

06:07

## Характеристические потери электронов и электронная структура хлорида таллия

© В.В. Соболев, А.И. Калугин, В.Н. Костенков, В.Вал. Соболев

Удмуртский государственный университет,  
426034 Ижевск, Россия  
e-mail: sobolev@uni.udm.ru

(Поступило в Редакцию 19 октября 2006 г.)

Рассчитан полный комплекс фундаментальных оптических функций кристалла хлорида таллия на основе известного экспериментального спектра объемных характеристических потерь электронов с помощью соотношений Крамерса–Кронинга в области 0–25 eV. Спектры потерь и диэлектрической проницаемости разложены на элементарные компоненты, определены их основные параметры. Установлены основные особенности интегральных и разложенных спектров.

PACS: 81.05.-t

### Введение

Кристаллы группы галогенидов таллия  $\text{PbX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) интенсивно используются в различных областях техники и науки благодаря высокой акустооптической эффективности, высокому уровню лучевой прочности, высокой прозрачности в широком диапазоне длин волн. На их основе изготавливают вакуумные ИК-световоды для передачи излучения  $\text{CO}_2$ - и  $\text{CO}_2$ -лазеров в лазерной технологии и лазерной хирургии [1]. Для оценки существенного расширения возможностей практического применения соединений  $\text{PbX}$  и материалов на их основе необходимо знание их электронной структуры в широкой области энергии собственного поглощения [2,3]. Общепринято ее изучать по спектрам отражения, пропускания, фотоэмиссии и т. д. с использованием света как источника возбуждений. При этом проявляется спектр поперечных компонент переходов. Их продольные аналоги и полосы плазмонов можно исследовать с помощью потоков быстрых заряженных частиц, обычно электронов [4–8]. Согласно теории возмущения, интенсивность передачи энергии быстрых частиц определяется функцией потерь энергии  $W(v, q, E)$ , которая зависит от скорости  $v$ , импульса  $q$  и энергии  $E$  частиц. Обычно с помощью определенных приближений и нормировок из измеряемой функции  $W$  выделяют функцию  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ , называемую функцией объемных характеристических потерь, в отличие от функции поверхностных потерь:  $-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$ .

В области сравнительно больших энергий ( $\sim 12\text{--}30$  eV) в окрестности очень малых значений  $\epsilon_1(E)$  и  $\epsilon_2(E)$  спектры функций потерь содержат очень широкие и интенсивные полосы, обусловленные возбуждением всех валентных электронов. Принято считать, что они обусловлены объемными и поверхностными плазмонами с энергиями максимумов полос при  $E_{pv}$  и  $E_{ps}$  соответственно. Кроме них наблюдаются существенно менее интенсивные и узкие

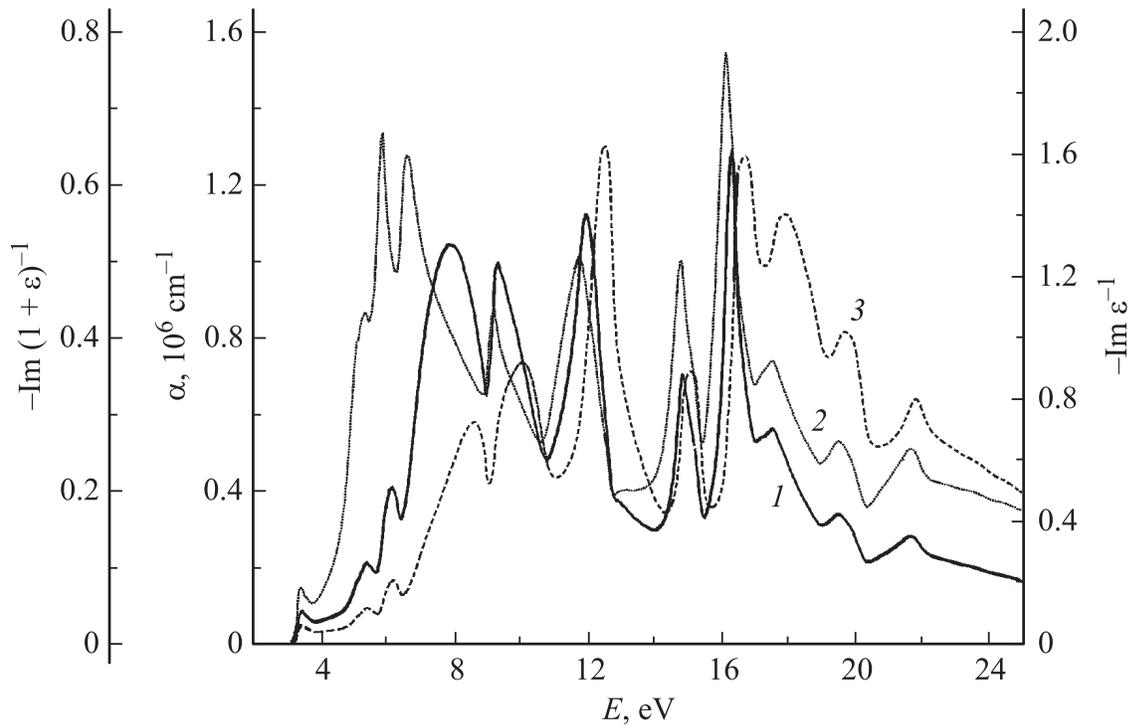
максимумы, связанные с возбуждением продольных компонент межзонных или экситонных переходов.

