

© 1991

## ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ GaSe и InSe

*Р. М. Акопян, Ю. Н. Берозашвили, О. В. Гоголин,  
В. Ш. Ижнайшвили, Е. Г. Цицишвили*

Исследован фотовольтаический эффект в слоистых кристаллах GaSe и InSe. Определены коэффициент анизотропии краевого поглощения  $K = \alpha_{\parallel} / \alpha_{\perp}$ , константы спин-орбитального взаимодействия  $\delta_1$  и  $\delta_2$ , а также отношение сил осцилляторов  $f_{\parallel} / f_{\perp}$  для этих кристаллов.

Многие полупроводниковые соединения  $A_2B_6$  и  $A_3B_6$  принадлежат к кристаллам гексагональной сингонии. Осевая симметрия этих кристаллов диктует различие их свойств вдоль гексагональной оси  $C$  и в перпендикулярном ей направлении. Это касается и оптических свойств гексагональных кристаллов; соответствующий им тензор диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{ij}$  имеет два различных главных значения  $\epsilon_{\parallel}$  и  $\epsilon_{\perp}$ . Степень же анизотропии, т. е. количественное отличие величин  $\epsilon_{\parallel}$  и  $\epsilon_{\perp}$  друг от друга, для того или иного кристалла определяется его конкретной пространственной структурой.

Слоистые кристаллы, в частности кристаллы GaSe и InSe, обладают ярко выраженной анизотропией оптических свойств. Они характеризуются двумя заметно различающимися показателями преломления  $n_{\parallel}$  и  $n_{\perp}$ , отвечающими ориентации вектора поляризации световой волны  $e$  вдоль оси  $C$  и в перпендикулярном ей направлении соответственно [1]. Для этих кристаллов характерна также сильная зависимость интенсивности краевого поглощения света от угла между вектором поляризации  $e$  и осью  $C$  [2]; прямые оптические переходы из верхней валентной зоны в этих кристаллах дипольно разрешены при  $e \parallel C$ , а переходы с  $e \perp C$  разрешены только при учете спин-орбитального взаимодействия. Это обусловлено структурой энергетических зон, ответственных за фундаментальное поглощение.

В настоящей работе на основе групповых соображений обсуждается теория спин-орбитального взаимодействия в соединениях со структурой типа GaSe, получена связь коэффициента анизотропии краевого поглощения  $K = \alpha_{\parallel} / \alpha_{\perp}$  с константами  $\delta_1$  и  $\delta_2$  этого взаимодействия, предпринята попытка определения величины  $K$  для кристаллов GaSe и InSe на основе изучения спектров фотовольтаического эффекта.

### 1. Эксперимент

В случае слоистых кристаллов корректное определение коэффициентов поглощения света  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  непосредственно на основе данных по измерению пропускания связано с рядом трудностей. Это и технология получения совершенной поверхности, содержащей гексагональную ось, и необходимость учета многократных отражений света. Первая трудность может быть устранена при наклонном падении света на естественную, перпендикулярную оси  $C$ , поверхность кристалла. Методика определения коэффициентов поглощения  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  на основе измерений фотовольтаического эффекта,

предпринятая в работе [3], позволяет, по-видимому, избежать трудностей, связанных с внутренним отражением.

Измерения фотовольтаического эффекта проводились на сравнительно толстых выколотых пластинах ( $d \sim 0.1 \div 0.3$  мм) InSe и GaSe. Поверхность кристаллов, перпендикулярная оси  $C$ , освещалась светом из монохроматора через полупрозрачные золотые контакты (вставка на рис. 2). Величина возникающей фотоэдс во всех экспериментах была строго пропорциональна количеству падающих на образец квантов. Спектральная зависимость фотоэдс для InSe и GaSe представлена на рис. 1. Экстремумы на кривых 1, 2 соответствуют максимумам экситонного поглощения. В целом спектральное распределение фотоэдс хорошо отслеживает спектр оптического поглощения кристаллов; это, возможно, обусловлено малой под-

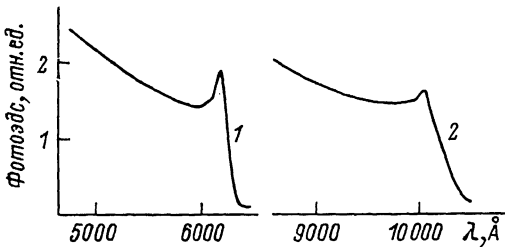


Рис. 1. Спектральная зависимость фотоэдс для кристаллов GaSe (1) и InSe (2).

