

УДК 537.311.33

© 1993

## ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНАЯ ЖИДКОСТЬ И УСИЛЕНИЕ СВЕТА В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ InSe И GaSe

*М. О. Годжаев, Н. Б. Кахраманов, Р. А. Сулейманов*

Исследованы спектры спонтанного и стимулированного излучения слоистых полупроводников InSe и GaSe. Выявлены процессы усиления света, обусловленные наличием при высоких уровнях возбуждения электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ). Основываясь на полученных экспериментальных результатах, с помощью плазменной модели рассчитаны термодинамические величины — химический потенциал и энергия Ферми как функции концентрации  $n$  и температуры  $T$ . Определены критические параметры ЭДЖ в указанных кристаллах,  $n_c$  и  $T_c$ .

Стимулированное излучение в условиях сильного оптического возбуждения в слоистых кристаллах InSe и GaSe исследовалось во многих работах [1–7]. В [8] впервые была предложена модель, согласно которой одна из линий спектра стимулированного излучения приписывалась процессам усиления света в электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ).

Линии излучения, обусловленные ЭДЖ, были обнаружены и исследованы в InSe и GaSe по спектрам спонтанной эмиссии [9, 10]. По этим же спектрам были оценены некоторые параметры ЭДЖ в этих кристаллах: равновесная плотность носителей  $n_0$ , критическая температура  $T_c$ . Вместе с тем совместное исследование спектров спонтанного и стимулированного излучения дает возможность достаточно подробного изучения термодинамических свойств ЭДЖ, основываясь на какой-либо модели ЭДЖ. Одной из широко используемых термодинамических моделей ЭДЖ является плазменная модель [11, 12], с помощью которой анализировались важные особенности фазовой диаграммы электронно-дырочной системы в ряде полупроводников [12, 13].

Основной целью настоящей работы являлось детальное исследование спектров спонтанного и стимулированного излучения InSe и GaSe в условиях образования ЭДЖ в этих кристаллах. Полученные результаты анализировались на основе плазменной модели ЭДЖ. Были рассчитаны химический потенциал  $e-h$  пар как функция температуры и концентрации неравновесных носителей  $n$  и критические параметры  $n_c$  и  $T_c$  ЭДЖ, энергетический спектр в условиях высокого уровня возбуждения.

### Экспериментальные результаты

Исследовались специально не легированные монокристаллы InSe и GaSe, выращенные методом Бриджмена. В качестве источника возбуждения использовался азотный лазер с  $h\nu_{\text{возб}} = 3.667$  эВ, длительностью импульса  $\sim 10$  нс, частотой следования импульсов  $\sim 100$  Гц, мощностью  $\sim 100$  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 регистрировался свет, испущенный в направлении  $\perp c$ . Возбуждение при этом осуществлялось с помощью узкой полоски длиной  $\sim 3$  мм, получаемой

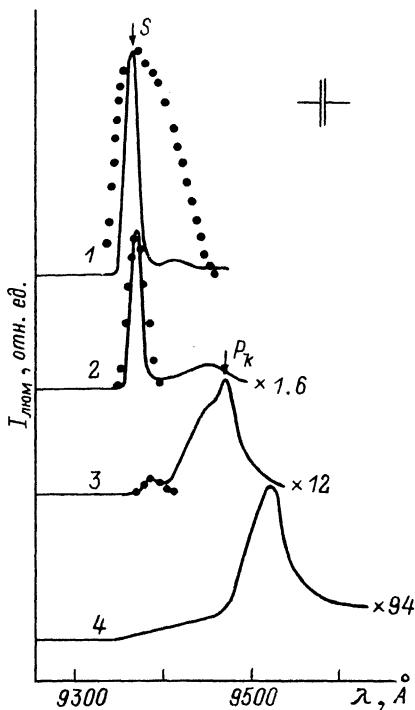


Рис. 1. Спектр стимулированного излучения (сплошная линия).

InSe при уровне возбуждения  $I_0 = 0.3 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  ( $n = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) и  $T = 15$  (1), 25 (2), 35 (3), 50 К (4). Точками показан рассчитанный спектр усиления.

