АНИЗОТРОПИЯ ФОТОУПРУГОСТИ В КРИСТАЛЛАХ GaSe

© *Н.С.Аверкиев, Ю.В.Илисавский, Л.А.Кулакова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 12 июля 1996 г.)

Методом брэгговской дифракции света на звуке определены компоненты тензора фотоупругости p_{33}, p_{31} и p_{13} как вблизи от края фундаментального оптического поглощения, так и вдали от него (включая инфракрасную область — $\lambda = 10.6\mu$). Обнаружена большая анизотропия величин и дисперсионных зависимостей фотоупругости. Данные анализируются в рамках модели виртуальных электронных и экситонных переходов, вдали от края учтен вклад оптических фононов. Из сравнения с экспериментом получены значения дипольных матричных элементов, изменения их с деформацией, констант деформационного потенциала, а также констант Грюнайзена оптических фононных ветвей.

Слоистые кристаллы, т.е. кристаллы с выраженной анизотропией механической прочности, представляют собой удобный объект для изучения анизотропии сил связи в твердом теле. Как показано в ряде теоретических и экспериментальных исследований, наличие такой анизотропии проявляется в упругих, тепловых, оптических и других свойствах кристаллов, имея зачастую настолько яркий характер, что позволяет говорить о двумерности их строения [1].

Целью работы является выявление нового аспекта проблемы — роли анизотропии сил связи в фотоупругом эффекте. Поскольку характер сил связи определяется строением электронных оболочек составляющих кристалл атомов, то в слоистых кристаллах должна существовать анизотропия распределения электронной плотности. При различных деформациях и поляризациях падающего света можно ожидать значительных различий в эффективности его рассеяния звуком. Отсюда интерес к определению полного тензора фотоупругих модулей, соотношение которых характеризует анизотропию сил связи кристаллов. При этом существенную роль играют величины эффективных масс и дипольных межзонных матричных элементов. Результаты таких исследований позволяют уточнить общую картину электронных зон и оценить параметры зонной структуры слоистых материалов.

Ранее опубликованы две работы [2,3], в которых приведены данные о дисперсии фотоупругих свойств слоистых кристаллов GaSe и GaS вблизи края оптического поглощения, полученные методом Мандельштамм–Бриллюеновского рассеяния (МБР). Авторы [2] из МБР на тепловых фононах получили данные о дисперсии фотоупругого модуля $|p_{13}|$, используя изменение ширины запрещенной зоны с

температурой. В работе [3], впрыскивая в образец акустический домен (образованный усилением тепловых акустических фононов в CdS), авторы получили частотные зависимости сечения рассеяния, определяемого фотоупругим модулем p_{66}. Однако вопрос о проявлении анизотропии сил связи в фотоупругом эффекте вообще никак не затронут. К тому же результаты численных расчетов в [3] нуждаются в уточнении, так как использованные формулы некорректны в случае частично когерентного пакета упругих волн, каковым является акустический домен [4].

Наши предварительные измерения [5] показали, что расширение спектрального диапазона измерений позволяет выявить характерную для GeSe сильную анизотропию фотоупругих модулей и их дисперсионных зависимостей. В настоящей работе дано теоретическое рассмотрение фотоупругого эффекта в GaSe и показано, что наблюдаемые экспериментальные зависимости требуют для своего объяснения наличия существенной анизотропии приведенных эффективных масс экситонов в GaSe.

1. Анализ дисперсии диэлектрической проницаемости GaSe

Дисперсия диэлектрической проницаемости полупроводников вблизи края фундаментального оптического поглощения определяется виртуальными электронными переходами между ближайшими зонами. Установлено [1,6], что селенид галлия — непрямозонный полупровод-

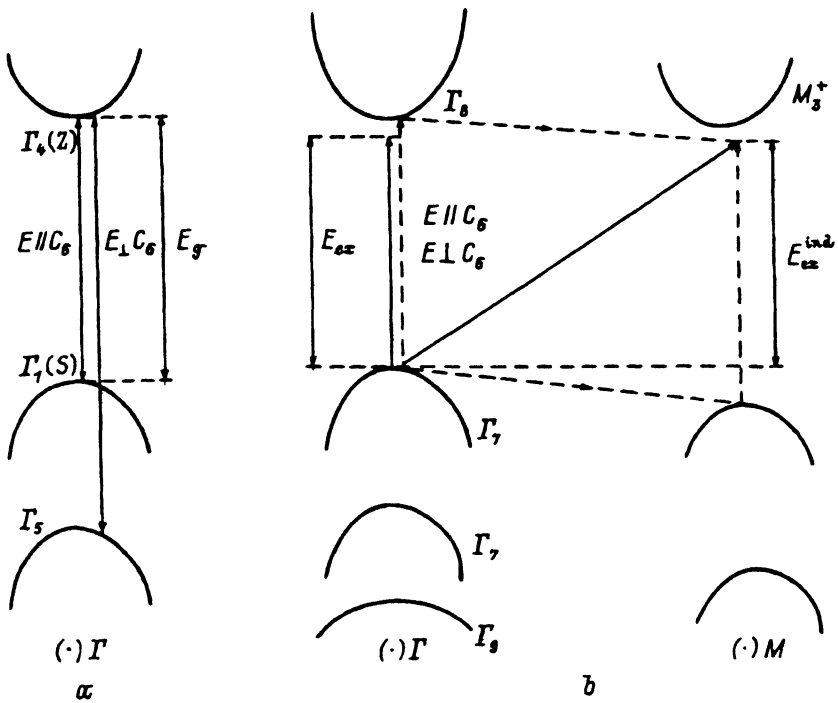
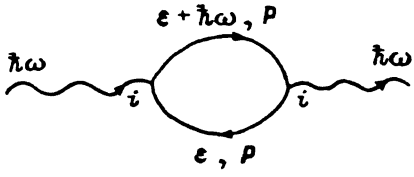


Рис. 1. Схема энергетической структуры зон GaSe.

