

## Фундаментальные спектры оптических функций бромида индия в области 2–30 эВ при 4.2 К

© В.В. Соболев<sup>†</sup>, В.Вал. Соболев\*, Д.В. Анисимов

Удмуртский государственный университет,  
426034 Ижевск, Россия

\* Ижевский государственный технический университет,  
426063 Ижевск, Россия

(Получена 6 августа 2012 г. Принята к печати 13 августа 2012 г.)

Спектры комплексов оптических фундаментальных функций кристалла бромида индия определены в области 0–30 эВ при 4.2 К для поляризаций  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ . Расчеты выполнены с помощью экспериментальных спектров отражения  $R(E)$  и нескольких пакетов компьютерных программ. Установлены их основные особенности.

### 1. Введение

Бинарное полупроводниковое соединение бромид индия InBr относится к группе сильно анизотропных слоистых материалов  $A^{III}B^{V\text{II}}$  [1], кристаллизуется в орторомбической решетке с симметрией  $D_{2h}^{17}$  с оптическими осями  $\mathbf{c}$  и  $\mathbf{a}$  в плоскости скола, гигроскопично. Монобромид индия считается перспективным для прикладных применений в оптоэлектронике.

Длинноволновые края собственного поглощения расположены для 10 К при  $\sim 2.20$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ) и  $2.30$  эВ ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ), а поглощение в максимумах длинноволновых экситонных полос  $\alpha_{\max} > 10^4 \text{ см}^{-1}$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ) и  $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ), т. е. сильно поляризовано.

В работах [2,3] монокристаллы выращены методом Бриджмена. На сколах при 4.2 К для поляризаций  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  в области 2–30 эВ измерены спектры отражения с использованием синхротронного излучения. Данные обеих работ весьма сходны по структуре, но существенно различаются по интенсивности: кривые  $R(E)$  [3] гораздо выше, чем в [2] для областей  $E < 2$  эВ и  $E > 8$  эВ; сплошное отражение в области  $E > 18$  эВ равно  $\sim 0.05$  и уменьшается с ростом энергии [2],  $\sim 0.17$  в области 18–27 эВ и даже слегка далее растет [3].

Следует отметить, что максимумы  $R(E)$  в работе [2] выражены существенно лучше, чем в [3]. Это свидетельствует о лучшем качестве образцов работы [2]. Отмеченные особенностями расчетных кривых оптических функций работы [3] заметно противоречат данным, известным для многих других кристаллов [1,4]. В основном они обусловлены большими завышениями кривых  $R(E)$  InBr для обеих поляризаций в областях прозрачности и больших энергий  $E > 8$  эВ в работе [3].

Цель данной работы состоит в получении наиболее корректных спектров комплексов оптических функций InBr и установлении их основных особенностей, т. е. в получении новой информации об оптических свойствах и электронной структуре кристалла бромида индия в широкой области энергии собственного поглощения.

### 2. Методика расчетов

Общепринято, что наиболее полные и детальные сведения об электронном строении кристалла представляют спектры 15 фундаментальных оптических функций [4]: спектры коэффициентов отражения ( $R$ ) и поглощения ( $\alpha$ ); показателей преломления ( $n$ ) и поглощения ( $k$ ); мнимой ( $\varepsilon_2$ ) и реальной ( $\varepsilon_1$ ) частей диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ ; 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  $\varepsilon^{-1}$  и  $(1 + \varepsilon)^{-1}$ ; интегральной функции связанной плотности состояний  $I_{\text{sh}}$ , 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  $E$ , которые определяются четырьмя способами — по спектрам  $\varepsilon_2$ ,  $k$ ,  $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ ,  $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$ ; эффективной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{\text{eff}}$  и других.

Обычно известен только экспериментальный спектр отражения в широкой области энергии. На его основе рассчитывают спектры остальных функций с помощью пакетов компьютерных программ, использующих интегральные соотношения Крамерса–Кронига и аналитические формулы связи между оптическими функциями. Примененные нами методы расчетов изложены в [4,5] и обсуждены в работах [5–8].

