

УДК 535.39—37

## ЭКСИТОН-ЭКСИТОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ НЕЛИНЕЙНОСТИ В GaSe

*Ю. В. Вандышев, В. С. Днепровский, В. И. Климов,  
З. Д. Ковалюк, М. Г. Новиков, Д. К. Окороков,  
А. И. Фуртичев*

Зарегистрировано изменение спектров пропускания в области края фундаментального поглощения кристаллов GaSe (80 К) как при межзонном возбуждении образцов, так и при резонансном возбуждении экситонов импульсами перестраиваемого по частоте лазера. Спектры люминесценции кристаллов GaSe состоят из трех полос, связанных с излучательной рекомбинацией экситонов прямой зоны, с неупругим экситон-экситонным взаимодействием экситонов прямой зоны и экситон-экситонным взаимодействием экситонов прямой и непрямой зон. Анализ особенностей спектров люминесценции, пропускания, кинетики восстановления поглощения кристаллов после возбуждения позволил выделить в качестве основного процесса, приводящего к увеличению пропускания в экситонной области спектра, экситон-экситонное рассеяние при участии экситонов прямой и непрямой энергетических зон кристалла.

Исследования нелинейного пропускания полупроводников представляют особый интерес в связи с вопросами изучения оптической бистабильности. Перспективным материалом для создания быстродействующих бистабильных элементов является селенид галлия, в котором были зарегистрированы сильные быстрорелаксирующие нелинейности, приводящие к бистабильному поведению в случае резонансного возбуждения экситонов [1].

Нелинейное пропускание GaSe было исследовано в ряде работ [2-4]. Однако, единого мнения о природе нелинейностей до сих пор не существует. В качестве возможного механизма насыщения линии экситонного перехода предлагается либо плазменное экранирование [2], либо столкновительное уширение при экситон-экситонном рассеянии [3, 4].

В настоящей работе изучены особенности изменения спектров пропускания GaSe (80 К) при межзонном возбуждении и резонансном возбуждении экситонов. В целях выяснения физических процессов, ответственных за возникновение нелинейности, одновременно измерены спектры люминесценции возбужденных образцов.

### 1. Изменение спектров пропускания кристаллов GaSe при межзонном возбуждении носителей и резонансном возбуждении экситонов

Для исследования изменения спектров пропускания кристаллов e-GaSe (80 К) в спектральной области, соответствующей краю фундаментального поглощения полупроводника, использовалась двулучевая схема — возбуждающий и зондирующий лучи. Измерялись спектры пропускания возбужденных кристаллов GaSe, выращенных методом Бриджмена. Образцы толщиной 1—20 мкм выкалывались из монокристаллических слитков вдоль плоскостей спайности и закреплялись на хладо-

проводе кристата. Толщина кристаллов определялась по расстоянию между экстремумами интерференционного спектра пропускания в области прозрачности. Оптическая ось кристалла перпендикулярна плоскости скола. Для возбуждения образцов использовалось излучение импульсных лазеров на красителе родамин 6G двух типов: 1) перестраиваемый по частоте лазер на струе красителя, накачиваемый импульсами второй гармоники YAG: Nd лазера ЛТИ-701 (параметры лазера на красителе: длительность импульса генерации  $\tau_s = 130$  нс,<sup>1</sup> полуширина спектра генерации  $\Delta\lambda = 1$  Å); 2) перестраиваемый по частоте лазер на красителе ЛЖИ-502 ( $\tau_s = 7$  нс,  $\Delta\lambda = 5$  Å), накачиваемый азотным ла-

