

Поляризованные спектральные комплексы оптических функций иодида одновалентной ртути

© В.В. Соболев¹, В.Вал. Соболев², Д.В. Анисимов¹

¹ Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

² Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова, Ижевск, Россия

E-mail: sobolev@uni.udm.ru

(Поступила в Редакцию 6 апреля 2015 г.
В окончательной редакции 28 мая 2015 г.)

Определены спектральные комплексы оптических функций иодида одновалентной ртути Hg_2I_2 для поляризаций $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ в области от 2 до 5.5 eV при 4.2 К. Спектры диэлектрической проницаемости и характеристических потерь энергии электронов разложены на простые компоненты с установлением их основных параметров, в том числе энергии максимума и силы осциллятора. Расчеты выполнены на основе известных спектров отражения. Использованы компьютерные программы, составленные на основе соотношений Крамерса-Кронига, и усовершенствованный беспараметрический метод объединенных диаграмм Арганда.

Работа выполнена при поддержке программ РФФИ № 11-02-07038, 12-02-07007.

1. Введение

Галогениды одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при комнатной температуре кристаллизуются в объемно центрированной тетрагональной решетке с симметрией D_{4h}^{17} ($I4/mmm$) и двумя молекулами в элементарной ячейке. Они относятся к группе молекулярных цепочечных кристаллов с линейными молекулами $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$ вдоль тетрагональной оси \mathbf{c} при слабом взаимодействии между ними. Поэтому их свойства сильно анизотропны. При понижении температуры ниже $T \approx 185$ К происходит структурный переход в орторомбическую фазу с симметрией D_{2h}^{17} и удвоением элементарной ячейки [1–4]. Работы [1–4] посвящены теоретическим и экспериментальным исследованиям комбинационного рассеяния и структурным фазовым переходам в кристаллах Hg_2I_2 , Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 . В результате анализа полученных данных установлены основные особенности и параметры фононов трех галогенидов одновалентной ртути и их изменения в зависимости от структурных переходов. Было показано, что кристаллы группы Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) являются удобными объектами для исследования общих проблем структурных фазовых переходов в кристаллах, если применять модель гармонического осциллятора, аналогичную модели одиночных полюсов в широкой области энергии междозонных переходов.

Методом ядерного магнитного резонанса в [5] изучены особенности электронной и геометрической структуры поликристаллов Hg_2X_2 и HgX_2 . Одноосные кристаллы Hg_2X_2 сильно анизотропны с высокой прозрачностью в области 0.35–30 μm [6]. В области прозрачности монокристаллов Hg_2Br_2 показатель преломления равен 2.2 и 2.98 для поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ соответственно.

Поэтому ожидаются значения коэффициента отражения $R \approx 0.126$ и 0.25.

В работах [7,8] рассчитана энергия запрещенной зоны каломели Hg_2Cl_2 методами теории функционала плотности (DFT) и многочастичной теории возмущения в приближении динамического экранирования кулоновского потенциала W с функциями Грина (G_0W_0); $E_g(\text{DFT}) = 2.06$, $E_g(G_0W_0) = 3.52$ eV. Кристаллы Hg_2Hal_2 весьма перспективны для применения в технике при конструировании акустооптических фильтров, модуляторов и др. [5–8].

Спектры оптической плотности поликристаллических пленок Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при 298 и 77 К изучены в области 250–600 nm [9], а спектры отражения монокристаллов известны для Hg_2Cl_2 в поляризованном свете в области 2.7–5.6 eV [10] и в неполяризованном свете в области 3.5–14 eV [11]. В [12] исследованы спектры отражения Hg_2I_2 в области 3.0–4.4 eV для $T = 4.2, 77, 200$ К и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, а также для $T = 4.2$ К и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Итак, в отличие от современных детальных исследований спектров комбинационного рассеяния света кристаллов Hg_2X_2 [1–4] их оптические свойства в области прозрачности и $E > E_g$ известны только по спектрам отражения и оптической плотности [9–11], а также по недавним теоретическим расчетам [7,8].

