

# Фотопроводимость и люминесценция кристаллов GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения

© А.Г. Кязым-заде, В.М. Салманов<sup>¶</sup>, А.А. Салманова, А.М. Алиева, Р.З. Ибаева

Бакинский государственный университет,  
370145 Баку, Азербайджан  
Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
370143 Баку, Азербайджан

(Получена 10 марта 2009 г. Принята к печати 9 апреля 2009 г.)

Экспериментально исследована фотопроводимость и люминесценция в слоистых кристаллах GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения. Наблюдаемые особенности спектров фотопроводимости и люминесценции определяются нелинейным оптическим поглощением в области экситонного резонанса.

## 1. Введение

Кристаллы GaSe принадлежат к полупроводниковому семейству  $A^{III}B^{VI}$ , обладают слоистой структурой, обусловленной различными типами химических связей вдоль слоев (ковалентная связь) и между слоями (ван-дер-ваальсова связь). Существование слабой связи между слоями и отсутствие оборванных связей, практически исключают возможность образования поверхностных уровней, концентрация которых оказывается на 2 порядка меньше, чем в обычных полупроводниках, делает возможным простым скалыванием слоев изготавливать оптически однородные образцы толщиной вплоть до 1 мкм с естественной зеркальной поверхностью. Благодаря большой нелинейной восприимчивости, наличию экситонного поглощения с довольно большой энергией связи экситона ( $\sim 20$  мэВ) и разнообразию механизмов нелинейности показателя преломления и коэффициента поглощения эти кристаллы в настоящее время широко используются в квантовой электронике [1–6].

Ранее нами в кристаллах GaSe экспериментально исследовалось нелинейное поглощение света в области экситонного резонанса при высоких интенсивностях оптического возбуждения [1]. Было показано, что наблюдаемая временная зависимость коэффициента поглощения и его зависимость от интенсивности возбуждения определяются не только экситон-экситонным взаимодействием и экранированием экситонов плазмой неравновесных носителей, но и характером протекания явлений, связанных с кинетическими и релаксационно-рекомбинационными процессами в этих системах.

Представляет особый интерес влияние нелинейного поглощения на фотопроводимость (ФП) и на фотолюминесценцию (ФЛ) кристаллов GaSe. Большинство работ, посвященных ФП и ФЛ в GaSe, были проведены с использованием обычных (не лазерных) источников света при низких интенсивностях возбуждения. Исследование неравновесных явлений в совершенных кристаллах GaSe при высоких концентрациях электронно-дырочных пар, генерированных лазерным излучением,

открывает большие возможности их применения в оптоэлектронике.

В данной работе экспериментально исследуются фотопроводимость и фотолюминесценция кристаллов GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Исследования проводились на специально не легированных кристаллах  $p$ -GaSe, выращенных методом Бриджмена. Образцы с толщинами 100–300 мкм, площадью  $\sim 1$  см<sup>2</sup> были изготовлены из крупных слитков путем скалывания перпендикулярно кристаллографической оси  $c$ . На свежесколотую поверхность образца методом термического испарения в вакууме был нанесен омический контакт In. Согласно холловским измерениям, удельное сопротивление, концентрация и подвижность носителей тока составляли  $\rho = 10^3$ – $10^5$  Ом·см,  $\rho = 4 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup> и  $\mu \approx 20$  см<sup>2</sup>/(В·с) соответственно.

Кристаллы GaSe облучались импульсами жидкостного лазера PRA, LN-107 (активная среда — родамин 6G), накачку которого осуществляли азотным лазером PRA, LN-1000. Область перестройки длины волны излучения лазера 594–643 нм полностью перекрывает край полосы фундаментального поглощения GaSe (ширина запрещенной зоны  $E_g = 2.02$  эВ при температуре  $T = 300$  К). Ширина линии генерации лазерного излучения во всем диапазоне составляет  $\sim 0.4$  Å. Мощность импульса составляла 120 кВт при длительности 3 нс, а частота повторения импульса равнялась 20 Гц. Интенсивность лазерного излучения варьировалась при помощи калиброванных нейтральных фильтров. При измерении фотопроводимости луч лазера направляли перпендикулярно поверхности образца (параллельно оси  $c$ ) и фокусировали в пятно диаметром  $\sim 0.1$  мм. Были предприняты специальные меры, чтобы на контакты не падало лазерное излучение. К образцу прикладывали внешнее электрическое поле 1–100 В/см. В этом интервале фототок изменялся практически линейно с полем. Длительность лазерного луча оказалась меньше, чем время релаксации носителей тока, поэтому за время