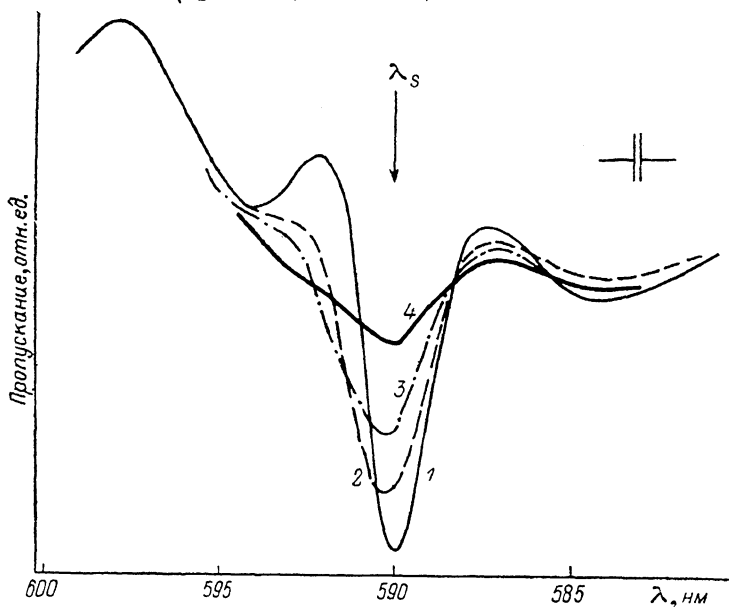


Рис. 1. Спектры пропускания GaSe (80 K) при резонансном возбуждении экситонов субмикросекундными импульсами света.  $\lambda_s = 590.2$  нм,  $\tau_s = 130$  нс.

1 — без возбуждения, 2 —  $S = 80$ , 3 — 120, 4 — 220 кВт/см<sup>2</sup>.

ром ЛЖИ-505. Зондирование образцов осуществлялось широкополосным излучением люминесценции кювет с растворами красителя родамин В, возбуждаемых частью излучения лазеров ЛТИ-701 и ЛЖИ-505. Возбуждающий луч фокусировался на поверхности образца в пятно размером 60—70 мкм, а диаметр пятна сфокусированного зондирующего луча не превышал 50 мкм. Совмещение обоих лучей и размеры возбуждаемой и зондируемой областей контролировались с помощью микроскопа. Поляризация зондирующего и возбуждающего излучений перпендикулярна оптической оси образцов. Спектры пропускания и люминесценции кристаллов регистрировались с помощью дифракционного спектрометра ДФС-24 с разрешением не хуже 1 Å. Измерения сигнала, поступающего на вход спектрометра при перекрытом зондирующем канале, показали, что интенсивность люминесценции и рассеянного излучения накачки в экситонной области спектра пренебрежимо мала по сравнению с интенсивностью прошедшего через кристалл зондирующего излучения.

Спектры пропускания возбужденных кристаллов GaSe (80 K), полученные для случая резонансного возбуждения экситонов мощными импульсами лазера ( $\tau_s = 130$  нс,  $\lambda_s = 590$  нм) разной интенсивности, представлены на рис. 1. При интенсивности возбуждающего излучения  $S >$

<sup>1</sup> В [5] получен стационарный бистабильный режим работы нелинейных Фабри—Перо резонаторов при резонансном возбуждении экситонов лазерами с такой длительностью импульса генерации.

$> 50$  кВт/см<sup>2</sup> увеличивается пропускание в экситонном минимуме. Одновременно происходит уширение экситонной линии, сопровождающееся небольшим (5—7 Å) сдвигом в длинноволновую область спектра. В остальной части спектра ( $\lambda < 585$  нм,  $\lambda > 595$  нм) пропускание практически не изменяется. При нерезонансном межзонном возбуждении кристаллов GaSe импульсами излучения второй гармоники YAG: Nd лазера зарегистрированы аналогичные изменения пропускания. При интенсивности возбуждающего излучения 300—400 кВт/см<sup>2</sup> пропускание в минимуме экситонной полосы возросло в 7 раз по сравнению с пропусканием невозбужденного образца.