Практические приложения и теоретические расчеты электронной структуры кристаллов Hg_2X_2 существенно затруднены ввиду отсутствия спектров диэлектрической проницаемости, коэффициента поглощения и других оптических функций в широкой области энергии.

Цель настоящей работы состоит в получении новой информации об оптических свойствах кристалла Hg_2I_2 в поляризованном свете при 4.2 К.

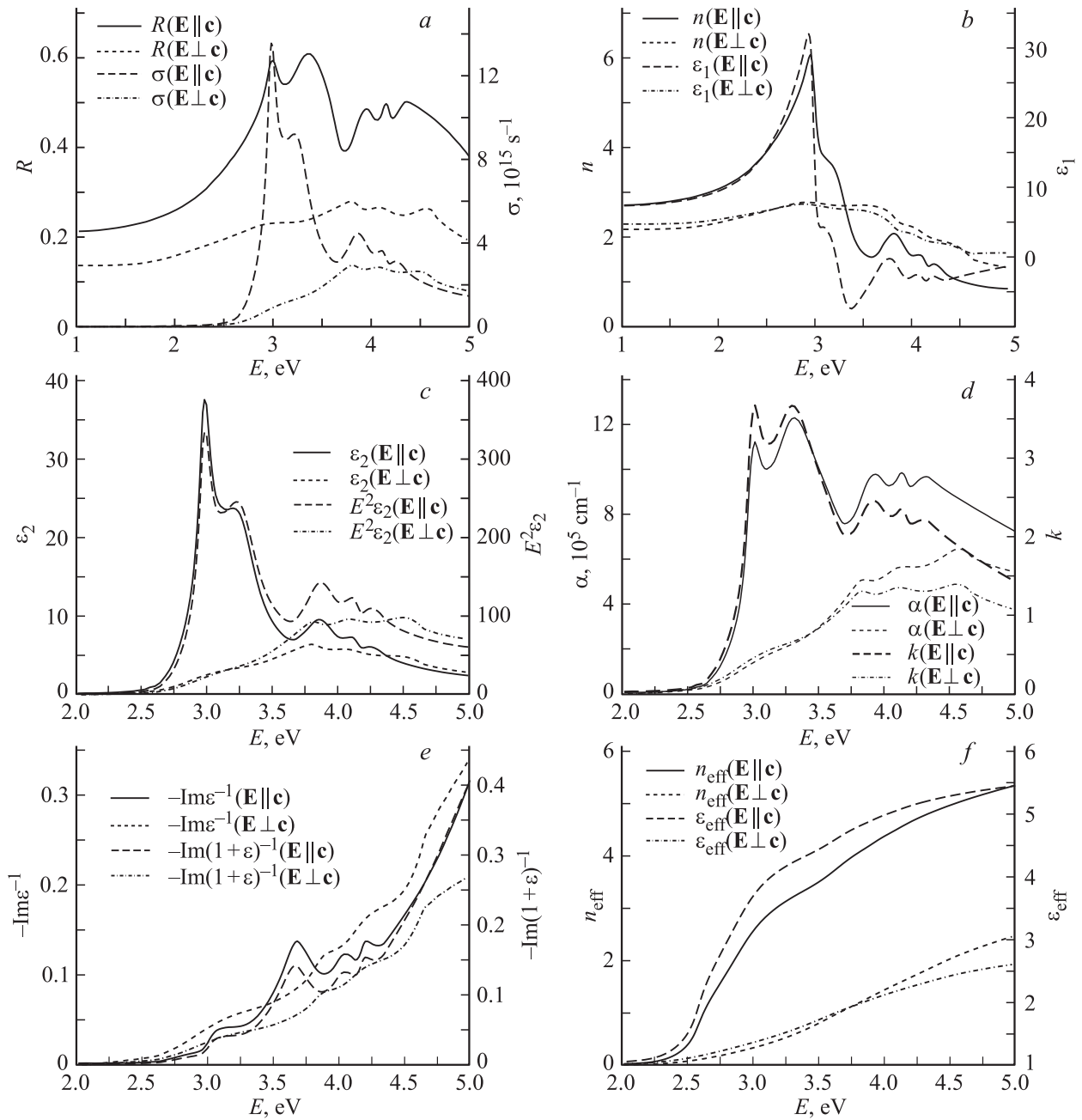


Рис. 1. Поляризованные экспериментальные спектры $R(E)$ и расчетные спектры $\sigma(E)$ (a), $n(E)$ и $\epsilon_1(E)$ (b), $\epsilon_2(E)$ и $E^2\epsilon_2(E)$ (c), $\alpha(E)$ и $k(E)$ (d), $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ и $-\text{Im}(1+\epsilon)^{-1}$ (e), $n_{\text{eff}}(E)$ и $\epsilon_{\text{eff}}(E)$ (f) Hg_2I_2 для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ при 4.2 К.

2. Методика расчетов

Общепринято, что наиболее полную информацию об оптических свойствах содержат спектры пятнадцати фундаментальных оптических функций [13,14]: коэффициентов отражения (R) и поглощения (α); показателей преломления (n) и поглощения (k); мнимой (ϵ_2) и действительной (ϵ_1) частей диэлектрической проницаемости ϵ ; действительных ($\text{Re}\epsilon^{-1}$, $\text{Re}(1+\epsilon)^{-1}$) и мнимых ($-\text{Im}\epsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1+\epsilon)^{-1}$) частей обратных диэлектрических функций ϵ^{-1} и $(1+\epsilon)^{-1}$; интегральной функции связанной плотности состояний I_b , которая с точностью до универсального множителя равна $E^2\epsilon_2$ при постоян-

стве вероятностей переходов; эффективного количества валентных электронов $n_{\text{eff}}(E)$, участвующих в переходах до данной энергии E , которое определяется четырьмя способами по спектрам ϵ_2 , k , $-\text{Im}\epsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1+\epsilon)^{-1}$; эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} и др.

Обычно комплекс оптических функций определяют по специальным компьютерным программам на основе интегральных соотношений Крамерса–Кронига и аналитических формул связи между оптическими функциями [13,14].