ник, причем минимум зоны проводимости имеет место в точке M на границе зоны Бриллюэна (рис. 1), в то время как вершина валентной зоны расположена в центре зоны Бриллюэна в точке Г. Однако ширина запрещенной зоны в точке Г незначительно превосходит энергию непрямого перехода (значения разницы ширины запрещенной зоны в точках Г и M неодинаковы у разных авторов [3,6] и имеют величину порядка нескольких десятков meV), поэтому ряд оптических явлений определяется, в первую очередь, вертикальными переходами при $\mathbf{k} = 0$ ($\mathbf{k}$ — волновой вектор света). Учет непрямых переходов, возможных только при участии фононов, необходим лишь в области непосредственной близости к переходу.

В данной работе исследованы монокристаллы ε-GaSe, относящиеся к гексагональной сингонии (D_{3h}). Без учета спин-орбитального взаимодействия волновая функция в зоне проводимости преобразуется по представлению Γ_4 группы D_{3h} (т.е. как функция Z). В вершине валентной зоны симметрия волновой функции — Γ_1. На энергетическом расстоянии ~ 0.3eV имеется (рис. 1, a) еще одна зона, в вершине которой волновая функция преобразуется по Γ_5-представлению, т.е. как поперечные компоненты псевдовектора J_x и J_y. Такая зонная структура означает, что переход $\Gamma_1 \to \Gamma_4$ разрешен только для вектора поляризации $\mathbf{E} \parallel C_6$, а переход $\Gamma_5 \to \Gamma_4$ — для $\mathbf{E} \perp C_6$. Спин-орбитальное взаимодействие смешивает состояния зон при $k = 0$, в результате чего волновые функции в зоне проводимости преобразуются по Γ_8-представлению, а в вершине валентной зоны по Γ_7-представлению. Уровни, которые относились к Γ_5-представлению, с учетом спин-орбитального взаимодействия расщепляются на два терма Γ_7 и Γ_9. При этом переход $\Gamma_7 \to \Gamma_8$ становится разрешенным (рис. 1, b) для любой ориентации вектора электрического поля $\mathbf{E}$ световой волны относительно гексагональной оси C_6. Вычисление вкладов конкретных переходов в диэлектрическую проницаемость можно свести к вычислению поляризационного оператора



(1)

или использованию теории линейного отклика [7]. Такие вычисления приводят к аналогичному с [7] выражению для главных значений тензора диэлектрической проницаемости ε_{ii}

$$\varepsilon_{ii} = 4P_i^2 \frac{e^2 \mu_\perp \sqrt{2\mu_\parallel}}{m_0^2 \hbar^3 \omega^2} (2\sqrt{E_g} - \sqrt{E_g - \hbar\omega} - \sqrt{E_g + \hbar\omega}), \quad E_g > \hbar\omega. \qquad (2)$$

Здесь $i = 1(x)$, $2(y)$ или $3(z)$; P_i — матричный элемент дипольного межзонного перехода; $\mu_{\perp,\parallel}$ — поперечная и продольная приведенные массы электрона и дырки; e и m_0 — заряд и масса свободного электрона; $\hbar\omega$ — энергия фотона; E_g — ширина запрещенной зоны в точке Г. Выражение (2) получено в предположении о параболическом законе дисперсии энергетических зон.

Кроме электронных переходов в дисперсию диэлектрической проницаемости дают вклад переходы с образованием экситонных состояний. Роль таких переходов особенно существенна в области экситонного резонанса с энергией излучения $\hbar\omega = E_{ex}$ (где E_{ex} — энергия экситона). В тех же приближениях, что использовались при выводе формулы (2), получаем вклад в диэлектрическую проницаемость прямого экситонного перехода для ближайших зон при учете только основного экситонного состояния (вклад остальных состояний несуществен):

$$\varepsilon_{ii}^{ex} = 8\frac{\pi e^2}{m_0^2\omega^2}\Phi^2(0)P_i^2\left\{\frac{1}{E_g - E_{ex}^0 - \hbar\omega} + \frac{1}{E_g - E_{ex}^0 + \hbar\omega} - \frac{2}{E_g - E_{ex}^0}\right\}, \tag{3}$$

где $\Phi(0)$ — значение волновой функции экситона в нуле в основном состоянии, E_{ex}^0 — энергия связи экситона ($E_{ex}^0 = E_g - E_{ex}$).

Однако роль электронно-дырочного взаимодействия не сводится к учету только экситонных переходов. Кроме них за счет кулоновского взаимодействия изменяется вклад в диэлектрическую проницаемость и от переходов с энергиями, бóльшими ширины запрещенной зоны. Как известно, в коэффициенте поглощения света (т.е. в мнимой части ε) при $\hbar\omega > E_g$ учет этого взаимодействия сводится к увеличению исходного коэффициента поглощения на множитель Зоммерфельда, что приводит к ненулевому поглощению света при $\hbar\omega = E_g$. Для действительной части диэлектрической проницаемости анизотропного кристалла типа GaSe получить точное выражение с учетом кулоновского взаимодействия не удается, поэтому мы поступим подобно [8]. В этой работе для получения простых аналитических зависимостей использовался упрощенный вид частотной зависимости коэффициента поглощения света, а затем действительная часть $\hat{\varepsilon}$ восстанавливалась с помощью соотношения Крамерса–Кронига. Соответствующий вклад в ε_{ii} для анизотропного одноосного кристалла может быть записан в виде:

$$\varepsilon_{ii}^{el} = P_i^2\frac{e^2\mu_\perp\sqrt{2\mu_{||}}}{m_0^2\hbar^3\omega^2}\sqrt{E_{ex}^0}\ln\frac{E_g^2}{(E_g - \hbar\omega)(E_g + \hbar\omega)}, \quad E_g > \hbar\omega. \tag{4}$$

