

УДК 537.311.33

© 1992

СТИМУЛИРОВАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ InSe и GaSe

Г. Б. Абдуллаев, М. О. Годжаев,
Н. Б. Кахраманов, Р. А. Сулейманов

Исследованы спектры стимулированного излучения слоистых полупроводников GaSe и InSe. В спектрах стимулированного излучения InSe обнаружена новая линия, обусловленная процессами усиления света в электронно-дырочной жидкости. Полученные результаты интерпретируются на основе новых моделей зонной структуры InSe и GaSe.

Стимулированное излучение в слоистых кристаллах группы A^3B^6 было впервые обнаружено в GaSe [1], затем подробно исследовалось как в GaSe, так и в InSe [2-10]. Предлагались различные механизмы стимулированного излучения в этих кристаллах. Такое различие обусловлено, с одной стороны, различием применяемых моделей коллективных процессов, а с другой — моделями зонной структуры.

В настоящей работе приводятся новые экспериментальные результаты, полученные при исследовании стимулированного излучения в InSe и GaSe, которые интерпретируются на основе новых моделей зонной структуры InSe и GaSe.

При малых уровнях оптического возбуждения спектры спонтанного излучения GaSe и InSe характеризуются интенсивной рекомбинацией прямых свободных и связанных экситонов [11, 12]. Положение прямых экситонов, их энергия связи надежно установлены в кристаллах GaSe и InSe, имеющих, согласно теоретическим и опытным данным, очень близкие зонные структуры.

Иная ситуация с положением непрямой зоны в этих кристаллах, энергией непрямых экситонов и их энергией связи. Соответственно различные линии в спектрах излучения приписываются непрямому переходу. Согласно теоретическим расчетам зонной структуры GaSe и InSe [13, 14], эти полупроводники являются непрямозонными с энергией непрямой зоны $E_g^{\text{непр}}$ примерно на 50 мэВ меньше энергии прямой $E_g^{\text{пр}}$.

Такой зонной структуры придерживаются во многих экспериментальных работах. Тем не менее факт интенсивной излучательной рекомбинации прямых экситонов заставил пересмотреть такую зонную структуру. В серии экспериментальных работ [15-17] положение непрямой зоны было уточнено: в настоящее время наиболее часто (особенно в GaSe) рассматривается модель зонной структуры, в которой дно зоны проводимости, ответственное за непрямые переходы, располагается при энергиях, совпадающих с положением прямых экситонов. Прямые экситоны в GaSe и InSe считаются резонансными [16, 17].

Несмотря на обилие работ, посвященных исследованию спектров излучения GaSe и InSe при разных уровнях возбуждения, в том числе в геометрии стимулированного излучения [3-6, 9], единого взгляда на природу коллективных процессов не существует, соответственно не существует единого взгляда

на природу стимулированного излучения. В немалой степени это обусловлено выбором той или иной модели зонной структуры.

Наиболее часто стимулированное излучение в GaSe, и в InSe приписывают процессам экситон-экситонного, экситон-электронного взаимодействия; в [8, 10] одна из линий стимулированного излучения приписывалась электронно-дырочной плазме.

Исследования спектров спонтанной фотолюминесценции InSe и GaSe при высоких плотностях оптического возбуждения показали [18, 19], что при определенных пороговых значениях плотности $e-h$ пар и низких температурах в спектрах появляются линии излучения, обусловленные рекомбинацией $e-h$