Выполнение таких расчетов и их анализ составляют первую фундаментальную задачу оптической спектроскопии изучаемого материала. Иногда пытаются решать

Таблица 1. Энергии (в eV) максимумов и ступенек (в скобках) спектров оптических функций кристалла Hg₂I₂ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ при 4.2 К

Функция	Поляризация	1	2	3	4	5	6	7	8	9
R	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	2.99	—	3.36	—	3.96	—	4.15	4.36	—
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	(3.09)	—	3.80	—	4.07	—	—	4.57
ε_1	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	2.94	—	(3.11)	—	3.77	—	4.07	4.24	—
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	2.89	—	(3.45)	—	(3.92)	—	—	4.28
ε_2	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	2.98	—	3.20	—	3.89	—	4.12	4.26	—
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	(3.19)	—	3.80	—	4.07	—	—	4.41
n	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	2.95	—	(3.14)	—	3.84	—	4.09	4.24	—
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	2.92	—	3.39	—	(3.96)	—	—	(4.33)
k	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	3.01	—	3.29	—	3.94	—	4.14	4.32	—
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	(3.19)	—	3.83	—	4.12	—	—	4.57
α	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	3.01	—	3.32	—	3.96	—	4.14	4.34	—
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	(3.24)	—	3.85	—	4.14	—	—	4.57
$E^2\varepsilon_2$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	2.98	—	3.24	—	3.89	—	4.12	4.26	—
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	(3.24)	—	3.83	—	4.10	—	—	4.50
$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	—	—	(3.11)	—	3.69	—	4.04	4.23	—
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	(3.29)	—	—	—	3.91	—	—	4.28
$-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	—	—	(3.11)	—	3.68	—	4.04	4.22	—
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	(3.24)	—	—	—	3.91	—	—	4.28
σ	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	2.98	—	3.24	—	3.89	—	4.12	4.27	—
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	(3.24)	—	3.80	—	4.07	—	—	4.50

