

УДК 535.552

ЛИНЕЙНЫЙ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ И СТАТИЧЕСКАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

С. Ю. Давыдов, Е. И. Леонов

Методом связывающих орбиталей определены решеточные (ионные) вклады в линейную и квадратичную диэлектрические восприимчивости. Получены общие выражения для электрооптического коэффициента и статической диэлектрической проницаемости. Результаты расчетов для 13 тетраэдрических кристаллов удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным.

Если нецентросимметричный кристалл поместить в низкочастотное электрическое поле, его показатель преломления n изменится, причем добавка Δn будет пропорциональна первой степени поля. Это явление называется линейным электрооптическим эффектом или эффектом По-кельса, и описывается тензором электрооптических коэффициентов (ЭОК) γ [1]. Последние связаны с квадратичной диэлектрической восприимчивостью $\chi^{(2)}$ и диэлектрической непроницаемостью η известным соотношением [2]

$$r_{imk}(\omega) = -4\pi\chi_{kij}^{(2)}(0, \omega, \omega)\eta_{il}(\omega)\eta_{jm}(\omega). \quad (1)$$

Первые попытки расчета γ были предприняты в конце 60-х годов [3, 4]. Оказалось, что ЭОК может быть представлен в виде суммы электронной и ионной составляющих, описывающих соответственно реакцию валентных электронов и решетки на воздействие света и низкочастотного электрического поля. Наиболее последовательная теория линейного ЭО эффекта развита в [5-7]. В основе этих работ лежит хорошо известная диэлектрическая модель Филлипса—Ван Вехтена. В теорию вводится понятие заряда, локализованного на связи, ранее использовавшееся Диком и Оверхаузером в динамике решетки. Смещение этого заряда в поле описывает электронную составляющую ЭОК, которую, однако, в [6, 7] не рассчитывают, а берут из экспериментов по генерации второй гармоники. Ионная часть ЭОК, определяемая смещениями ионов в низкочастотном поле, также непосредственно не вычисляется. Отметим также, что в [6, 7] принят ряд допущений (см., например, аппроксимацию для симметричной части энергетической щели и предположение об отношении атомных радиусов), априорно оправдать которые довольно сложно. Таким образом, в настоящее время не существует замкнутой теории линейного ЭО эффекта. Здесь мы предложим простую теорию ЭОК в тетраэдрических кристаллах, основанную на методе связывающих орбиталей (МСО) Харрисона [8-10].

В соответствии с МСО выражение для энергии связи (в расчете на одну связь) может быть представлено в виде [8]

$$E = E_{ic} + V_0 + E', \quad (2)$$

где ионно-ковалентная составляющая энергии $E_{ic} = -2(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$, где V_2 и V_3 — ковалентная и полярная энергии; V_0 — энергия отталкивания; E' содержит все вклады, на зависящие от длины связи и внешнего поля.

Будем характеризовать связь вектором \mathbf{d} , проведенным от катиона к аниону. При наличии внешнего электрического поля \mathcal{E} выражение для полярной энергии может быть записано следующим образом [8]: $V_3 = [\varepsilon_h^c - \varepsilon_h^a - e\gamma d\mathcal{E}]/2$, где ε_h^c , ε_h^a — энергии sp^3 -орбиталей катиона и аниона, e — заряд позитрона, γ — масштабный множитель. Учитывая, что $V_2 \sim d^{-2}$ и $V_0 \sim d^{-4}$, найдем из условия равновесия

$$V_0 = -\alpha_c V_2, \quad (3)$$

где ковалентность связи $\alpha_c = -V_2/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$. Учтем теперь зависимость длины связи d от \mathcal{E} . Вводя параметр $\lambda = \frac{1}{d_0} \frac{\partial d}{\partial \mathcal{E}} \mathcal{E}$ (d_0 — длина связи при $\mathcal{E} = 0$) и считая $|\varepsilon_h^c - \varepsilon_h^a| \gg e\gamma d\mathcal{E}$, получим из (3) в линейном приближении

$$\lambda = \frac{1}{4} e\gamma \frac{\alpha_p}{\alpha_c} \frac{d_0 \mathcal{E}}{V_2}. \quad (4)$$

Параметр λ определяет реакцию решетки на внешнее электрическое поле.

