

Сложная структура оптических спектров тетрагонального монокристалла каломели в широкой области энергии

© В.В. Соболев⁺, В.Вал. Соболев*, Д.В. Анисимов⁺

⁺ Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

* Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова,
426069 Ижевск, Россия

E-mail: sobolev@uni.udm.ru

(Получена 26 марта 2015 г. Принята к печати 9 апреля 2015 г.)

Определен спектральный комплекс оптических функций монокристалла каломели Hg_2Cl_2 в области 0–20 эВ при 300 К в неполяризованном свете. Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости, $\varepsilon_2(E)$, объемных, $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$, и поверхностных, $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$, потерь энергии электронов разложены на элементарные полосы, установлены их основные параметры, в том числе энергии и силы осцилляторов полос переходов. Расчеты выполнены на основе экспериментального спектра отражения скола кристалла. Применены компьютерные программы, составленные с помощью соотношений Крамерса–Кронига, аналитических формул и усовершенствованного беспараметрического метода объединенных диаграмм Арганда. Установлены основные особенности спектрального комплекса оптических функций и параметров компонент полос разложений $\varepsilon_2(E)$, $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ и $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$.

1. Введение

Хлорид одновалентной ртути Hg_2Cl_2 (каломель) при комнатной температуре кристаллизуется в объемно-центрированной тетрагональной решетке D_{4h}^{17} с двумя молекулами в элементарной ячейке [1]. Она состоит из слабо связанных параллельных цепочек линейных молекул Hg_2Cl_2 . Цепочечная одноосная структура кристалла, естественно, приводит к очень сильной анизотропии многих физических свойств, в том числе оптических [26]. Кристаллы Hg_2Cl_2 отличаются высокой прозрачностью в широкой области длин волн и сильным двулучепреломлением. Поэтому они весьма перспективны как материал для изготовления акусто-оптических фильтров для области длин волн 8–12 мкм.

В спектрах поглощения поликристаллических напыленных пленок Hg_2Cl_2 при 300 К наблюдались максимумы при ~ 4.35 и 6.2 эВ [7], 4.1 и 4.8 эВ [8], 5.5 и 6.2 эВ [9]. В этих работах нет сведений о толщине пленок и коэффициенте поглощения использованных поликристаллических образцов. Заметные противоречия данных работ [7–9] обусловлены, по-видимому, несовершенствами напыленных слоев.

Спектры отражения $R(E)$ монокристаллов известны в области 3.5 – 14 эВ [9] и 2.8 – 5.9 эВ [10]. неполяризованный спектр отражения Hg_2Cl_2 с оптической осью \mathbf{c} в плоскости скола содержит очень широкий и интенсивный максимум при ~ 4.4 эВ и несколько слабых пиков при больших энергиях [9]. В поляризованном свете наблюдаются очень интенсивный и широкий максимум при ~ 4.4 эВ для ориентации электрического поля $\mathcal{E} \parallel \mathbf{c}$, очень слабое отражение для $\mathcal{E} \perp \mathbf{c}$ со слабо выраженными максимумами при ~ 4.55 и 3.5 эВ [10]. Согласно измерениям методом призмы, при $\lambda = 18$ мкм показатель преломления $n(\mathcal{E} \perp \mathbf{c}) = 1.83$, $n(\mathcal{E} \parallel \mathbf{c}) = 2.18$ [10]; при этом $R \approx 0.09$ и 0.14 соответственно.

Итак, экспериментальные оптические исследования Hg_2Cl_2 ограничены спектрами пропускания слоев в области 3.5 – 6 эВ и спектрами отражения в области 3.5 – 12 эВ. Цель настоящего сообщения состоит в получении новой информации об оптических свойствах и электронной структуре кристалла Hg_2Cl_2 в широкой области энергий фундаментального поглощения.