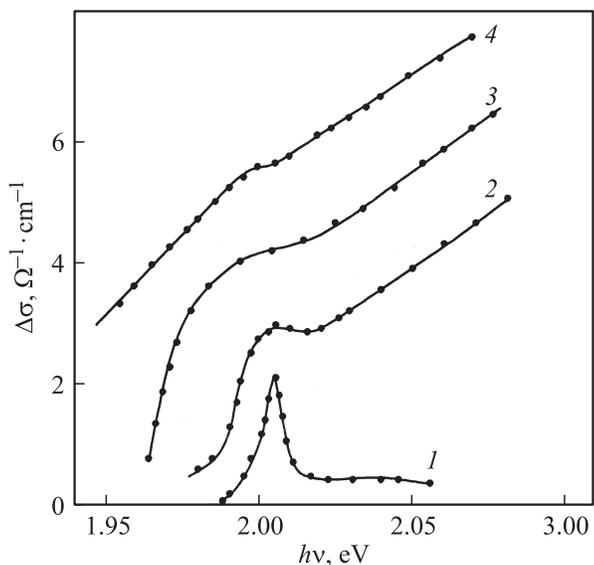
<sup>¶</sup> E-mail: vagif\_salmanov@yahoo.com

импульса не устанавливалась стационарная фотопроводимость. При измерении фотолюминесценции излучение лазера направлялось на сколотую поверхность кристалла под углом  $\sim 20^\circ$  к нормали, а фотолюминесценция наблюдалась в направлении, перпендикулярном к поверхности. Регистрация фотолюминесценции производилась с помощью монохроматора JOBIN-YVON с дифракционной решеткой и последующим детектированием фотоумножителем ФЭУ-100. Сигнал ФП или ФЛ подавался в нестационарную цифровую систему (transient digitizer system), которая включала запоминающий осциллограф (Le Groy 9400) и компьютерную систему (board Master 800 ABI 8).

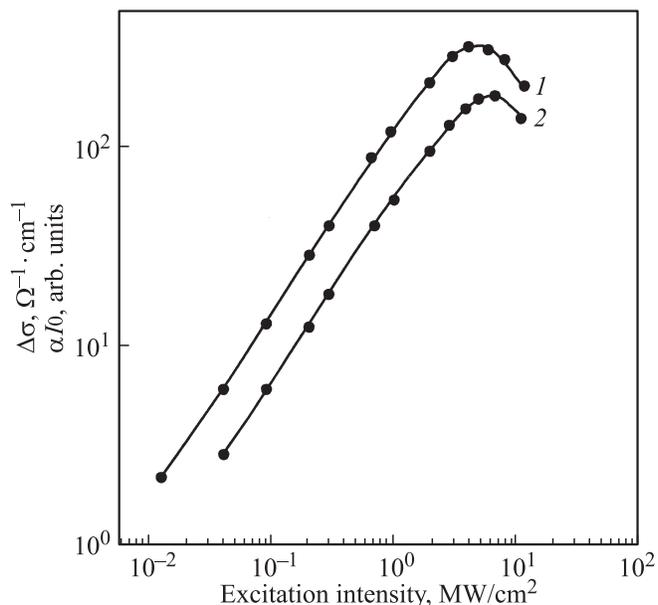
### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ФП ( $\Delta\sigma$ ) кристаллов GaSe при различных интенсивностях ( $I_0$ ) оптического возбуждения. При низких мощностях накачки наблюдается хорошо известная экситонная ФП с максимумом при энергии фотона  $h\nu \approx 2.00$  эВ. С ростом мощности накачки увеличивается концентрация фотоносителей, что приводит к увеличению ФП в экситонной области (кривая 2). Дальнейшее увеличение интенсивности возбуждения приводит к уширению и исчезновению экситонного пика (кривые 3,4), но при этом ФП за краем фундаментального поглощения резко возрастает.

Зависимость ФП GaSe от плотности мощности накачки приведена на рис. 2 (кривая 1). Как видно из рисунка,  $\Delta\sigma$  вначале линейно зависит от  $I_0$  до  $I_0 = 1$  МВт/см<sup>2</sup>, а затем изменяется по закону  $\Delta\sigma \propto I_0^{1/2}$  и уменьшается при  $I_0 > 4$  МВт/см<sup>2</sup>.