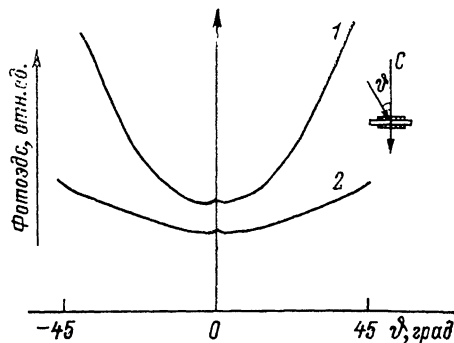


Рис. 2. Зависимость фотоэдс от угла падения света  $\varphi$  для кристаллов GaSe (1) и InSe (2).

вижностью электронов поперек слоев. Кристаллы помещались в механическое устройство, позволяющее вращать их вокруг оси, перпендикулярной оси  $C$ , и непосредственно записывать величину фотоэдс от величины угла падения света  $\varphi$  при фиксированной длине волны. Пример записи величины фотоэдс для света, поляризованного перпендикулярно плоскости падения,  $U_p(\varphi)$ , приведен на рис. 2.

Такие измерения позволяют определить коэффициент анизотропии поглощения  $K = \alpha_{\parallel} / \alpha_{\perp}$ . В работе [3] для величины  $K$  было получено следующее выражение:

$$K = \frac{U_p(\varphi, \lambda) - U_p(0, \lambda) \cos^2 \varphi}{U_p(0, \lambda) \sin^2 \varphi}, \quad (1)$$

где  $\varphi$  — угол преломления. Выражение (1) справедливо при малых углах падения  $\varphi \leq 25^\circ$ , когда отражение света от внешней поверхности кристалла слабо зависит от угла  $\varphi$ .

В результате обработки экспериментальных данных получено: для GaSe  $K=23$  (при  $\lambda \approx 6250$  Å), для InSe  $K=12$  (при  $\lambda = 10\,000$  Å); выбранные длины волн соответствуют оптическому переходу в нижнее экситонное состояние.

## 2. Теория

Обычно при изучении слоистых кристаллов типа GaSe на основе групповых соображений исходят из симметрии отдельного слоя, пространственная группа которого для GaSe есть  $D_{3h}$ ; это связано со слабым межслоевым взаимодействием в этих кристаллах [4].

Простая группа  $D_{3h}$ , как и изоморфная ей группа  $C_{6v}$ , имеет шесть представлений, из которых четыре представления  $\Gamma_1^{\pm}$ ,  $\Gamma_2^{\pm}$  (в обозначениях, принятых в книге [5]) — одномерные, два  $\Gamma_3^{\pm}$  — двумерные. В двойной группе  $D_{3h} \times D^{1/2}$  имеются три двумерных представления:  $\Gamma_4 = D^{1/2}$ ,  $\Gamma_5$  и  $\Gamma_6$ ; при этом  $\Gamma_1^+$ ,  $\Gamma_2^+ \rightarrow \Gamma_1$ ,  $\Gamma_1^-$ ,  $\Gamma_2^- \rightarrow \Gamma_5$ ,  $1_3^- \rightarrow \Gamma_4 + \Gamma_6$ ,  $\Gamma_3^+ \rightarrow \Gamma_5 + \Gamma_6$ .

