с кристалла. Возбуждение экситонной люминесценции осуществлялось излучением импульсного лазера на парах меди с длительностью импульсов $\tau_p = 20$ нс. Плотность возбуждения составляла около 200 Вт/см². Возбуждающий свет с энергией фотонов $h\nu_{exc} = 2.140$ эВ $> E_g$ (E_g — ширина запрещенной зоны кристалла) падал под малым углом к нормали к поверхности образца, излучение регистрировалось в направлении нормали, параллельно оси *c*. Для регистрации спектров использовался дифракционный спектрометр, снабженный системой счета фотонов с времененным разрешением около 30 нс. Средняя величина темнового тока в системе счета фотонов составляла менее 1 импульса в секунду. Для исследования излучения в различные моменты жизни связанных экситонов импульс ворот системы счета фотонов был задержан по отношению к возбуждающему импульсу. Во время эксперимента образцы находились в жидком гелии при температуре 2 К. Для получения магнитных полей применялся сверхпроводящий соленоид. Магнитное поле было ориентировано параллельно оптической оси с кристаллов.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр излучения кристалла GaSe в области края фундаментального поглощения в первые 30 нс после возбуждающего импульса приведен на рис. 1 (кривая *a*). Для сравнения на том же рисунке показан спектр излучения кристалла через 200 нс после окончания возбуждающего импульса (кривая *b*). Сравнение наглядно демонстрирует заметное различие скоростей затухания различных линий спектра. Наиболее коротковолновая линия спектра с максимумом вблизи $h\nu = 2.108$ эВ обусловлена излучательной аннигиляцией прямых свободных эксито-

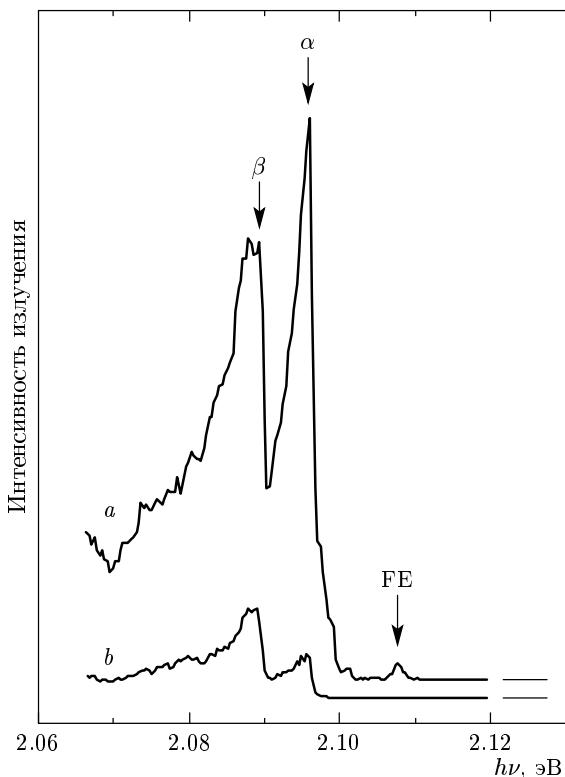


Рис. 1. Спектры экситонного излучения кристалла GaSe в первые 30 нс после возбуждающего импульса (*a*) и через 200 нс после окончания возбуждающего импульса (*b*), $T = 2$ К

нов, а линии α и β с максимумами при энергиях 2.096 и 2.089 эВ отвечают излучению тройплетных экситонов, связанных на ионизованных центрах (или изоэлектронных ловушках) [8]. Линия β сопровождается интенсивным акустическим крылом, максимум которогомещен в длинноволновую сторону примерно на 0.001 эВ по отношению к линии β (в случае линии α акустическое крыло выражено менее заметно). Как видно на рис. 1, именно линия β , отвечающая связанному экситону с большей энергией связи, характеризуется наибольшим временем затухания.