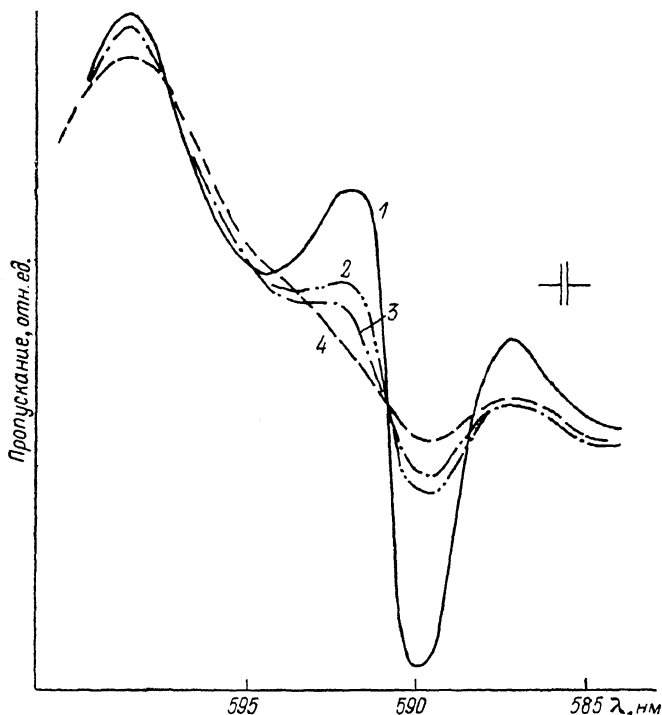


Рис. 2. Спектры пропускания GaSe (80 K) при межзонном возбуждении наносекундными импульсами света ( $\lambda_g = 576.5$  нм,  $\tau_g = 7$  нс).

1 — без возбуждения, 2 —  $S = 550$ , 3 — 630, 4 — 730 кВт/см<sup>2</sup>.

Применение более коротких импульсов лазера на красителе ( $\tau_g = 7$  нс) позволило, с одной стороны, изучить изменение спектров пропускания кристаллов GaSe (80 K) при больших уровнях возбуждения (до  $S \sim 1$  МВт/см<sup>2</sup>), с другой стороны, проследить за динамикой восстановления поглощения в экситонной области спектра при использовании регулируемой линии оптической задержки между зондирующим и возбуждающим образцом импульсами.

Как и в случае субмикросекундных лазерных импульсов, при возбуждении образцов наносекундными импульсами света основные изменения в пропускании регистрировались в экситонной области спектра (рис. 2; возбуждение в край зоны проводимости  $\lambda_g = 576.5$  нм). В пике экситонного поглощения наблюдалось сильное просветление кристалла, причем при максимальной интенсивности возбуждения ( $S \sim 1$  МВт/см<sup>2</sup>) пропускание образца увеличивалось в 8 раз по сравнению с невозбужденным кристаллом.

В экспериментах с задержкой между зондирующим и возбуждающим импульсами (рис. 3) с увеличением времени задержки  $\Delta t$  от 0 до 12 нс пропускание образца быстро уменьшалось, практически следуя за умень-

пением площади перекрытия возбуждающего и зондирующего импульсов (длительность возбуждающего импульса 7 нс, зондирующего — 10 нс). При больших значениях времени  $\Delta t$  (вплоть до максимальной задержки в 27 нс, использованной в эксперименте) пропускание образца практически не изменялось, стабилизируясь на уровне, в 2.5 раза превышающем пропускание невозбужденного кристалла. Таким образом, восстановление пропускания происходит с двумя характерными временами: «быстрым», не превышающем временного разрешения системы регистрации ( $\tau_1 \leq 1$  нс), и «медленным» ( $\tau_2 \geq 30$  нс).

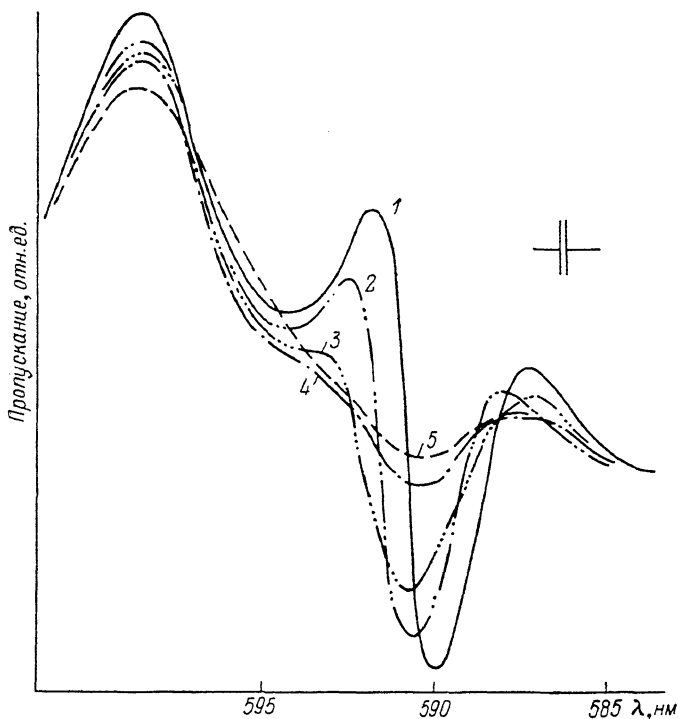


Рис. 3. Спектры пропускания GaSe (80 K) при межзонном возбуждении наносекундными импульсами света ( $\lambda_s = 576.5$  нм,  $\tau_s = 7$  нс,  $S = 1$  МВт/см<sup>2</sup>) для различных времён задержки  $\Delta t$  между зондирующим и возбуждающим импульсами.