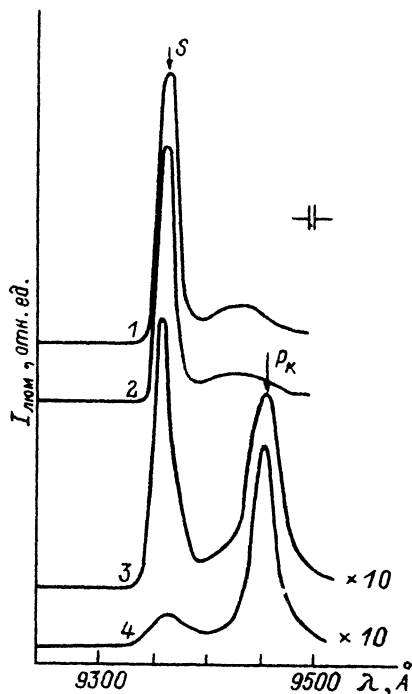


Рис. 2. Спектр стимулированного излучения InSe при  $T = 5$  К в зависимости от уровня возбуждения.  $I_0 = 0.3 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ .

1— $I_0$ , 2— $0.9I_0$ , 3— $0.5I_0$ , 4— $0.26I_0$ .

цилиндрической линзой. При изучении спектров спонтанной люминесценции регистрировалось излучение, испускаемое в направлении, близком к оси  $s$ . Спектры фотолюминесценции фиксировались с помощью стробоскопической системы фотоэлектрической регистрации и спектрометра ДФС-12 в интервале температур 4.2—100 К.

Остановимся на результатах исследования стимулированного излучения в InSe.

На рис. 1 приведена температурная зависимость спектра рекомбинационного излучения, получаемого в геометрии стимулированного излучения при уровне возбуждения  $I_0 = 0.3 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . При  $T = 15$  К спектр состоит из  $S$ -линии ( $\lambda_S = 9360 \text{ Å}$ ,  $h\nu_S = 1.324 \text{ эВ}$ ), которая является самой коротковолновой из всех линий стимулированного излучения, наблюдаемых в InSe [8]. С увеличением температуры коротковолновое крыло  $S$ -линии смещается в сторону больших длин волн, при этом длинноволновое крыло практически не меняется. В результате максимум  $S$ -линии смещается в сторону длинных волн. С увеличением температуры (около  $\sim 38$  К)  $S$ -линия из спектра исчезает. По мере исчезновения  $S$ -линии все ярче по интенсивности становится более длинноволновая  $P_k$ -линия с  $h\nu_{P_k} = 1.311 \text{ эВ}$ . При  $T \approx 38$  К в спектре остается только эта линия, интенсивность которой уменьшается с дальнейшим повышением температуры.

На рис. 2 показано поведение спектра стимулированного излучения с уровнем возбуждения при  $T = 5$  К. При плотности возбуждения  $I_0 = 0.3 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  спектр состоит в основном из  $S$ -линии. При уменьшении уровня возбуждения в два раза интенсивность  $S$ -линии уменьшается примерно на один порядок. С умень-

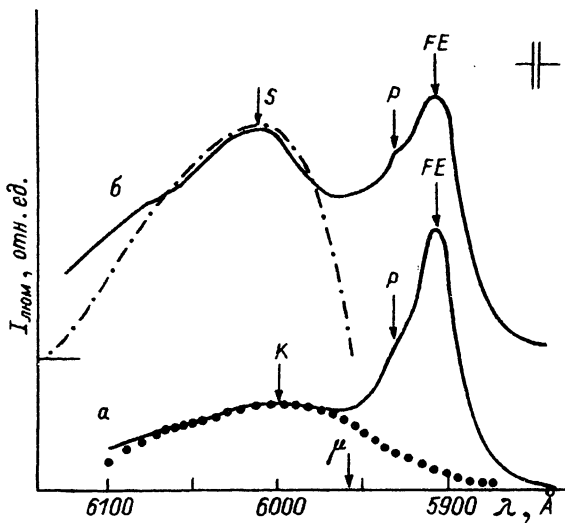


Рис. 3. Спектр спонтанного излучения GaSe при  $T = 77$  К и  $I_0 = 2.2$  МВт·см $^{-2}$  ( $n = 1.8 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$ ) при различных линейных размерах области возбуждения.