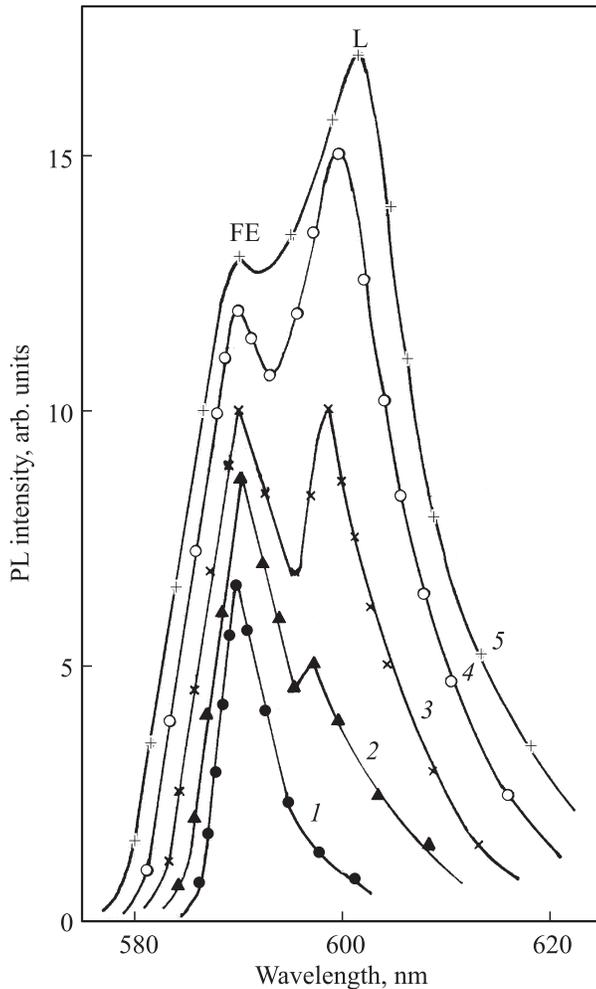
**Рис. 1.** Спектры фотопроводимости кристаллов GaSe при различных интенсивностях возбуждения, МВт/см<sup>2</sup>: 1 — 0.46, 2 — 2.28, 3 — 6.14, 4 — 12.



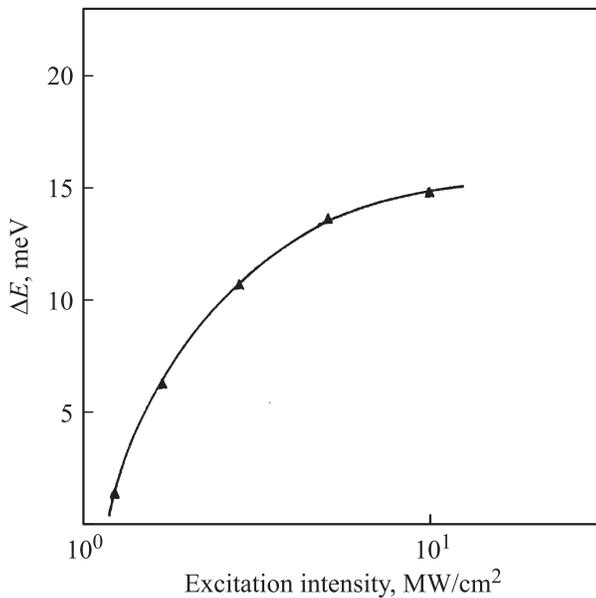
**Рис. 2.** Зависимость фотопроводимости кристаллов GaSe от интенсивности возбуждения: 1 — экситонная фотопроводимость, 2 — расчетная кривая  $\alpha I_0$ .

Спектры ФЛ GaSe при различных интенсивностях возбуждения представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, эти спектры кроме линии свободного экситона (FE, длина волны  $\lambda = 591$  нм при 80 К) содержат также низкоэнергетическую полосу (L-полоса). При низких уровнях возбуждения в спектре присутствует только линия излучения свободного экситона FE (кривая 1), но с ростом мощности накачки ( $I_0 > 0.8$  МВт/см<sup>2</sup>) в длинноволновой области спектра, на 20 мэВ ниже линии излучения свободного экситона, появляется полоса излучения с максимумом при  $\lambda = 597$  нм. При очень высоких уровнях возбуждения в спектре излучения доминирует L-полоса люминесценции. Следует отметить, что в зависимости от интенсивности возбуждения положение L-полосы меняется, наблюдается ее смещение в сторону длинных волн. На рис. 4 представлено красное смещение  $\Delta E$  L-полосы в зависимости от мощности излучения лазера. На рис. 5 приведены зависимости интенсивности экситонного пика и L-полосы от интенсивности лазерного излучения. Как видно из рисунка, интенсивность L-полосы квадратично зависит от интенсивности возбуждения, тогда как экситонная линия меняется линейно с увеличением интенсивности возбуждения.