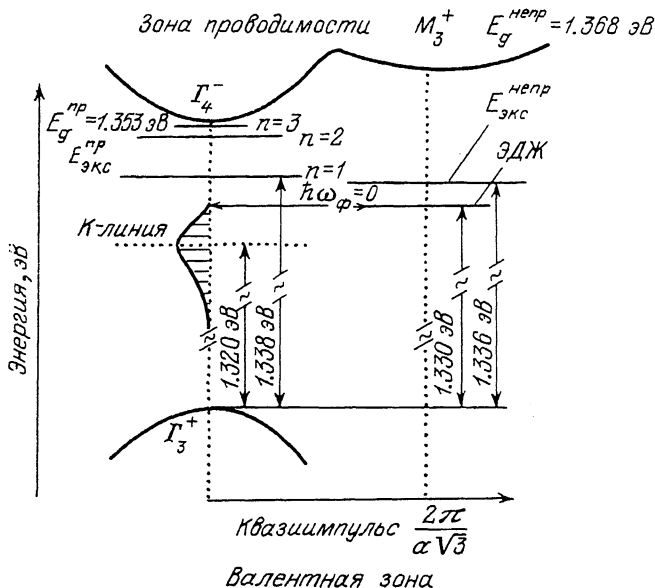


Рис. 1. Зонная структура InSe вблизи края фундаментального поглощения согласно [19]. $T = 5$ К.

пар в электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ). Расчеты энергии образования ЭДЖ, ее критических параметров позволили утверждать, что $e-h$ конденсат может образоваться лишь в системе непрямых экситонов.

Экспериментально было показано, что близость ширин прямой и не прямой запрещенных зон в InSe и GaSe приводит к одновременному существованию в спектрах излучения, обусловленного «непрямой» ЭДЖ и «прямой» электронно-дырочной плазмы (ЭДП). На основе этих же экспериментов [18, 19], определив параметры ЭДЖ и ЭДП, экситонных состояний, были предложены новые модели зонных структур GaSe и InSe (рис. 1), которые могли непротиворечивым образом объяснить всю совокупность имеющихся экспериментальных данных.

В новой зонной схеме дно не прямой зоны в GaSe и InSe оказывается расположенным несколько выше, чем дно прямой. В то же время не прямые экситонные состояния оказались ниже прямых, поскольку энергия связи непрямых экситонов заметно превышала энергию прямых.

Обнаружение ЭДЖ и ЭДП, определение их параметров, предложение новой зонной структуры GaSe и InSe заставляют пересмотреть существующие модели стимулированного излучения в GaSe и InSe. Ниже приводятся результаты экспериментальных исследований стимулированного излучения в GaSe и InSe, выполненные в связи с указанной целью.

1. Экспериментальные результаты

Исследовались монокристаллы InSe и GaSe, выращенные методом Бриджмена. В качестве источника возбуждения использовался азотный лазер с $h\nu_{\text{возб}} = 3.667$ эВ длительностью импульса ~ 10 нс, частотой следования импульсов ~ 30 Гц, мощностью ~ 100 кВт. Луч света падал на поверхность слоев кристаллов под небольшим углом к оси c (нормаль к слоям) или перпендикулярно слоям. При исследованиях спектров стимулированного излучения регистри-

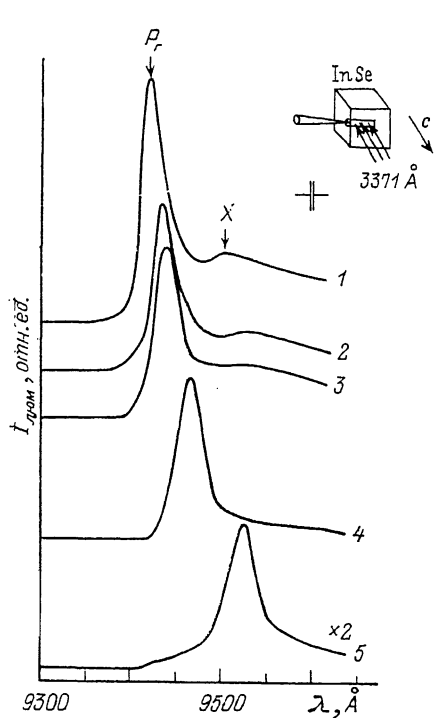


Рис. 2. Спектры стимулированного излучения, зарегистрированные в первом типе образцов InSe при $T=5$ (1), 20 (2), 30 (3), 45 (4), 70 К (5) и плотности возбуждения $I_0=0.3$ МВт.см $^{-2}$.