$a - l = 0.5$ ,  $b - 3$  мм. Точками показан рассчитанный спектр спонтанного излучения, штрихпунктиром — спектр усиления.

шением уровня возбуждения в длинноволновой стороне появляется линия  $P_k$ , при этом относительная интенсивность  $S$ -линии убывает. Дальнейшее уменьшение уровня возбуждения приводит к пороговому исчезновению из спектра  $S$ -линии — в спектре остается только  $P_k$ -линия. Из-за совпадения максимумов  $S$ -линии со спонтанной линией излучения ЭДЖ в InSe при низких температурах и по характерному поведению указанная линия приписывается усилению света в ЭДЖ.

Как указывалось ранее в [8], в GaSe не удастся зафиксировать линию излучения, соответствующую ЭДЖ, в геометрии стимулированного излучения. Однако, как показано ниже, усиление света, обусловленное наличием ЭДЖ в GaSe, можно зафиксировать в геометрии спонтанного излучения.

На рис. 3 приведен спектр излучения GaSe, зарегистрированный в геометрии спонтанного излучения при различных размерах возбуждаемой области (условия получения различных размеров возбуждаемой области такие же, как и при регистрации спектра в геометрии стимулированного излучения). Как видно из рис. 3,  $a$ , при малых размерах возбуждаемой области (длина полоски менее 0.5 мм) спектр излучения состоит из линий свободного экситона  $FE$ , линии, обусловленной излучением прямой электронно-дырочной плазмы (ЭДП)  $P$ , и  $K$ -линии излучения, связанной с непрямой ЭДЖ [10]. При увеличении длины возбуждаемой полоски до 3 мм спектр излучения существенно меняется:  $K$ -линия излучения растет по интенсивности и смещается в сторону длинных волн (на  $\sim 15$  Å). Такое поведение линии указывает на возросшую роль процессов усиления света в ЭДЖ с ростом размеров возбуждаемой области, что подтверждается и расчетами (см. ниже). Таким образом, процессы усиления в ЭДЖ в GaSe можно исследовать в геометрии спонтанного излучения.

### Обсуждение экспериментальных результатов

а) Теория. Форму линии спонтанного излучения  $e-h$  плазмы можно рассчитать с помощью выражения

$$I_{sp}(\hbar\omega) \propto |M|^2 \int_0^{\hbar\omega - E_g'(T)} \sqrt{E(\hbar\omega - E_g'(T) - E)} F(E) dE, \quad (1)$$

где

$$F(E) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{E - E_F^c(T)}{k_B T}\right) \right]^{-1} \left[ 1 + \exp\left(\frac{\hbar\omega - E_g'(T) - E - E_F^h(T)}{k_B T}\right) \right]^{-1},$$

$M$  — матричный элемент перехода,  $E_g'(T)$  — энергетическое значение перенормированной запрещенной зоны, которое определяется как

$$E_g'(T) = E_g(0) - \mu(T) - E_F(T). \quad (2)$$

В (2)  $\mu(T)$  — химический потенциал,  $E_F(T) = E_F^c(T) + E_F^h(T)$  — сумма энергий Ферми для электронов  $E_F^c(T)$  и дырок  $E_F^h(T)$ . Выражение для  $I_{sp}$ , приведенное для InSe и GaSe, справедливо для непрямых разрешенных переходов без участия фононов в случае параболических зон [14].

Форма линии стимулированного излучения при заданной геометрии измерений определяется коэффициентом усиления  $\alpha(\hbar\omega)$ , который имеет вид

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \frac{1}{\omega^2} I_{sp} \left[ 1 - \exp\left(\frac{\hbar\omega - E_g'(T) - E_F^c(T) - E_F^h(T)}{k_B T}\right) \right]. \quad (3)$$

Из (3) видно, что усиление имеет место при условии  $E_F^c(T) + E_F^h(T) > 0$  и должно наблюдаться в спектральном диапазоне от  $E_g'(T)$  до  $E_g'(T) + E_F^c(T) + E_F^h(T)$ .