### 3. Результаты расчетов и их обсуждение

Нами предварительно был проведен детальный анализ экспериментальных данных  $R(E)$  работ [2,3]. Он показал, что спектры [2] наиболее корректны, а данные работы [3] сильно завышены в области больших энергий. Об этом свидетельствуют сильные завышения расчетных спектров работы [3] в области энергии  $E > 8$  эВ. Поэтому естественно было использовать в наших расчетах спектры  $R(E)$  работы [2].

Экспериментальные кривые  $R(E)$  InBr содержат 23 и 19 максимумов и ступенек для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  соответ-

<sup>†</sup> E-mail: sobolev@uni.udm.ru

Энергии (эВ) максимумов и ступенек (в скобках) спектров оптических функций кристалла InBr

№ пика	R		$\epsilon_1$		$\epsilon_2$		n		k	
	E    a	E    c	E    a	E    c	E    a	E    c	E    a	E    c	E    a	E    c
1	1.6	—	1.6	—	1.6	—	1.58	—	1.9	—
2	2.08	—	2.05	—	2.15	—	2.05	—	2.17	—
3	—	2.38	—	2.37	—	2.38	—	2.37	—	2.39
4	2.6	2.6	2.5	2.6	2.5	2.6	2.6	2.6	2.5	2.6
5	3.26	3.21	3.22	3.17	3.25	3.21	3.24	3.19	3.26	3.22
6	—	3.4	—	3.3	—	3.4	—	3.3	—	3.4
7	3.53	3.57	3.46	3.49	3.53	3.57	3.51	3.52	3.55	3.58
8	—	3.7	3.73	3.6	—	3.75	—	3.6	—	3.76
9	3.94	—	4.06	3.94	3.91	—	3.81	3.96	4.01	—
10	—	4.22	—	—	—	4.13	—	—	—	4.24
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	4.9	4.9	4.85	4.8	4.9	4.95	4.85	4.8	4.9	4.95
13	—	4.98	—	4.97	—	4.99	—	4.98	—	4.99
14	5.59	5.33	5.24	5.29	5.49	5.33	5.38	5.29	5.56	5.34
15	5.7	5.62	5.69	5.46	—	5.57	—	5.51	—	5.69
16	—	—	6.01	5.98	6.01	—	6.01	6.07	6.01	—
17	6.22	6.39	—	—	—	6.28	—	—	—	6.39
18	—	—	—	6.92	—	—	—	6.7	—	6.8
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	7.71	—	—	—	7.5	—	—
21	—	7.86	8.03	—	—	7.83	—	7.81	—	7.86
22	8.2	8.18	—	8.12	8.2	8.18	8.1	8.12	8.19	8.188
23	—	—	8.62	8.58	—	8.81	8.78	8.69	—	—
24	—	9.04	—	—	9	—	—	—	—	9
25	9.38	9.2	—	9.45	—	9.5	—	9.45	9.26	—
26	9.86	9.9	10.05	9.95	10.04	9.9	9.95	—	9.78	—
27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	10.8	10.63	10.64	10.6	10.77	10.64	10.77	10.7	10.6	—
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31	11.8	—	11.84	11.69	11.85	—	11.8	11.48	11.8	—
32	—	12.36	12.53	—	—	12.28	—	—	—	12.36
33	—	—	—	—	12.86	—	12.65	—	—	—
34	13.04	—	—	—	—	—	—	—	13.04	—
35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13.86
36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	14.7	14.7	14.65	14.74	14.77	—	14.44	14.74	14.77	14.74
38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	19.1	19	19.02	18.92	19.04	19	19.03	18.92	19.1	19
41	—	—	19.52	19.44	—	19.56	—	19.44	—	19.56
42	19.8	19.6	19.8	19.83	19.66	—	19.61	19.6	19.72	—
43	20.73	20.67	20.65	20.67	20.73	20.77	20.64	20.6	20.72	20.77
44	—	—	—	21.67	—	—	21.47	—	21.5	21.72

ственно (см. таблицу). Их аналогии наблюдаются в спектрах остальных расчетных функций со смещениями на  $\Delta E \approx \pm(0.04-0.2)$  эВ (рис. 1–3). Для поляризации E || c кривая  $\epsilon_2(E)$  начинается с очень интенсивного узкого пика № 3 экситонного разрешенного типа с квантовым числом  $n = 1$ , за которым следуют две группы узких интенсивных пиков в области 3–7 эВ, существенно более слабые максимумы в областях 7–10, 10–13 эВ и узкий дублет № 32, 33 с расщеплением  $\Delta E \approx 0.56$  эВ.

