

Временная зависимость сигнала антипересечения уровней в экситонном излучении кристалла GaSe в условиях резонансного возбуждения

А. Н. Старухин¹⁾, Д. К. Нельсон, Б. С. Разбирин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 24 декабря 2007 г.

После переработки 29 января 2008 г.

На примере триплетных связанных экситонов в селениде галлия исследована временная зависимость сигнала антипересечения зеэмановских подуровней экситонов в условиях резонансного возбуждения. Обнаружено, что форма сигнала антипересечения меняется в течение времени жизни возбужденного состояния, при этом временная зависимость сигнала антипересечения при резонансном возбуждении экситонных состояний существенно отличается от соответствующей зависимости, наблюдаемой в условиях межзонного возбуждения люминесценции. Предложено теоретическое описание наблюдаемых эффектов.

PACS: 71.35.Ji, 78.20.Ls, 78.47.Cd, 78.55.Hx

Эффект антипересечения электронных уровней [1] успешно применяется в спектроскопии для изучения свойств электронных состояний в различных системах, от атомов [2] до кристаллов [3–6]. Эффект возникает тогда, когда одно возмущение (1), меняющееся плавно (например, магнитное поле B), стремится привести к вырождению (то есть к пересечению) уровней, а другое (2), постоянное, снимает его. Возникающее под влиянием постоянного возмущения смешивание исходных состояний 1 и 2 приводит к формированию новых состояний, a и b , свойства которых отличаются от свойств исходных состояний. В случае взаимодействия излучающих состояний эффект антипересечения уровней проявляется в немотонной зависимости интенсивности излучения системы от магнитного поля $I(B)$ в области антипересечения. Эту особенность в $I(B)$ принято называть сигналом антипересечения уровней [1]. В условиях непрерывного возбуждения люминесценции, обычно применяемого при изучении эффекта антипересечения уровней, сигнал антипересечения имеет вид максимума или минимума лоренцевой формы в зависимости суммарной интенсивности излучения изучаемых состояний от магнитного поля [1, 2].

При непрерывном возбуждении сигнал антипересечения определяется вкладами в излучение элементарных излучателей, возбужденных в различные моменты времени t , предшествующие моменту регистрации сигнала:

$$I(B) = \text{const} \cdot \int_0^{\infty} I(B, t) dt. \quad (1)$$

К настоящему времени проявление эффекта антипересечения уровней в различные моменты жизни излучающих состояний изучено мало. Можно предположить, что временная зависимость сигнала антипересечения, $I(B, t)$, должна существенно зависеть от скоростей генерации частиц в состояниях 1 и 2. Особый интерес представляет эта зависимость для часто встречающегося в спектроскопии случая резонансного возбуждения состояний 1 и 2, при котором скорость генерации частиц в этих состояниях пропорциональна их оптической активности. В настоящей работе на примере излучения триплетных связанных экситонов в кристалле GaSe представлены результаты экспериментального исследования временной зависимости сигнала антипересечения уровней, $I(B, t)$, в условиях, соответствующих их резонансному возбуждению циркулярно поляризованным светом. Показано, что временная зависимость сигнала антипересечения уровней в экситонном излучении кристалла в условиях резонансного возбуждения экситонных состояний существенно отличается от аналогичной зависимости, наблюдаемой при межзонном возбуждении кристалла.