1 — без возбуждения; 2 —  $\Delta t = 28$ , 3 — 12, 4 — 12, 5 — 7.0 нс.

## 2. Спектры люминесценции кристаллов GaSe

Исследованы спектры люминесценции образцов GaSe, полученные при разных уровнях межзонного возбуждения излучением лазера на струе красителя ( $\tau_s = 130$  нс) и при перестройке длины волны лазера в окрестности края фундаментального поглощения полупроводника (межзонное возбуждение в край зоны проводимости, глубоко в зону и резонансное возбуждение экситонов). Отметим появление второй полосы (рис. 4, а) люминесценции  $P_{\Gamma}$  (596.5 нм) наряду с линией  $A_{\Gamma}$  (линией люминесценции свободных экситонов прямой зоны полупроводника,  $\lambda = 590$  нм [6]). Экситонная природа  $A_{\Gamma}$ - и  $P_{\Gamma}$ -полос люминесценции подтверждается результатами экспериментов по возбуждению кристаллов GaSe фотонами разной энергии. Спектр люминесценции кристаллов был практически одинаковым (форма и спектральное положение полос) как при различных способах межзонного возбуждения, так и при резонансном возбуждении экситонов.

Перечислим основные свойства  $A_{\Gamma}$ - и  $P_{\Gamma}$ -полос люминесценции. Линия люминесценции свободного экситона видна во всем диапазоне использованных уровней возбуждения, при которых сохраняется поглощение

в области экситонного резонанса. Спектральное положение  $A_{\Gamma}$ -линии изменяется незначительно, с ростом уровня возбуждения она сдвигается на 5—7 Å в сторону меньших энергий и уширяется (в основном с длинноволновой стороны). Сдвиг и уширение могут быть связаны с небольшим

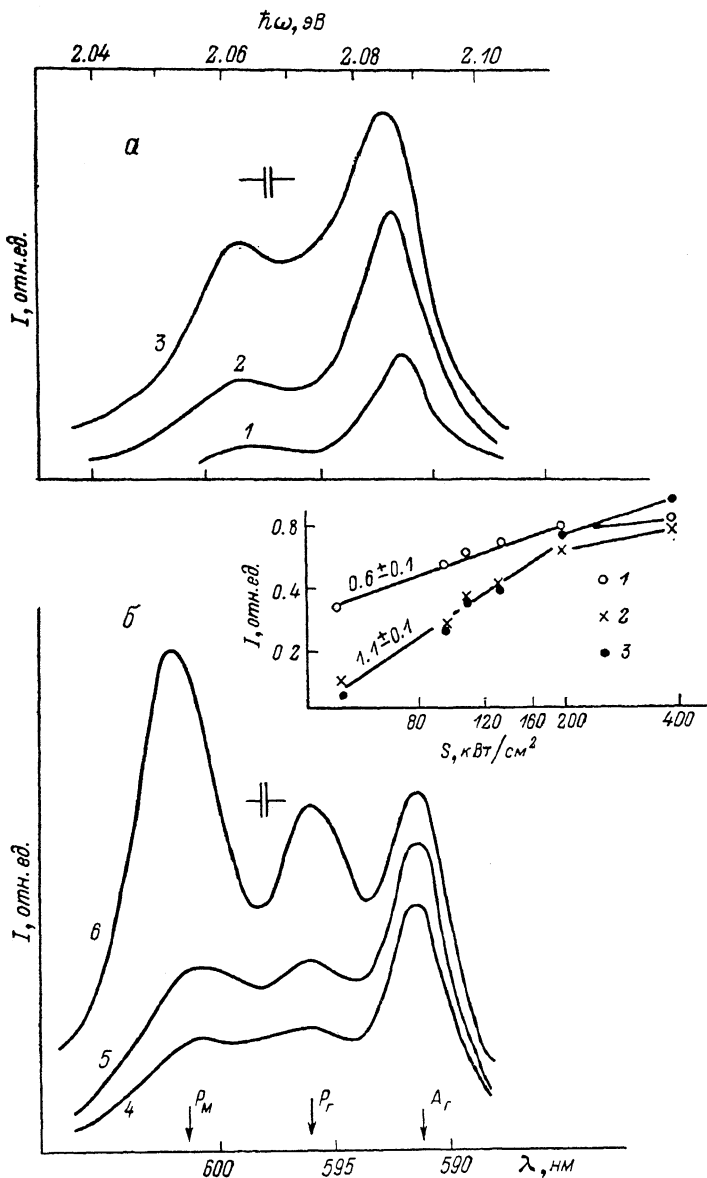


Рис. 4. Спектры люминесценции GaSe (80 K) при межзонном возбуждении субмикросекундными (а) и наносекундными (б) импульсами света.