Сумму энергий Ферми для электронов и дырок можно вычислить на основе плазменной модели ЭДЖ

$$E_F(T) = E_F(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{(k_B T)^2}{E_F^c(0) E_F^h(0)} + \frac{(\partial\gamma(n)/\partial n) (k_B T)^2}{3n_0 E'(n_0) E_F(0)} \right], \quad (4)$$

где

$$\gamma(n) = \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} (\nu_e^{2/3} m_{de}^* + m_{dh}^*),$$

$m_{de}^*$ ,  $m_{dh}^*$  — эффективные массы плотности состояний для электронов и дырок соответственно;  $\nu_e$  — число вырожденных зон проводимости.

Положение химического потенциала  $\mu(n, T)$  определяется как:

$$\mu(n, T) = F(n, T) + n \frac{\partial F(n, T)}{\partial n}, \quad (5)$$

где свободная энергия  $F(n, T)$  в рамках плазменной модели имеет вид

$$F(n, T) = E(n) - \frac{1}{2} \gamma(n) (k_B T)^2, \quad (6)$$

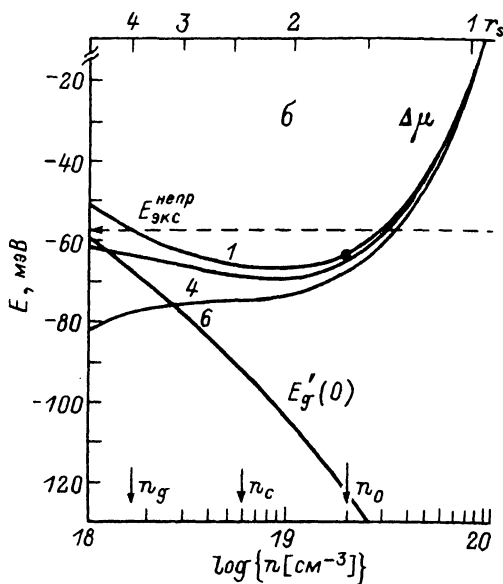
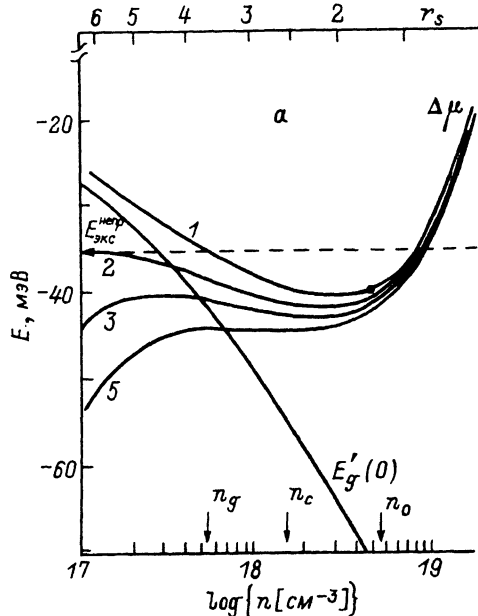


Рис. 4. Рассчитанные значения перенормированной ширины запрещенной зоны при  $T=0$   $E_g'(0)$  в зависимости от концентрации  $n$  и химпотенциала в зависимости от  $n$  при различных температурах для InSe (а) и GaSe (б).

Значения  $\mu$  и  $E_g'(0)$  отсчитаны от  $E_g^{\text{непр}}(0)$ .  $T=0$  (1), 30 (2), 40 (3), 50 К (4),  $T_c=51$  (5), 90 К (6).

$E(n)$  — среднюю энергию, приходящуюся на одну  $e-h$  пару, можно рассчитать в рамках полностью самосогласованного приближения (ПСС) [15].