Таблица 2. Энергии (в eV) максимумов E_i и полуширин H_i , площади S_i , амплитуды I_i и силы осцилляторов f_i полос разложений ε_2 и $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ кристалла Hg₂I₂ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ при 4.2 К

Параметр	Функция	Поляризация	1	2	3	4	5	6	7	8
E_i	ε_2	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	2.99	3.22	3.35	3.61	3.85	4.11	4.30	—
		$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	3.15	3.48	—	3.80	4.12	4.49	4.99
	$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	3.10	3.33	3.52	3.70	4.05	4.21	—	—
		$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	3.22	3.55	—	3.90	4.27	4.72	5.08
f_i	ε_2	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	1.14	1.56	0.26	0.19	0.91	0.27	0.25	—
		$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	0.36	0.09	—	0.80	0.25	0.76	0.41
	$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	0.002	0.002	0.001	0.012	0.008	0.006	—	—
		$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	0.006	0.002	—	0.013	0.015	0.04	0.042
S_i	ε_2	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	7.5	9.5	1.5	1.1	4.6	1.3	1.1	—
		$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	2.17	0.49	—	4.11	1.20	3.29	1.61
	$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	0.012	0.011	0.005	0.064	0.037	0.027	—	—
		$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	0.04	0.01	—	0.06	0.07	0.16	0.16
H_i	ε_2	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	0.17	0.30	0.16	0.16	0.33	0.16	0.14	—
		$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	0.50	0.20	—	0.47	0.32	0.48	0.46
	$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	0.22	0.28	0.14	0.32	0.28	0.18	—	—
		$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	0.45	0.20	—	0.42	0.42	0.49	0.35
I_i	ε_2	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	28.6	20.7	6.2	4.3	9.2	5.3	5.3	—
		$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	2.90	1.60	—	5.78	2.45	4.51	2.30
	$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	0.04	0.03	0.02	0.13	0.09	0.10	—	—
		$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	—	0.05	0.04	—	0.10	0.11	0.22	0.30