Полный комплекс оптических фундаментальных функций содержит более 10 оптических функций [2]: коэффициенты отражения  $R$  и поглощения  $\alpha$ ; показатели преломления и поглощения  $k$ ; реальную  $\epsilon_1$  и мнимую  $\epsilon_2$  части диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ ; функцию  $\epsilon_2 E^2$ , пропорциональную объединенной плотности состояний при постоянной силе осциллятора переходов; эффективное количество валентных электронов  $n_{\text{eff}}(E)$ , участвующих в переходах до заданной энергии  $E$ , эффективную проницаемость  $\epsilon_{\text{eff}}$ ; характеристические объемные  $(-\text{Im}\epsilon^{-1})$  и поверхностные  $(-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1})$  потери электронов и их реальные компоненты  $-\text{Re}\epsilon^{-1}$  и  $-\text{Re}(1 + \epsilon)^{-1}$  и т. д.

Цель настоящей работы — получение полного комплекса спектров оптических функций для кристалла  $\text{PbCl}$  с помощью экспериментального спектра  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  работы [9], разложение спектров  $\epsilon_2$  и  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  на компоненты, сопоставление и обсуждение экспериментальных и расчетных данных.

### Методы расчетов

Полный комплекс оптических функций рассчитывался на основе экспериментального спектра потерь  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  работы [9] с помощью специальных компьютерных программ с использованием интегральных соотношений Крамерса–Кронинга и аналитических формул. Разложение спектров  $\epsilon_2$  и  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  на элементарные компоненты и определение основных параметров полос переходов (энергии  $E_i$  максимумов и полуширин  $H_i$ , высоты  $A_i$  и площади  $S_i$  полосы, сила осциллятора  $j_i$ ) выполнено методом объединенных диаграмм Арганда. Методы расчетов подробно описаны и неоднократно применялись [2,7,8,10–13].



**Рис. 1.** Спектры  $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$  (1) и  $\alpha(E)$  (2) кристалла NiCl, рассчитанные с помощью экспериментального спектра  $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$  (3) работы [9].