Кроме рассмотренных выше прямых оптических переходов диэлектрическая проницаемость может определяться и непрямыми оптическими переходами, а точнее, переходами с участием непрямых экситонов. Для определения этого вклада в ε_{ii} необходимо вычислить поляризационный оператор типа (1), в котором кроме электронных линий имеется и фононная линия, соединяющая вершины этой диаграммы. Для прояснения вопроса о величине соответствующего вклада проще всего рассматривать переходы с участием фононов, частота которых не зависит от квазиимпульса. Тогда с учетом процессов поглощения и испускания фононов с равновесной функцией распределения N вклад в $\hat{\varepsilon}$, обусловленный непрямыми оптическими переходами с участием экситонных состояний, имеет «электроноподобный» вид [9]

$$\varepsilon_{ii}^{ind} = \varepsilon_{ii}^- + \varepsilon_{ii}^+, \tag{5}$$

где

$$\varepsilon_{ii}^- = A_i\left(2\sqrt{E_{ex}^{ind} - \hbar\Omega} - \sqrt{E_{ex}^{ind} - \hbar\Omega - \hbar\omega} - \sqrt{E_{ex}^{ind} - \hbar\Omega + \hbar\omega}\right)(N+1), \tag{6}$$

для процессов с испусканием фонона ($E_{ex}^{ind} - \hbar\Omega > \hbar\omega$) и

$$\varepsilon_{ii}^{+} = A_i \left(2\sqrt{E_{ex}^{ind} + \hbar\Omega} - \sqrt{E_{ex}^{ind} + \hbar\Omega - \hbar\omega} - \sqrt{E_{ex}^{ind} + \hbar\Omega + \hbar\omega}\right) N, \quad (7)$$

при поглощении фонона ($E_{ex}^{ind} + \hbar\Omega > \hbar\omega$).

В случаях, когда $E_{ex}^{ind} \pm \hbar\Omega < \hbar\omega$, формулы для $\varepsilon_{ii}^{\mp}$ отличаются от (6) и (7) отсутствием слагаемого $\sqrt{E_{ex}^{ind} + \hbar\Omega - \hbar\omega}$. Параметр A_i зависит от свойств фонона, от ориентации вектора **E** относительно гексагональной оси и от анизотропии приведенных эффективных масс электронов в точке M зоны проводимости и дырок в точке Г валентной зоны, E_{ex}^{ind} — энергия непрямого экситона, численно равная разности энергии непрямого перехода и энергии связи экситона. Учет конечного времени жизни фонона выполним феноменологически, заменив в (6), (7) $\hbar\Omega$ на $\hbar\Omega - i\Gamma$, где $\hbar/\Gamma$ — время жизни фонона. Тогда выражение для вещественной части $\varepsilon_{ii}^{\mp}$ имеет вид

$$\varepsilon_{ii}^{-} = \frac{A_i}{\sqrt{2}} \left\{ 2\sqrt{\sqrt{E_g'^2 + \Gamma^2} + E_g'} - \sqrt{\sqrt{(E_g' - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2} + (E_g' - \hbar\omega)} - \right.$$

$$\left. - \sqrt{\sqrt{(E_g' + \hbar\omega)^2 + \Gamma^2} + (E_g' + \hbar\omega)} \right\} (N+1), \quad E_g' = E_{ex}^{ind} - \hbar\Omega, \quad (8)$$

$$\varepsilon_{ii}^{+} = \frac{\varepsilon_{ii}^{-}(E_g'')N}{N+1}, \quad \text{где} \quad E_g'' = E_{ex}^{ind} + \hbar\Omega. \quad (9)$$

Все рассмотренные выше вклады в $\hat{\varepsilon}$ относились к электронной подсистеме. При удалении от края оптического поглощения необходимо учитывать возможный вклад в поляризуемость оптических фононов

$$\varepsilon_{ii}^{ph} = \sum_k \frac{\varepsilon_{ii}^{\infty} - \varepsilon_{ii}^{0}}{1 - (\omega/\omega_0^k)^2}, \quad (10)$$

где ω_0^k — характерные частоты оптических фононов.

2. Методика и результаты эксперимента

В качестве объекта исследования нами выбран монокристаллический ε-GaSe. Оптически однородные образцы размером $4 \times 4 \times 6\,\mathrm{mm}^3$ подвергались тонкой механической обработке. Грани, параллельные слою, создавались отщеплением слоев, перпендикулярные — резкой с последующей тонкой шлифовкой и оптической полировкой.