В продольном магнитном поле $B \geq 2$ Тл ($\mathbf{B} \parallel c \parallel \mathbf{k}_{photon}$ — геометрия Фарадея) резонансные линии поглощения связанных экситонов α и β расщепляются в дублеты, компоненты которых строго поляризованы по правому (σ^+) и левому (σ^-) кругу. В меньших полях расщепление линий α и β не наблюдается из-за их относительно большой ширины, но зависимость интенсивности экситонного излучения от магнитного поля в условиях непрерывного возбуждения демонстрирует

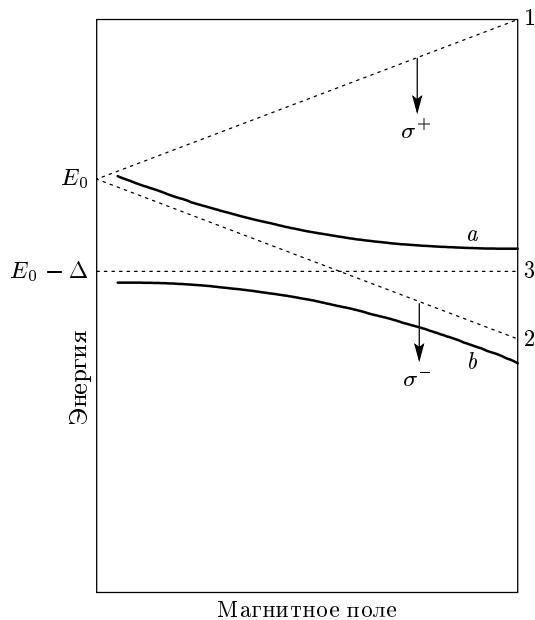


Рис. 2. Схема энергетических уровней триплетного экситона в GaSe в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel c$

пик, обусловленный эффектом антипересечения зеемановских подуровней связанных экситонов в магнитном поле [8].

В кристаллах GaSe орбитально-невырожденное состояние G_4 экситона, связанного на ионизованном центре (или изоэлектронной ловушке), как и основное состояние прямого свободного экситона [9], при учете обменного взаимодействия расщепляется на два состояния — синглетное и триплетное. В случае свободных экситонов величина расщепления между этими состояниями Δ_1 составляет 2 мэВ [9]. В синглетном состоянии полный спин электрона и дырки в экситоне равен нулю и переходы в это состояние разрешены в поляризации света $\mathbf{E} \parallel c$. В условиях нашего эксперимента ($\mathbf{E} \perp c$) синглетное состояние не проявляется.

Триплетные экситоны характеризуются полным спином $S = 1$ и следующими проекциями спина на ось c : $S_z = 0, \pm 1$. Переходы в состояние с $S_z = \pm 1$ разрешены в поляризации света $\mathbf{E} \perp c$; 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 $\Delta \ll \Delta_1$ [10]. Продольное магнитное поле $\mathbf{B} \parallel c$ приводит к расщеплению уровня с $S_z = \pm 1$ на два подуровня с $S_z = +1$ и $S_z = -1$, излучение с которых поляризовано соответственно по правому и левому кругу. Энергии состояний триплетного экситона в продольном поле описываются выражением

$$E_{1,2} = E_0 \pm 0.5g_{zz}\mu_0 B, \quad E_3 = E_0 - \Delta, \quad (1)$$

где g_{zz} — продольная компонента g -фактора экситона, μ_0 — магнетон Бора. В поле $B = 2\Delta/g_{zz}\mu_0 \equiv B_c$ энергии состояний 2 и 3 согласно (1) сравниваются, т. е. соответствующие энергетические уровни пересекаются. Однако в случае связанных экситонов локальные поля, действующие на экситон, могут вызывать смешивание состояний экситона $|0\rangle$ и $|\pm 1\rangle$ [11]. В этом случае вместо пересечения уровней 2 и 3 будет наблюдаться их антипересечение (рис. 2). При $B \approx 2\Delta/g_{zz}\mu_0$ смешиваться будут, главным образом, состояния 2 и 3 (т. е. состояния $|-1\rangle$ и $|0\rangle$), поскольку в таких условиях разность энергий этих состояний существенно меньше, чем разность энергий состояний 1 и 3. В результате смешивания вместо двух первоначальных состояний 2 и 3 образуются два новых состояния экситона a и b (рис. 2). Состояния a и b оптически активны в поляризации света σ^- , так же как и состояние 2, ибо состояние 3 оптически неактивно. В условиях стационарного возбуждения кристалла светом с $h\nu_{exc} > E_g$ антипересечение уровней 2 и 3 проявляется в виде максимума в зависимости интенсивности σ^- -компоненты излучения связанных экситонов от магнитного поля, $I_{\sigma^-}(B)$, при $B \approx B_c$. (Можно отметить, что проявление антипересечения уровней в виде максимума в зависимости интенсивности излучения от магнитного поля характерно для различных систем — от атомов до кристаллов [11–13].) Однако исследование формы сигнала антипересечения уровней триплетных связанных экситонов в спектрах послесвечения кристаллов GaSe показало, что форма сигнала существенно меняется в течение времени жизни возбужденного состояния [7]. Рисунок 3 иллюстрирует изменение $I_{\sigma^-}(B, t)$ в случае излучения экситона α ($0 \leq B < 1$ Тл, $\mathbf{B} \parallel c \parallel \mathbf{k}_{photon}$) для различных времен задержки t по отношению к импульсу возбуждения (длительность импульса ворот регистрирующей системы составляла $\Delta t = 30$ нс).