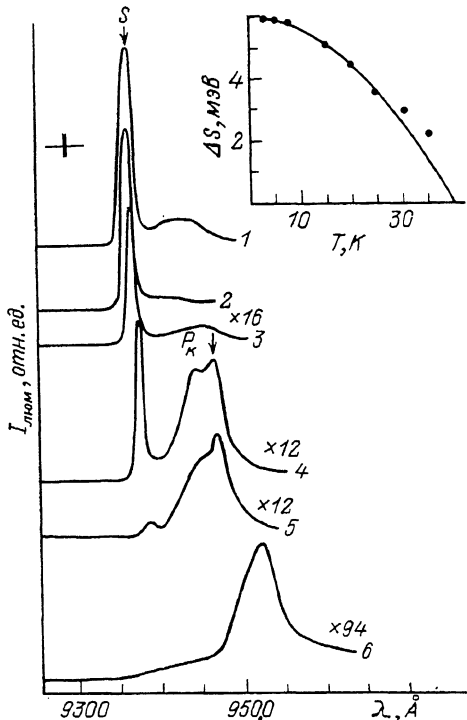


Рис. 3. Температурная зависимость спектров стимулированного излучения, зарегистрированных на втором типе образцов InSe при $I_0=0.3$ МВт.см $^{-2}$ и $T=5$ (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4), 35 (5), 50 К (6).
На вставке — зависимость от температуры ширины S-линии излучения. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет.

ровался свет, испущенный в направлении $\perp c$ (рис. 2, вставка). Возбуждение при этом осуществлялось с помощью узкой полоски длиной ~ 3 мм, получаемой цилиндрической линзой. При изучении спектров спонтанной люминесценции, регистрировалось излучение, испускаемое в направлении, близком к оси c .

Спектры фотолюминесценции фиксировались с помощью стробоскопической системы фотоэлектрической регистрации и спектрометра ДФС-12 в интервале температур 4.2—300 К.

Остановимся на результатах исследования InSe. По всей совокупности полученных результатов удалось выделить две группы образцов, различающихся по спектрам стимулированного излучения. Результаты, полученные на одной группе образцов, оказались полностью соответствующими литературным данным [10]. Спектры одного из таких образцов приведены на рис. 2. Они характеризуются главным образом линиями излучения P_r и X (для удобства остав-

лены обозначения [10]). С изменением температуры спектры не претерпевают сколько-нибудь существенного изменения, а линии P_r и X занимают при 5 К соответственно положения 1.316 эВ (9420 Å) и 1.305 эВ (9500 Å). Поведение спектров с уровнем возбуждения также соответствует литературным данным [8, 10]. Сравнение спектров стимулированного излучения со спектрами спонтанного излучения показывает, что линии P_r и X регистрируются в обоих типах спектров при низких температурах (~5 К).

На рис. 3 приведены спектры стимулированного излучения, зарегистрированные при том же уровне возбуждения $I_0 = 0.3$ МВт·см⁻² на образце InSe из второй группы при разных температурах. Спектры при 5 К на первый взгляд незначительно отличаются от спектров, приведенных на рис. 2. Тем не менее наблюдается новая линия излучения (S — в наших обозначениях), располагающаяся коротковолнее линии P_r , $h\nu_S = 1.323$ эВ (9370 Å). Положение полосы, расположенной длинноволнее S -линии, определить точно по спектру, приведенному на рис. 3, трудно, однако ясно, что она расположена коротковолнее X -линии излучения. В работе [10], кроме линий P_r и X , наблюдалась еще одна линия стимулированного излучения P_x , $h\nu_x = 1.312$ эВ (9450 Å). Положение линии, длинноволнее линии S на рис. 3, соответствует положениям линий P_r и P_x .