$\lambda_S$  (нм),  $\tau_S$  (нс): а — 583, 130; б — 580.5, 7.  $S=60$  (1), 90 (2), 340 (3), 96 (4), 136 (5), 400 кВт/см<sup>2</sup> (6). На вставке — зависимости интенсивностей полос  $A_{\Gamma}$  (1),  $P_{\Gamma}$  (2),  $P_M$  (3) от интенсивностей возбуждения. Числа над прямыми — коэффициенты наклона.

нагревом образцов лазерным излучением, с процессом экситон-экситонного рассеяния (столкновительное уширение) и с появлением дополнительной полосы экситон-электронного взаимодействия [6] ( $\hbar\omega_{ex-e} = E_{ex}^{\Gamma} - -0.77 kT$ ) на длинноволновом крыле линии свободного экситона. Вид зависимости интенсивности люминесценции  $A$ -полосы  $I_{ex}$  от интенсивности накачки  $S$  меняется:  $I_{ex} \sim S^{1.0 \pm 0.1}$  при  $S=10 \div 100$  кВт/см<sup>2</sup> и  $I_{ex} \sim S^{0.6 \pm 0.1}$  при  $S > 100$  кВт/см<sup>2</sup>. Эти зависимости свидетельствуют о смене процесса

линейной излучательной рекомбинации процессом бимолекулярной рекомбинации. Изменение концентрации экситонов описывается следующим кинетическим уравнением:  $dn_{ex}/dt = G - \gamma n_{ex} - \beta n_{ex}^2$ , где  $G$  — скорость генерации экситонов;  $\gamma$ ,  $\beta$  — константы линейной и бимолекулярной рекомбинации. В стационарном случае  $I_{ex} \sim n_{ex} \sim G/\gamma \sim S$  при  $n_{ex} \ll \gamma/\beta$  и  $I_{ex} \sim n_{ex} \sim \sqrt{G/\beta} \sim S^{1/2}$  при  $n_{ex} \gg \gamma/\beta$ .

Энергетическое положение полосы  $P_\Gamma$  (полоса  $P_\Gamma$  люминесценции сдвинута относительно  $A_\Gamma$ -линии в область меньших энергий на величину энергии связи экситона прямой зоны  $\epsilon_{ex} = 20$  мэВ [6]) позволяет связать ее с процессом неупругого экситон-экситонного рассеяния [6]:  $ex_\Gamma + ex_\Gamma = \hbar\omega_\Gamma + (e_\Gamma + h)$ , где  $(e_\Gamma + h)$  — электронно-дырочная пара,  $\hbar\omega_\Gamma = E_{ex}^\Gamma - \epsilon_{ex}$ . Изменение интенсивности  $P_\Gamma$ -полосы  $I_{P_\Gamma} \sim S^{2.0 \pm 0.2}$  при  $S < 100$  кВт/см<sup>2</sup> и  $I_{P_\Gamma} \sim S^{1.2 \pm 0.1}$  при  $S > 100$  кВт/см<sup>2</sup>. Таким образом, во всем диапазоне

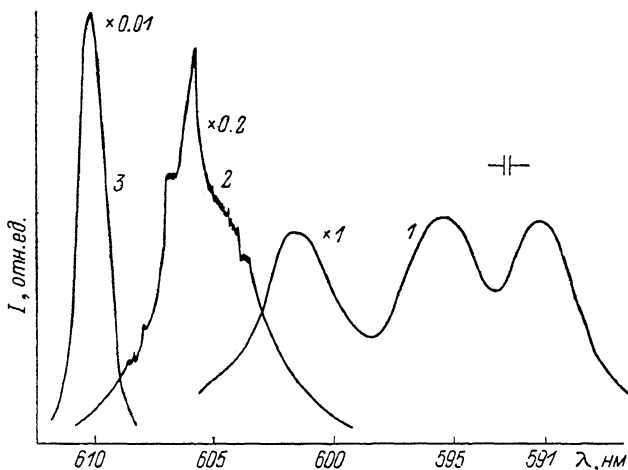


Рис. 5. Спектры люминесценции GaSe (80 K) при межзонном возбуждении наносекундными импульсами света ( $\lambda_s = 572$  нм,  $\tau_s = 7$  нс).