Как видно на рис. 3, при $t \approx 0$ в зависимости $I_{\sigma^-}(B, 0)$ можно заметить лишь едва различимый максимум при $B = 0.36$ Тл $\equiv B'_c$. (При $\Delta t < 30$ нс максимум на зависимости $I_{\sigma^-}(B, 0)$ практически не заметен.) С увеличением времени задержки от 0 до 600 нс относительная интенсивность максимума при 0.36 Тл резко увеличивается (при этом абсолютная интенсивность линии α при $B = 0$ в спектрах послесвечения, естественно, уменьшается), так что в зависимости $I_{\sigma^-}(B, t)$ в области $B = B'_c$ формируется ярко выраженный пик (см. рис. 3). Таким образом, в этом интервале времен задержки зависимость

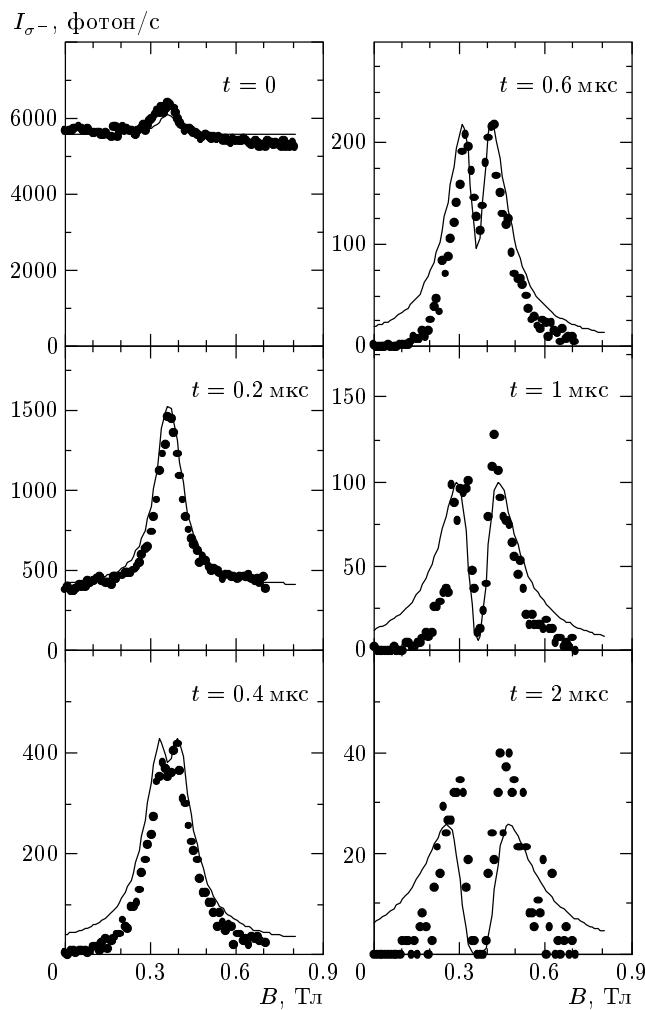


Рис. 3. Зависимость интенсивности излучения триплетного связанных экситона α в поляризации σ^- от магнитного поля, $I_{\sigma^-}(B, t)$, в различные моменты жизни возбужденного состояния (время t указано на рисунке), $B \parallel c \parallel k_{\text{photon}}$, $T = 2$ К. Точки — экспериментальные значения, сплошные линии — расчетная зависимость