В данной работе нами измерены компоненты p_{33}, p_{31} и p_{13} тензора фотоупругих модулей p_{ik} ($i, k = 1, 2, \ldots, 6$, i — индекс поляризации света, k — индекс деформации в матричной записи) в широком диапазоне спектра, включая область вблизи края фундаментального оптического поглощения. В измерениях использовался метод брэгговской дифракции света на акустической волне в модификации Диксона [10,11]

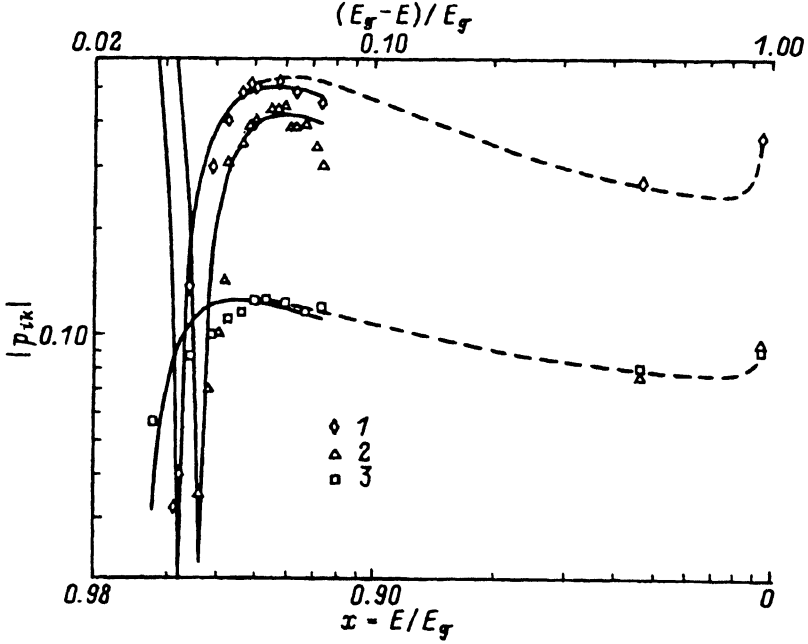


Рис. 2. Дисперсионные зависимости модулей фотоупругих коэффициентов p_{ik}. Точки — эксперимент: *1* — p_{33}, *2* — p_{31}, *3* — p_{13}; при $(E_g - \hbar\omega)/E_g < 0.1$ $E_g = E_g(T)$, $\lambda = 0.63\,\mu$, при $(E_g - \hbar\omega)/E_g > 0.1$ $E_g = E_g(T = 300\,\mathrm{K}) = \mathrm{const}$, $\lambda = 1.15$, $10.6\,\mu$. Линии — теория: сплошные — $E_g = E_g(T)$, штриховые — $E_g = E_g(T = 300\,\mathrm{K}) = \mathrm{const}$.

с монокристаллом GaP в качестве эталона. Продольные константы p_{33}, p_{13} измерялись на продольном звуке, распространяющемся вдоль оси C_6 (параллельно слою), p_{31} — на продольном звуке, распространяющемся перпендикулярно оси C_6 (вдоль слоя). Акустические волны возбуждались резонансным пьезопреобразователем из ниобата лития, приклеиваемым к соответствующей грани образца посредством Nonaq Stopcock Grease. Использовались как основная частота преобразователя, так и его высшие гармоники. Для удовлетворения условиям брэгговской дифракции частота звука при различных λ изменялась от 30 MHz для $\lambda = 10.6\,\mu$ до 300 MHz — для $\lambda = 0.63\,\mu$. Частотные зависимости p_{ik} вблизи края поглощения ($(E_g - E)/E_g < 0.1$) получены при неизменной длине волны света ($\lambda = 0.63\,\mu$) благодаря увеличению ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ при охлаждении до $T = 100\,\mathrm{K}$. Для измерений использовался оптический криостат с холодным пальцем. Данные о температурной зависимости ширины запрещенной зоны и дисперсии коэффициента преломления света взяты нами из работ [12] и [13]. Вдали от края значения p_{ik} получены из рассеяния света с $\lambda = 1.15$ и $10.6\,\mu$ при комнатной температуре. Значения коэффициента преломления $n_\parallel = 2.45$, $n_\perp = 2.78$ при $\lambda = 1.15\,\mu$ и $n_\parallel = 2.4$, $n_\perp = 2.74$ при $\lambda = 10.6\,\mu$ получены нами экстраполяцией данных работы [13]. В качестве источников излучения использовались He–Ne- и CO_2-лазеры. Для проверки надежности получаемых данных проводились как абсолютные (с использованием эталона), так и относительные (имеется в виду получение значений соответствующих p_{ik} из соотношения интен-

сивностей рассеянного света, возникающего при изменении температуры, длины волны света или повороте поляризации света) измерения. Воспроизводимость значений p_{ik}, полученных таким образом, лежала в пределах погрешности эксперимента ($\pm 5\%$).

Измеренные таким образом зависимости соответствующих модулей $|p_{ik}|$ представлены на рис. 2. Из этого рисунка видно, что наиболее сильно модуляция поляризуемости осуществляется перпендикулярно плоскости слоя продольной акустической волной, распространяющейся в том же направлении (p_{33}). Вблизи края оптического поглощения влияние на эту составляющую поляризуемости продольной деформации в слое (p_{31}) также велико, причем в области максимума $p_{33} \simeq p_{31}$. Что касается поляризуемости в слое ($\mathbf{E} \perp C_6$), то влияние на нее деформации и соответствующая величина p_{13} существенно меньше.

С приближением к инфракрасной области ($\lambda = 10.6\,\mu$) наблюдается возрастание всех значений p_{ik}. Это позволяет предположить, что в этой области частот уже ощущается вклад в диэлектрическую проницаемость, который дают оптические фононы.

3. Обсуждение результатов

Фотоупругий эффект является следствием модуляции диэлектрической проницаемости деформацией S_{kl} [14,15]

$$\Delta\varepsilon_{ij} = -\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}p_{ijkl}S_{kl}. \tag{11}$$

Переходя к матричной записи и дифференцируя формулы для ε_{ii} с использованием (4)–(6), (9)–(11), можно получить выражение для соответствующих p_{ik} с учетом всех рассмотренных выше вкладов. Поскольку GaSe является пьезоэлектриком, в нем существует косвенный фотоупругий эффект [16], оценки которого показывают, что он мал ($\sim 10^{-4}$).[1] Поэтому в дальнейшем этим вкладом мы пренебрегаем. К аналогичному выводу мы приходим относительно вклада непрямых экситонных переходов: согласно формулам (5), (8), (9), (11), этот вклад в области резонанса имеет величину, не превышающую 10^{-2}.