Как показано в [8, 11], дипольный момент связи $\mathbf{p} = -\frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}}$ имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{p}_{ic}^{(0)} &= -e\gamma\alpha_p\mathbf{d}, \\ \mathbf{p}_{ic}^{(1)} &= -e^2\gamma^2\alpha_c^3\mathbf{d} (d_0\mathcal{E})/2V_2, \\ \mathbf{p}_{ic}^{(2)} &= 3e^3\gamma^3\alpha_p\alpha_c^4\mathbf{d} (d_0\mathcal{E})^2/8V_2^2, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где полярность $\alpha_p = (1 - \alpha_p^2)^{1/2}$. Эти выражения описывают реакцию электронной подсистемы. Момент $\mathbf{p}^{(1)}$ определяет линейную диэлектрическую восприимчивость $\chi_1 = (n^2 - 1)/4\pi$, $\mathbf{p}^{(2)}$ ответствен за квадратичную восприимчивость χ_{14} .

Для того чтобы учесть вклад решетки в χ_{14} , разложим все зависящие от d сомножители в выражении для $\mathbf{p}_{ic}^{(1)}$ по параметру λ . Тогда, обозначая квадратичный по полю ионный момент через p_c , получим

$$\tilde{\mathbf{p}}_{ic}^{(2)} = \frac{3}{8} \frac{e^3\gamma^3\alpha_p\alpha_c^2(1 - 2\alpha_p^2)}{48V_2^2} \mathbf{d}_0 (d_0\mathcal{E})^2. \quad (6)$$

Здесь уже все параметры определены для длины связи d_0 . Отсюда легко найти

$$\chi_{14}^{ion} = -\frac{\sqrt{3} N e^3 \gamma^3 d_0^3 \alpha_c^2 \alpha_p (1 - 2\alpha_p^2)}{48 V_2^2}. \quad (7)$$

Так как [8, 11]

$$\chi_{14}^l = \frac{\sqrt{3} N e^3 \gamma^3 d_0^3 \alpha_c^4 \alpha_p}{48 V_2^2}, \quad (8)$$

то, следовательно, полная квадратичная восприимчивость

$$\chi_{14} = \frac{\sqrt{3} N e^3 \gamma^3 d_0^3 \alpha_c^2 \alpha_p^3}{48 V_2^2}. \quad (9)$$

Линейный ЭОК для тетраэдрических кристаллов в соответствии с выражением (1) имеет вид

$$r_{41} = -4\pi\chi_{14}/n^4. \quad (10)$$

Тогда из (7)—(9) легко найти следующие соотношения

$$r_{41}^{ion}/r_{41}^l = -1 + \frac{\alpha_p^2}{\alpha_c^2}, \quad (11)$$

$$r_{41} = r_{41}^l \frac{\alpha_p^2}{\alpha_c^2}. \quad (12)$$

Из соотношения (11) следует, что для соединений с малой полярностью электронный и ионный вклады имеют разные знаки, причем $|r_{41}^{ion}| < |r_{41}^l|$

Результаты расчета (γ_{41} в ед. 10^{-12} м/В)

№ п/п		GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb	ZnSe	ZnTe	ZnS	CdTe	CuCl	CuBr	CuI
1	α_p	0.41	0.42	0.35	0.50	0.51	0.42	0.68	0.65	0.68	0.71	0.81	0.82	0.79
2	α_p^2/α_0^2	0.20	0.20	0.14	0.33	0.35	0.22	0.85	0.75	0.85	1.00	1.86	2.04	1.70
3	γ_{41} , эксперимент [8]	-2.63	-2.25	-4.04	-3.64	-4.82	-4.22	-4.45	-5.74	—	-6.47	-0.26	-0.87	-0.55
	γ_{41} , эксперимент [7]	-3.20	-2.73	—	—	—	—	-4.68	-6.41	-4.77	—	+2.66	—	—
4	γ_{41} , расчет по формуле (12)	-0.54	-0.46	-0.55	-1.21	-1.69	-0.93	-3.79	-4.33	—	-6.47	-0.48	-1.77	-0.94
		-0.66	-0.56	—	—	—	—	-3.99	-4.84	-4.06	—	+4.94	—	—
5	γ_{41} , теория	-0.33	-0.40	-0.25	-0.83	-0.79	-0.59	-2.73	-2.61	-2.26	-4.94	-5.07	-6.37	-6.16
6	γ_{41} , эксперимент [7]	-1.1	-1.6	—	—	—	—	2.0	4.3	1.6	—	-2.4	—	—
	γ_{41} , эксперимент [12]	0.5	0.29-1.7	—	—	—	—	2.0	4.55	1.2	2.2	6.1	0.85	—
		1.06	1.2-1.6	—	—	—	—	—	3.95	2.1	—	1.6	—	—
7	$\chi_1^{\text{оп}}/\chi_1^{\text{эл}}$	0.32	0.32	0.22	0.55	0.59	0.35	1.64	1.41	1.64	2.00	4.50	5.14	4.00
8	χ_0/χ_∞	1.32	1.32	1.22	1.55	1.59	1.35	2.64	2.41	2.64	3.00	5.50	6.14	5.00
	эксперимент [13]	1.29	1.28	1.13	1.33	1.23	1.14	1.59	1.41	1.85	1.55	1.71	—	—
9	χ_0	0.30	0.30	0.34	0.33	0.38	0.35	0.32	0.36	0.32	0.36	0.33	0.37	0.40
	эксперимент [13]	0.77	0.95	1.20	0.91	1.11	1.33	0.62	0.70	0.61	0.78	0.52	—	—