2. Методики расчетов

Общепринято, что наиболее полную информацию об оптических свойствах содержат спектры 15 фундаментальных оптических функций [11–13]: коэффициентов отражения (R) и поглощения (α); показателей преломления (n) и поглощения (k); мнимой (ε_2) и реальной (ε_1) частей диэлектрической проницаемости ε ; реальных, $\text{Re}\varepsilon^{-1}$, $\text{Re}(1 + \varepsilon)^{-1}$, и мнимых, $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$, частей обратных диэлектрических функций ε^{-1} и $(1 + \varepsilon)^{-1}$; интегральной функции связанной плотности состояний I_{cb} , которая с точностью до универсального множителя равна $E^2\varepsilon_2$ при постоянстве вероятностей переходов; эффективного количества валентных электронов $n_{\text{eff}}(E)$, участвующих в переходах до данной энергии E , которое определяется 4 способами по спектрам ε_2 , k , $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$; эффективной диэлектрической проницаемости ε_{eff} и др.

Обычно спектральный комплекс оптических функций определяют по специальным компьютерным программам на основе интегральных соотношений Крамерса–Кронига и аналитических формул связи между оптическими функциями [11,13].

Выполнение таких расчетов и их анализ составляют первую фундаментальную задачу оптической спектроскопии изучаемого материала. Иногда пытаются решать вторую фундаментальную задачу: моделирование экспе-

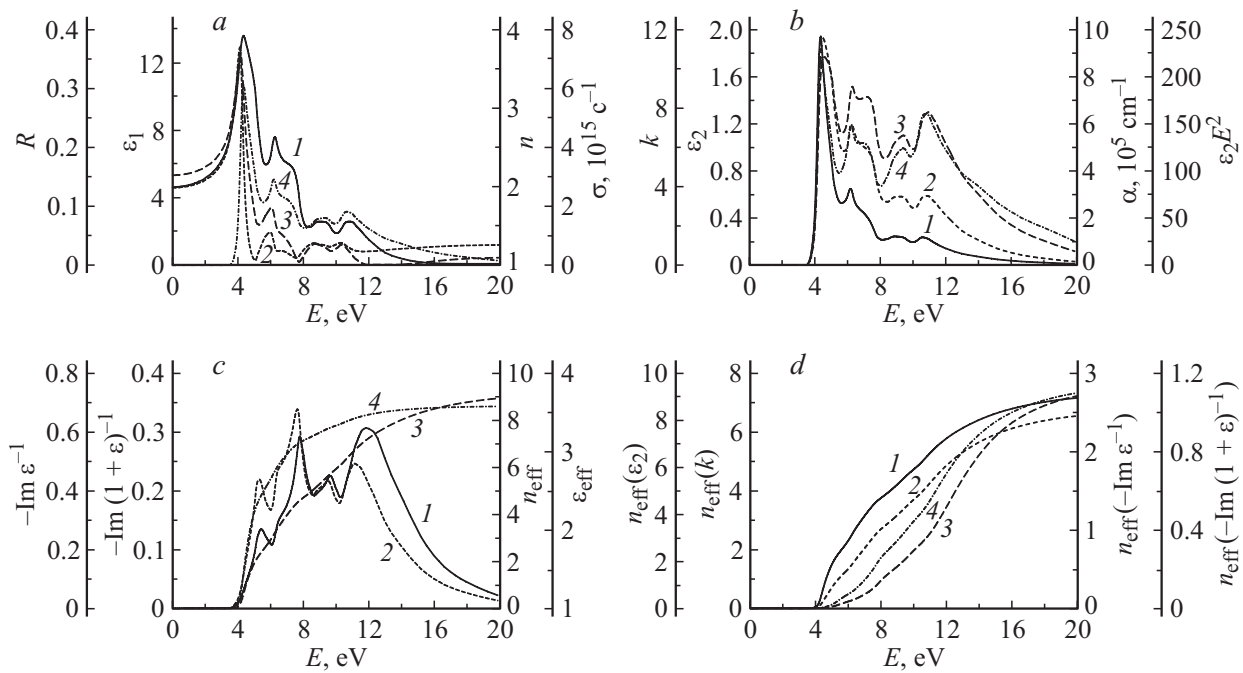


Рис. 1. Экспериментальный спектр отражения $R(E)$ каломели Hg_2Cl_2 при 300 К [9] (a) и расчетные спектры: a — ε_1 (2), n (3), σ (4); b — ε_2 (1), k (2), α (3), $\varepsilon_2 E^2$ (4); c — $[-\text{Im}\varepsilon^{-1}]$ (1), $[-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}]$ (2), n_{eff} (3), ε_{eff} (4); d — $n_{\text{eff}}(\varepsilon_2)$ (1-4), полученные соответственно по спектрам $\varepsilon_2(E)$, $k(E)$, $[-\text{Im}\varepsilon^{-1}]$, $[-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}]$.