$I_{\sigma^-}(B, t)$ при фиксированном t подобна зависимости $I_{\sigma^-}(B)$ интенсивности линии излучения α от магнитного поля в случае непрерывного возбуждения люминесценции. При дальнейшем увеличении времени задержки относительная интенсивность пика продолжает возрастать, но в области максимума пика появляется неглубокий провал (рис. 3). Дальнейшее увеличение t приводит к увеличению ширины и глубины провала (рис. 3), так что при $t \geq 1$ мкс на зависимости $I_{\sigma^-}(B, t)$ наблюдаются два хорошо изолированных пика, расстояние между максимумами которых продолжает увеличиваться с увеличением

t (рис. 3). Появление провала при $B = B'_c$ на зависимости интенсивности излучения экситонов от магнитного поля при достаточно больших t объясняется следующим образом. Поскольку оптические переходы из состояний a и b спектрально не разрешаются, регистрируемый сигнал представляет собой суммарную интенсивность излучения экситонов в этих состояниях $I_{\sigma^-}(B, t) = I_a(B, t) + I_b(B, t)$. При $B = B'_c$ времена жизни экситонов $\tau_a(B)$ и $\tau_b(B)$ в состояниях a и b одинаковы, при этом суммарное время жизни $\tau_a(B) + \tau_b(B)$ достигает минимума. Соответственно достигает минимума и суммарная заселенность этих состояний. В результате при $B \approx B'_c$ и достаточно больших t состояния a и b оказываются опустошенными и не дают существенного вклада в излучение, в то время как при $B < B'_c$ и $B > B'_c$ заселенность одного из этих состояний остается еще достаточно высокой, что проявляется в виде двух симметричных относительно $B = B'_c$ пиков излучения при $B < B'_c$ и $B > B'_c$ (рис. 3): один соответствует излучению из состояния b , другой — из состояния a . Таким образом, в различные моменты времени жизни связанных экситонов форма сигнала антипересечения уровней существенно меняется от практически полного отсутствия сигнала (при $t = 0$) до сложной структуры с двумя максимумами (при больших t). Поведение интенсивности излучения экситона α в σ^- -поляризации, $I_{\sigma^-}(B, t)$, аналогично поведению излучения экситона β в тех же условиях [7] и может быть описано в модели антипересечения спиновых подуровней триплетных связанных экситонов, приведенной выше.

Как показано в [7], сравнение экспериментальной и теоретической зависимостей $I_{\sigma^-}(B, t)$ позволяет определить ряд важных параметров триплетных экситонов, в том числе их излучательное и безызлучательное времена жизни, соответственно τ_r и τ_{nr} . При условии, когда величина эффективного g -фактора экситона α известна из анализа эффекта Зеемана [8], все остальные параметры, характеризующие энергетическую структуру и кинетические свойства связанного экситона, определяются в процессе сравнения теории и эксперимента независимо один от другого. В частности, анализ показывает, что время задержки t' , отвечающее моменту появления провала при $B = B'_c$, определяется лишь излучательным временем жизни триплетного экситона: $t' = 4\tau_r$. При заданных параметрах энергетической структуры и величине τ_r величина τ_{nr} является фактически единственным подгоночным параметром, определяющим поведение $I_{\sigma^-}(B, t)$ со временем. Теоретические зависимости $I_{\sigma^-}(B, t)$, отвеча-

ющие наилучшему согласию теории и эксперимента, показаны на рис. 3 сплошными линиями²⁾. Теоретические зависимости на рис. 3 получены с использованием следующих параметров триплетного связанных экситона α : $\tau_{r\alpha} = 80 \cdot 10^{-9}$ с, $\tau_{nra} = 1.5 \cdot 10^{-6}$ с, при этом остальные параметры, характеризующие расщепление состояний a и b (рис. 2), практически одинаковы для экситонов α и β , что согласуется с данными по магнитному резонансу [10]. Таким образом, с точки зрения структуры энергетических уровней связанные экситоны α и β различаются только энергиями связи. В то же время излучательное и безызлучательное времена жизни связанных экситона β , $\tau_{r\beta} = 125 \cdot 10^{-9}$ с, $\tau_{nr\beta} = 7 \cdot 10^{-6}$ с [7], заметно отличаются от таковых для связанных экситона α . Можно предположить, что именно различие в энергиях связи экситонов α и β в значительной степени определяет отмеченное различие в их временах излучательной и безызлучательной рекомбинации.