Примечание. Для экспериментальных значений γ_{41} (строка 6) знак приведен только в тех случаях, когда он определен в эксперименте.

(см. таблицу). Для высокоионных соединений меди оба вклада одинаковы по знаку (отрицательны) и приблизительно равны по величине. Для соединений цинка и CdTe r_{41}^{ion} дает лишь малый вклад в r_{41} . Отметим, что при расчете мы воспользовались таблицей атомных термов Хермана и Скиллмана [8]. Если же взять данные Фишер [9], то значения параметра α_p^2/α_c^2 возрастут. При этом уже для ZnSe будем иметь $\alpha_p^2/\alpha_c^2 = 1.09$, ZnTe — 0.97, ZnS — 1.15, CuCl и CuBr — 2.42, CuI — 2.

Соотношение (12) указывает, что знак r_{41} всегда совпадает со знаком электронной части. Последняя определяется электронной составляющей квадратичной восприимчивости, которую можно измерить непосредственно в экспериментах по генерации второй гармоники. В третьей строчке таблицы приведены экспериментальные значения $r_{41}^{e'}$, взятые нами из работ [7, 8]. В строке 4 помещены рассчитанные по формуле (12) значения ЭОК. Пятая строка таблицы содержит данные полного расчета r_{41} по формулам (7)–(10). Величины показателя преломления также рассчитывались [8, 11]

$$\left. \begin{aligned} n^2 &= 1 + 4\pi\chi_f^t, \\ \chi_f^t &= -\frac{Ne^2\gamma^2 d_0^2 \alpha_c^2}{12V_2} \cdot \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Сравнение с данными эксперимента, приведенными в 6-й строке таблицы (см. Приложение), указывают на вполне удовлетворительное соответствие теории и эксперимента. (Следует обратить внимание на значительный разброс экспериментальных данных различных авторов). Использование энергетических параметров Фишер увеличивает $|r_{41}|$, что приводит к лучшему согласию с экспериментом для соединений A_3B_5 , но, по-видимому, ухудшает его для высокоионных соединений.

Перейдем к рассмотрению статической диэлектрической проницаемости. Разложим выражение для $\tilde{p}_{ic}^{(0)}$ (см. (5)) по параметру λ . Тогда ионная составляющая $\tilde{p}_{ic}^{(1)}$ может быть представлена в виде

$$\tilde{p}_{ic}^{(1)} = -\frac{e^2\gamma^2\alpha_p^2(1+2\alpha_c^2)}{4\alpha_c V_2} d_0 (d_0 \epsilon) \quad (14)$$

и, следовательно,

$$\chi_i^{\text{ion}} = -\frac{Ne^2\gamma^2 d_0^2 \alpha_p^2 (1+2\alpha_c^2)}{24\alpha_c V_2} \cdot \quad (15)$$

Сравнение с электронной составляющей показывает, что

$$\begin{aligned} \chi_i^{\text{ion}} &= \chi_f^t \vartheta, \\ \vartheta &= \alpha_p^2 (1+2\alpha_c^2)/2\alpha_c^4. \end{aligned} \quad (16)$$

В низкочастотных полях в экранировке внешнего поля участвуют как ионы, так и электроны, и соответствующая восприимчивость χ_0 имеет вид

$$\chi_0 = \chi_f^t (1 + \vartheta) \quad (17)$$

и $\epsilon_0 = 1 + 4\pi\chi_0$. При частотах, много выше характерных решеточных, в восприимчивость дают вклад только электроны

$$\chi_\infty = \chi_f^t \quad (18)$$

и $\epsilon_\infty = 1 + 4\pi\chi_\infty$.

