

©1995

РАСЧЕТ МНОГОФОНОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ ТРОЙНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В.Г.Тюттерев

Сибирский физико-технический институт
при Томском государственном университете,
634050, Томск, Россия
(Поступила в Редакцию 10 июня 1994 г.)

Проведен расчет коэффициента поглощения света в тройных кристаллах с решеткой халькопирита $ZnGeP_2$ и $CdGeP_2$ в окрестности рабочей частоты CO_2 лазера. Показано, что в рамках модели независимых элементарных ячеек экспериментально наблюдаемые частотная и температурная зависимости коэффициента поглощения могут быть объяснены процессами с участием трех и четырех фононов.

Полупроводники $ZnGeP_2$ и $CdGeP_2$ привлекают в последние годы внимание в связи с перспективами их использования в качестве нелинейных оптических материалов в инфракрасном диапазоне [1]. К настоящему времени получены эффекты параметрической генерации, удвоения частоты, генерация суммарных и разностных частот [2-4]. Коэффициент поглощения света для кристаллов рассматриваемой группы в области прозрачности измерен экспериментально в работах [2-4]. Актуальная область длин волн, соответствующая рабочей частоте CO_2 лазера, попадает на длинноволновый край окна прозрачности. Коэффициент поглощения обнаруживает здесь заметную частотную зависимость [2-4]. По энергии эта область соответствует нескольким квантам колебаний решетки. Представляет поэтому интерес теоретическое исследование собственного вклада в поглощение света, обусловленного многофононными процессами.

Многофононное поглощение в кристаллах связано с агармоническим характером взаимодействия атомов в решетке и с нелинейной зависимостью электрического дипольного момента от атомных смещений. Коэффициент поглощения для неполяризованного света может быть выражен в терминах мнимой части диэлектрической восприимчивости [5,6]:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega}{N(\omega)c} \sum_{\gamma} \text{Im} \chi_{\gamma\gamma}(\omega), \quad (1)$$

где $N(\omega)$ — показатель преломления, c — скорость света, ω — частота света, тензор диэлектрической восприимчивости $\chi_{\mu\nu}(\omega)$ представляет

$$\chi_{\mu\nu}(t) = i\theta(t)\langle [M_\mu(t)M_\nu(0)] \rangle. \quad (2)$$

Угловые скобки означают температурное усреднение с матрицей плотности ангармонического кристалла, вектор $\mathbf{M}(t)$ — оператор дипольного момента в Гайзенберговском представлении.

Дипольный момент кристалла представляется суммой дипольных моментов отдельных пар атомов [5]:

$$\mathbf{M} = \sum_b \mathbf{m}^b(\mathbf{r}_b).$$

Здесь $\mathbf{r}_b = \mathbf{R}_p - \mathbf{R}_h$, $\mathbf{R}_{p,h}$ — положение атомов. Полагая $\mathbf{R}_p = \mathbf{R}_p^0 + \mathbf{u}_p$, где \mathbf{R}_p^0 — равновесное положение, \mathbf{u}_p — смещение, и разлагая $\mathbf{m}^b(\mathbf{r})$ в ряд Фурье, можно свести расчет диэлектрической восприимчивости к вычислению корреляторов вида $\langle \exp\{i\mathbf{k}(\mathbf{u}_n(t) - \mathbf{u}_m(t))\} \exp\{i\mathbf{q}(\mathbf{u}_p(0) - \mathbf{u}_h(0))\} \rangle$.

Модель независимых ячеек [5,7] пренебрегает многочастичными корреляторами $\langle \mathbf{u}_1(t_1) \dots \mathbf{u}_n(t_n) \dots \rangle$ за исключением парных корреляторов, относящихся к одной связи внутри элементарной ячейки

$$\sigma_1^b(t) = \langle \mathbf{u}_b(t)\mathbf{u}_b(0) \rangle. \quad (3)$$

Здесь $\mathbf{u}_b = \mathbf{u}_{ps} - \mathbf{u}_{pr}$, p — номер элементарной ячейки, s, r — номера атомов в ней.

В настоящее время отсутствуют надежные методы расчета функций $\mathbf{m}^b(\mathbf{r})$. В скалярной модели [7] для величины дипольного момента связи предложено эвристическое выражение

$$m^b(u) = e_0 m_0^b r_0^b e^{-2\xi_b u}. \quad (4)$$

Здесь e_0 — заряд электрона, r_0^b — равновесная длина связи, m_0^b , ξ_b — параметры модели, определяемые из экспериментов по зависимости однофононных спектров от давления.