риментальных или расчетных функций R и ε_2 наборами элементарных полос переходов с помощью большого количества подгоночных параметров. В настоящем сообщении разложение спектров ε_2 , $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$ на компоненты и определение их основных параметров (энергии максимумов E_i и полуширин H_i , площадей полос S_i , их амплитуд I_i силы осциллятор f_i) выполняются усовершенствованным беспараметрическим методом объединенных диаграмм Арганда. Методы подробно изложены в [11,13] и многократно использованы [14–17].

3. Результаты расчетов и их обсуждение

Для Hg_2Cl_2 известны экспериментальный неполяризованный спектр отражения при 300 К в области 3.5–12 эВ [9] и показатель преломления в области про-

зрачности монокристалла [10]. На их основе была вначале моделирована кривая $R(E)$ общепринятыми методами с экстраполяцией в области прозрачности и больших энергий в виде монотонно убывающей кривой в области 2–3.5 эВ, переходящей в постоянную длинноволновую часть с $R \approx 0.12$ в соответствии с данными $n(E)$ [10], и монотонно спадающей кривой $R(E)$ в области энергии $E > 12$ эВ по методу Тафта–Филиппа [11]. Обе экстраполяции выполнялись при условии соблюдения правила сумм для $n(E)$ в области больших энергий.

Экспериментальный спектр отражения скола Hg_2Cl_2 [9] содержит очень интенсивный и широкий максимум 1 с большой коротковолновой асимметрией, сравнительно узкий пик 2, ступеньку 3 и две слабые полосы в области 8–12 эВ с возможной триплетной структурой (4, 5, 6) (рис. 1, a и табл.). В расчетных спектрах всех оптических функций наблюдаются аналоги структур $R(E)$ при их смещениях в области меньших или ббльших энергий. Относительно спектра $\varepsilon_2(E)$

Таблица 1. Энергии (в эВ) максимумов и ступенек (в скобках) спектров оптических функций кристалла Hg_2Cl_2 при 300 К

№	R	ε_1	ε_2	n	k	α	$\varepsilon_2 E^2$	$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$	$-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$	σ
1	4.38	4.14	4.38	4.20	4.53	4.65	4.38	5.46	5.31	4.38
2	6.30	6.03	6.21	6.09	6.30	6.30	6.24	(6.6)	(6.6)	6.24
3	(7.2)	(6.8)	(7.1)	(6.8)	(7.1)	7.23	7.02	7.71	7.68	(7.0)
4	9.21	8.67	9.09	8.76	(8.8)	(9.0)	(8.8)	(9.1)	(9.0)	(9.0)
5	—	(9.2)	—	(9.2)	9.42	9.48	9.48	9.66	9.57	9.45
6	10.89	10.39	10.68	10.41	10.92	11.04	10.92	12.04	11.34	10.86