В рамках этого приближения

$$E(n) = 0.3 \left( 3\pi^2 \hbar^2 n \right)^{2/3} \left( \frac{1}{m_{dc}^*} + \frac{1}{m_{dh}^*} \right) - \frac{4.8316 + 5.0879 r_s}{0.0512 + 3.0426 r_s + r_s^2} R, \quad (7)$$

где

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \frac{1}{a_{\text{экс}}}$$

— безразмерный параметр, характеризующий плотность;  $a_{\text{экс}}$  и  $R$  — соответственно боровский радиус и постоянная Ридберга для экситонов.

б) Результаты расчетов и сравнение с экспериментом. На рис. 4, а приведены результаты расчета химического потенциала  $\mu(n, T)$  для InSe, а также зависимость перенормированной ширины запрещенной зоны от концентрации неравновесных носителей при  $T=0$ . При расчетах использовались следующие параметры InSe:  $E_g^{\text{непр}}(0 \text{ К}) = 1.371$  эВ, эффективные массы  $m_c^e = m_c^h = 0.46 m_0$ ,  $m_b^h = m_b^e = 0.5 m_0$ , ( $\parallel, \perp$  соответствуют направлениям  $\parallel, \perp$  оси  $c$  кристаллов), диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 9.6$ , число вырожденных зон проводимости  $\nu_c = 3$ .

На кривой  $\mu(n, T=0)$  точкой отмечено состояние, соответствующее равновесной плотности  $n_0 = 5.75 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  ( $r_s = r_0 = 1.633$ ), при которой  $E(n)$  имеет минимум. Из рис. 4, а хорошо видно, что с ростом уровня возбуждения при

значениях  $n > n_g = 5.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  значение химпотенциала  $\mu(n, T=0)$  по абсолютной величине оказывается большим, чем энергия связи непрямого экситона. При этом становится возможной конденсация экситонов в ЭДЖ. В области  $n_g \leq n \leq n_0$ , в которой сосуществуют газовая и жидкостная  $e-h$  системы, кривая  $\mu(n, T)$  имеет минимум.

С увеличением температуры при постоянной плотности пар (в области  $n_g \leq n \leq n_0$ ) значение химпотенциала смещается в сторону меньших энергий. В рамках плазменной модели этот сдвиг происходит по квадратичному закону

$$\mu(T) = \mu(0) - \frac{1}{2} \gamma(n_0) (k_B T)^2, \quad (8)$$

где  $\mu(0)$  — химпотенциал при  $T=0$ .

Для исследования температурного поведения положения химпотенциала необходимо анализировать кривую стимулированного излучения, поскольку положение коротковолнового порога излучения ЭДЖ в этом случае определяется уровнем химпотенциала. В случае сравнения расчетных и экспериментальных кривых спонтанного излучения положение химпотенциала определяется при подгонке экспериментальной формы линии излучения, что сильно затрудняет точное определение  $\mu$ .

Как видно из рис. 1, вычисленное значение химпотенциала хорошо согласуется с положением фиолетовой границы  $S$ -линии. Положение указанной границы сдвигается в сторону меньших энергий с ростом температуры по квадратичному закону в согласии с предсказаниями теории (см. формулу (8)).

Как видно из рис. 4, при температуре  $T = T_c = 51 \text{ К}$  зависимость  $\mu(T_c, n)$  имеет перегиб в точке  $n = n_c = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . При указанных критических значениях  $T_c$  и  $n_c$  исчезает различие между газовой и жидкостной фазами.

С помощью рис. 4, а можно объяснить и поведение  $S$ -линии с уровнем возбуждения при фиксированной температуре (например, 5 К; рис. 2. Как видно из рис. 2, при плотности возбуждения  $I_0 = 0.3 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , соответствующей концентрации  $n = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (т. е. большей, чем значение  $n_c$ ), излучение должно быть обусловлено жидкой фазой. Уменьшение интенсивности возбуждения в два раза ( $0.51 \cdot I_0$ ), соответствующее концентрации  $n < n_c$ , интенсивность  $S$ -линии падает на порядок и в спектре появляется  $P_k$ -линия, обусловленная излучением взаимодействующих экситонов [8]. Все это указывает на правильное предсказание теории, согласно которой при концентрациях ниже критической излучение жидкой фазы сменяется излучением газовой фазы.