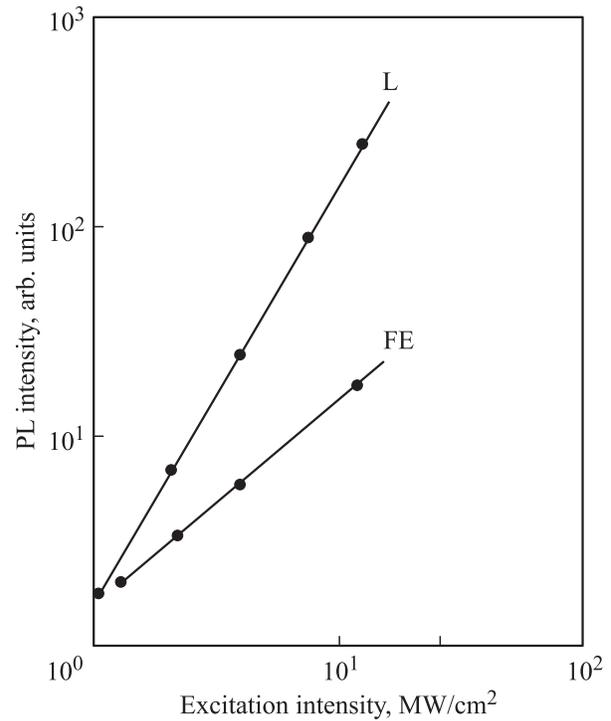
Наблюдаемые особенности в спектрах ФП и ФЛ кристаллов GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения, по-видимому, могут быть объяснены нелинейным поглощением света в области экситонного резонанса. Действительно, при возбуждении кристаллов GaSe лазерным светом электроны и дырки связываются в экситоны. В дальнейшем, с увеличением интенсивности возбуждения, концентрация экситонов растет и при до-



**Рис. 3.** Спектры фотолуминесценции (PL) кристаллов GaSe при различных интенсивностях возбуждения,  $\text{МВт/см}^2$ : 1 — 0.12, 2 — 1.01, 3 — 4.02, 4 — 6.03, 5 — 12.  $T = 80 \text{ K}$ .



**Рис. 4.** Смещение L-полосы в кристаллах GaSe в зависимости от интенсивности возбуждения.



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности фотолуминесценции (PL) экситонного пика (FE) и L-полосы в кристаллах GaSe от интенсивности возбуждения.

стижении некоторого критического значения концентрации происходит взаимодействие между экситонами, что приводит к распаду экситонов и образованию свободных электронно-дырочных пар [1]. Оценки показывают, что плотность генерированных электронно-дырочных пар в GaSe при мощности накачки  $\sim 10 \text{ МВт/см}^2$  составляет  $4.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , что значительно превышает плотность, необходимую для моттовского перехода в GaSe, равную  $n_{\text{Mott}} = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [7].

Анализ кинетических уравнений ФП в GaSe показывает, что при низких уровнях возбуждения ФП линейно изменяется с интенсивностью возбуждения, но при высоком уровне возбуждения, когда экситон-экситонное взаимодействие становится доминирующим, линейная зависимость превращается в сублинейную. Наши экспериментальные результаты по ФП в GaSe находятся в хорошем согласии с результатами работ [8] до уровня возбуждения  $3 \text{ МВт/см}^2$ , но для более высоких уровней возбуждения ФП начинает уменьшаться. Уменьшение ФП при более высоких уровнях возбуждения ( $> 4 \text{ МВт/см}^2$ ) может быть объяснено не только уменьшением экситонного поглощения, обусловленным процессом экситон-экситонного взаимодействия, но также уменьшением рекомбинационного времени жизни электронно-дырочных пар, связанным с другими процессами, такими как двухфотонное поглощение, поглощение свободными носителями заряда и т.д.