Проанализируем вклады прямых электронных и экситонных переходов, являющиеся преобладающими вблизи края поглощения. В формулах (4), (5) от деформации зависят как ширина запрещенной зоны E_g, так и величины дипольных матричных элементов P_i и приведенных эффективных масс μ. В дальнейшем мы предполагаем, что продольная и поперечная приведенные эффективные массы зависят от деформации одинаковым образом. Как показывают наши оценки, это предположение разумно, и оно позволит нам уменьшить число подгоночных параметров при сравнении теории с экспериментом. Тогда выражение для p_{ik} примет вид

$$p_{ik} = -\frac{1}{\varepsilon_i^2}\Big\{ -P_i^2\Lambda_k m[F(x) + D\cdot G(x)] + (dP_i^2/dS_k)q[f(x) + Dg(x)] + \\ + (d\mu/dS_k)\frac{P_i^2}{\mu_\perp}Q[f(x) + dg(x)] + 2(\varepsilon_i^\infty - \varepsilon_i^0)\Gamma_i(\omega_0^i/\omega)^2\Big\} + p_{ik}^0, \tag{12}$$

[1] Авторы выражают благодарность С.О.Когновицкому, сделавшему теоретические оценки этого вклада.

где $F(x) = \frac{1}{(1-x)} + \frac{1}{(1+x)} - 2$, $f(x) = \ln \frac{1}{(1-x)(1+x)}$, $x = \hbar\omega/E_g$ характеризуют вклад электронных переходов — (p_{ik}^{el}), а

$$G(x) = \frac{1}{(1-\Delta-x)^2} + \frac{1}{(1-\Delta+x)^2} - \frac{2}{(1-\Delta)^2},$$

$$g(x) = \frac{1}{(1-\Delta-x)} + \frac{1}{(1-\Delta+x)} - \frac{2}{(1-\Delta)}, \quad \Delta = E_{ex}^0/E_g$$

— вклад экситонных переходов (p_{ik}^{ex}),

$$m = \frac{4e^2\mu_\perp\sqrt{\mu_\parallel}\sqrt{E_{ex}^0}}{m_0^2\hbar^3\omega^2 E_g}, \quad q = mE_g, \quad Q = \frac{q}{\sqrt{\mu_\parallel E_{ex}^0}} \sum_{\perp,\parallel} \frac{d(\mu_\perp\sqrt{\mu_\parallel E_{ex}^0})}{d\mu_{\perp,\parallel}},$$

$$D = \frac{8\pi e^2}{m_0^2\omega^2}\frac{\Phi^2(0)}{q}, \quad d = D\frac{q}{Q}\frac{\sum\limits_{\perp,\parallel}\frac{d\Phi^2(0)}{d\mu_{\perp,\parallel}}}{\Phi^2(0)},$$

$$\Delta E_g = \Lambda_3 S_3 + \Lambda_1(S_1 + S_2). \tag{12a}$$

Γ_i — константа Грюнайзена, характеризующая изменение частоты оптических мод под влиянием деформации, p_{ik}^0 — бездисперсионный вклад всех дальних зон в фотоупругий модуль.

Важно отметить, что сильная дисперсия p_{ik} вблизи края поглощения наблюдается в окрестности экситонного резонанса, что свидетельствует в пользу решающего влияния экситона. Как видно из (12), для оценки соотношения электронного и экситонного вкладов необходимо знать величину $\Phi^2(0) = \Phi_1^2(0)/(a_B^*)^3$. Гамильтониан, описывающий относительное движение электрона и дырки в экситоне в одноосном анизотропном кристалле, может быть записан в следующем виде [7]:

$$\gamma\frac{d^2\Phi_1}{dz^2} + \frac{d^2\Phi_1}{dx^2} + \frac{d^2\Phi_1}{dy^2} - \frac{2\Phi_1}{r} = E(\gamma), \tag{13}$$

где все координаты измеряются в единицах эффективного боровского радиуса $a_B^* = \hbar^2\sqrt{\varepsilon_\perp\varepsilon_\parallel}/\mu_\perp e^2$, энергии $E(\gamma)$ — в единицах $E_B^* = \mu_\perp e^4/2\hbar^2\varepsilon_\parallel\varepsilon_\perp$. Для основного состояния экситона вариационный расчет дает значение

$$E(\gamma) = \frac{2}{3a_\perp^2} + \frac{\gamma}{3a_\parallel a_\perp} - \frac{2\arcsin\sqrt{1-a_\parallel/a_\perp}}{a_\perp\sqrt{1-a_\parallel/a_\perp}}, \tag{14}$$

а параметр γ определяется анизотропными свойствами селенида галлия

$$\gamma = \mu_\perp\varepsilon_\perp/\mu_\parallel\varepsilon_\parallel. \tag{15}$$