## Результаты расчетов и их обсуждение

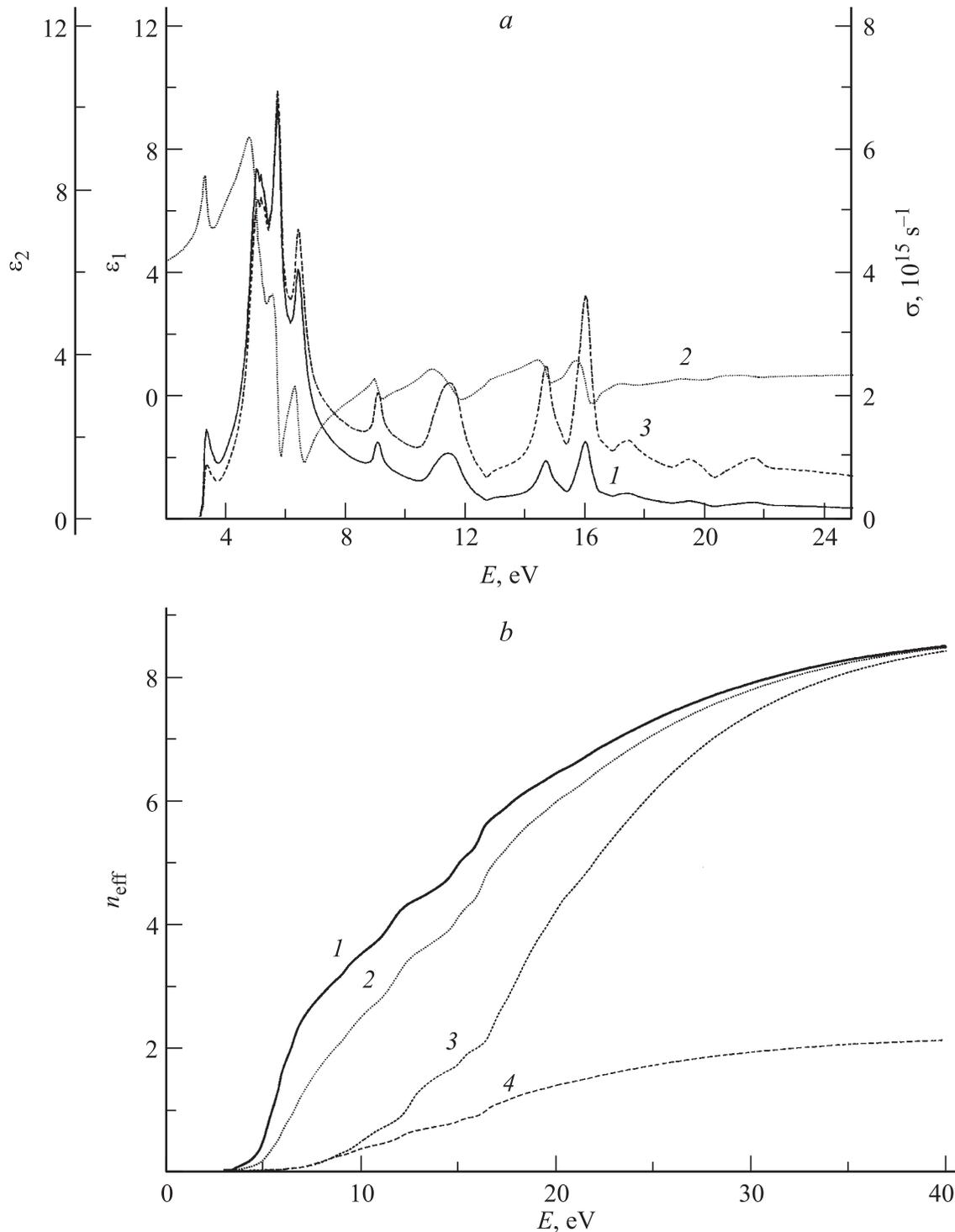
Экспериментальные характеристические потери электронов с энергией 20 keV были измерены по спектру пропускания пленок TiCl при 300 K в области 3–25 eV [9] (рис. 1). Спектр  $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$  содержит 11 максимумов. Максимумы расчетного спектра поверхностных потерь электронов  $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$  смещены относительно максимумов спектра объемных потерь  $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$  в область меньших энергий на  $\sim 0.1\text{--}0.3$  eV. Максимумы при  $E_{pv} = 12.45$  и  $E_{ps} = 11.95$  eV обусловлены возбуждением объемных и поверхностных плазмонов соответственно, а остальные максимумы — межзонными переходами или экситонами. Аналоги максимумов  $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$  наблюдаются в рассчитанных спектрах всех остальных оптических функций (рис. 1, 2). Максимумы спектров  $n$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $k$ ,  $\alpha$ ,  $\varepsilon_2 E^2$  смещены относительно максимумов  $R(E)$  в область меньших энергий на  $\sim 0.1\text{--}0.3$  eV.

Экспериментальный спектр поглощения тонких пленок TiCl известен в области 3–5 eV [14]. Хорошее согласие данных [14] со спектром  $\alpha(E)$  свидетельствует о корректности расчетов спектров оптических функций. Обычно для проверки правильности расчетов анализируется спектр количества валентных электронов  $n_{\text{eff}}(E)$ , участвующих в переходах до заданной энергии  $E$ . Согласно правилу сумм [2], в пределе больших энергий  $n_{\text{eff}}$  равно количеству валентных электронов, приходящихся

на одну формульную единицу; для TiCl оно равно 9. Всегда  $n_{\text{eff}}$  рассчитывается по спектру  $\varepsilon_2$ .