Действительно, как было показано Рашба и Гургенишвили [14], сила осциллятора оптического электронного перехода в состояние связанных экситона f_d определяется соотношением

$$f_d \sim \kappa^{-3} f_{ex} \sim |E|^{-3/2} f_{ex}, \quad (2)$$

где E — энергия связи связанных экситона, f_{ex} — сила осциллятора перехода в состояние свободного экситона, величина $\kappa^{-1} = \hbar/\sqrt{2m|E|}$ характеризует размеры волновой функции связанных экситона (при этом предполагается, что силы взаимодействия экситона с дефектом являются короткодействующими с радиусом R_0 , а радиус волновой функции связанных экситона заметно превышает R_0 [14]), m — эффективная масса экситона. Излучательное время жизни связанных экситона $\tau_r \sim f_d^{-1}$ [2]. Таким образом, в данном полупроводнике ($f_{ex} = \text{const}$) излучательное время жизни связанных экситонов должно увеличиваться по мере роста их энергии связи. Как показано выше, именно такая ситуация наблюдается в случае связанных экситонов α и β в GaSe. Для отношения излучательных времен жизни двух свя-

²⁾ Заметим, что благодаря наблюдаемому в магнитном поле эффекту антипересечения спиновых уровней, связанному со смешиванием оптически активного и оптически неактивного состояний, сигнал люминесценции $I_{\sigma-}(B, t)$ удается уверенно наблюдать при временах задержки вплоть до $t \approx 10$ мкс, в то время как при $B = 0$ интенсивность люминесценции становится ниже порога детектирования уже при $t \geq 0.5$ мкс. Такое увеличение временного диапазона уверенного наблюдения сигнала люминесценции существенно повышает точность определения времен жизни связанных экситона.

занных экситонов с различными энергиями связи на основании (2) имеем

$$\frac{\tau_{1r}}{\tau_{2r}} = \frac{f_{d2}}{f_{d1}} = \left| \frac{E_1}{E_2} \right|^{3/2}. \quad (3)$$

В нашем случае энергия связи экситона α равна $E_1 = E_\alpha \approx 12$ мэВ, экситона $\beta - E_2 = E_\beta \approx 19$ мэВ, откуда ожидаемое отношение их излучательных времен жизни $\tau_{r\alpha}/\tau_{r\beta} = (12/19)^{3/2} = 0.5$, что близко к экспериментально полученному значению $\tau_{r\alpha}/\tau_{r\beta} = 0.65 \pm 0.15$.

Можно предположить, что близкая к (3) зависимость имеет место и для безызлучательных времен жизни экситонов, связанных на ионизованных центрах или изоэлектронных ловушках. При низких температурах и малой плотности оптического возбуждения безызлучательный распад экситона, связанного на ионизованном центре (или изоэлектронной ловушке), обусловлен переходом одного из носителей заряда (например, электрона), входящих в состав экситона, на более низколежащий вакантный электронный уровень другого дефекта, который с учетом энергии экситонов α и β , может быть достаточно мелким. Вероятность этого перехода будет зависеть, среди прочего, от степени перекрытия волновых функций связанных экситона и рассматриваемого дефекта. Если концентрация дефектов достаточно велика, безызлучательное время жизни связанных экситона будет определяться числом «подходящих» (с точки зрения наличия указанного электронного уровня) дефектов в области кристалла, где волновая функция связанных экситона заметно отлична от нуля. Обозначив концентрацию таких дефектов через N_t , зависимость безызлучательного времени жизни связанных экситона от его энергии связи можно записать в виде

$$\tau_{nr} \sim \frac{1}{\kappa^{-3} N_t(E)} \sim \frac{|E|^{3/2}}{N_t(E)}. \quad (4)$$

Здесь обозначение $N_t(E)$ показывает, что концентрация дефектов, которые могут принимать участие в процессе безызлучательного распада связанных экситона, зависит от энергии связи E экситона. Действительно, как было указано выше, при безызлучательном распаде связанных экситона носитель заряда, входящий в состав экситона, может перейти только на более низколежащие электронные уровни других дефектов (в крайнем случае, переход может произойти без изменения энергии носителя). Поэтому чем больше энергия связи связанных экситона, тем более глубокими уровнями должны обладать де-