Решение (13) дает значение

$$\Phi_1^2(0) = 1/\pi a_\parallel a_\perp^2, \qquad (16)$$

где $a_\parallel$, $a_\perp$ — характерные относительные (в единицах a_B^*) размеры экситонной волновой функции вдоль и поперек гексагональной оси соответственно. На рис. 3 представлены зависимости $a_\parallel$ и $a_\perp$ от параметра анизотропии γ, полученные нами с использованием соответствующих соотношений из [7] (стр. 340). Из этого рисунка видно, что уменьшение сил связи между слоями, ведущее к увеличению анизотропии эффективных масс ($\gamma \to 0$), приводит к уменьшению размера экситона не только вдоль оси C_6 ($a_\parallel$), но и внутри слоя ($a_\perp$). Можно сказать, что уменьшение γ эквивалентно двумеризации относительного движения электрона и дырки в экситоне. Такое уменьшение размерности пространства приводит к увеличению относительной вероятности рекомбинации электрона и дырки и, следовательно, к увеличению экситонного вклада в диэлектрическую проницаемость. Вычисляя γ, можно оценить вклады в p_{31} от межзонных экситонных и электронных переходов для случаев различной анизотропии эффективных масс. Судя по литературным данным [17–19], проблема анизотропии эффективных масс в кристаллах GaSe до сих пор остается открытой. Например, авторы [17,18] приходят к выводу о том, что такая анизотропия практически отсутствует ($\mu_\parallel \simeq 0.14m_0$, $\mu_\perp \simeq 0.12m_0$), в то время как в [19] анизотропия предполагается весьма значительной ($\mu_\parallel/\mu_\perp \simeq 5$, $\mu_\perp \simeq 0.14m_0$).

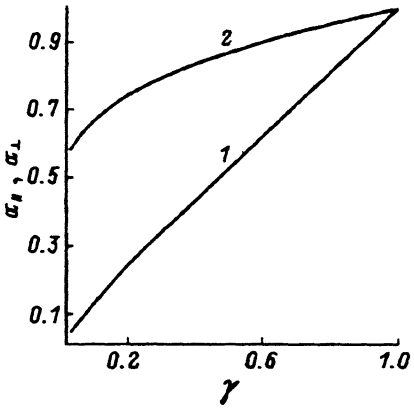


Рис. 3. Зависимости радиусов экситона от параметра анизотропии. *1* — $a_\parallel$, *2* — $a_\perp$.

Численные оценки коэффициентов D и d с использованием выражений (12a), (14)–(16) и данных рис. 3 показывают, что их значения отличаются незначительно ($d/D = 1$–1.15 при $\gamma = 1$–0.2). Поэтому с достаточной степенью точности можно считать $d = D$. Тогда выражение (12) принимает вид

$$p_{ik} = -\frac{1}{\varepsilon_i^2}\Big\{ - P_i^2 \Lambda_k m[F(x) + DG(x)] + M_{ik} q[f(x) + Dg(x)] + \\ + 2(\varepsilon_i^\infty - \varepsilon_i^0)\Gamma_i(\omega_0^i/\omega)^2\Big\} + p_{ik}^0, \qquad (17)$$

где

$$M_{ik} = \frac{dP_i^2}{dS_k} + \frac{\partial\mu}{dS_k}\frac{P_i^2}{\mu_\perp}\frac{Q}{q}.$$

Первый член в (17) характеризует сильный резонанс и возникает из-за модуляции деформацией ширины запрещенной зоны, второй — слабый резонанс — возникает за счет зависимости от деформации дипольных матричных элементов и приведенных эффективных масс. Поскольку дисперсионные зависимости этих членов имеют противоположный знак, то, если Λ_k и M_{ik} одного знака, эти вклады вблизи края

фундаментального поглощения являются конкурирующими. Сильным резонансом определяется дисперсия p_{ik} в непосредственной близости от края, в то время как при удалении от края доминирующим становится второй член (17) до тех пор, пока не проявляется влияние оптических фононов.

Соотношение же электронного и экситонного вкладов, как уже упоминалось, определяется коэффициентом D, величина которого существенным образом зависит от значения $\Phi^2(0)$.

Проведем теперь анализ экспериментальных данных относительно p_{33}, p_{13}, p_{31} вблизи края поглощения. Как видно из (12), p_{33} и p_{13} различаются только квадратами матричных элементов P_i^2. Согласно нашим экспериментальным данным (рис. 2), наклон дисперсионных зависимостей p_{33} и p_{13} отличается на порядок, что хорошо согласуется с данными по оптическому поглощению [20], из которых следует, что переход с $\mathbf{E} \parallel C_6$ на порядок интенсивней оптического перехода с $\mathbf{E} \perp C_6$ вблизи фундаментального края. Другой яркой особенностью эффекта фотоупругости является сильная частотная зависимость p_{31} (рис. 2). Наши расчеты ($E_g = 2.02\,\mathrm{eV}$, $E_{ex}^0 = 0.03\,\mathrm{eV}$) показывают, что экспериментальные данные вблизи края могут быть описаны только с помощью экситонного вклада в ε, обладающего существенно большей дисперсией по сравнению с электронным.

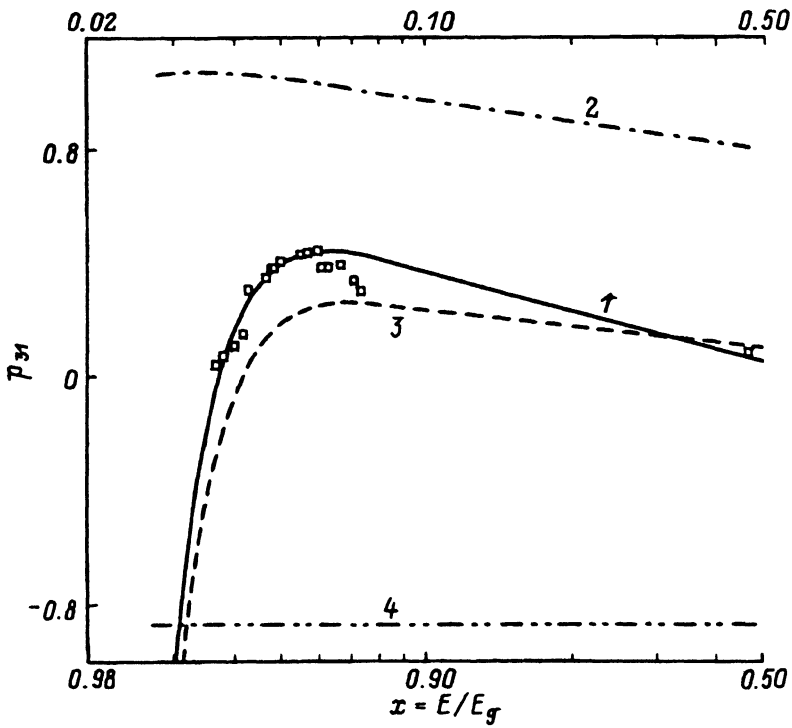


Рис. 4. Дисперсионная зависимость фотоупругого коэффициента p_{31} (изотропный случай, $\gamma = 1$).