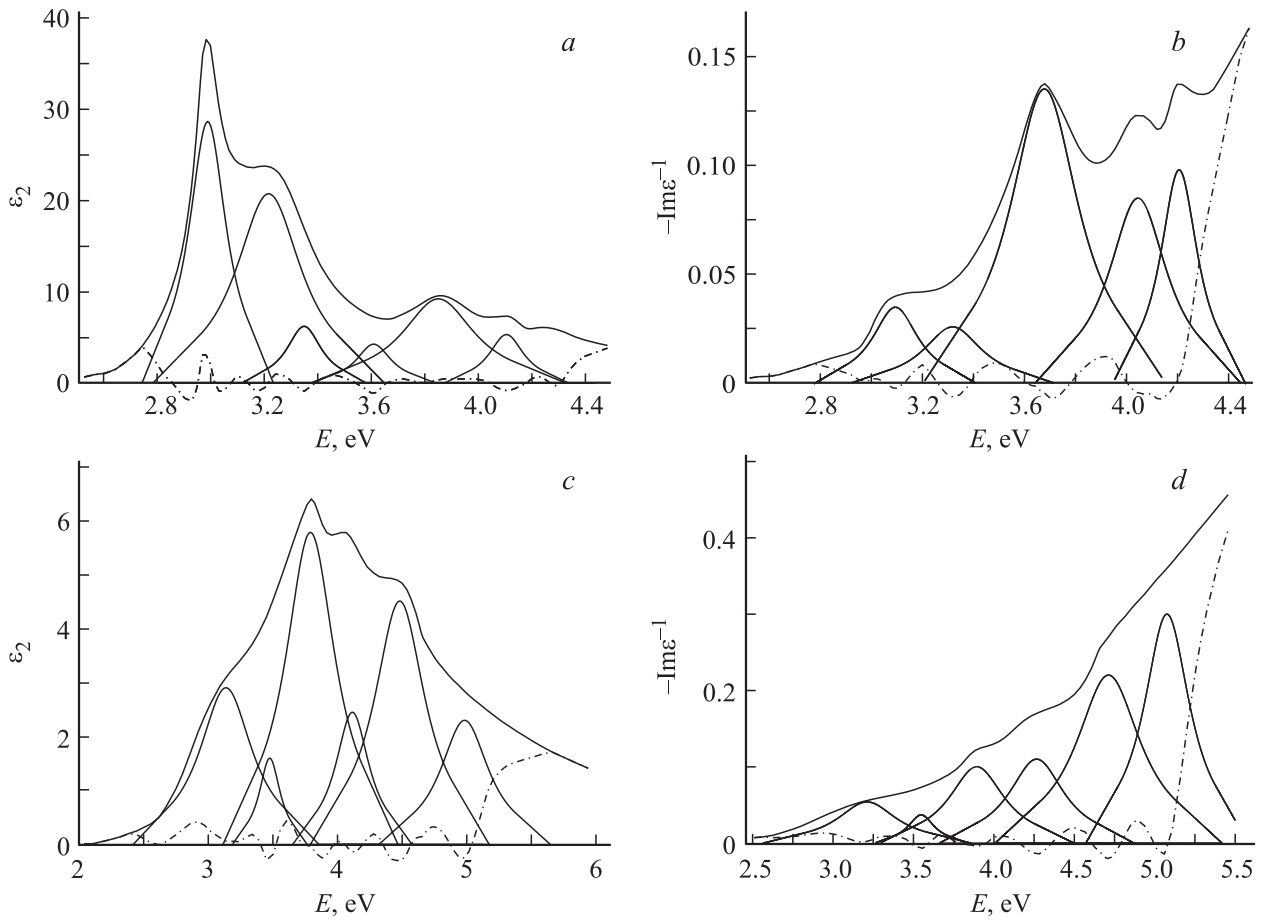


Рис. 2. Интегральные спектры $\varepsilon_2(E)$ (a, c) и $-\text{Im}\varepsilon^{-1}(E)$ (b, d) кристалла Hg_2I_2 при 4.2 К (верхние кривые) и полосы их разложений для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (a, b) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (c, d). Осциллирующие кривые на оси энергии — остатки исходных кривых после разложений.

вторую фундаментальную задачу: моделирование экспериментальных или расчетных функций R и ε_2 наборами элементарных полос переходов с помощью большого количества подгоночных параметров [14].

В настоящей работе разложение спектров ε_2 , $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$ на компоненты и определение их основных параметров (энергии максимума E_i и полуширины H_i , площади полосы S_i , ее амплитуды I_i , силы осциллятора f_i) выполняются усовершенствованным беспараметрическим методом объединенных диаграмм Арганда. Используемые методы подробно изложены [14] и многократно использованы [15–17].

3. Результаты расчетов и их обсуждение

Спектры отражения кристалла Hg_2I_2 известны только в области 2–5.2 eV [12]. Поэтому в расчетах спектрального комплекса оптических функций в области прозрачности принято поляризованное отражение, близкое к известным экспериментальным данным для родственного кристалла Hg_2Br_2 [6], а $R(E)$ в неизмеренной области энергий $E > 5.2$ eV моделировалось по методу Филиппа–Тафта.

При 4.2 К экспериментальный спектр отражения скола Hg_2I_2 для поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ содержит две полосы, состоящие из двух и трех максимумов в областях 3.0–3.35 и 3.5–4.6 eV. В другой поляризации отражение почти в 3 раза меньше и характеризуется слабо выраженными максимумами [12] (рис. 1, a, табл. 1). Их аналоги наблюдаются в рассчитанных спектрах всех остальных оптических функций со сдвигами до ~ 0.05 – 0.21 eV в область меньших энергий у $n(E)$, ε_1 и с меньшими сдвигами у ε_2 , α , $k(E)$, $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ (рис. 1, табл. 1).