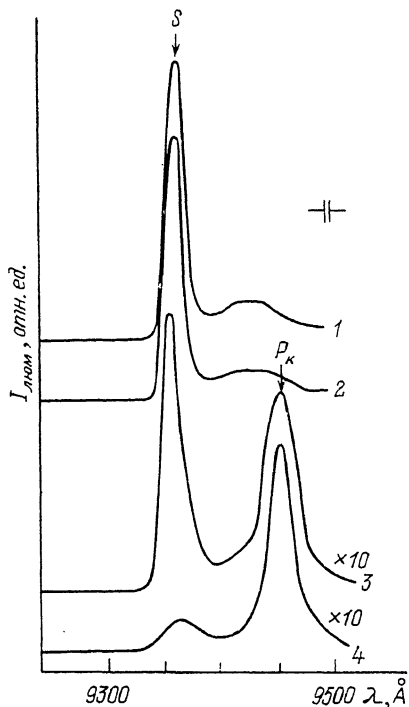


Рис. 4. Спектры стимулированного излучения InSe, зарегистрированные на втором типе образцов при 5 К и разных уровнях возбуждения $I_0 = 0.3$ МВт·см⁻².

1 — I_0 , 2 — $0.91 I_0$, 3 — $0.51 I_0$, 4 — $0.26 I_0$.

Трансформация спектра стимулированного излучения (рис. 3) с повышением температуры не оставляет сомнения в принципиальном различии природы коротковолнового излучения, наблюдаемого в двух типах образцов InSe. Действительно, с ростом температуры от 5 К линия S ведет себя весьма характерным образом: длинноволновое крыло линии практически не изменяется с температурой, в то время как коротковолновое крыло заметно смещается в длинноволновую сторону в результате чего ширина S -линии уменьшается с ростом температуры. При приближении температуры к 40 К интенсивность S -линии резко падает, и она пороговым образом исчезает из спектра. Спектр стимулированного излучения при $T \geq 40$ К состоит практически из одной линии излучения, положение которой близко к положению линии P_x .

Поведение спектров стимулированного излучения с уровнем возбуждения при 5 К также оказалась весьма характерным (рис. 4). Так, с понижением уровня возбуждения в два раза интенсивность линии S падает на порядок и в спектре излучения отчетливо проявляется линия излучения, энергетическое положение которой совпадает с положением линии P_x .

Сравнение спектров стимулированного излучения со спектрами спонтанного излучения при высоких уровнях возбуждения показывает, что максимум S -линии излучения при 5 К практически совпадает с положением линии

спонтанного излучения, соответствующей рекомбинации электронно-дырочных пар в ЭДЖ [14].

GaSe. Спектры стимулированного излучения GaSe, исследованные в настоящей работе, не отличались от имеющихся в [2, 3, 6, 7]. Энергетическое положение линии стимулированного излучения при низких температурах $h\nu \sim 2.05$ эВ (6020—6040 Å).

В отличие от InSe спектры стимулированного излучения GaSe оказались практически одинаковыми для всех исследованных в работе образцов. По своему поведению с температурой и уровнем возбуждения спектры стимулированного излучения GaSe соответствовали первому из описанных выше типов спектров InSe.

Как уже отмечалось в начале статьи, в спектрах спонтанного излучения GaSe при высоких уровнях возбуждения также регистрируется линия излучения, обусловленная аннигиляцией $e-h$ пар в ЭДЖ [19]. Положение указанной линии в GaSe при 5 К мало меняется от образца к образцу, $h\nu \approx 2.073$ эВ (5980 Å). Таким образом, можно заключить, что в отличие от InSe в исследованных образцах GaSe линия стимулированного излучения при низких температурах располагается заметно длинноволнее линии излучения ЭДЖ.

2. Обсуждение полученных результатов

InSe. Обсудим природу линий стимулированного излучения в InSe, опираясь на полученные выше результаты и имеющиеся литературные данные. Линия стимулированного излучения S наблюдается впервые, ее природа подробно обсуждена ниже. Линии P_r , P_x и X были зарегистрированы ранее, соответственно были предложены и различные механизмы, приводящие к их появлению.