$S$ , МВт/см<sup>2</sup>: 1 — 0.245, 2 — 1, 3 — 2.

использованных уровней возбуждения (как при линейной, так и при бимолекулярной рекомбинации экситонов) сохраняется квадратичная зависимость интенсивности  $P_\Gamma$ -полосы от интенсивности линии экситонной люминесценции, т. е. от концентрации экситонов  $I_{P_\Gamma} \sim S^{1.2 \pm 0.1} \sim n_{ex}^2$ . С ростом уровня возбуждения наблюдался характерный для процесса экситон-экситонного рассеяния длинноволновый сдвиг полосы  $P_\Gamma$  (до 10—12 Å), который может быть связан с действием процессов перепоглощения в возбужденной области образца [7] или возможным вкладом в люминесценцию процесса рассеяния экситонов прямой и непрямой зон (полоса  $P_M$ )  $ex_\Gamma + ex_M \rightarrow (e_M + h) + \hbar\omega_M$ .

При возбуждении образцов импульсами длительностью 7 нс и уровнях возбуждения  $S \geq 100$  кВт/см<sup>2</sup> в спектрах люминесценции GaSe (80 K) появлялась новая полоса  $P_M$  (рис. 4, б), сдвинутая относительно линии свободного экситона в длинноволновую сторону на величину около 40 мэВ ( $\lambda = 601.5$  нм). Эта линия не могла быть связана с образованием электронно-дырочной плазмы, поскольку в спектрах пропускания при тех же уровнях однородного возбуждения наблюдался пик экситонного поглощения (рис. 2). Интенсивность полосы  $P_M$  квадратично зависела от интенсивности линии излучения свободного экситона, что позволяет связать ее с процессом неупругого экситон-экситонного рассеяния, в котором в отличие от случая линии  $P_\Gamma$  принимают участие экситоны прямой и непрямой зон. Заметим, что это объяснение предполагает существование прямой пропорциональности между концентрациями экситонов прямой

и непрямой зон (по крайней мере в условиях проведенных экспериментов). Длинноволновый сдвиг полосы  $P_M$  относительно линии свободного экситона превышает известное из [6] значение энергии связи свободного экситона ( $\epsilon_M = 30$  мэВ), однако в литературе имеются данные и о большем значении  $\epsilon_M$  (38 [8] и 43 мэВ [9]).

При мощности накачки  $S \sim 0.5$  МВт/см<sup>2</sup> на длинноволновом краю линии  $P_M$  выростала  $S$ -полоса стимулированного излучения ( $\lambda = 605 \div 606$  нм; рис. 5), интенсивность которой быстро (сверхлинейно) увеличивалась с уровнем возбуждения. В области максимальных мощностей накачки ( $S \geq 1$  МВт/см<sup>2</sup>) происходила смена механизма стимулированного излучения — вместо  $S$ -полосы в спектрах люминесценции появлялась интенсивная  $R$ -полоса ( $\lambda = 610$  нм; рис. 5).

Для того чтобы проследить за динамикой изменения спектров люминесценции в области еще более высоких уровней возбуждения, накачка образцов осуществлялась пикосекундными импульсами ( $\tau_S = 3 \div 5$  пс) второй гармоники неодимового лазера ( $\lambda_S = 530$  нм), работающего в режиме самосинхронизации мод. Максимальная интенсивность возбуждения составляла  $1 \div 3$  ГВт/см<sup>2</sup>, плотность носителей в полупроводнике при этом могла достигать значений  $10^{18} \div 10^{19}$  см<sup>-2</sup>. При мощности накачки  $S \geq$

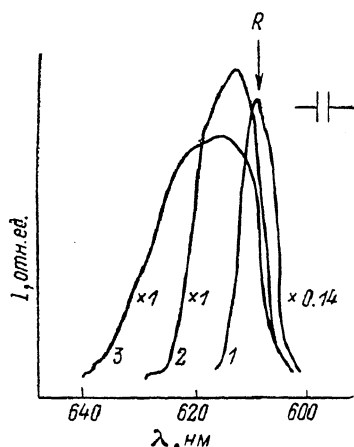


Рис. 6. Спектры люминесценции GaSe (80 К) при межзонном возбуждении пикосекундными лазерными импульсами ( $\lambda_S = 532$  нм,  $\tau_S = 5 \div 7$  пс).