Возбуждение экситонной люминесценции осуществлялось излучением импульсного перестраиваемого по длине волны лазера на красителе (родамин 6G) с длительностью импульсов $\tau_p = 20$ нс и частотой повторения 10 кГц. Плотность возбуждения в импульсе составляла около 100 Вт/см^2 . Возбуждающий свет с энергией фотонов $h\nu_{\text{exc}} = E_{FE} = 2.108 \text{ эВ}$

¹⁾e-mail: a.starukhin@mail.ioffe.ru

(E_{FE} – энергия образования прямого свободного триплетного экситона в состоянии с $n = 1$ в кристалле GaSe) падал под малым углом к нормали к поверхности образца, излучение регистрировалось в направлении нормали, параллельно оптической оси кристалла с (геометрия “на отражение”). Спектральная ширина полосы возбуждения составляла ~ 1 мэВ. Для регистрации спектров использовался дифракционный спектрометр, снабженный устройством счета фотонов с временным разрешением ~ 30 нс. Интегральный по времени спектр был измерен традиционным методом счета фотонов без временного разрешения с использованием того же импульсного лазера. В любом случае проверялась линейность отклика системы регистрации на изменение интенсивности излучения, падающего на входную щель спектрометра. Для получения магнитных полей применялся сверхпроводящий соленоид. Во время эксперимента образцы находились в жидком гелии при температуре 2 К.

Спектр излучения кристалла GaSe в области края фундаментального поглощения при непрерывном возбуждении светом с энергией фотонов $h\nu_{exc} > E_g$ (E_g – ширина запрещенной зоны кристалла) приведен на рис.1. Наиболее коротковолновая линия спектра с

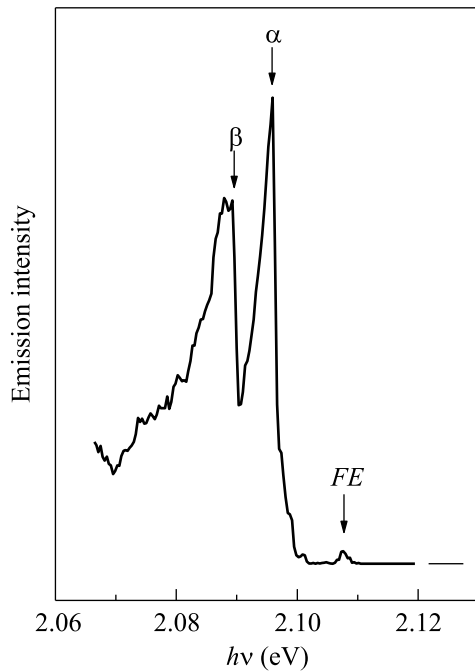


Рис.1. Спектр излучения кристалла GaSe, $T = 2$ К

максимумом вблизи $h\nu = 2.108$ эВ обусловлена излучательной аннигиляцией прямых свободных триплетных экситонов, а линии α и β с максимумами при 2.096 и 2.089 эВ отвечают излучению прямых

триплетных экситонов, связанных на ионизованных центрах (или изоэлектронных ловушках) [7]. В продольном магнитном поле $B \geq 2$ Тл ($\mathbf{B} \parallel c \parallel \mathbf{k}_{\text{photon}}$ – геометрия Фарадея) линии связанных экситонов расщепляются в дублеты, компоненты которых поляризованы по правому (σ^+ – высокоэнергетическая компонента) и левому (σ^- – низкоэнергетическая компонента) кругу [7]. В меньших полях расщепление линий α и β спектрально не разрешается, но в зависимости интенсивности излучения связанных экситонов от магнитного поля в поляризации σ^- , $I_{\sigma^-}(B)$, наблюдается максимум, обусловленный антипересечением спиновых подуровней триплетных экситонов в магнитном поле [6].

При возбуждении кристалла светом с $h\nu_{exc} = E_{FE}$ спектр излучения связанных экситонов α и β сохраняет вид, приведенный на рис.1. При возбуждении кристалла светом на частоте перехода в основное состояние прямого триплетного свободного экситона распределение триплетных связанных экситонов α и β по различным спиновым состояниям оказывается практически таким же, как и при возбуждении светом в кристалле непосредственно связанных экситонов [7]. Эта особенность связанных экситонов α и β позволяет исследовать эффекты резонансного возбуждения в излучении связанных экситонов при резонансном возбуждении светом свободных экситонов в состоянии с $n = 1$. В отличие от межзонного возбуждения при непрерывном возбуждении кристалла светом с $h\nu_{exc} = E_{FE}$ сигнал антипересечения в излучении связанных экситонов выражен заметно слабее (рис.2). Как показано ниже, эта особенность сиг-