фекты, участвующие в процессе его безызлучательного распада. В результате при прочих равных условиях

$$N_t(E_1) > N_t(E_2), \quad (5)$$

если $E_1 < E_2$. В рамках указанной модели для отношения безызлучательных времен жизни связанных экситонов α и β получим

$$\frac{\tau_{nr\alpha}}{\tau_{nr\beta}} = \left| \frac{E_\alpha}{E_\beta} \right|^{3/2} \frac{N_t(E_\beta)}{N_t(E_\alpha)}. \quad (6)$$

Поскольку $E_\alpha < E_\beta$, в силу (5) выполняется неравенство $N_t(E_\beta)/N_t(E_\alpha) < 1$, поэтому с учетом равенства (3) из соотношения (6) следует

$$\frac{\tau_{nr\alpha}}{\tau_{nr\beta}} = \frac{\tau_{r\alpha}}{\tau_{r\beta}} \frac{N_t(E_\beta)}{N_t(E_\alpha)} < \frac{\tau_{r\alpha}}{\tau_{r\beta}}. \quad (7)$$

Эксперимент дает $\tau_{nr\alpha}/\tau_{nr\beta} = (0.2 \pm 0.1) < \tau_{r\alpha}/\tau_{r\beta}$, что находится в согласии с (7). Вычисленные на основе измеренных излучательных и безызлучательных времен жизни связанных экситонов α и β их полные времена жизни $\tau_i = (\tau_{ri}^{-1} + \tau_{nri}^{-1})^{-1}$ ($i = \alpha, \beta$) находятся также в полном согласии с экспериментальными данными, приведенными на рис. 1.

Интересно отметить, что в случае экситонов, связанных на нейтральных донорах или акцепторах, для которых основным механизмом безызлучательного распада является оже-распад, наблюдается обратная (по сравнению с экситонами, связанными на ионизованных центрах) зависимость безызлучательного времени жизни связанных экситонов от их энергии связи: безызлучательное время жизни уменьшается с увеличением энергии связи экситона на центре [4].

Таким образом, в работе прямо измерены времена излучательной и безызлучательной рекомбинации однотипных связанных экситонов (экситонов, связанных на ионизованных центрах или изоэлектронных ловушках) с различными энергиями связи. По нашим сведениям, такие измерения выполнены впервые. Показано, что излучательное и безызлучательное времена жизни экситона, связанного на ионизованном центре (изоэлектронной ловушке),

увеличиваются с ростом энергии связи экситона. Рассмотрены возможные причины такой зависимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. Панков, *Оптические свойства полупроводников*, Мир, Москва (1973).
2. J. D. Cuthbert and D. G. Thomas, Phys. Rev. **154**, 763 (1967).
3. C. H. Henry and K. Nassau, Phys. Rev. B **1**, 1628 (1970).
4. W. Schmid, Phys. Stat. Sol. B **84**, 529 (1977).
5. I. S. Hauksson, J. Suda, M. Tsuka, Y. Kawakami, Sz. Fujita, and Sg. Fujita, J. Cryst. Growth **159**, 329 (1996).
6. N. Q. Vinh, M. A. J. Klik, and T. Gregorkiewicz, Physica B **308-310**, 414 (2001).
7. А. Н. Старухин, Д. К. Нельсон, Б. С. Разбираин, Письма в ЖЭТФ **72**, 612 (2000).
8. Е. М. Гамарц, Е. Л. Ивченко, Г. Е. Пикус, Б. С. Разбираин, В. И. Сафаров, А. Н. Старухин, ФТТ **24**, 2325 (1982).
9. E. Mooser and M. Schlüter, Nuovo Cimento **18B**, 164 (1973).
10. B. C. Cavenett, P. Dawson, and K. Morigaki, J. Phys. C **12**, L197 (1979).
11. W. M. Chen, M. Godlewski, B. Monemar, and J. P. Bergman, Phys. Rev. B **41**, 5746 (1990).
12. A. Kana-ah, B. C. Cavenett, H. P. Gislason, B. Monemar, and M. E. Pistol, J. Phys. C **19**, 1239 (1986).
13. Е. Б. Александров, Г. И. Хвостенко, М. П. Чайка, *Интерференция атомных состояний*, Наука, Москва (1991).
14. Э. И. Рашба, Г. Э. Гургенишвили, ФТТ **4**, 1029 (1962).