$S$ , ГВт/см<sup>2</sup>: 1 — 3, 2 — 1.8, 3 — 0.480.

$\geq 0.5$  ГВт/см<sup>2</sup> в спектрах излучения появлялась  $R$ -полоса стимулированной люминесценции (рис. 6). С увеличением уровня возбуждения длинноволновая граница  $R$ -полосы смещалась в сторону меньших энергий, в то время как коротковолновая практически не меняла своего положения. Заметим, что  $R$ -полоса существовала вплоть до самых высоких уровней возбуждения, при которых существование каких-либо связанных состояний представляется маловероятным, что дает основание связать ее со стимулированным излучением электронно-дырочной плазмы (ЭДП). Спектральные свойства  $R$ -полосы также подтверждают это объяснение: длинноволновый сдвиг ее низкоэнергетичного края может быть связан с перенормировкой ширины запрещенной зоны из-за корреляционных и обменных поправок, а относительная стабильность высокоэнергетичного края объясняется слабой зависимостью химпотенциала ЭДП от ее концентрации [10].

$S$ -полоса стимулированного излучения имеет, по-видимому, экситонную природу, а ее спектральное положение (на длинноволновом крыле полосы  $P_M$ ) позволяет связать ее с процессом неупругого рассеяния экситонов прямой и непрямой зон (длинноволновый сдвиг максимума полосы стимулированной люминесценции относительно максимума спонтанной может быть связан с перепоглощением в возбужденной области кристалла [7]).

В заключение можно отметить следующее.

Характер изменения спектров пропускания оставался неизменным как при резонансном возбуждении экситонов, так и при возбуждении в край зоны проводимости. Это указывает на доминирующую роль экситонных эффектов в изменении пропускания. Насыщение пика экситонного поглощения происходит, по-видимому, в основном из-за процесса экситон-экситонного рассеяния, на эффективность которого указывают

доминирующие в спектрах люминесценции линии экситон-экситонных столкновений  $P_M$  и  $P_G$ . Результаты измерений пропускания, проведенные с задержкой между зондирующим и возбуждающим импульсами, позволяют разделить вклады в изменение пропускания от экситонов прямой и непрямой зон. «Быстрое» восстановление пропускания (с характерным временем  $\tau_1 \leq 1$  нс) можно связать с «быстрой» рекомбинацией экситонов прямой зоны, а «медленное» восстановление ( $\tau_2 \geq 30$  нс) объясняется существованием долгоживущих экситонов непрямой зоны.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Днепровский В. С. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1986. Т. 50. № 4. С. 661—669.
- [2] Staehli J. L., Frova A. // Physica. 1980. V. 99B+C. N 1—4. P. 299—302.
- [3] Ugumory T., Masuda K., Namba S. // J. Phys. Soc. Jap. 1977. V. 43. N 1. P. 151—156.
- [4] Ugumory T. // J. Phys. Soc. Jap. 1978. V. 45. N 3. P. 906—909.
- [5] Бакнев А. М., Днепровский В. С., Ковалюк Э. Д., Стадник В. А. // ДАН СССР. 1983. Т. 271. № 3. С. 611—614.
- [6] Capozzi V., Staehli J. // Phys. Rev. 1983. V. B28. N 8. P. 4461—4467.
- [7] Moria T., Kushida T. // J. Phys. Soc. Jap. 1976. V. 40. N 6. P. 1668—1683.
- [8] Kuroda N., Nishina Y. // J. Luminescence. 1976. V. 12/13. P. 623.
- [9] Abdulaev G. B., Belenkii G. L., Salaev E. Y. // Nuovo Cimento. 1977. V. 38. N 2. P. 469—477.
- [10] Zimmermann R., Rözler M. // Phys. St. Sol. (b). 1977. V. 83. N 1. P. 85—90.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова  
Москва

Поступило в Редакцию  
11 мая 1988 г.  
В окончательной редакции  
9 января 1989 г.