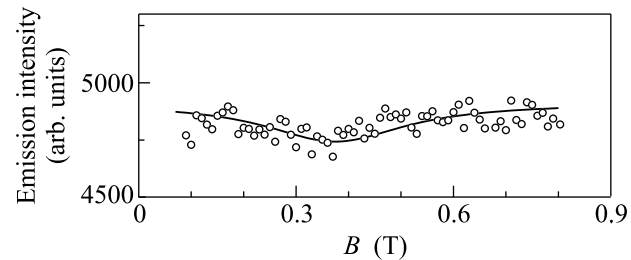


Рис.2. Зависимость интегральной по времени интенсивности излучения триплетного связанного экситона β от магнитного поля, $I_{\sigma^-}(B)$, при циркулярно поляризованном возбуждении с $h\nu_{exc} = E_{FE}$, $\mathbf{B} \parallel c \parallel \mathbf{k}_{\text{photon}}$. Точки – экспериментальные значения, сплошная линия – расчетная зависимость, $T = 2$ К

нала антипересечения связана с различной формой временных зависимостей сигнала $I_{\sigma^-}(B, t)$ для этих двух способов возбуждения связанных экситонов.

Поскольку магнитооптические эффекты на линиях α и β аналогичны, в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением поведения линии β . На рис.3 представлены зависимости интенсивности линии β

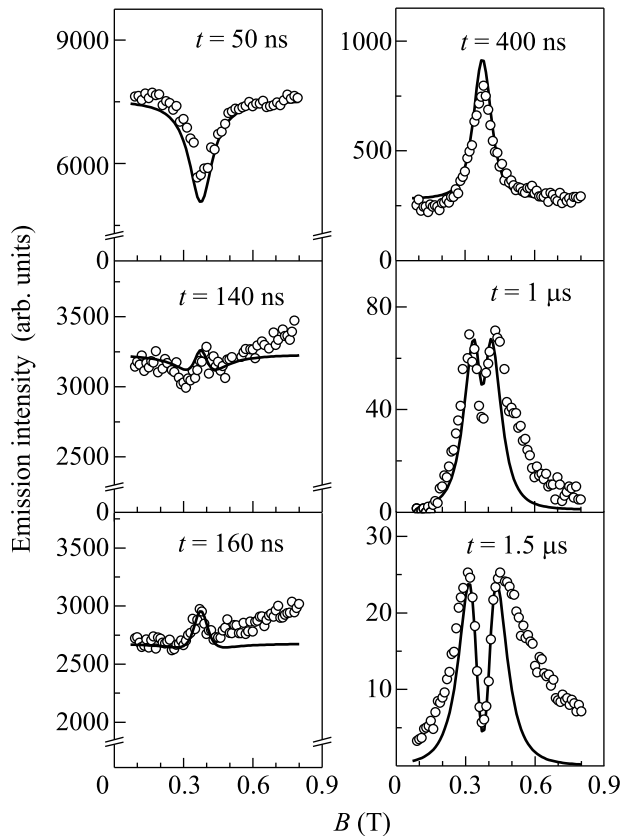


Рис.3. Зависимость интенсивности излучения триплетного связанного экситона β от магнитного поля, $I_{\sigma^-}(B, t)$, в различные моменты жизни возбужденного состояния (время t указано на рисунке) при циркулярно поляризованном возбуждении с $h\nu_{\text{exc}} = E_{FE}$, $\mathbf{V} \parallel c \parallel \mathbf{k}_{\text{photon}}$. Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – расчетная зависимость (6), $T = 2\text{ K}$