Для второй поляризации E || a длинноволновое краевое поглощение  $\epsilon_2(E)$  начинается со слабых и широких полос № 1, 2, за которыми следует несколько групп полос, сильно поляризованных по положению или интенсивности, а также узкий дублет № 32, 34 с расщеплением  $\Delta E \approx 0.62$  эВ.

Коэффициент поглощения  $\alpha(E)$  при E || c растет с  $\sim 4 \cdot 10^5$  (№ 3) до  $15 \cdot 10^5$  (№ 15),  $12 \cdot 10^5$  (№ 19) и  $20 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  (№ 32, 33) и немного меньше для вто-

(Продолжение)

№ шка	$\alpha$		$\varepsilon_2 E^2$		$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$		$-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$		$\sigma$	
	Е    а	Е    с	Е    а	Е    с	Е    а	Е    с	Е    а	Е    с	Е    а	Е    с
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	2.19	—
3	2.29	2.39	2.25	2.38	2.29	2.39	2.26	2.39	—	2.38
4	(2.5)	(2.5)	(2.6)	(2.5)	(2.7)	(2.7)	(2.5)	(2.5)	(2.6)	(2.6)
5	3.27	3.22	3.26	3.21	—	3.23	3.29	3.24	3.26	3.21
6	—	(3.4)	—	(3.4)	3.31	3.47	—	3.40	—	(3.4)
7	3.58	3.60	3.55	3.58	—	—	—	—	3.53	3.57
8	—	3.78	—	3.78	3.77	(3.7)	3.73	(3.7)	—	3.74
9	4.02	—	3.96	—	—	3.91	—	3.91	3.91	—
10	4.16	4.27	(4.2)	4.22	—	—	4.36	—	—	4.15
11	—	—	—	—	4.41	4.52	—	4.48	—	—
12	4.94	4.95	(4.9)	4.95	—	(4.8)	—	(4.8)	(4.9)	4.94
13	—	4.99	—	5.02	5.05	5.01	5.03	5.00	—	4.99
14	5.56	5.34	5.49	5.33	—	5.46	—	5.441	5.49	5.33
15	5.64	5.72	—	5.66	—	—	—	—	—	5.62
16	6.13	—	6.05	—	6.05	5.93	(6.1)	5.94	6.01	—
17	—	6.39	—	6.35	—	—	—	—	—	6.28
18	—	(6.8)	—	(6.8)	—	(6.8)	—	6.78	—	6.82
19	—	—	—	—	—	7.03	6.94	7.01	—	—
20	—	—	—	—	7.35	(7.5)	—	(7.5)	—	7.27
21	—	7.86	—	7.83	—	7.99	—	7.96	—	7.83
22	8.19	8.24	(8.2)	8.24	8.19	—	8.19	—	(8.2)	8.18
23	—	—	—	—	—	8.45	—	8.37	—	8.81
24	—	9.06	9.05	8.93	—	—	—	—	9.05	—
25	9.32	—	—	—	—	9.37	—	9.29	—	9.45
26	(9.9)	9.86	(9.9)	9.64	(9.8)	9.92	9.83	9.90	9.89	9.95
27	—	(10.0)	—	10.04	10.31	10.31	10.07	10.11	—	—
28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	10.99	10.89	10.88	10.88	—	—	—	10.96	10.83	10.77
30	—	—	—	—	—	11.17	11.27	—	—	—
31	11.80	11.87	11.85	11.69	11.66	(11.8)	11.85	11.87	11.85	(11.7)
32	—	12.36	—	12.36	12.12	12.56	—	12.55	—	12.28
33	—	12.87	12.94	—	—	—	—	12.96	12.86	—
34	13.04	—	—	—	—	13.14	13.36	—	—	—
35	—	—	—	—	13.71	13.59	—	13.87	—	—
36	—	(13.9)	—	(14.00)	—	14.08	—	—	—	13.98
37	(14.7)	14.95	14.87	14.95	—	—	(14.7)	—	14.77	14.95
38	—	—	—	15.10	15.2	15.2	—	15.10	—	—
39	(15.4)	—	(15.5)	—	15.7	—	15.40	—	—	—
40	19.10	19.00	19.04	19.00	19.21	19.1	19.11	19.00	19.04	19.00
41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
42	19.72	19.56	19.65	19.56	20.01	19.81	19.80	19.80	19.65	19.56
43	20.64	20.67	20.64	20.67	20.73	20.77	20.64	20.72	20.72	20.67
44	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	22.16	—	22.16	22.15	22.16	22.15	22.16	22.15	22.16	(22.1)
46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

