

FİZİKA

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ GaSe
ПРИ ВЫСОКИХ УРОВНЯХ ОПТИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

А.Г.КЯЗЫМ-ЗАДЕ^{*,**}, В.М.САЛМАНОВ^{*,**}, А.А.САЛМАНОВА^{***},
А.М.АЛИЕВА^{***}, Р.З.ИБАЕВА^{***}

^{**} Бакинский Государственный Университет,
^{**} Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия,
^{***} Институт физики НАН Азербайджан.
^{*} e-mail: vagif_salmanov@yahoo.com

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^3B^6 , 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 на два порядка меньше, чем в обычных полупроводниках, делает возможным простым скалыванием слоев изготовление оптически однородных образцов толщиной вплоть до одного микрона с естественной зеркальной поверхностью. Благодаря большой нелинейной восприимчивости, наличию экситонного поглощения с довольно большой энергией связи (~ 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. Боль-

большинство работ, посвященных ФП и ФЛ в GaSe, были проведены обычными (нелазерными) источниками света при низких интенсивностях возбуждения. Исследование неравновесных явлений в совершенных кристаллах GaSe при высоких концентрациях электронно-дырочных пар, генерированных лазерным светом, открывает большие возможности их применения в оптоэлектронике.

В данной работе экспериментально исследуется фотопроводимость и фотолюминесценции кристаллов GaSe при высоких уровнях оптического возбуждения.

2. Образцы и методика эксперимента

Исследования проводились на специально нелегированных кристаллах p-GaSe, выращенных методом Бриджмена. Образцы с толщинами $100 \div 300$ мкм и площадями ~ 1 см² были изготовлены путем скалывания из крупных слитков в направлении параллельном оптической 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 $\rho = 10^3 \div 10^5$ Ом·см, $p = 4 \cdot 10^{14}$ см⁻³ и $\mu \approx 20$ см²/ (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 фундаментальный край полосы поглощения GaSe ($E_g = 2,02$ эВ при $T = 300$ К). Ширина линии генерации лазерного излучения во всем диапазоне $\sim 0,4$ А⁰. 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 к поверхности образца (параллельно оси-c) и фокусировали на площадь диаметром $\sim 0,1$ мм. Были предприняты специальные меры, чтобы контакты не освещались лазерным светом. К образцу прикладывали внешнее электрическое поле (10÷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 импульса не устанавливалась стационарная фотопроводимость. При измерении фотолюминесценции излучение лазера направлялось на сколотую поверхность кристалла под углом порядка 20° к нормали, а фотолюминесценция наблюдалась в направлении, перпендикулярном к поверхности. Регистрация фотолюминесценции производилась с помощью монохроматора JOBIN –YVON с дифракционной решеткой с последующим детектированием ФЭУ-100. Выход сигналов ФП и 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 их 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 $\sim 2,00$ 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 (кривая 3,4), но при этом ФП за краем фундаментального поглощения резко возрастает.

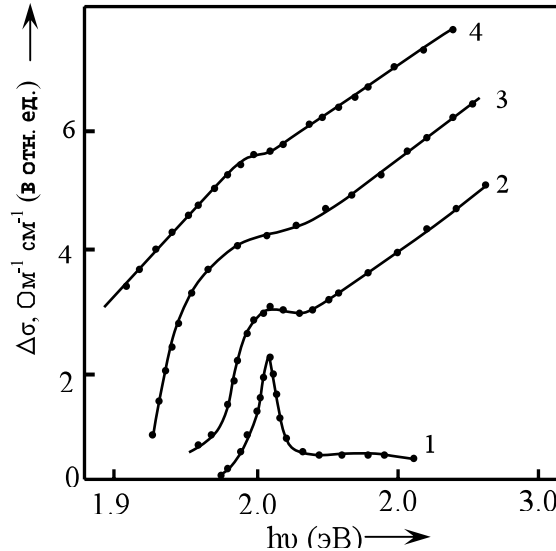


Рис. 1. Спектры фотопроводимости кристаллов GaSe при различных интенсивностях возбуждения (в МВт/см²): 1- 0,46; 2-2,28; 3-6,14; 4-12.

Зависимость ФП GaSe от 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/см², затем изменяется по закону $\Delta\sigma \sim I_0^{1/2}$ и уменьшается, начиная $I_0 > 4$ МВт/см².

Спектры ФЛ GaSe при различных интенсивностях возбуждения представлены на рис.3. Как видно из рисунка, эти спектры кроме линии свободного экситона ($\lambda=591$ нм при 80К) содержат также низкоэнергетическую полосу (L-полоса). При низких уровнях возбуждения в спектре присутствует только линия излучения свободного экситона (кривая 1), но с ростом мощности накачки ($I_0 > 0,8$ МВт/см²) в длинноволновой области спектра, т.е. на 20 мэВ ниже линии излучения свободного экситона, появляется полоса излучения с максимумом $\lambda=597$ нм. При очень высоких уровнях возбуждения в спектре излучения доминирует только 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 L-полосы в зависимости от мощности лазера. На рис.5 приведены зависимости интенсивности ФЛ 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 ее достижении некоторого критического значения 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 $n_{\text{Мотт}} = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [7].