Однако интересно рассмотреть и другие варианты расчетов  $n_{\text{eff}}$ , например, на основе спектров  $k$ ,  $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$  и  $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$  (рис. 2, b). Согласно расчетам, их спектры в области 3–25 eV кристалла TiCl очень сильно различаются, причем особенно сильно в области энергий межзонных переходов  $E < 15$  eV. Наиболее эффективно валентные электроны участвуют в формировании  $\varepsilon_2(E)$ , заметно меньше в спектрах поглощения ( $n_{\text{eff}}(k)$ ) и особенно слабо — в образовании функции характеристических объемных потерь электронов  $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ :  $n_{\text{eff}}(\varepsilon_2) \approx 2$  (6.3 eV) и 4 (11.5 eV) и больше, чем  $n_{\text{eff}}(k)$ ,  $n_{\text{eff}}(-\text{Im}\varepsilon^{-1})$  — в 2 и 1.3, 30 и 4 раза соответственно;  $n_{\text{eff}}$  для поверхностных потерь электронов всего лишь в два раза меньше, чем для объемных потерь в области 7–12 eV. Спектры четырех  $n_{\text{eff}}(E)$  кристалла TiCl наглядно демонстрируют большие различия в процессах формирования фундаментальных оптических функций  $\varepsilon_2$ ,  $k$  и характеристических потерь электронов, причем эффективность участия валентных электронов в ряду  $\varepsilon_2$ ,  $k$ ,  $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ ,  $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$  сильно уменьшается в области энергий  $E < 15$  eV и слабо различается при больших энергиях. В пределе больших энергий  $E > 40$  eV все спектры  $n_{\text{eff}}$  выходят на насыщение при значении 9, что также свидетельствует о корректности наших расчетов.

Экспериментальный спектр потерь  $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$  и рассчитанный на его основе спектр  $\varepsilon_2$  были разложены на 13



**Рис. 2.** Спектры  $\epsilon_2$  (1),  $\epsilon_1$  (2) и  $\sigma$  (3) кристалла TlCl (a) и спектры эффективного числа электронов, рассчитанных на основе  $\epsilon_2$  (1),  $k$  (2),  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  (3),  $-\text{Im}(1 + \epsilon)^{-1}$  (4) (b).

и 14 компонент соответственно (рис. 3, см. таблицу). Все выделенные осцилляторы оказались весьма интенсивными. Причем площади  $S_i$  поперечных компонент № 1, 3, 4 превосходят их продольные аналоги в 18 (№ 1) и 48 раз (№ 3, 4). Многие другие составляющие спектров  $\epsilon_2$  и  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  сравнительно близки по интенсивности, кро-

ме 9, 14, площади которых занижены в  $\epsilon_2$  в 2,7, 10 раз соответственно. Величина продольно-поперечного расщепления  $\Delta E_{lt}$  весьма велика для большинства полос. В то же время полуширины компонент сравнительно небольшие и хорошо согласуются для продольных и поперечных компонент (кроме № 1, 6, 9). Естественно,

Параметры разложений экспериментального спектра  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  и рассчитанного на его основе  $\epsilon_2$  кристалла хлорида таллия

N	$E_i$		$H_i$		$A_i$		$S_i$		$\Delta E_{it}$
	$\epsilon_2$	$-\text{Im}\epsilon^{-1}$	$\epsilon_2$	$-\text{Im}\epsilon^{-1}$	$\epsilon_2$	$-\text{Im}\epsilon^{-1}$	$\epsilon_2$	$-\text{Im}\epsilon^{-1}$	
1	3.38	3.50	0.22	0.51	2.15	0.05	0.72	0.04	0.12
2	4.12	—	0.83	—	1.80	—	2.20	—	—
3	5.05	5.40	0.62	0.96	8.51	0.11	7.98	0.16	0.35
4	5.70	6.17	0.44	0.46	10.06	0.20	6.72	0.14	0.47
5	6.40	—	0.49	—	6.06	—	4.51	—	—
6	7.20	8.00	0.73	1.31	2.30	0.56	2.56	1.10	0.80
7	8.25	—	0.95	—	1.46	—	2.11	—	—
8	9.07	—	0.43	—	1.87	—	1.24	—	—
9	9.85	10.05	0.69	2.22	1.06	0.92	1.13	3.00	0.20
10	11.41	12.45	1.32	0.87	1.61	1.63	3.23	2.18	0.02
11	13.58	13.65	0.86	0.74	0.51	0.53	0.67	0.60	0.07
12	14.69	15.10	0.68	1.00	1.38	0.89	1.45	1.37	0.39
13	16.00	16.68	0.60	0.96	1.87	1.59	1.74	2.35	0.68
14	17.4	17.98	0.86	1.31	0.19	1.41	0.25	2.83	0.58
15	—	19.70	—	1.40	—	1.01	—	2.19	—
16	—	21.80	—	1.41	—	0.80	—	1.73	—
17	—	23.85	—	1.93	—	0.63	—	1.86	—