Рассчитав зависимости  $\mu(n, T)$  и  $E_F(n, T)$ , можно рассчитать и форму кривых спонтанного и стимулированного излучения как функции температуры и уровня возбуждения (1) (3).

На рис. 1 точками показаны рассчитанные формы спектров усиления (3) для фиксированной плотности  $e-h$  пар ( $n = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) при различных температурах. Сравнение формы рассчитанной и экспериментальной кривых показывает, что максимумы кривых совпадают, чего нельзя сказать об их форме. Такое несовпадение понятно, поскольку мы не смогли определить точного значения коэффициента усиления, что необходимо для правильного расчета формы кривой стимулированного излучения.

С ростом температуры и при фиксированной плотности пар в ЭДЖ ширина спектра усиления должна сужаться вследствие длинноволнового сдвига коротковолновой границы спектра усиления вплоть до полного исчезновения усиления, которое наступает при  $E_F^e(T) + E_F^h(T) \leq 0$ .

Для  $n = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  усиление должно исчезать, согласно расчетам, при  $T > 37 \text{ К}$ , что соответствует температуре исчезновения  $S$ -линии.

Таким образом, расчеты, основанные на плазменной модели ЭДЖ, достаточно хорошо описывают особенности полос излучения InSe, обусловленных ЭДЖ. Такое согласие свидетельствует о правильности интерпретации природы линий излучения при высоких уровнях возбуждения, а также о верном выборе параметров зонной структуры этого кристалла.

Отметим, что полученные значения равновесной плотности позволяют определить величину изотермической сжимаемости ЭДЖ в InSe:  $\chi = 3.35 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{дин}^{-1}$ . ЭДЖ в InSe оказывается, таким образом, менее сжимаемой, чем ЭДЖ в Ge ( $\chi = 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{дин}^{-1}$ ), но более сжимаемой, чем ЭДЖ в GaSe ( $\chi = 5.96 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{дин}^{-1}$ ).

в) GaSe. Расчеты, аналогичные приведенным выше для InSe, были проведены и для GaSe со следующим набором параметров:  $E_g^{\text{нсп}}(0) = 2.155 \text{ эВ}$ ,  $m_e^{\text{н}} = 1.6m_0$ ,  $m_c^{\text{н}} = 0.5m_0$ ,  $m_h^{\text{н}} = 0.55m_0$ ,  $m_h^{\text{л}} = 0.65m_0$ ,  $\epsilon = 8.8$ ,  $\nu_c = 3$  (рис. 4, б).

Выводы, сделанные на основе проведенных расчетов, полностью аналогичны выводам, сделанным для InSe. В частности, определены критические параметры  $n_c = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $T_c = 90 \text{ К}$ .

В связи с сопоставлением рассчитанных и экспериментальных данных напомним об особенностях полученных экспериментальных данных в случае GaSe. Как уже указывалось, в спектрах излучения GaSe, зарегистрированных в геометрии стимулированного излучения, не удается зафиксировать линию, аналогичную S-линии излучения в GaSe. Вместе с тем полученные результаты указывают на то, что процессы усиления света в ЭДЖ эффективны и в GaSe при регистрации спектров в геометрии спонтанного излучения. Проведенные расчеты также свидетельствуют об этом. На рис. 3 приведены спектры излучения, зарегистрированные в геометрии спонтанного излучения для различных размеров возбуждаемой области вместе с соответствующими расчетными кривыми. Видно, что, согласно расчетам, при увеличении размеров возбуждаемой области, когда в спектре спонтанного излучения станут эффективными процессы стимулированного излучения, интенсивность линии излучения, обусловленной ЭДЖ (K-линия), начнет расти, сужаться и смещаться в сторону меньших энергий, что находится в соответствии с экспериментом.