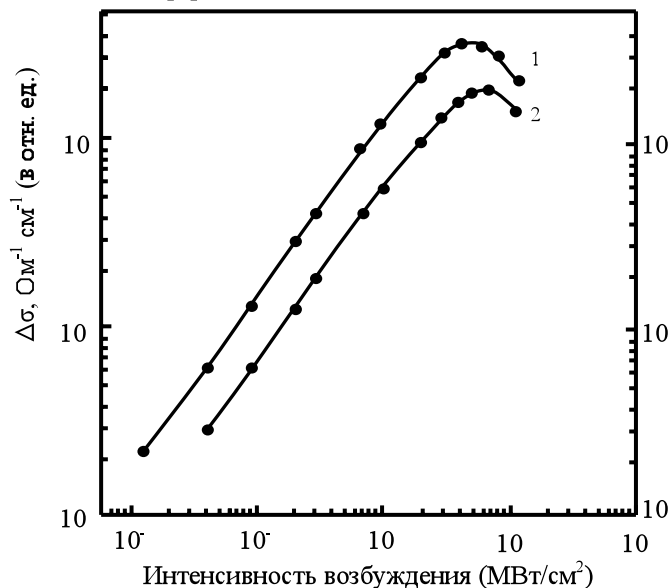


Рис. 2. Зависимость фотопроводимости кристаллов GaSe от интенсивности возбуждения: 1- экситонная фотопроводимость, 2- $\alpha \cdot I_0$ (расчетная кривая).

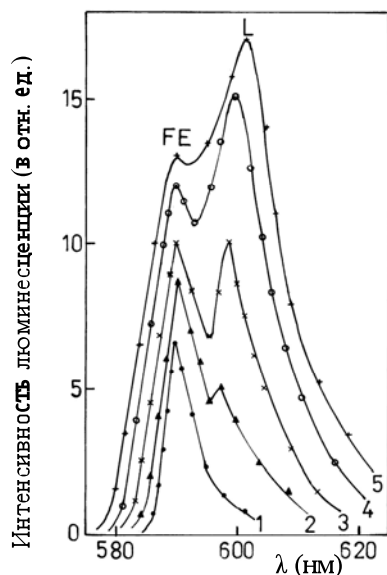


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции кристаллов GaSe при различных интенсивностях возбуждения (в МВт/см^2): 1- 0,12; 2-1,01; 3- 4,02; 4-6,03; 5-12. $T=80 \text{ К}$.

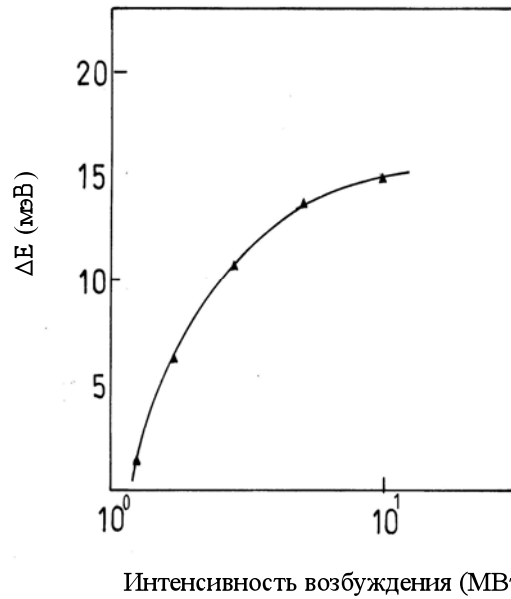


Рис. 4. Смещение L-полосы в кристаллах GaSe в зависимости от мощности лазера.

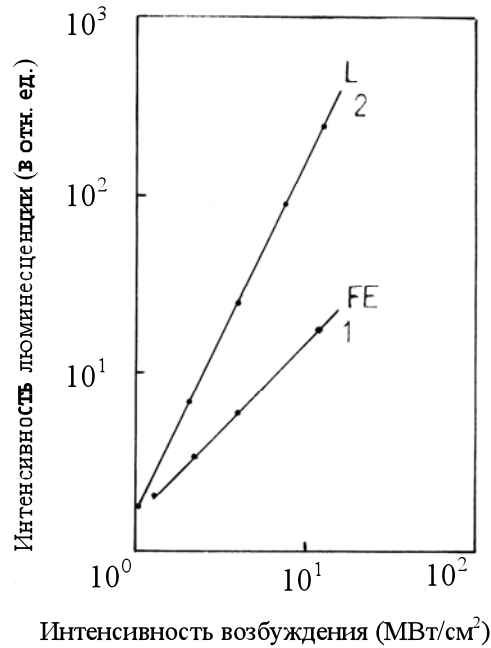


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции экситонного пика (кривая 1) и L-полосы (кривая 2) в кристаллах GaSe от интенсивности лазерного излучения.