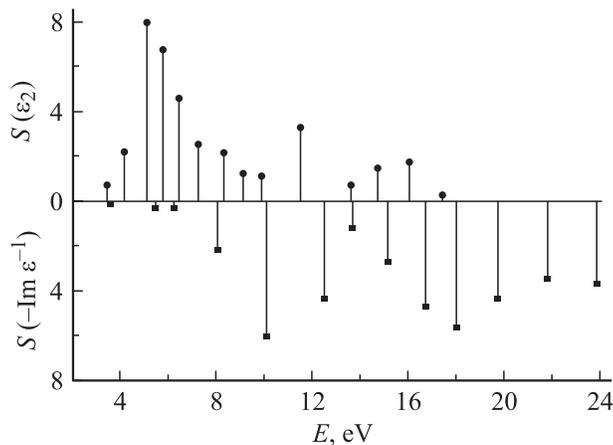


Рис. 3. Спектры интенсивностей  $S_i(E_i)$  полос разложений  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  (низ) и  $\epsilon_2$  (верх) кристалла TlCl.

каждый выделенный осциллятор можно дополнительно разложить на ряд подполос с близкими энергиями, но не обязательно близкой природой. Таким образом, вероятности возбуждения оптических переходов в широком интервале энергии оказались весьма велики. Это может быть обусловлено малой дисперсией энергетических зон хлорида таллия. Кроме того, это указывает на то, что полосы могут быть обусловлены метастабильными экситонами.

В настоящей работе впервые получен полный комплекс оптических функций в широкой области энергии 0–25 eV кристалла TlCl и выполнено разложение интегральных спектров  $\epsilon_2$  и  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  на лоренцевские компоненты. Установлены основные параметры компонент. Эта обширная и детальная информация пред-

ставляет фундаментальную основу для построения и модернизации приборов на основе хлорида таллия, а также разработки теоретических моделей электронного строения галогенидов.

## Список литературы

- [1] Авдиенко К.И., Артюшенко В.Г., Белоусов А.С. Кристаллы галогенидов таллия. Новосибирск: Наука, 1989. 157 с.
- [2] Соболев В.В., Немошкаленко В.В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Киев: Наук. думка, 1988. 423 с.
- [3] Савицьев А.П., Темроков А.И. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 4. С. 126–127.
- [4] Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1965. 382 с.
- [5] Raether H. Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons. Berlin: Springer-Verlag, 1980. 195 p.
- [6] Shitov V.V., Miloushkin V.M., Gordeev Yu.S. // Phys. Sol. State. 2002. Vol. 44. N 2. P. 428–431.
- [7] Тимошкин А.Н., Соболев В.Вал., Соболев В.В. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 1. С. 37–39.
- [8] Калугин А.И., Соболев В.В. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 3. С. 58–61.
- [9] Frandon J., Lahaye B. // J. Phys. (Paris). 1972. Vol. 33. N 2. P. 229–235.
- [10] Sobolev V.V., Kalugin A.I., Kormilets V.I., Sobolev V.Val. // J. Wide Bandgap Mat. 2001. Vol. 8. N 10. P. 87–104.
- [11] Соболев В.В., Калугин А.И., Соболев В.Вал., Смирнов С.В. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 5. С. 836–844.
- [12] Sobolev V.Val., Sobolev V.V. // Phys. Low-Dim. Struct. 2003. N 9/10. P. 113–140.
- [13] Kalugin A.I., Sobolev V.V. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. N 11. P. 115 112.
- [14] Bachrach R.Z., Brown F.C. // Phys. Rev. B. 1970. Vol. 1. N 2. P. 818–831.