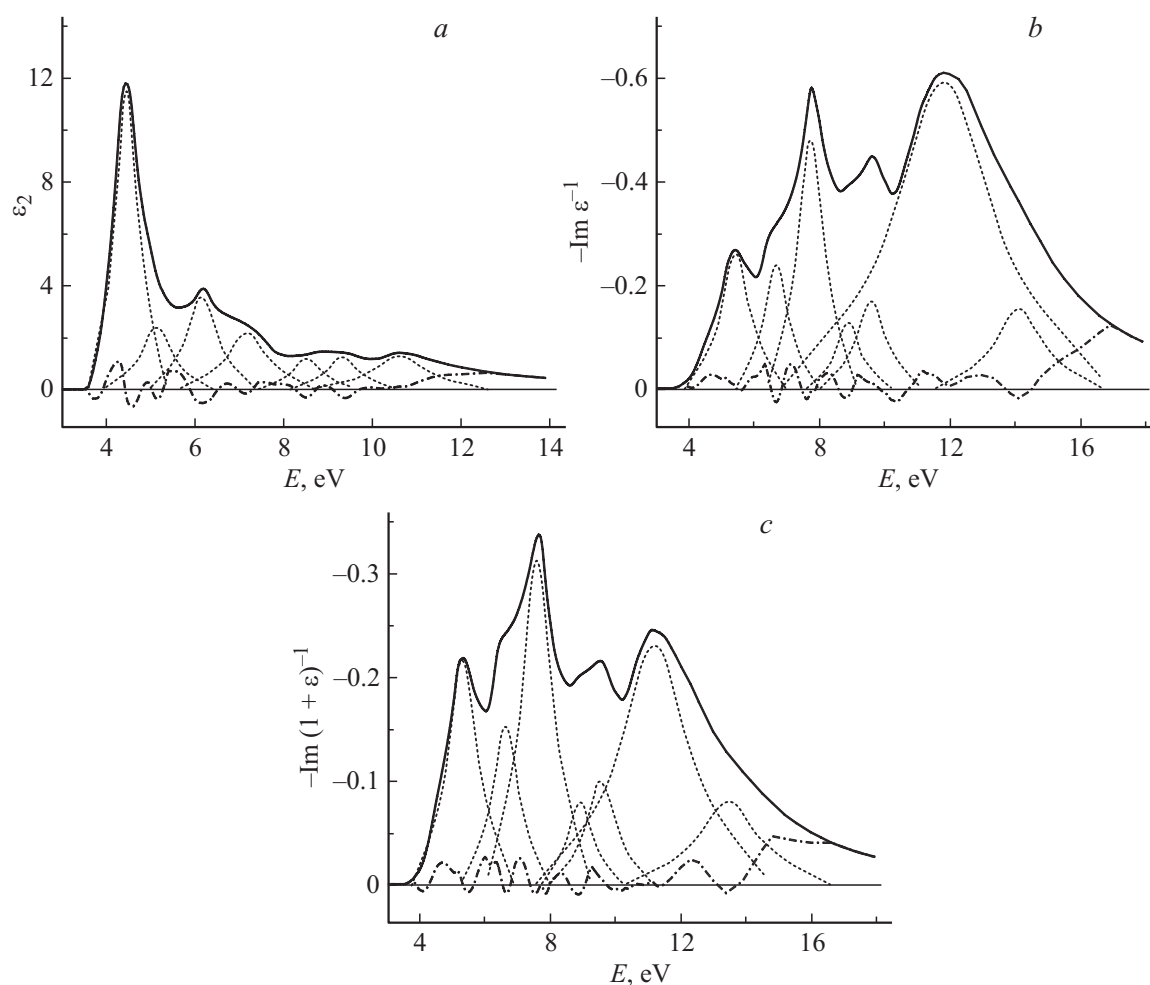


Рис. 2. Интегральные спектры ε_2 (a), $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ (b), $-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$ (c) кристалла Hg_2Cl_2 при 300 К (сплошные кривые) и их разложение на простые компоненты (штриховые). Осциллирующие штрихпунктирные кривые — остатки спектров после их разложения на отдельные полосы.

Таблица 2. Энергии максимумов E_i и полуширин H_i , площади S_i , амплитуды I_i и силы осцилляторов f_i полос разложений ε_2 , $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ и $-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$ кристалла Hg_2Cl_2 при 300 К