Результаты численного расчета представлены в таблице. Теоретические значения отношения χ_0/χ_∞ довольно хорошо согласуются с экспериментальными для соединений A_3B_5 и существенно превышают последние для A_1B_7 . Статические восприимчивости χ_0 , рассчитанные при $\gamma = 1$, приблизительно в 2–4 раза меньше экспериментальных. Аналогичная картина наблюдалась и для χ_∞ в [11]. Ясно, что введением отличного от 1 подгоночного параметра γ можно существенно улучшить согласие теории и опыта.

В настоящей работе мы до сих пор не рассматривали металлизацию связи [10, 11], игнорируя роль зонных эффектов. Для их учета необходимо в выражение (2) добавить слагаемое

$$E_m = 3\alpha_m^2 \alpha_c^2 V_2 / 8, \quad (19)$$

где α_m — степень металличности [11]. Тогда из условия равновесия вместо (3) получим

$$V_0 = -\alpha_c V_2 + \frac{3}{16} \alpha_m^2 \alpha_c^2 (1 - 3\alpha_p^2) V_2, \quad (20)$$

и в правую часть выражения (4) для параметра λ войдет множитель

$$R = \frac{1 - 9\alpha_m^2 \alpha_c^2 (3 - 5\alpha_p^2) / 16}{1 - 9\alpha_m^2 (1 - 6\alpha_p^2 + 5\alpha_p^4) / 16}. \quad (21)$$

С учетом того обстоятельства, что металлизация вводилась в [10] как возмущение, выражение (21) можно упростить

$$R \approx 1 - \frac{9}{8} \alpha_m^2 \alpha_c^2. \quad (22)$$

Расчет, однако, показывает, что R существенно отличается от 1, обращаясь, например, для GaSb в 0. Отсюда следует, что упрощенное рассмотрение зонных эффектов в данном случае неприемлемо и требуется, по-видимому, учет дополнительных матричных элементов, аналогичных тем, которые вводились в [14] при рассмотрении пьезоэффекта.

В заключение приведем упрощенную формулу для ЭОК соединений A_3B_5 . Если положить, что $4\pi\chi_1 \gg 1$, что довольно хорошо соответствует экспериментальной ситуации, то из выражений (9) и (13) получим,

$$r_{41} \approx -1.1 \cdot 10^{-12} \frac{d_0^2}{\gamma} \frac{\alpha_p^3}{\alpha_c^4}, \quad (22)$$

где d_0 выражается в А, а r_{41} — в м/В. При $\gamma=1$ для GaP и GaAs получаем соответственно $-0.61 \cdot 10^{-12}$ и $-0.72 \cdot 10^{-12}$ м/В, что вполне удовлетворительно согласуется с опытом. Для соединений A_2B_6 формула (22) дает, по-видимому, завышенные значения $|r_{41}|$ (для соединений цинка — $(6 \div 7) \times 10^{-12}$ м/В). ЭОК соединений A_1B_7 формулой (22) не описывается.

Итак, в настоящей работе мы построили простую теорию электрооптического эффекта и рассчитали статическую диэлектрическую проницаемость тетраэдрических кристаллов. Теория по сути является «молекулярной», так как металлизация в ней не учитывается. Настоящий подход может быть использован для рассмотрения электрострикционных эффектов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Най Дж. Физические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967. 385 с.
- [2] Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 639 с.
- [3] Kurtz S. K., Robinson F. N. H. Appl. Phys. Lett., 1967, vol. 10, N 2, p. 62—65.
- [4] McGill T. C., Yariv A. Phys. Lett., 1967, vol. 25A, N 6, p. 411—412.
- [5] Flytzanis C. Phys. Lett., 1971, vol. 34A, N 2, p. 99—100.
- [6] Shih C.-C., Yariv A. Phys. Rev. Lett., 1980, vol. 44, N 4, p. 281—284.
- [7] Shih C.-C., Yariv A. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1982, vol. 15, N 4, p. 825—846.
- [8] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. 382 с.
- [9] Harrison W. A. Phys. Rev. B, 1981, vol. 24, N 10, p. 5835—5843.
- [10] Harrison W. A. Phys. Rev. B, 1983, vol. 27, N 6, p. 3592—3604.
- [11] Давыдов С. Ю., Леонов Е. И. ФТТ, 1987, т. 29, № 10, с. 2890—2893.
- [12] Мустель Е. Р., Парыгин В. Н. Методы модуляции и сканирования света. М.: Наука, 1970.
- [13] Burstein E., Pinczuk A., Wallis R. F. In: The physics of semimetals and narrow-gap semiconductors, ed. by D. L. Carter, R. T. Bate, Oxford, 1971, p. 251—272.
- [14] Ren S. Y. Phys. Rev. B, 1980, vol. 22, N 6, p. 2908—2912.