Подчеркнем, что имеющаяся интерпретация природы линий P_r , P_x и X основывается на модели зонной структуры, в которой дно непрямой зоны InSe расположено на ~ 50 мэВ ниже дна прямой. В рамках такой зонной структуры предлагались следующие модели коллективных процессов, приводящих к стимулированному излучению в InSe.

Линия P_r . При 5 К максимум указанной линии располагается на 22 мэВ ниже положения прямого экситонного состояния. Предполагается [8, 10], что линия P_r является результатом неупругого рассеяния прямых экситонов друг на друге, при котором они из них рекомбинируют, а другой образует свободную $e-h$ пару. При этом $h\nu_{\text{ввл}} = E_g^{\text{np}} - 2E_{\text{врс}} - \Delta E$, где $h\nu_{\text{ввл}}$ — положение линии излучения, E_g^{np} — ширина прямой запрещенной зоны, $E_{\text{врс}}$ — энергия связи прямых экситонов, $\Delta E = (1/m_e + 1/m_h)(\hbar^2/2)(3\pi^2 n)^{1/3}$ определяется энергией свободных $e-h$ пар, n — концентрация свободных носителей, $m_{e,h}$ — эффективные массы плотности состояний электронов и дырок. С учетом реализуемых в экспериментах уровнях оптической накачки и значений эффективных масс, имеющихся в литературе, положение линии P_r хорошо согласуется с расчетами по предлагаемой модели. Этой же модели соответствует поведение линии P_r с уровнем возбуждения и температурой.

Линия P_x . Ее положение на 27 мэВ ниже энергии прямого экситона. В [10] линия P_x приписана процессам межэкситонного взаимодействия между прямыми и непрямыми экситонами, в результате которых излучает прямой экситон. Согласно [10], разница в положении линий P_r и P_x обусловлена разницей в энергиях связи прямых и непрямых экситонов.

Такая интерпретация (как и интерпретация природы X -линии; см. ниже) кажется неубедительной прежде всего потому, что полностью исключает возможность излучения непрямых экситонов в непрямозонном кристалле (напом-

ним, что авторы [10] придерживаются непрямозонной энергетической структуры InSe).

X -линия. При 5 К энергетическое положение X -линии оказывается на 33 мэВ ниже энергии прямого экситона. Как и линия P_x , X -линия располагается в энергетической области ниже $E_g^{пр}$, но выше (\sim на 5 мэВ) $E_g^{непр}$. Ввиду того что $h\nu_x > E_g^{непр}$, в [8, 10] X -линия приписана прямозонной рекомбинации. Для объяснения ее существенно более длинноволнового по отношению к положению прямых экситонов энергетического положения она приписана излучению ЭДП. При этом предполагается, что длинноволновое крыло X -линии определяется перенормированной шириной прямой запрещенной зоны $E_g^{пр}$.

О сомнительности модели исключительно прямозонной излучательной рекомбинации в непрямозонном кристалле уже говорилось выше. В [19] были проведены детальные расчеты формы линии излучения в InSe, соответствующей прямозонной ЭДП. Как результаты расчета, так и экспериментальные исследования, проведенные в [19], указывают на то, что перенормированная ширина прямой запрещенной зоны существенно больше, чем полагается в [10], и линия излучения, соответствующая прямой ЭДП, располагается при энергиях 1.333 эВ (9300 А), т. е. гораздо коротковолннее X -линии.

Таким образом, природа линий излучения P_x и X в InSe требует, на наш взгляд, пересмотра.

S -линия. Энергетическое положение S -линии при 5 К совпадает с положением линии спонтанной люминесценции, обусловленной излучением ЭДЖ [19]. Температурное поведение S -линии происходит полностью в соответствии с процессами усиления света в сильно вырожденной $e-h$ плазме, каковой является ЭДЖ [20].