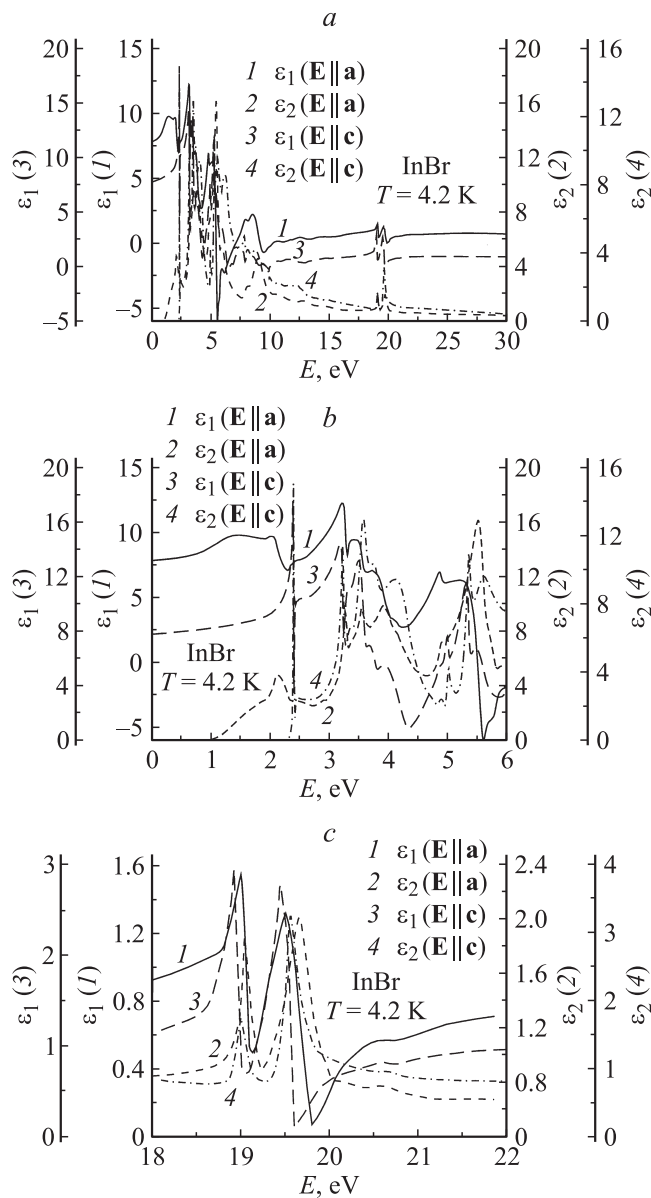
рой поляризации. Экспериментальные данные для  $\alpha(E)$  в работе [9] для области интенсивного поглощения сильно занижены из-за слишком больших оптических плотностей  $ad$  и толстого образца: используется только образец очень малой площади и толщиной 22 мкм, вместо необходимого тонкого с  $d \approx 0.2$  мкм. Поэтому