В пользу влияния нелинейного поглощения на ФП кристаллов GaSe также свидетельствует построенная нами зависимость  $\alpha I_0$  от  $I_0$  (см. рис. 2, кривая 2), характеризующая ФП неравновесных носителей тока. При этом в качестве коэффициента оптического поглощения  $\alpha$  были взяты значения, измеренные при разных интенсивностях лазерного излучения [1]. Сравнение кривых  $\alpha I_0 = f(I_0)$  с экспериментально измеренными кривыми  $\Delta\sigma = f(I_0)$  показало, что зависимости имеют схожий вид.

Что касается природы L-полосы, наблюдаемой в спектрах люминесценции исследованных кристаллов GaSe, то она не может быть объяснена примесным излучением, излучением связанных экситонов, а также фоннным повторением свободных экситонов. Связь L-полосы с излучением экситонной молекулы также является маловероятной, так как это излучение обычно появляется на 6 мэВ ниже линии свободного экситона, поэтому не может быть обнаружено экспериментально при 80 К. Одними из наиболее возможных причин появления L-полосы могут быть процессы соударения, такие как экситон-электронное или экситон-экситонное, которые имеют место при высоких уровнях оптического возбуждения. Наши экспериментальные результаты свидетельствуют в пользу экситон-экситонного взаимодействия. При экситон-экситонном взаимодействии энергия излучаемого кванта  $h\nu$  на  $2E_b$  меньше ширины запрещенной зоны  $E_g$  [9], поэтому

$$h\nu = E_g - 2E_b - \Delta E, \quad (1)$$

где  $E_b$  — энергия связи экситона,

$$\Delta E = \frac{1}{\mu} \frac{h^2}{8} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (2)$$

Здесь  $N/V$  — темп генерации свободных носителей в единице объема,  $\mu = (1/m_e + 1/m_h)^{-1}$  — приведенная эффективная масса электронно-дырочных пар,  $m_{e,h}$  — эффективные массы электрона и дырки.

Оценки  $\Delta E$  по формуле (2) показывают, что при значениях  $m_e = 0.7m_0$ ,  $m_h = 0.5m_0$  и  $I_0 = 10$  МВт/см<sup>2</sup> для GaSe  $\Delta E \approx 15$  мэВ, что сравнимо с экспериментально найденными значениями.

Итак, на основании вышеизложенного можно утверждать, что новая полоса люминесценции, наблюдавшаяся в GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения, обусловлена экситон-экситонным взаимодействием.

## 4. Заключение

Спектры фотопроводимости и фотолюминесценции кристаллов GaSe при низких уровнях возбуждения содержат только линии поглощения, обусловленные свободными экситонами. С ростом интенсивности возбуждения экситонный пик исчезает и появляется новая полоса излучения, находящаяся на расстоянии от линии

свободного экситона на 20 мэВ. Наблюдаемые особенности объясняются на основе нелинейного поглощения света, обусловленного экситон-экситонным взаимодействием.

## Список литературы

- [1] А.Г. Кязым-заде, А.А. Агаева, В.М. Салманов, А.Г. Мохтари. Неорг. матер., **43** (12), 1(2007).
- [2] А.Г. Кязым-заде, А.А. Агаева, В.М. Салманов, А.Г. Мохтари. ЖТФ, **7** (4), 80 (2007).
- [3] В.М. Салманов, И.А. Мамедбеيلي, Э.К. Гусейнов, А.А. Агаева. Приборы и техника эксперимента, **6**, 130 (1996).
- [4] M. Kalafi, H. Bidadi, H. Tajalli, V.M. Salmanov. Opt. Mater, **6**, 117 (1996).
- [5] Y.I. Ding, W. Shi. J. Nonlinear. Opt. Phys. Mater., **12** (4), 557 (2003).
- [6] А.Г. Кязым-заде, В.М. Салманов, А.Г. Мохтари, В.В. Дадашова, А.А. Агаева. ФТП, **42** (5), 532 (2008).
- [7] A. Frova, Ph. Schmid, A. Grisel, F. Levy. Sol. St. Commun., **23**, 45 (1977).
- [8] V.D. Egorov, G.O. Müller, R. Zimmermann. Sol. St. Commun., **38**, 271 (1981).
- [9] C. Benoit a la Guillaume, J.-M. Debever, F. Salvan. Phys. Rev., **177** (2), 567 (1969).

Редактор Л.В. Шаронова

## Photoconductivity and luminescence of GaSe crystals at high levels of optical excitation

A.G. Kyazym-Zade, V.M. Salmanov, A.A. Salmanova, A.M. Alieva, R.Z. Ibaeva

Baku State University,  
370145 Baku, Azerbaijan  
Institute of Physics,  
National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
370143 Baku, Azerbaijan