Разложение по кумулянтам [8] приводит к формуле для вклада в коэффициент поглощения от связи сорта b

$$\alpha_b(\omega) = \frac{2\pi(m_0^b)^2}{N(\omega)} \frac{\gamma_2^2}{\gamma_1} \frac{e_0^2}{\hbar c} \frac{1}{a_0} \frac{\omega}{\omega_r} \frac{F^b(\omega)}{(n(\omega) + 1)}. \quad (5)$$

Здесь a_0 , γ_1 , γ_2 геометрические характеристики решетки, $n(\omega)$ — Бозевская функция распределения, $F^b(\omega)$ — фурье-образ парного коррелятора дипольных моментов связи $\langle m^b(t)m^b(0) \rangle$, который с учетом приближения (4) сводится к разложению:

$$F^b(\omega) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(2\xi_b^2)^k}{k!} \sigma_k^b(\omega). \quad (6)$$

При этом k — кратная конволюция коррелятора смещений $\sigma_k^b(\omega)$ определяется через $\sigma_1^b(\omega)$ соотношением:

$$\sigma_k^b(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_{k-1}^b(\omega - \omega') \sigma_1^b(\omega') d\omega'. \quad (7)$$

Расчет функции $\sigma_1^b(\omega)$ представляет собой сложную и пока неразрешенную задачу. В работе [8] предложен модельный подход, в котором в качестве $\sigma_1^b(\omega)$ принимается точное решение для двухуровневой системы с частотой перехода ω_0 , ангармоническим образом взаимодействующей с совокупностью всех фононных частот кристалла. Это решение имеет вид [8]:

$$\sigma_1^b(\omega) \Big|_{\omega_0} = \frac{\hbar}{2M_b\omega_0} \left\{ \hat{\sigma}^b(\omega - \omega_0)(n(\omega_0) + 1) + \hat{\sigma}^b(\omega + \omega_0)n(\omega_0) \right\}, \quad (8)$$

где

$$\hat{\sigma}^b(\omega) = \sum_k \frac{1}{k!} \rho_k^b(\omega), \quad (9)$$

$$\rho_k^b(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{k-1}^b(\omega - \omega') \rho_1^b(\omega') d\omega', \quad (10)$$

$$\rho_1^b(\omega) = \frac{3}{4} \frac{\lambda_b^2 \hbar}{M_b \bar{\omega}} g^b(\omega), \quad (11)$$

$$g^b(\omega) = \begin{cases} G^b(\omega)(n(\omega) + 1), & \omega \geq 0, \\ G^b(|\omega|)n(|\omega|), & \omega < 0. \end{cases} \quad (12)$$

Здесь $G^b(\omega)$ — однофононная плотность состояний, λ_b — параметр ангармонического взаимодействия, определяемый на основе термодинамических свойств кристалла, M_b — приведенная масса колебания, $\bar{\omega}$ — некоторая усредненная частота. Частота перехода ω_0 двухуровневой системы ассоциируется с фононной частотой, и окончательное выражение для $\sigma_1^b(\omega)$ получается после усреднения (8) с плотностью колебательных состояний:

$$\sigma_1^b(\omega) = \frac{\hbar}{2M_b} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g^b(\omega_0)}{|\omega_0|} \hat{\sigma}^b(\omega - \omega_0) d\omega_0. \quad (13)$$

Функция $\rho_k^b(\omega)$, если пренебречь правилами отбора для волнового вектора, представляет собой, в сущности, k -фононную плотность состояний. Вклад k -го члена в $\hat{\sigma}^b(\omega)$ (в (9)) ограничен областью частот $(k-1)\omega_m \leq \omega \leq k\omega_m$, где ω_m — максимальное значение фононной частоты, и соответствует k -фононным процессам.

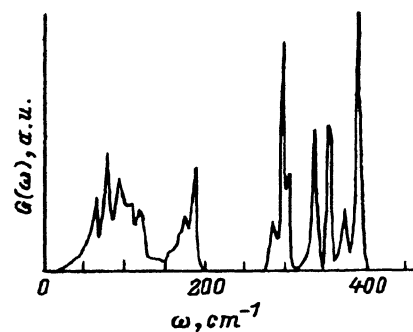


Рис. 1. Однофононная плотность состояний в кристалле CdGeP₂.