С уменьшением длины волны после $E \approx 2.5$ eV для поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ кривые многих функций резко возрастают в дублете № 1, 2 до $\sim 1.2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ (α), 37 (ε_2), 6.2 (n), 32 (ε_1) (рис. 1). В другой поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ длинноволновые края кривых спектров ε_2 , α , σ , $E^2\varepsilon_2$, k имеют существенно меньший наклон и в области энергий $E < 3.3$ eV они менее интенсивны (в ~ 5 – 10 раз).

В разложенных спектрах наблюдается восемь поперечных и продольных полос $\varepsilon_2(E)$ и $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (рис. 2, табл. 2). Из них три полосы с максимумами при ~ 2.99 , 3.61 и 4.99 eV наблюдаются только в одной поляризации, а положения остальных компонент разложений различаются на $\sim (0.01$ – $0.19)$ eV.

Положение и сила осциллятора компонент разложения № 5, 6 $\varepsilon_2(E)$ почти не зависят от поляризации света,

а сила осциллятора компонент № 2, 3, 7 различается в 3–4 раза. Сила осциллятора продольных компонент полос переходов на два-три порядка меньше, чем f_i поперечных их аналогов для поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$.

4. Заключение

Итак, определены поляризованные спектральные компоненты оптических функций иодида одновалентной ртути при 4.2 К в области 2–5.5 eV. Установлены энергии максимумов и сил осцилляторов восьми поперечных и восьми продольных полос переходов. Эти полосы обусловлены прямыми разрешенными междузонными переходами или метастабильными экситонами. Полученные результаты имеют фундаментальное значение для развития проблемы электронной структуры галогенидов одновалентной ртути.

Авторы благодарны А.И. Калугину за помощь в расчетах.

Список литературы

- [1] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин, Ю.Ф. Марков. *ЖЭТФ* **70**, 1429 (1976)
- [2] Ю.Ф. Марков, Е.М. Рогинский, А.С. Юрков. *ЖЭТФ* **141**, 327 (2012).
- [3] Е.М. Рогинский, А.А. Квасов, Ю.Ф. Марков, М.Б. Смирнов. *Письма в ЖЭТФ* **39**, 9 (2013).
- [4] Ю.Ф. Марков, В.Ф. Мировицкий, Е.М. Рогинский. *ФТТ* **57**, 469 (2015).
- [5] R.E. Taylor, S. Bai, C. Dybowski. *J. Mol. Struct.* **987**, 193 (2011).
- [6] F. Jin, J.-S. Kim, S. Kutcher, E. Haskovic, D. Mayers, J. Sovs, S. Trivedi, N. Gupta. *Applied Imagery Pattern Recognition Workshop. Maryland, USA* (2012). P. 1.
- [7] F. Da Pieve, C. Hogan, D. Lamoen, J. Verbeeck, F. Vanmeert, M. Radepon, M. Cotte, K. Janssens, X. Gonze, G. Van Tendelov. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 208 302 (2013).
- [8] C. Hogan, F. Da Pieve. *J. Anal. Atomic Spectr.* **30**, 521 (2015).
- [9] S.K. Deb. *Phys. Rev. B* **2**, 5003 (1970).
- [10] X.Y. Jiang, T. Itoh, T. Goto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 3181 (1985).
- [11] L. Pajasova, F. Brabec. *Kristall Techn.* **7**, K91 (1972).
- [12] X.Y. Jiang, T. Itoh, T. Goto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 3672 (1984).
- [13] П. Ю, М. Кардона. *Основы физики полупроводников*. Физматлит, М. (2002). 560 с.
- [14] В.В. Соболев. *Оптические свойства и электронная структура неметаллов*. Т. II. Изд-во ИКИ, Москва–Ижевск (2012). 415 с.
- [15] A.I. Kalugin, V.V. Sobolev. *Phys. Rev. B* **71**, 115 112 (2005).
- [16] В.В. Соболев, А.И. Калугин, В.Вал. Соболев, С.В. Смирнов. *ФТТ* **44**, 836 (2002).
- [17] В.В. Соболев. В сб.: *Тр. IX Междунар. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“*. Изд-во Политехн. ин-та, СПб. (2014). С. 25.