от магнитного поля в геометрии Фарадея в различные моменты времени t после момента возбуждения, $I_{\sigma^-}(B, t)$, при резонансном возбуждении кристалла циркулярно поляризованным светом (σ^+) с $h\nu_{\text{exc}} = E_{FE}$ (в нашем случае направления возбуждения и излучения противоположны, так что ориентации спинов фотонов возбуждающего и регистрируемого света одинаковы). При $0 < t < 110\text{ ns}$ в зависимости $I_{\sigma^-}(B, t)$ наблюдается хорошо выраженный минимум при $B = 0.38\text{ T} \equiv B'_c$ (рис.3, $t = 50\text{ ns}$), относительная глубина которого уменьшается по мере увеличения t . (Отметим, что в условиях межзонного возбуждения сигнал антипересечения в излучении связанного экситона в этом же интервале времен задержки

имеет форму максимума, относительная интенсивность которого *растет* с увеличением t [6].)

При дальнейшем увеличении времени задержки ($t > 120\text{ ns}$) в глубине минимума появляется слабый пик, относительная интенсивность которого быстро увеличивается с увеличением t (рис.3, $t = 140\text{ ns}$). В этом узком интервале времен задержки ($120\text{ ns} < t < 160\text{ ns}$) сигнал антипересечения состоит из двух близких минимумов, разделенных максимумом при $B = B'_c$. Как указано выше, с увеличением t относительная интенсивность пика увеличивается, так что при $200\text{ ns} < t < 700\text{ ns}$ сигнал антипересечения уже проявляется в форме ярко выраженного одиночного максимума (рис.3, $t = 400\text{ ns}$). При $t > 700\text{ ns}$ в области максимума пика появляется неглубокий провал (рис.3, $t = 1\text{ мкс}$). Дальнейшее увеличение t приводит к увеличению ширины и глубины провала, так что при $t = 1.5\text{ мкс}$ в зависимости $I_{\sigma^-}(B, t)$ фактически наблюдаются два хорошо изолированных пика, расстояние между которыми продолжает увеличиваться с дальнейшим увеличением t (рис.3). Таким образом, в различные моменты времени жизни связанных экситонов форма сигнала антипересечения уровней существенно меняется: минимум лоренцевой формы (при $t \approx 0$) сменяется структурой из двух слабых минимумов, разделенных максимумом ($120\text{ ns} < t < 160\text{ ns}$), который, в свою очередь, определяет форму сигнала при $200\text{ ns} < t < 700\text{ ns}$ и расщепляется в дублет при $t > 700\text{ ns}$.

Для объяснения наблюдаемой временной эволюции сигнала антипересечения рассмотрим структуру энергетических уровней триплетных связанных экситонов в GaSe. В кристаллах GaSe орбитально невырожденное состояние Γ_4 экситона, связанного на ионизованном центре (или изоэлектронной ловушке), как и основное состояние прямого свободного экситона [8], при учете обменного взаимодействия расщепляется на два состояния – синглетное и триплетное. Синглетные экситоны оптически активны в поляризации света $\mathbf{E} \parallel c$ и в условиях нашего эксперимента ($\mathbf{E} \perp c$) не проявляются. Триплетные экситоны характеризуются полным спином $S = 1$ и 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 [8]. В силу анизотропии кристалла состояние с $S_z = 0$ отщеплено от состояний с $S_z = \pm 1$ на величину Δ (см. рис.4) [7, 9]. Продольное магнитное поле $\mathbf{V} \parallel c$ приводит к расщеплению уровня с $S_z = \pm 1$ на два подуровня с $S_z = +1$ и $S_z = -1$, излучение с которых поляризовано по правому и левому кругу соответственно, [7, 8] (рис.4). Состояние подуровня с $S_z = 0$ в поле не ме-