они не могут быть применены для проверки наших расчетов. Кривая  $n$  при  $E \parallel c$  выше, чем  $n$  при  $E \parallel a$  в области прозрачности в согласии с результатами измерений работы [9]. Расчетные значения  $n(E)$  для обеих поляризаций в области больших энергий немного меньше единицы. С увеличением энергии  $E > 22$  эВ

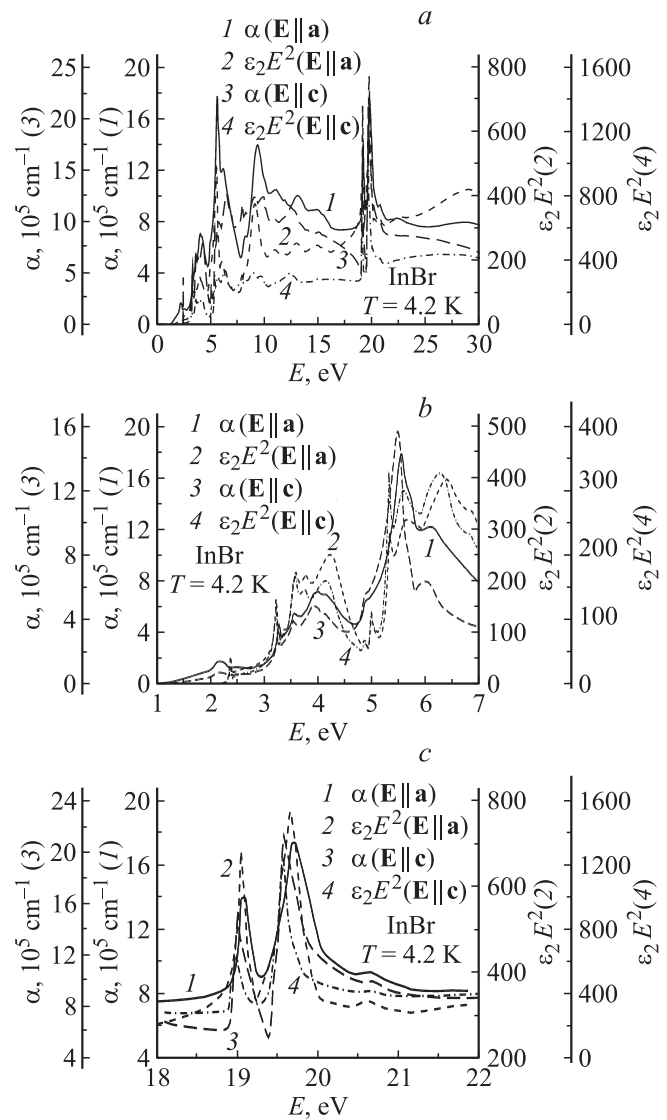
кривые понижаются до сравнительно малых величин в соответствии с теоретически ожидаемыми их общими особенностями.

Все структуры спектров обоих комплексов оптических функций, кроме объемных  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  и поверхностных  $-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$  характеристических потерь энергии электронов, обусловлены межзонными и экситонными полосами переходов. Отсутствие теоретических расчетов зон и  $\epsilon_2(E)$  для кристалла InBr не позволяет пока обсудить конкретную природу установленных поляризованных 36 полюсов переходов.

Дублетная полоса в области 19–20 эВ, наблюдаемая во всех оптических функциях, обусловлена переходами, связанными с  $d$ -зонами индия, спин-орбитально расщепленными на  $\Delta E \approx 0.56$  (E || c), 0.62 эВ (E || a).