Точки — эксперимент, линии — теория: *1* — $p_{31}^{el} + p_{31}^{ex} + p_{31}^{0}$, *2* — p_{31}^{el}, *3* — p_{31}^{ex}, *4* — p_{31}^{0}.

Значения параметров ближних зон, бездисперсионного вклада в фотоупругий эффект (p_{ik}) и констант Грюнайзена (Γ_{ik}) оптических ветвей, вносящих вклад в фотоупругость GaSe; $\gamma = 0.26$, $M_{ik} = \frac{dP_1^2}{dS_k} + \frac{\partial\mu}{dS_k}\frac{P_\perp^2}{\mu_\perp}\frac{Q}{q}$

ik	Λ_{ik}, eV	P_1^2, 10^{-29} g · eV	M_{ik}, $10^{-29}\,g \cdot eV$	p_{ik}^0	Γ_{ik}
13	6	3	7.6	−0.056	2
33	6	29	43	−0.02	10
31	−10	29	−68	−0.31	−5

Расчет значения коэффициента D (со значениями $\mu_\parallel$ из [17]) показывает, что в изотропном случае ($\gamma \simeq 1$) экситонный вклад в фотоупругость составляет лишь 0.012 от электронного вклада. Поэтому для того чтобы согласовать экспериментально наблюдаемую дисперсию p_{31} с результатами расчета, приходится брать величины P_3^2 и M_{ik} столь большими, что соответствующий электронный вклад в p_{31} приобретает неправдоподобно большую величину $\simeq 1$, которую приходится компенсировать близким по величине и обратным по знаку вкладом дальних зон p_{31}^0 (рис. 4).

В то же время при большой анизотропии ($\gamma \cong 0.26$ [19]) относительная роль экситонного вклада возрастает примерно в 4 раза, как это можно видеть из выражения для D (12a). При этом величины P_3^2 и M_{ik}, дающие согласие с экспериментом, уменьшаются в несколько раз и соответственно p_{31}^{el} и p_{31}^0 приобретают разумные значения ~ 0.3 (рис. 5).

Таким образом, анизотропные свойства GaSe ярко проявляются в дисперсионной зависимости p_{31} и приводят к тому, что экситонный вклад играет определяющую роль в дисперсии вблизи края поглощения. Результаты расчета для констант p_{33}, p_{13}, p_{31} с параметрами, представленными в таблице, хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 2) вблизи края поглощения. Отношение полученных таким способом значений P_1^2 и P_3^2 близко к вычисленному из данных [20] по оптическому поглощению ($P_3^2/P_1^2 \sim 10$), и значения Λ_1 и Λ_3 практически совпадают с величиной и соотношением этих констант, полученных в работах по смещению экситонных линий под влиянием давления [21,22]. Если учесть, что $\Lambda_3 > 0$ [21], а $\Lambda_1 < 0$ [22], то можно утверждать, что p_{33} и $p_{13} < 0$, а $p_{31} > 0$.

Для объяснения поведения p_{ik} вдали от края оценим возможное влияние оптических фононов на фотоупругий эффект (третье слагаемое в выражении для p_{ik} (12)). Для этого мы воспользуемся экспериментальными данными ($\omega_0^3 = 230\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\omega_0^1 = 237\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\varepsilon_1^\infty = 7.45$, $\varepsilon_1^0 = 9.8$, $\varepsilon_3^\infty = 7.1$, $\varepsilon_3^0 = 7.6$), полученными из дисперсионных зависимостей диэлектрической проницаемости в инфракрасной области спектра [23]. Результаты расчета p_{ik} с учетом всех вкладов, включая и вклад оптических фононов, с параметрами, приведенными в таблице, хорошо согласуются с экспериментом (рис. 2) во всем исследованном интервале оптического спектра. Из рисунка видно, что использование метода температурного изменения ширины запрещенной зоны для исследования поведения p_{ik} (сплошные линии) вблизи края поглощения дает до-