Считается, что в слоистых кристаллах типа GaSe, нижняя зона проводимости в точке  $\Gamma$  отвечает представлению  $\Gamma_{2c}$  ( $\Gamma_5$ ); базисная функция  $\psi_c$  преобразуется как  $z$ -компонента полярного вектора. Верхняя валентная зона отвечает симметричному представлению  $\Gamma_{1v}^+$  ( $\Gamma_1$ ); базисная функция  $\psi_{1v}^+$  преобразуется как  $z^2$ . Ниже зоны  $\Gamma_{1v}^+$  приблизительно на 0.5 эВ расположена двукратно вырожденная зона  $\Gamma_{3v}^-$ ; соответствующая ей базисная функция  $\psi_{3v}^-$  преобразуется как  $xz$  и  $yz$ . Краевое поглощение обусловлено прямыми переходами в основное экситонное состояние, связанное с ближайшими зонами  $\Gamma_{1v}^+$  и  $\Gamma_{2c}$ ; эти переходы в дипольном приближении разрешены только лишь при  $e||C$ . Таким образом, краевое поглощение должно быть полностью поляризовано. Однако при учете спина происходит спин-орбитальное смешивание валентных зон  $\Gamma_{1v}^+$  и  $\Gamma_{3v}^-$  [4]. В результате вероятность оптического поглощения при поляризации света, перпендикулярной оптической оси  $C$ , вблизи края становится отличной от нуля.

Спин-орбитальное взаимодействие в гексагональных кристаллах класса  $C_{6v}$  изучалось в работе [6] групповыми методами. Как уже отмечалось, группы  $D_{3h}$  и  $C_{6v}$  изоморфны, поэтому результаты, полученные в [6], могут быть использованы в интересующем нас случае слоистых кристаллов. Вкратце они состоят в следующем.

Феноменологический гамильтониан, описывающий спин-орбитальное взаимодействие валентных зон  $\Gamma_{1v}^+$  и  $\Gamma_{3v}^-$ , имеет вид

$$\mathcal{H}_{SO} = \delta_1 \sigma_x J_x + \delta_2 (\sigma_x J_x + \sigma_y J_y), \quad (2)$$

где  $\sigma_i$  и  $J_i$  — матрицы оператора спина и полного момента дырки;  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  — константы спин-орбитального взаимодействия. Гамильтониан  $\mathcal{H}_{SO}$  определен в базисе  $\{z^2\alpha_v, z^2\beta_v, xz\alpha_v, xz\beta_v, yz\alpha_v, yz\beta_v\}$ , где  $\alpha_v = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix}$ ,  $\beta_v = \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix}$ . В подпространстве функций  $\{z^2\alpha_v, xz\beta_v, yz\beta_v\}$  и  $\{z^2\beta_v, xz\alpha_v, yz\alpha_v\}$   $6 \times 6$  матрица гамильтониана  $\mathcal{H}_{SO}$  распадается на две одинаковые  $3 \times 3$  подматрицы, которые диагностируются в следующем базисе:

$$F_1 = \begin{cases} \alpha_+ S_0 \alpha_v + \alpha_- S_+ \beta_v, \\ \alpha_+ S_0 \beta_v + \alpha_- S_+ \alpha_v. \end{cases}$$

$$F_2 = \begin{cases} S_- \alpha_v, \\ S_- \beta_v, \end{cases}$$

$$F_3 = \begin{cases} \alpha_- S_0 \alpha_v - \alpha_+ S_+ \beta_v, \\ \alpha_- S_0 \beta_v - \alpha_+ S_+ \alpha_v. \end{cases} \quad (3)$$

$$S_0 = |z\rangle, \quad S_{\pm} (1/\sqrt{2}) |(x \pm iy)z\rangle.$$

Собственные значения  $E_i$ , соответствующие волновым функциям  $F_i$ , имеют вид

$$E_1 = E_0 + \frac{1}{2} (\delta\varepsilon - \Delta_{12} - \delta_1),$$

$$E_2 = E'_0 - \frac{1}{2} (\delta\varepsilon - \Delta_{12} + \delta_1),$$

$$E_3 = E'_0 + \delta_1. \quad (4)$$

В соотношениях (3) (рис. 3, а) энергии  $E_0$  и  $E'_0 = E_0 - \Delta_{12}$  определяют положение потолка валентных зон ( $\Gamma_{1v}^+$  и  $\Gamma_{3v}^-$  соответственно) без учета спина; учет спин-орбитального взаимодействия приводит к следующим изменениям (рис. 3, б).