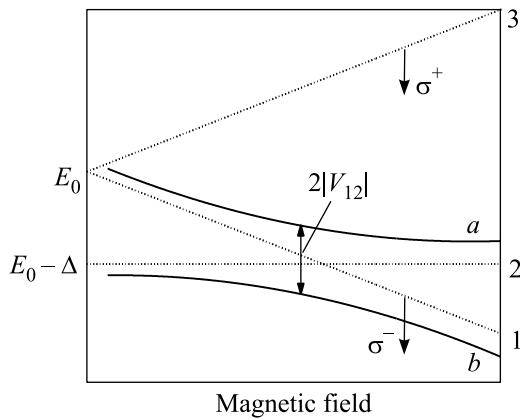


Рис.4. Схема энергетических уровней триплетного экситона в GaSe в магнитном поле, $\mathbf{B} \parallel c$

няется. Энергии состояний триплетного экситона в продольном поле описываются выражением [7, 9]

$$E_{1,3} = E_0 \mp 0.5g_{zz}\mu_0 B, \quad E_2 = E_0 - \Delta, \quad (2)$$

где g_{zz} – продольная компонента g -фактора экситона, μ_0 – магнетон Бора. Интенсивность излучательных переходов из состояний 1–3 определяется вероятностью этих переходов τ_r^{-1} (она отлична от нуля в состояниях 1 и 3) и заселенностью соответствующих состояний, которая зависит от полного времени жизни экситонов. В поле $B = 2\Delta/g_{zz}\mu_0 \equiv B_c$ энергии состояний 1 и 2, согласно (2) сравниваются, то есть соответствующие энергетические уровни пересекаются. Однако при наличии в кристалле статического возмущения V [4, 5, 10, 11], смешивающего состояния экситона $|0\rangle$ и $|\pm 1\rangle$, вместо пересечения уровней 1 и 2 будет наблюдаться их антипересечение (рис.4). При $g_{zz}\mu_0 B \approx 2\Delta$ смешиваться будут, главным образом, состояния 1 и 2 (то есть состояния $|-1\rangle$ и $|0\rangle$), поскольку в этих условиях разность энергий этих состояний существенно меньше, чем разность энергий состояний 2 и 3. С учетом возмущения V волновые функции $\Psi_{a,b}$ состояний, происходящих от состояний 1 и 2, будут иметь вид:

$$\Psi_a = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2, \quad \Psi_b = C_2\Psi_1 - C_1\Psi_2, \quad (3)$$

где коэффициенты $C_{1,2}$ зависят от магнитного поля [6]:

$$C_{1,2}(B) = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \left\{ 1 \pm \frac{\Delta' - 0.5g_{zz}\mu_0 B}{[(\Delta' - 0.5g_{zz}\mu_0 B)^2 + 4|V_{12}|^2]^{0.5}} \right\}^{0.5}. \quad (4)$$

Здесь $V_{ik} = \langle \Psi_i | V | \Psi_k \rangle$ ($i, k = 1, 2$) и $\Delta' \equiv \Delta + V_{11} - V_{22}$. Учитывая, что состояние 2 оптически неактивно, из-

лучательные переходы из состояний a и b поляризованы так же, как и переходы из состояния 1. Доля оптически активного состояния 1 в волновых функциях (3) определяет излучательные времена жизни экситонов в состояниях a и b : $\tau_{ar}(B) = [C_1^2(B)\tau_r^{-1}]^{-1}$ и $\tau_{br}(B) = [C_2^2(B)\tau_r^{-1}]^{-1}$, а также полные времена жизни экситонов в этих состояниях: $\tau_a(B) = [\tau_{ar}^{-1}(B) + \tau_0^{-1}]^{-1}$ и $\tau_b(B) = [\tau_{br}^{-1}(B) + \tau_0^{-1}]^{-1}$, где τ_0 – безызлучательное время жизни экситонов. С учетом правил отбора для оптических переходов в состоянии 1–3 при резонансном возбуждении триплетных экситонов циркулярно поляризованным светом σ^+ при $B \approx B_c$ (то есть в области антипересечения) из трех состояний a , b и 3 будут избирательно заселяться состояния a и b . (При $B = 0$ статическое возмущение V , подобно эффективному поперечному магнитному полю B_{eff} [10], смешивает все три состояния триплетных экситонов 1–3. Но в области антипересечения, где $B \gg B_{\text{eff}}$ [10], схема, приведенная на рис.4, достаточно корректно отражает свойства экситонных состояний). Скорости генерации экситонов в состояниях a и b будут пропорциональны их оптической активности, то есть величинам $\tau_{ar}^{-1}(B)$ и $\tau_{br}^{-1}(B)$, соответственно. При возбуждении экситонов короткими световыми импульсами ($\tau_p \ll \tau_a(B), \tau_b(B)$) в пренебрежении спиновой релаксацией экситонов интенсивности излучения экситонов из состояний a и b , $I_i(B, t)$ ($i = a, b$), можно записать в виде:

$$I_i(B, t) = I_0 \tau_{ir}^{-2}(B) \exp\left[-\frac{t}{\tau_i(B)}\right], \quad (5)$$

где величина I_0 пропорциональна интенсивности накачки. Поскольку оптические переходы из состояний a и b спектрально не разрешаются, экспериментально наблюдается суммарное излучение

$$I_{\sigma^-}(B, t) = I_a(B, t) + I_b(B, t). \quad (6)$$

Строго говоря, в условиях резонансного возбуждения состояния a и b возбуждаются когерентно, и величина $I_{\sigma^-}(B, t)$ определяется суммой сигналов антипересечения и пересечения соответствующих подуровней. Сигнал пересечения, который может быть вызван интерференцией состояний a и b [2], максимален в области максимального сближения уровней a и b , равно в рассматриваемом случае $E_a - E_b \equiv \hbar\omega_{ab} \approx 0.005$ мэВ [6]. При ширине импульса ворот $\Delta t \approx 30$ нс величина $\omega_{ab}\Delta t \gg 1$. Таким образом, за время Δt когерентность состояний a и b успевает практически распастись ($\Delta t < \tau_a(B), \tau_b(B)$) [6], так что вкладом эффекта пересечения уровней в $I_{\sigma^-}(B, t)$ можно пренебречь. Расчетная зависи-

мость $I_{\sigma^-}(B, t)$ в различные моменты времени t изображена на рис.3 сплошными линиями. (Для более корректного сравнения с экспериментальными данными на рис.3 приведено среднее значение величины $I_{\sigma^-}(B, t)$ за промежутки времени от t до $t + \Delta t$.) Теоретические кривые на рис. 3 получены при значениях параметров $g_{zz} = 3.5$ [7], $\tau_r = 1.1 \cdot 10^{-7}$ с, $\tau_0 = 3 \cdot 10^{-6}$ с, $\Delta' = 0.038$ мэВ, $2|V_{12}| = 0.006$ мэВ. Величина $2|V_{12}|$ равна минимальному расщеплению уровней a и b (при $B = B'_c \equiv 2\Delta'/g_{zz}\mu_0$) (рис.4). Найденные значения параметров, характеризующие состояния триплетного связанного экситона β , практически совпадают со значениями, полученными из анализа временной зависимости сигнала антипересечения в условиях межзонного возбуждения кристалла [6]. Заметно отличаются лишь значения безызлучательных времен жизни. Значение τ_0 при резонансном возбуждении оказывается в ~ 2 раза меньше, чем при межзонном. Возможно, это связано с тем, что при возбуждении светом с $h\nu_{\text{exc}} = E_{FE}$ возбуждается лишь тонкий приповерхностный слой кристалла, в то время как при межзонном возбуждении свет проникает в более глубокие, "объемные" области полупроводника (соответствующие значения коэффициента поглощения света в GaSe отличаются в несколько раз [12]). Поскольку приповерхностная область кристалла, как правило, характеризуется большей концентрацией дефектов, чем его объем, можно ожидать, что скорость безызлучательного распада связанных экситонов в приповерхностной области должна быть выше, чем в объеме.