Действительно, ширина спектра усиления ЭДЖ определяется суммой энергий Ферми электронов и дырок $E_F^{e,h}$. В сильно вырожденной $e-h$ плазме сумма энергий Ферми электронов и дырок, определяющая ширину линии излучения, может быть оценена из

$$E_F(T) \simeq (E_F^e + E_F^h) (1 - \pi^2 K^2 T^2 / 12 E_F^e E_F^h). \quad (1)$$

Согласно (1), линия стимулированного излучения в ЭДЖ должна сужаться с ростом температуры по квадратичному закону вследствие температурного размытия ступенек Ферми. При этом высокоэнергетическая граница спектра движется в сторону меньших энергий вплоть до полного исчезновения усиления. На вставке к рис. 3 приведена соответствующая зависимость для ширины S -линии. Видно, что зависимость ширины S -линии от температуры весьма близка к квадратичной. При $T=40$ К — критической температуре существования ЭДЖ в InSe — S -линия пороговым образом исчезает из спектра. Таким образом, можно заключить, что S -линия стимулированного излучения в InSe обусловлена процессами усиления, происходящими в ЭДЖ.

Как отмечалось в [20], ЭДЖ является идеальной средой для усиления света. Экспериментально стимулированное излучение в ЭДЖ наблюдалось и исследовалось в CdS [21, 22]. В других кристаллах проведение таких исследований затруднено, поскольку, согласно общепринятым воззрениям, ЭДЖ образуется предпочтительно в непрямозонных кристаллах, в которых соответственно малоэффективны процессы стимулированного излучения. В [23, 24] для обоснования возможности существования ЭДЖ в прямозонном кристалле привлекается механизм стабилизации конденсированного состояния $e-h$ плазмы, основанный на учете взаимодействия с LO -фононами.

В [19] достаточно однозначно теоретически и экспериментально продемонстрирован «непрямой» характер ЭДЖ в InSe и GaSe. Понятно, что «непрямая» зонная структура InSe, наиболее часто рассматриваемая в литературе, вряд ли может объяснить наблюдение эффективных процессов усиления в ЭДЖ.

наблюдающихся в InSe и описанных выше. Новая зонная структура (рис. 1) позволяет, на наш взгляд, наиболее простым образом объяснить существование как «непрямой» ЭДЖ в InSe, так и эффективного стимулированного излучения в ЭДЖ. Основная причина такой особенности — наличие близко расположенных прямых и непрямых экситонных состояний и соответствующих зон (рис. 1).

В свете таких представлений удается достаточно просто объяснить и природу других линий стимулированного излучения.

Линию P_x в такой схеме действительно можно приписать процессам меж-экситонного взаимодействия в среде прямых экситонов. Что же касается природы линий P_x и X , то в рамках новой зонной структуры наиболее вероятными процессами, приводящими к их появлению, представляются процессы, происходящие в системе непрямых экситонов. Понятно, что такие процессы полностью исключались в рамках старых моделей зонной структуры, поскольку $E_g^{\text{непр}}$ в этих моделях оказывалось существенно ниже энергетического положения линий стимулированного излучения.

Линии P_x , X можно приписать процессам, аналогичным процессам, приводящим к появлению P_x в результате излучения непрямых экситонов при их взаимодействии с прямыми и непрямыми экситонами соответственно.