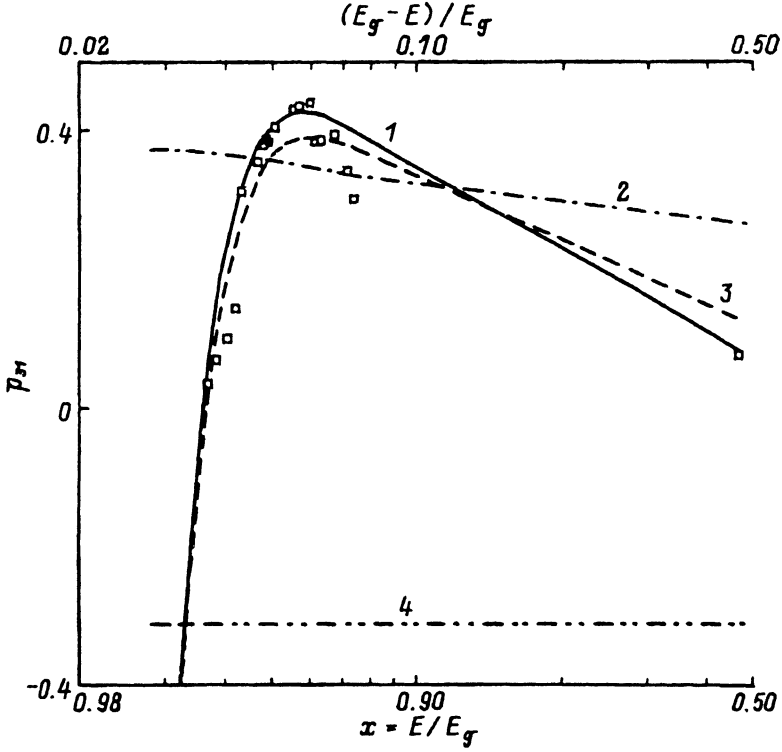


Рис. 5. Дисперсионная зависимость фотоупругого коэффициента p_{31} (анизотропный случай, $\gamma = 0.26$).

Точки — эксперимент, линии — теория: *1* — $p_{31}^{el} + p_{31}^{ex} + p_{31}^{0}$, *2* — p_{31}^{el}, *3* — p_{31}^{ex}, *4* — p_{31}^{0}.

статочно точное представление об их дисперсионных свойствах (штриховые линии).

В работе получены экспериментальные данные о значениях компонент тензора фотоупругости GaSe p_{33}, p_{31} и p_{13} как в непосредственной близости, так и вдали (вплоть до средней ИК-области) от края фундаментального поглощения. Эти данные обнаруживают большую анизотропию как величины, так и дисперсионных зависимостей фотоупругого тензора вблизи края поглощения. Вдали от края наблюдается рост значений всех компонент тензора.

Для анализа механизмов фотоупругости привлечена модель виртуальных электронных и экситонных переходов (вблизи от края), а также учтен вклад оптических фононов в фотоупругость (вдали от края).

В результате обнаружено, что анизотропия приведенных эффективных масс электрона и дырки существенным образом определяет соотношение вкладов в p_{ik} от прямых электронных и экситонных переходов; наблюдаемая на эксперименте дисперсия вблизи края может быть объяснена лишь при наличии большой анизотропии ($\mu_{\parallel}/\mu_{\perp} \sim 5$) эффективных масс.

Рост p_{ik} вдали от края удовлетворительно объясняется влиянием оптических фононов на фотоупругий эффект.

Из сравнения теории с экспериментом получены оценки значений дипольных матричных элементов, изменения их с деформацией, констант деформационного потенциала, а также констант Грюнайзена оптических фононных ветвей.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 95-02-04093-*a*).

Список литературы

[1] Г.Л. Беленький, В.Б. Стопачинский. УФН **140**, *2*, 233 (1983).
[2] C. Hamaguchi, K. Wasa, M. Yamawaki. Phonon Scattering in Condensed Matter / Ed. H.J. Maris. Plen. N.Y.–London (1979). P. 441–444.
[3] S. Adachi, C. Hamaguchi. J. Phys. Soc. Jap. **48**, *6*, 1981 (1980).
[4] В.М. Рысаков, Ю.В. Аристов. ЖТФ **56**, *4*, 750 (1986).
[5] Н.С. Аверкиев, Ю.В. Илисавский, Л.А. Кулакова. Акуст. журн. **40**, *1*, 151 (1994).
[6] M. Schlüter. Nuovo Cimento **13**, *2*, 313 (1973).
[7] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. Наука. М. (1972).
[8] R. Berkowicz, T. Skettrup. Phys. Rev. **B11**, *6*, 2316 (1975).
[9] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Наука. М. (1978).
[10] R.W. Dixon. IEEE Trans. **QE-3**, 87 (1967).
[11] А.М. Дьяконов, Ю.В. Илисавский, Л.А. Кулакова. ФТТ **14**, *1*, 95 (1972).
[12] Ле хан Бинь, В.К. Субашиев. ФТП **4**, *12*, 2291 (1970).
[13] T.A. McMath, J.C. Irwin. Phys. Stat. Sol. (a) **38**, *2*, 731.
[14] Дж. Най. Физические свойства кристаллов. Мир. М. (1967).
[15] C.W. Higginbotham, M. Cardona, F.H. Pollak. Phys. Rev. **184**, 821 (1969).
[16] D.F. Nelson, M. Lax. Phys. Rev. **B3**, 2778 (1971).
[17] E. Mooser, M. Schlüter. Nuovo Cimento **18**, *1*, 164 (1973).
[18] Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин, Е.М. Гамарц, М.И. Караман, В.П. Мушинский. Письма в ЖЭТФ **27**, *6*, 341 (1978).
[19] L. Fritsche, F.D. Heidt. Phys. Stat. Sol. **35**, *2*, 987 (1969).
[20] Г.А. Ахундов, С.А. Мусаев, А.Э. Бахышев, Н.М. Гасанлы, А.Г. Мусаев. ФТП **9**, *1*, 142 (1975).
[21] V.V. Panfilov, S.I. Subbotin, L.F. Vereshchagin, I.I. Ivanov, R.T. Molchanova. Phys. Stat. Sol. (b) **72**, 823 (1975).
[22] Н.П. Гавалешко, М.В. Курик, Г.Б. Делевский, З.Д. Ковалюк, А.И. Савчук, И.Ф. Скицко. УФЖ **19**, *10*, 1741 (1974).
[23] P.C. Leung, G. Andermann, W.G. Spitzer, C.A. Mead. J. Phys. Chem. Sol. **27**, *1*, 849 (1966).