Во-первых, нижняя четырехкратно вырожденная зона  $\Gamma_{3v}^- \times \Gamma_4$  расщепляется ( $E'_0 \rightarrow E_2, E_3$ ); величина спин-орбитального расщепления

$\Delta_{S0} = E_2 - E_3$  связана с феноменологическими константами гамильтониана  $\mathcal{H}_{S0}$ ,  $\delta_1$  и  $\delta_2$  соотношением

$$\Delta_{S0} = \frac{1}{2}(3\delta_1 + \delta_2 - \Delta_{12}), \quad (5)$$

где разность энергий  $\delta\varepsilon = E_1 - E_3$  равна

$$\delta\varepsilon = \sqrt{(\Delta_{12} + \delta_1)^2 + 8\delta_2^2}. \quad (6)$$

Во-вторых, верхняя валентная зона  $\Gamma_{1v}^+ \times \Gamma_4$  смещается на энергию  $\Delta = (1/2)(\delta\varepsilon - \Delta_{12} - \delta_1)$ . Наконец, к состояниям  $S_0$  верхней валентной зоны  $\Gamma_{1v}^+$  примешиваются состояния  $S_{\pm} = (1/\sqrt{2})|(x \pm iy)z|$  ниже расположенной зоны  $\Gamma_{3v}$ ; при этом весовые множители  $\alpha_+$  и  $\alpha_-$  равны

$$\alpha_{\pm} = \sqrt{\frac{1}{2}\left(1 \pm \frac{\Delta_{12} + \delta_1}{\delta\varepsilon}\right)}. \quad (7)$$

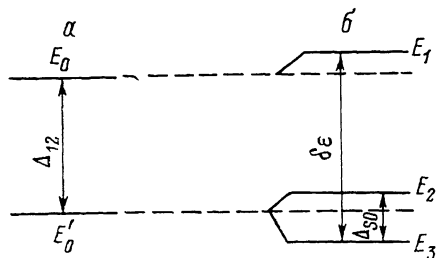


Рис. 3. Энергетическая схема валентных зон  $\Gamma_{1v}^+$  и  $\Gamma_{3v}$  без учета (а) и с учетом (б) спин-орбитального взаимодействия.

Как следует из равенства (7), коэффициенты  $\alpha_+$  и  $\alpha_-$  определяются феноменологическими константами  $\delta_1$  и  $\delta_2$ ; при этом если  $\delta_2 \rightarrow 0$ , то  $\alpha_+ \rightarrow 1$ ,  $\alpha_- \rightarrow 0$ .

В силу смешивания валентных зон разной симметрии становится отличной от нуля вероятность оптических переходов из верхней валентной зоны в зону проводимости при  $e \perp C$ ,  $W_1^+$ . Для отношения вероятностей  $W_1''/W_1^+$ , согласно верхнему из соотношений (3), легко получить

$$\frac{W_1''}{W_1^+} = \frac{2|\alpha_+|^2|p_{\parallel}|^2}{|\alpha_-|^2|p_{\perp}|^2}, \quad (8)$$

где матричные элементы оператора импульса  $p_{\parallel}$  и  $p_{\perp}$  есть константы, определяющие взаимодействие между валентной зоной и зоной проводимости —  $c$ - $v$ -взаимодействие.

### 3. Обсуждение результатов

Отношение вероятностей оптических переходов  $W_1''/W_1^+$ , определяемое равенством (8), характеризует оптическую анизотропию, в частности анизотропию поглощения в области оптических переходов  $\Gamma_{1v}^+ \rightarrow \Gamma_{2c}$ . В случае кристаллов GaSe и InSe край фундаментального поглощения, как уже отмечалось, связан именно с этими зонами, так как следующая валентная зона расположена существенно ниже. Поэтому для кристаллов GaSe и InSe в области краевого экситонного поглощения можно считать, что анизотропия поглощения, т. е. отношение  $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$ , определяется величиной  $W_1''/W_1^+$ .

В настоящей работе наряду с определением коэффициента анизотропии поглощения  $K$  сделана попытка определения феноменологических констант  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  и  $|p_{\parallel}|/|p_{\perp}|$  для кристаллов GaSe и InSe. Насколько нам известно, таких данных до настоящего времени нет; определена лишь сила осциллятора  $f_{\perp} \sim |p_{\perp}|^2$  [7, 8]. С другой стороны, для слоистых кристаллов кубическое приближение скорее всего неприменимо.