GaSe. Отсутствие в спектрах исследованных нами образцов GaSe стимулированного излучения, обусловленного процессами усиления света в ЭДЖ, может быть вызвано несколькими причинами. Возможно, что реализуемые в геометрии стимулированного излучения (рис. 2) плотности возбуждения недостаточны для образования ЭДЖ в GaSe. Согласно [19], ЭДЖ в GaSe в геометрии спонтанного излучения регистрируется при плотностях возбуждения $I_0 > > 0.2$ МВт·см⁻², а в InSe при ≥ 10 кВт·см⁻². Сходство спектров стимулированного излучения GaSe со спектрами образцов InSe первого типа указывает на возможность существования других причин отсутствия линии стимулированного излучения, обусловленного ЭДЖ. По-видимому, в условиях специфической зонной структуры, свойственной InSe и GaSe, механизмы излучательной рекомбинации как при низких, так и при высоких уровнях возбуждения будут существенно зависеть от примесного состава и дефектов. Такие выводы, однако, требуют дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] Басов Н. Г., Богданкевич О. Б., Печенов А. Н., Абдуллаев Г. Б., Ахундов Г. А., Салаев Э. Ю. // ДАН СССР. 1965. Т. 161. С. 1059—1063.
- [2] Catalano I. M., Cingolani A., Ferrara M., Minafra A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 68. P. 341—347.
- [3] Mercier A., Voitchovsky J. P. // Phys. Rev. 1975. V. B11. N 6. P. 2243—2250.
- [4] Catalano I. M., Cingolani A., Ferrara M., Lugara M., Minafra A. // Sol. St. Comm. 1976. V. 19. P. 1115—1117.
- [5] Kuroda N., Nishina V. // J. of Luminescence. 1976. V. 12/13. P. 623—628.
- [6] Ugumori T., Masuda K., Namba S. // Nuovo Cimento. 1977. V. B38. N 2. P. 596—602.
- [7] Cingolani A., Ferrara M., Lugara M., Levy F. // Physica. 1981. V. B105. P. 40—44.
- [8] Cingolani A., Ferrara M., Lugara M., Levy F. // Physica. 1982. V. B25. N 2. P. 1174—1178.
- [9] Capozzi V., Staehli I. L. // Phys. Rev. 1983. V. B28. № 8. P. 4461—4467.
- [10] Cingolani A., Cingolani R., Ferrara M., Lugara M. // Sol. St. Comm. 1985. V. 55. N 11. P. 1007—1010.
- [11] Бельский Г. Л., Годжаев М. О., Нани Р. Х., Салаев Э. Ю., Сулейманов Р. А. // ФТП. 1977. Т. 11. № 5. С. 859—866.
- [12] Багаев В. С., Бельский Г. Л., Зайцев В. В., Салаев Э. И., Стопачинский В. Б. // ФТТ. 1979. Т. 21. С. 2217—2222.
- [13] McCanny I. V., Murraya R. B. // J. Phys. C. 1977. V. 10. P. 1211—1222.
- [14] Schluter M. // Nuovo Cimento. 1973. V. 13. N 2. P. 313—360.
- [15] Belenkii G. L., Nani R. Kh., Salaev E. Yu., Suleimanov R. A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1975. V. 31. P. 707—712.
- [16] Mercier A., Mooser E., Voitchovsky J. P. // Phys. Rev. 1975. V. B12. P. 4307—4311.

- [17] Mercier A., Mooser E., Voitchovsky J. P., Baldereschi A. // J. of Luminescence. 1976. V. 12/13. P. 285—290.
- [18] Беленький Г. Л., Годжаев М. О. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 23. С. 831—838.
- [19] Беленький Г. Л., Годжаев М. О., Салаев Э. Ю., Алиев Е. Т. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 11. С. 1886—1896.
- [20] Электронно-дырочные капли в полупроводниках / Под ред. К. Д. Джеффриса, Л. В. Келдыша. М.: Наука, 1988. 478 с.
- [21] Лысенко В. Г., Ревенко В. И., Тратас Т. Г., Тимофеев В. Б. // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. № 1. С. 335—345.
- [22] Leheny R. F., Shah J. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. N 9. P. 511—514.
- [23] Келдыш Л. В., Силян А. П. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. С. 1053—1057.
- [24] Beni G., Rice T. M. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 874—878.

Институт физики АН Азербайджана
Баку

Поступило в Редакцию
12 июля 1991 г.