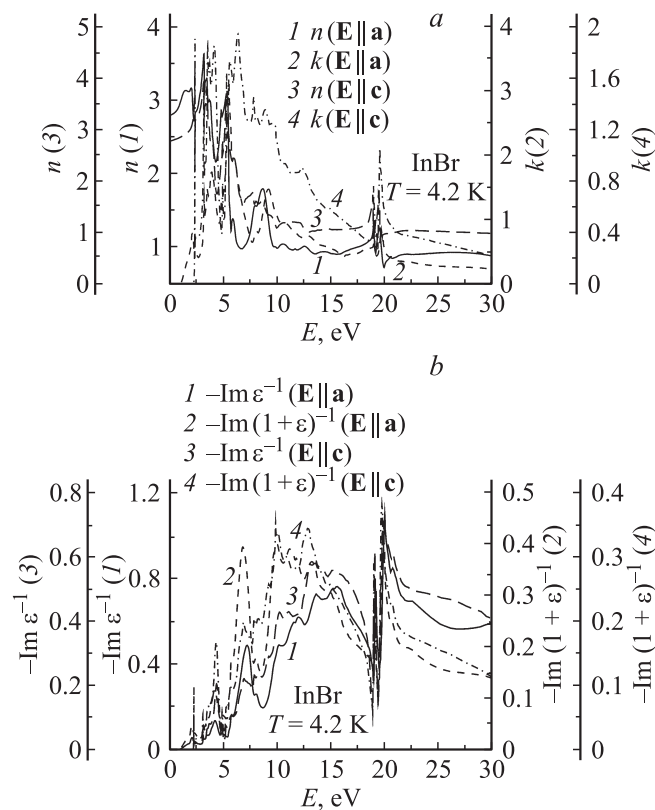
**Рис. 1.** Спектры  $\epsilon_1$  для E || a (кривые 1) и E || c (3),  $\epsilon_2$  для E || a (2) и E || c (4) кристалла InBr в областях 0–30 (a), 0–6 (b), 18–22 eV (c) при 4.2 К.



**Рис. 2.** Спектры  $\alpha$  для E || a (1) и E || c (3),  $E^2\epsilon_2$  для E || a (2) и E || c (4) кристалла InBr в областях 0–30 (a), 1–7 (b), 18–22 eV (c) при 4.2 К.

Спектры потерь энергии электронов содержат очень интенсивные и широкие полосы, связанные с возбуждением объемных и поверхностных плазмонов. Они не имеют аналогов в других оптических функциях и потому уверенно выделяются на кривых  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  и  $-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$ . В случае сильно анизотропных слоистых соединений, как например графита и халькогенидов молибдена, наблюдаются две группы полос плазмонов при возбуждении коллективов верхней группы валентных электронов с  $E_{pv1} \approx 7.1$  эВ и всего коллектива валентных электронов с  $E_{pv2} \approx 26.3$  эВ для E ⊥ c [8].

У бромида индия также выделены полосы двух типов плазмонов в спектрах  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  (№ 38, 39) для поляризации E || c и E || a (см. таблицу). Энергии  $E_{pv1}$  почти одинаковы для  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  и  $-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$  при поляризации E || c и различаются на  $\Delta E \approx 0.4$  эВ для E || a. Энергии возбуждения всего коллектива валентных электронов



**Рис. 3.** Спектры (а):  $n$  для  $E \parallel a$  (1) и  $E \parallel c$  (3),  $k$  для  $E \parallel a$  (2) и  $E \parallel c$  (4); (а)  $-\text{Im} \epsilon^{-1}$  для  $E \parallel a$  (1) и  $E \parallel c$  (3); (б):  $-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$  для  $E \parallel a$  (2) и  $E \parallel c$  (4) кристалла InBr в области 0–30 eV при 4.2 К.

InBr различаются на  $\Delta E \approx 0.3$  ( $E \parallel a$ ) и 1.1 эВ ( $E \parallel c$ ). Кривые  $n_{\text{eff}}(E)$  InBr, рассчитанные по спектрам  $\epsilon_2$ ,  $k$ ,  $-\text{Im} \epsilon^{-1}$  и  $-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$ , с ростом энергии монотонно повышаются с небольшими скачками при  $\sim 6, 5, 7$  и 20 эВ, связанными с участием в переходах различных групп валентных электронов; при этом участие  $d$ -электронов сравнительно мало. На четыре формульные единицы элементарной ячейки InBr приходится 40  $p$ -валентных электронов. Их участие в  $n_{\text{eff}}(E)$  при 30 эВ почти полностью исчерпывается и достигает  $n_{\text{eff}} \approx 38$  ( $E \parallel c$ ) и 32 ( $E \parallel a$ ) в расчетах по  $\epsilon_2$  и в  $\sim 2.5$  раза меньше в расчетах по  $-\text{Im} \epsilon^{-1}$ .