Как следует из соотношений (5), (6), константы  $\delta_1$  и  $\delta_2$  могут быть определены на основе данных по спин-орбитальному расщеплению  $\Delta_{S0}$  и энергетической разности  $\delta\varepsilon$ . При этом величина  $p_{\parallel}/p_{\perp}$ , согласно соотно-

шению (8), может быть вычислена с помощью коэффициента анизотропии краевого поглощения

$$\frac{|p_{\parallel}|^2}{|p_{\perp}|^2} = \frac{|\alpha_{-}|^2}{2|\alpha_{+}|^2} K. \quad (9)$$

Для определения констант спин-орбитального взаимодействия  $\delta_1$  и  $\delta_2$  нами были использованы данные, полученные в работах [9, 10] при изучении спектров поглощения и отражения в кристаллах GaSe и InSe. Для GaSe:  $\Delta_{SO}=0.3$  эВ,  $\delta\varepsilon=1.3$  эВ,  $\Delta_{12}=0.8$  эВ; для InSe:  $\Delta_{SO}=0.35$  эВ,  $\delta\varepsilon=1.2$  эВ,  $\Delta_{12}=0.7$  эВ.

На основе этих данных с помощью соотношений (5), (6) и (9) нами получено следующее. Для GaSe:  $\delta_1 \simeq 0.03$  эВ,  $\delta_2 \simeq 0.12$  эВ,  $|p_{\parallel}|^2/|p_{\perp}|^2 \simeq 0.11$  К; для InSe:  $\delta_1 \simeq 0.03$  эВ,  $\delta_2 \simeq 0.1$  эВ,  $|p_{\parallel}|^2/|p_{\perp}|^2 \simeq 0.12$  К.

Что касается величин  $|p_{\parallel}|/|p_{\perp}|$ , то, используя полученные в разделе 1 значения коэффициента  $K$ , имеем следующее. Для GaSe:  $|p_{\parallel}|^2/|p_{\perp}|^2 \simeq 2.5$ ; для InSe:  $|p_{\parallel}|^2/|p_{\perp}|^2 \simeq 1.6$ .

Таким образом, для слоистых кристаллов GaSe и InSe характерны заметная анизотропия спин-орбитального взаимодействия ( $\delta_2/\delta_1 \simeq 4$  для GaSe,  $\delta_2/\delta_1 \simeq 3.3$  для InSe) и более слабая анизотропия междзонного взаимодействия ( $|p_{\parallel}|/|p_{\perp}| \sim 1.6$  для GaSe,  $|p_{\parallel}|/|p_{\perp}| \sim 1.3$  для InSe).

#### Список литературы

- [1] Соболев В. В. Зоны и экситоны халькогенидов галлия, индия и таллия. Кишинев; Штиница, 1982. С. 271.
- [2] Fielding P., Fisher G., Moozer E. // J. Phys. Chem. 1959. V. 8. P. 434—438.
- [3] Аюпян Р. М., Берозашвили Ю. Н., Гоголин О. В., Имнаишвили В. И., Ковалюк З. Д. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 2. С. 82—85.
- [4] Mooser E., Schlutter M. // Nuovo Cimento. 1973. V. 18. N 1. P. 164—185.
- [5] Бассани Ф., Пастори Паравичини Дж. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. М.: Наука, 1982. С. 391.
- [6] Бир Г. А., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М.: Наука, 1972. С. 583.
- [7] Силаев Э. Ю., Соловьев Л. Е., Халилов В. Х. // Опт. и спектр. 1972. Т. 32. С. 346—349.
- [8] Camassel J. // Phys. Rev. 1978. V. 12. P. 2411—2415.
- [9] Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, V. 17. Semiconductors, Springer-Verlag, 1983.
- [10] Doni E., Girlanda R., Grasso V., Balzarotti, Piacentini M. // Nuovo Cimento. 1979. V. 51B. N 1. P. 151—159.

Институт кибернетики АН ГССР  
Тбилиси

Поступило в Редакцию  
11 декабря 1990 г.