Применение плазменной модели ЭДЖ позволило описать многие особенности системы высокой плотности в InSe и GaSe. Вместе с тем, поскольку указанная модель описывает переход от более плотной жидкостной фазы  $e-h$  системы в менее плотную (от  $n_0$  к  $n_c$ ) при  $T \leq T_c/2$ , позволяет построить фазовую диаграмму и оценить критические параметры  $n_c$  и  $T_c$ , интересно было бы сравнить результаты, полученные на основе плазменной модели, с результатами моделей, рассматривающих поведение системы как частный случай перехода металл—диэлектрик. В частности, известен подход Мотта [16], согласно которому существует критическая плотность, ниже которой происходит переход от металлической фазы (ЭДЖ) в диэлектрическую газовую фазу (экситонный газ) — критерий Мотта. Согласно этому критерию, указанный переход происходит при достижении таких плотностей, когда длина экранировки становится равной  $0.84 a_{\text{зк}}$ . В случае сильновырожденной  $e-h$  системы (ЭДЖ) длина экранировки определяется с помощью формулы Томаса—Ферми [17]

$$L_{T-\Phi} = \frac{\hbar \epsilon^{1/2}}{2e} \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{1/6} \frac{1}{m_{de}^{*1/2}} \quad (9)$$

С помощью известных параметров зонной структуры, использованных выше, можно определить величины критических концентраций перехода Мотта для InSe и GaSe соответственно:  $n_M = 6.92 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  ( $r_s = 3.31$ ),  $n_M = 1.35 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  ( $r_s = 3.8$ ).

Полученные значения  $n_M$  оказываются большими, чем значения  $n_c$ , и близкими к значениям  $n_g$ , полученным в плазменной модели.

#### Список литературы

- [1] Cingolani A., Ferrara M., Lugaro M., Levy F. // *Physica*. 1981. V. B105. P. 40—44.
- [2] Cingolani A., Ferrara M., Lugaro M., Levy F. // *Phys. Rev.* 1982. V. B25. N 2. P. 1174—1178.
- [3] Cingolani A., Cingolani R., Ferrara M., Lugaro M. // *Sol. St. Comm.* 1985. V. 55. N 11. P. 1007—1010.
- [4] Mercier A., Voitchovsky J. P. // *Phys. Rev.* 1975. V. B11. N 6. P. 2243—2250.
- [5] Kuroda N., Nishina V. // *J. of Lum.* 1976. 12/13. P. 623—628.
- [6] Ugumori T., Masuda K., Namba S. // *IL Nuovo Cimento*. 1977. V. B38. N 2. P. 596—602.
- [7] Capozzi V., Staehli J. L. // *Phys. Rev.* 1983. V. B28. N 8. P. 4461—4467.
- [8] Абдумаев Г. Б., Годжаев М. О., Кахраманов Н. Б., Сулейманов Р. А. // *ФТТ*. 1992. Т. 34. № 1. С. 75—82.
- [9] Бельный Г. Л., Годжаев М. О. // *ФТТ*. 1984. Т. 26. № 23. С. 831—838.
- [10] Бельный Г. Л., Годжаев М. О., Салаев Э. Ю., Алиев Е. Т. // *ЖЭТФ*. 1986. Т. 91. № 11. С. 1886—1896.
- [11] Combescot M. // *Phys. Rev. Lett.* 1974. V. 32. P. 15—19.
- [12] Электронно-дырочные капли в полупроводниках / Под ред. К. Д. Джеффриса и Л. В. Келдыша. М.: Наука, 1988. 478 с.
- [13] Thomas G. A., Phillips T. G., Rice T. M., Hensel J. C. // *Phys. Rev. Lett.* 1973. V. 31. P. 386—389.
- [14] Хенсел Дж., Филлипс Т., Томас Г. Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках: Эксперимент. М.: Мир, 1980. Ч. 2. С. 101.
- [15] Vashishta P., Kalia R. K. // *Phys. Rev.* V. B25. P. 6492—6995.
- [16] Мотт Н. Переходы металл—изолятор. М.: Наука, 1979. 344 с.
- [17] Гроссе П. Свободные электроны в твердых телах. М.: Мир, 1982. 270 с.

Институт физики АН Азербайджана  
Баку

Поступило в Редакцию  
24 сентября 1992 г.