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 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 $\alpha \cdot I_0$ от I_0 (см. рис.2, кривая 2), характеризующая ФП неравновесных носителей тока. При этом, в качестве коэффициента оптического поглощения были взяты значения α , измеренные при разных интенсивностях лазерного света [1]. Сравнение кривых $\alpha \cdot I_0 \sim I_0$ с экспериментально измеренными кривыми $\Delta\sigma \sim I_0$ показали их схожую зависимость от интенсивности возбуждающего света.

Что касается природы L-полосы, наблюдаемой в спектрах люминесценции исследованных кристаллов GaSe, то она не может быть объяснена примесями, излучением связанных экситонов, а также фононным повторением свободных экситонов. Связать L-полосу с излучением экситонной молекулы также является маловероятным, так как это излучение обычно появляется на 6 мэВ ниже линии свободного экситона, поэтому не может быть обнаружено экспериментально при 80 К. Одним 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 излучающего кванта $h\nu$ на $2E_b$ меньше ширины запрещенной зоны E_g [9]

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

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,

$\mu = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right)^{-1}$ - приведенная эффективная масса электронно-дырочных пар.

Оценки ΔE по формуле (2) показывают, что при значении $m_e = 0,7m_0$, $m_h = 0,5m_0$ и $I_0 = 10 \text{ МВт/см}^2$, ΔE для GaSe составляет $\sim 15 \text{ мэВ}$, 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, связанные свободными экситонами. С ростом интенсивности возбуждения происходит исчезновение экситонного пика и появление новой полосы излучения, находящейся

ся на расстоянии, ниже уровня свободного экситона на 20 мэВ. Наблюдаемые особенности объясняется на основе нелинейного поглощения света, обусловленного экситон-экситонным взаимодействием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кязым-заде А.Г., Агаева А.А., Салманов В.М., Мохтари А.Г. // Неорганические материалы, 2007, №43, с.1419-1423.
2. Кязым-заде А.Г., Агаева А.А., Салманов В.М., Мохтари А.Г. // ЖТФ, 2007, №77, с.80-82.
3. Салманов В.М., Мамедбейли И.А., Гусейнов Э.К., Агаева А.А. // Приборы и техника эксперимента, 1996, №6, с.130-132.
4. Kalafi M., Bidadi H., Tajalli H., Salmanov V.M. // Optical Materials, 1996, №6, p. 117-120.
5. Ding Y.I., Shi W. // J. Nonlinear Opt. Phys. Mater., 2003, №12, p.557-585.
6. Кязым-заде А.Г., Салманов В.М., Мохтари А.Г., Дадашова В.В., Агаева А.А. // ФТП, 2008, №42, с.532-535.
7. Frova A., Schmid Ph., Grisel A., Levy F. // Solid State Commun., 1977, №23, p.45-48.
8. Egorov V.D., Müller G.O., Zimmermann R. // Solid State Commun., 1981, №38, p.271-274.
9. Benoit a la Guillaume C., Debever J.M., Salvan F. // Phys. Rev., 1969, №177, p.567-580.

YÜKSƏK OPTİK HƏYƏCANLAŞMADA GaSe KRİSTALLARININ FOTOKEÇİRİCİLİYİ VƏ LÜMINESSENSİYASI

A.H.KAZIMZADƏ, V.M.SALMANOV, A.A.SALMANOVA,
A.M.ƏLİYEVƏ, R.Z.İBAYEVƏ

XÜLASƏ

Layvari GaSe kristallarının fotokeçiriciliyi və lüminessensiyası yüksək optik həyəcanlaşmada təcrübi olaraq tədqiq edilmişdir. Fotokeçiriciliyin və lüminessensiyanın spektrlərində müşahidə olunan xüsusiyyətlər eksiton rezonansı oblastında baş verən qeyri-xətti optik udulma prosesi ilə müəyyən olunur.

PHOTOCONDUCTIVITY AND LUMINESCENCE OF GaSe CRYSTALS AT HIGH LEVELS OF OPTICAL EXCITATION

A.G.KAZIMZADEH, V.M.SALMANOV, A.A.SALMANOVA,
A.M.ALIYEVA, R.Z.IBAYEVA

SUMMARY

The article deals with the experimental investigation of photoconductivity and luminescence in GaSe layered crystals at high levels of optical excitation. The observable features of spectra of photoconductivity and luminescence are determined by nonlinear optical absorption in the exciton resonance region.