Параметр	Функция	1	2	3	4	5	6	7	8	9
E_i , эВ	ε_2	4.49	5.17	6.19	7.21	8.54	9.38	10.66	—	—
	$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$	—	5.44	6.69	7.78	8.92	9.63	—	12.00	14.20
	$-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$	—	5.34	6.65	7.63	8.92	9.58	—	11.28	13.50
f_i , отн.ед.	ε_2	1.96	0.66	1.13	1.04	0.48	0.60	1.16	—	—
	$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$	—	0.09	0.09	0.22	0.07	0.11	—	1.50	0.24
	$-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$	—	0.08	0.06	0.16	0.04	0.06	—	0.39	0.14
S_i , отн.ед.	ε_2	10.98	3.18	4.61	3.63	1.43	1.62	2.75	—	—
	$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$	—	0.42	0.33	0.72	0.19	0.28	—	3.05	0.42
	$-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$	—	0.35	0.22	0.53	0.11	0.17	—	0.84	0.26
H_i , эВ	ε_2	0.64	0.89	0.85	1.10	0.78	0.85	1.4	—	—
	$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$	—	1.10	0.90	0.99	0.94	1.10	—	3.6	1.8
	$-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$	—	1.10	0.97	1.13	0.94	1.10	—	2.5	2.2
I_i , отн.ед.	ε_2	11.50	2.40	3.60	2.20	1.20	1.25	1.30	—	—
	$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$	—	0.26	0.24	0.48	0.13	0.17	—	0.59	0.16
	$-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$	—	0.22	0.15	0.31	0.08	0.10	—	0.23	0.08

структуры смещены на $\sim 0.1-0.2$ (k), $0.1-0.3$ эВ (α , $-\text{Im}\epsilon^{-1}$) в область больших энергий, на $0.2-0.3$ эВ (ϵ_1 , n) в область меньших энергий (табл. 1, рис. 1).

Наибольшие значения наблюдаются в длинноволновой полосе 1 до ~ 0.4 (R), 11.5 (ϵ_2), 1.9 (k), $0.9 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ (α), $7.5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ (σ), 3.7 (n), 13 (ϵ_1).

Количество валентных электронов в Hg_2Cl_2 равно 20. Согласно расчетной кривой $n_{\text{eff}}(\epsilon_2)$ (рис. 1, c, d), все валентные электроны HgCl_2 участвуют в формировании спектра $\epsilon_2(E)$ при энергии $E > 20$ эВ. В области энергии самой длинноволновой полосы переходов с $E < 6$ эВ участие валентных электронов в образовании спектров объемных и поверхностных потерь энергии электронов в несколько раз ниже по сравнению с кривой $n_{\text{eff}}(\epsilon_2)$.

В настоящей работе применен усовершенствованный метод объединенных диаграмм Арганда. Он состоит в последовательном использовании вначале модели полос вида лорентциана, а потом методики обрезания боковых хвостов контуров вида лорентциана на уровне $1/4$ их амплитуды снизу. Это обрезание обусловлено необходимостью устранения очень слабых бесконечных боковых хвостов, не имеющих физического смысла. В результате разложений спектров $\epsilon(E)$, $1/\epsilon(E)$ и $1/[1 + \epsilon(E)]$ установлены по семь полос $\epsilon_2(E)$, спектров объемных ($-\text{Im}\epsilon^{-1}$) и поверхностных ($-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$) потерь энергии электронов Hg_2Cl_2 и их основные параметры (рис. 2, табл. 2). При этом существенно уточнены энергии максимумов полос переходов по сравнению со спектрами $R(E)$, выявлена дополнительная интенсивная полоса с максимумом при ~ 5.17 эВ, полосы плазменных с энергиями $E_{pv} \approx 12.0$, $E_{ps} \approx 11.3$ эВ в спектрах $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ и $-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$.

Все выделенные компоненты спектров $\epsilon_2(E)$ и потеря энергии электронов обусловлены поперечными и продольными полосами переходов. Энергии продольно-поперечных расщеплений составляют $\Delta E_{il} \approx 0.2-0.9$ эВ.

Силы осцилляторов всех выделенных поперечных полос переходов кристалла Hg_2Cl_2 находятся в интервале $1-3.9$ эффективного количества валентных электронов n_{eff} , а сила осцилляторов, участвующих в формировании продольных полос объемных и поверхностных потерь электронов, получена в интервалах $0.14-0.44$ и $0.08-0.32$ соответственно. Отсюда следует, что валентные электроны формируют продольные компоненты полос переходов в среднем в ~ 10 раз менее эффективно, чем при образовании поперечных полос переходов.