В работе [3] на основе измеренных спектров  $R(E)$  также в области 2–30 эВ при 4.2 К были рассчитаны спектры  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $n$ ,  $k$ ,  $-\text{Im} \epsilon^{-1}$ ,  $n_{\text{eff}}$ ,  $\epsilon_{\text{eff}}$ . Отметим основные их особенности, противоречащие ожидаемым общим теоретическим характеристикам:

1) кривые  $-\text{Im} \epsilon^{-1}$  для  $E \parallel c$  и  $E \parallel a$  почти совпадают и состоят из одной широкой полосы в области 5–30 эВ с максимумом при  $\sim 24$  эВ и при слишком слабом проявлении полос переходов;

2) в области больших энергий  $E > 15$  эВ значения  $\epsilon_2$  и  $k$  слишком велики, причем  $n > 1$ , а в области  $E > 25$  эВ  $\epsilon_2$ ,  $k$ ,  $n$  сильно возрастают;

3) кривые  $n_{\text{eff}}$  в области  $E > 20$  эВ сильно занижены.

Все эти противоречивые особенности расчетных спектров оптических функций InBr работы [3] обусловлены очень сильным завышением экспериментальных кривых  $R(E)$  в области прозрачности  $E < 2$  эВ и больших энергий  $E > 15$  эВ, а также, видимо, несовершенствами примененной методики расчетов.

#### 4. Заключение

Итак, в данном сообщении впервые определены наиболее корректные спектры полных комплексов оптических фундаментальных функций слоистого полупроводника бромида индия для поляризаций  $E \parallel c$ ,  $E \parallel a$  при 4.2 К в области 0–30 эВ. Установлены их основные особенности, две группы полос объемных и поверхностных плазмонов.

Полученные результаты позволяют существенно глубже и детальнее анализировать оптические свойства и электронную структуру сильно анизотропного полупроводника InBr в широкой области энергии собственного поглощения.

#### Список литературы

- [1] В.В. Соболев. *Зоны и экситоны галогенидов металлов* (Кишнев, Штиинца, 1987).
- [2] K. Nakamura, Y. Sasaki, M. Watanabe, M. Fujita. *Physica Scripta*, **35**, 557 (1987).
- [3] Н.И. Колинко, О.В. Бовчира, М. Пясецки. *Физика низких температур*, **27**, 210 (2001).
- [4] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1988).
- [5] A.I. Kalugin, V.V. Sobolev. *Phys. Rev. B* **71**, 115 112 (2005).
- [6] V.Val. Sobolev, V.V. Sobolev. *Semicond. Semimet.*, **79**, 201 (2004).
- [7] В.В. Соболев, А.И. Калугин, В.Вал. Соболев, С.Г. Исхакова. *ФТП*, **42**, 777 (2008).
- [8] А.Н. Тимошкин, В.Вал. Соболев, В.В. Соболев. *ФТТ*, **42**, 37 (2000).
- [9] M.I. Gelten, P. Hoenderdos. *J. Phys. Chem. Sol.*, **35**, 653 (1974).

Редактор Т.А. Полянская

#### Fundamental spectra of the optical functions of indium bromide in the energy range 0 to 30 eV at 4.2 K

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

Udmurt State University,  
426034 Izhevsk, Russia

\* Izhevsk State Technical University,  
4266063 Izhevsk, Russia

**Abstract** Spectra of the sets of optical fundamental functions of indium bromide were determined in the range 0 to 30 eV at 4.2 K for polarizations  $E \parallel c$  and  $E \parallel a$ . The calculations were performed with the experimental spectra  $R(E)$  and several packets of computer programs. Their main peculiarities were obtained.