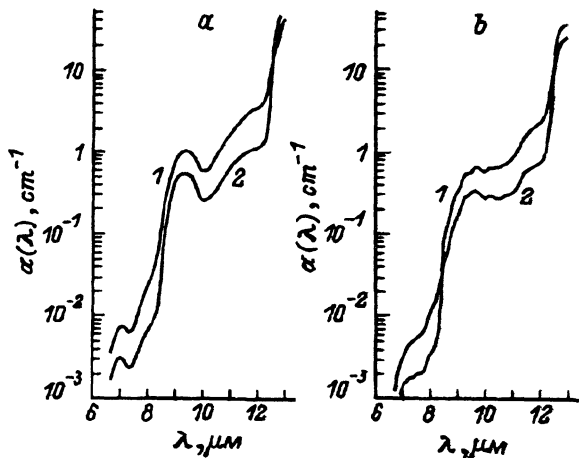


Рис. 2. Коэффициент поглощения света в кристаллах ZnGeP₂ (а) и CdGeP₂ (б) в многофононной области.

T (K): 1 — 300, 2 — 77.

Имея в виду анализ поглощения неполяризованного света в кристаллах $A^2B^4C_2^5$, имеющих ближайшие кристаллохимические аналоги среди группы A^3B^5 , можно пренебречь различиями в характеристиках связей А-С и В-С и принять для них значения параметров модели, определенные в [7,8] для бинарного аналога. Тогда

$$\alpha(\omega) = \sum_b \alpha_b(\omega), \quad (14)$$

где $b = AC, BC$.

Нами проведены расчеты коэффициента поглощения в рамках предложенного подхода для кристаллов ZnGeP₂, CdGeP₂ с параметрами оптического и механического ангармонизма, определенными в [7,8] для GaP. Необходимая для расчета однофононная плотность состояний $G(\omega)$ рассчитана нами [9,10] в модели Китинга.

Расчет показал, что в области длин волн 7–13 μm вклад в поглощение определяется членами с $k = 3, 4$, что соответствует трех- и четырехфононным процессам.

В колебательном спектре CdGeP₂ оптические ветви колебаний связей А-С и В-С отделяются запрещенной зоной от акустических ветвей [10]. Соответственно в плотности состояний (рис. 1) выделяется группа близко расположенных пиков, отделенных достаточно широкой щелью от акустической части спектра. Подобную структуру имеет и фоновый спектр ZnGeP₂ [9].

Температурное и конволюционное уширение размывает тонкие детали, однако общая структура плотности состояний воспроизводится в форме кривой для частотной зависимости коэффициента поглощения (рис. 2). Максимум поглощения находится на длине волны 9 μm и является результатом трехкратной конволюции (10) высокочастотной группы пиков в $G(\omega)$; минимум соответствует 10 μm . Экспоненци-

альный рост поглощения начинается с $12 \mu\text{m}$, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Поглощение для волн короче $9 \mu\text{m}$ определяется, согласно нашему расчету, четырехфоонными процессами.

С параметрами GaP расчет дает абсолютную величину поглощения в трехфоонной области на уровне 1 cm^{-1} , что согласуется с экспериментальными данными [2,3] с учетом имеющейся в них неопределенности. Температурная зависимость $\alpha(\omega)$ в ZnGeP_2 и CdGeP_2 , насколько нам известно, экспериментально не исследовалась. Расчетные данные (рис. 2) попадают в диапазон температурных значений, типичных как для бинарного аналога, так и для тройного соединения той же группы CdGeAs_2 [4].

Форма коэффициента поглощения топологически устойчива относительно варьирования параметров механического и оптического ангармонизма в достаточно широких пределах.

Таким образом, проведенный расчет дает основания сделать вывод о том, что структура длинноволнового края области прозрачности кристаллов ZnGeP_2 и CdGeP_2 может быть объяснена собственным поглощением света в кристалле, обусловленным трех- и четырехфоонными процессами.

Список литературы

- [1] Кесаманлы Ф.П., Рудь Ю.В. ФТП 27, 11/12, 1761 (1993).
- [2] Boyd G.D., Buehler E., Storz F.G., Wernick J.H. IEEE J. Quant. Electron. QE-8, 419 (1972).
- [3] Рудь Ю.В., Масагутова Р.В. Письма в ЖТФ 7, 167 (1981).
- [4] Iseler G.M., Kildal H., Menyuk N. J. Electr. Mater. 7, 737 (1978).
- [5] Bendow B. Sol. Stat. Phys. 33, 249 (1978).
- [6] Mills D.L., Dutler C.J., Sparks D.M. Dynamical properties of solids. N-H. Amsterdam (1980). 422 p.
- [7] Bendow B., Yukon S.P., Ying S.U. Phys. Rev. B10, 2286 (1974).
- [8] Bendow B., Lipson H.G., Yukon S.P. Phys. Rev. B16, 2684 (1977).
- [9] Тютюрев В.Г. ФТТ 31, 8, 264 (1989).
- [10] Тютюрев В.Г. Деп. в ВИНТИ, рег. № 14-61-B89 (1989).