4. Заключение

Итак, в настоящем сообщении впервые определены спектральные комплексы оптических функций кристалла Hg_2Cl_2 в области $0-20$ эВ. Полученные интегральные спектры диэлектрической проницаемости и характеристических потерь энергии электронов разложены беспараметрическим усовершенствованным методом объединенных диаграмм Арганда на элементарные попе-

речные и продольные компоненты полос переходов с установлением их основных параметров, в том числе энергий максимумов и сил осцилляторов. Полученная обширная новая информация об оптических свойствах кристалла Hg_2Cl_2 позволит количественно и детально анализировать теоретические расчеты зон и оптических спектров в широкой области энергий.

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

Список литературы

- [1] H. Mark, I. Streinbach. Zs. Kristallogr., **64**, 79 (1926).
- [2] В.В. Соболев. *Зоны и экситоны галогенидов металлов* (Кишинев, Штиинца, 1987).
- [3] Ю.Ф. Марков, Е.М. Рогинский, А.С. Юрков. ЖЭТФ, **141**, 327 (2012).
- [4] F. Jin, J.-S. Kim, S. Kutcher et al. *Appl. Imagary Pattern Recognition Workshop* (Maryland, USA, 2012) p. 1.
- [5] C. Hogan, F. Da Pieve. J. Anal. At. Spectrometry, **30**, 588 (2015).
- [6] I. Gregora, V. Vorlicek, M. Zavetova. Phys. Status Solidi A, **53**, 355 (1979).
- [7] A. Bahun, M. Rozsival, F. Brabec. Phys. Status. Solidi B, **45**, K85 (1971)..
- [8] S.K. Deb. Phys. Rev. B, **2**, 5003 (1970).
- [9] L. Pajasova, F. Brabec. Kristall und Technik, **7**, K91 (1972).
- [10] З.Б. Перекалина, Ч. Барта, И. Грегора, А.Б. Васильев, Л.Д. Кисловский. Опт. и спектр., **42**, 1134 (1977).
- [11] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1988).
- [12] П. Ю, М. Кардона. *Основы физики полупроводников* (М., Физматлит, 2002).
- [13] В.В. Соболев. *Оптические свойства и электронная структура неметаллов. Т. II. Моделирование интегральных спектров элементарными полосами* (Москва-Ижевск, Изд-во ИКИ, 2012).
- [14] V.Val. Sobolev, V.V. Sobolev. Semicond. Semimet., **79**, 201 (2004).
- [15] A.I. Kalugin, V.V. Sobolev. Phys. Rev. B, **71**, 115112 (2005).
- [16] В.В. Соболев, В.Вал. Соболев, Д.В. Анисимов. ФТП, **48**, 736 (2014).
- [17] В.В. Соболев. *Сб. тр. IX Междунар. конф. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники»* (СПб., Изд-во Политехн. ун-та, 2014.) с. 25.

Редактор Л.В. Шаронова

The complex structure of optical spectra of the tetragonal calomel monocrystal in the wide energy range

V.V.Sobolev⁺, V.Val. Sobolev*, D.V. Anisimov

⁺ Udmurt State University,
426034 Izhevsk, Russia

*Kalashnikov Udmurt State Technical University,
426069 Izhevsk, Russia

Abstract The spectral complex of optical functions of the calomel crystal Hg_2Cl_2 was obtained in the region 0 to 20 eV at 300 K for the unpolarized light. The spectra of the $\varepsilon_2(E)$, $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ and $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$ were decomposed into elemental bands. Their main parameters were obtained including their energy and oscillator strength. The calculations were carried out on the basis of the known reflectivity spectrum of a crystal cleavage with the computer program founded on the Kramers–Kronig interrelations, analytical formula and improved unparametrized method of the combined Argand diagram. The main peculiarities of the spectral optical function complex and parameters of the components $\varepsilon_2(E)$, $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$ were obtained.