Наблюдаемая временная эволюция сигнала антипересечения уровней определяется поведением отдельных компонент излучения $I_a(B, t)$ и $I_b(B, t)$. Интересно отметить, что при малых $t < 200$ нс немонотонная зависимость сигнала антипересечения от магнитного поля формируется при монотонной зависимости от поля $I_a(B, t)$ и $I_b(B, t)$. При $t > 200$ нс в зависимостях $I_a(B, t)$ и $I_b(B, t)$ от магнитного поля появляются одиночные максимумы. Эти максимумы (один, обусловленный излучением из состояния a , другой – из состояния b), разделенные минимумом при $B = B'_c$, и определяют дублетную структуру сигнала антипересечения при больших временах задержки (рис.3).

Сигнал антипересечения, наблюдаемый в условиях непрерывного возбуждения люминесценции, определяется соотношением (1). На рис.2 приведены результат экспериментального измерения интегрального (по времени) сигнала антипересечения при резонансном возбуждении и его аппроксимация соотношением (1) с учетом (6). Экспериментальный сиг-

нал был измерен традиционным методом счета фотонов без временного разрешения с использованием того же импульсного лазера. Как видно из рис.2, интегральный сигнал антипересечения (то есть особенность $I_{\sigma^-}(B)$ в области антипересечения) в данном случае оказывается весьма слабым, в то время как исследование этой же области с временным разрешением обнаруживает яркое и разнообразное проявление эффекта антипересечения уровней (рис.3).

Таким образом, исследование эффекта антипересечения уровней в экситонном излучении кристалла в условиях резонансного возбуждения показало, что форма сигнала антипересечения в различные моменты жизни возбужденного состояния различна и отличается от формы сигнала, наблюдаемой в условиях непрерывного возбуждения люминесценции. Установлено, что эволюция сигнала антипересечения в условиях резонансного возбуждения экситонной люминесценции существенно отличается от временной зависимости сигнала антипересечения при межзонном возбуждении кристалла. Это отличие наиболее ярко проявляется в начальный период жизни возбужденного состояния $t < 2\tau_r$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 07-02-01375).

1. T. G. Eck, L. L. Foldy, and H. Wieder, Phys. Rev. Lett. **10**, 239 (1963).
2. Е. В. Александров, Г. И. Хвостенко, М. П. Чайка, *Интерференция атомных состояний*, М.: Наука, 1991.
3. N. G. Romanov and P. G. Baranov, Nanotechnology **12**, 585 (2001).
4. W. M. Chen, M. Godlewski, B. Monemar, and J. P. Bergman, Phys. Rev. B **41**, 5746 (1990).
5. M. Wagner, I. A. Buyanova, N. Q. Thin et al., Phys. Rev. B **62**, 16572 (2000).
6. A. N. Starukhin, D. K. Nelson, and B. S. Razbirin, Phys. Rev. B **65**, 193204 (2002).
7. Е. М. Гамарц, Е. Л. Ивченко, Г. Е. Пикус и др., ФТТ **24**, 2325 (1982).
8. E. Mooser and M. Schluter, Nuovo Cim. B **18**, 164 (1973).
9. Е. Л. Ивченко, Г. Е. Пикус, Б. С. Разбирин, А. Н. Старухин, ЖЭТФ **72**, 2230 (1977).
10. A. N. Starukhin, D. K. Nelson, B. S. Razbirin, and E. L. Ivchenko, Phys. Rev. B **72**, 045206 (2005).
11. E. Sorman, W. M. Chen, A. Henry et al., Phys. Rev. B **51**, 2132 (1995).
12. A. Mercier, E. Mooser, and J. P. Voitchovsky, Phys. Rev. B **12**, 4307 (1976).