

На правах рукописи

Пестерев Евгений Валерьевич

Оптические свойства и электронная структура
кристаллов групп
 $A^V B^VI C^{VII}$ и $A^V I_3$

01.04.01. – приборы и методы экспериментальной
физики

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук.

Ижевск - 2005

Работа выполнена в ГОУВПО “Удмуртский государственный университет”.

Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук, профессор
Соболев Валентин Викторович

Официальные оппоненты: доктор физ.-мат. наук, профессор
Загребин Леонид Дмитриевич;
кандидат физ.-мат. наук, доцент
Митрохин Юрий Степанович

Ведущая организация: Институт прикладной механики
УрО РАН, г. Ижевск

Защита состоится 10 июня 2005 года в 14⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д 212.275.03 при ГОУВПО “Удмуртский государственный университет” по адресу: 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Удмуртского государственного университета.

Автореферат разослан “ ” мая 2005 года.

**Ученый секретарь
диссертационного совета**
кандидат физ.-мат. наук,
доцент

Крылов П.Н.

Общая характеристика работы

Актуальность.

Физика твердого тела является одним из главных направлений развития теоретической и прикладной физики, что вызвано интенсивным внедрением ее достижений в промышленность и науку. Эффективность прикладного применения соединений зависит от степени их всестороннего изучения различными физическими и химическими методами, как экспериментально, так и теоретически. В этой связи исследования энергетической структуры, определение ее параметров (энергии, полуширины, вероятности переходов, ширины валентных и свободных зон, их взаиморасположение, ширина запрещенной зоны и т.д.) - одно из важнейших направлений в физике твердого тела. Указанные характеристики необходимы для построения моделей, с помощью которых удастся объяснять физические и химические свойства вещества, а также предсказывать их новые особенности. Эти данные важны для создания теоретического фундамента при решении задачи получения новых материалов с заранее заданными свойствами.

Для понимания механизмов электронных процессов в кристаллах, а также целенаправленного синтеза на основе изоморфных аналогов тройных соединений и их твердых растворов важным является построение количественной энергетической схемы данных соединений. В этом плане наиболее информативными и удобными являются методы оптической спектроскопии в глубине фундаментального поглощения с использованием источника синхротронного излучения при различных поляризациях зондирующего излучения в широком интервале температур.

Существует несколько экспериментальных методов для определения оптических функций вещества. Среди них наиболее эффективным общепризнан метод измерения спектральной зависимости коэффициента отражения в широкой области спектра и последующее применение анализа Крамерса-Кронига.

При изучении многих теоретических и экспериментальных особенностей твердых тел и их применений большую роль играют оптические функции: коэффициенты поглощения μ и отражения R , показатели преломления n и поглощения k , мнимая ϵ_2 и действительная ϵ_1 части диэлектрической проницаемости ϵ , характеристические объемные $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ и поверхностные $-\text{Im}(1+\epsilon)^{-1}$ потери электронов, эффективная диэлектрическая постоянная ϵ_{eff} , эффективное число валентных электронов n_{eff} , участвующих в переходах до данной энергии E , фаза отраженной волны θ . Эти функции взаимосвязаны друг с другом интегральными или сравнительно простыми аналитическими соотношениями, но каждая из них имеет самостоятельное значение.

Однако экспериментально удается получить только одну ($R, -Im\epsilon^{-1}$) или две (ϵ_1 и ϵ_2) из этих функций. Поэтому особую актуальность приобретает необходимость расчета по известным спектрам всего комплекса оптических функций [1-3].

Другая, возможно, более важная задача спектроскопии твердых тел состоит в установлении полного набора оптических переходов и их параметров. Известно, что оптические функции являются интегральными, то есть представляют собой результат наложения вкладов всех переходов в объеме зоны Бриллюэна. Естественно, возникает необходимость выделения полосы каждого перехода из суммарной кривой. Однако отсутствие математической теории однозначного разложения интегральной функции на элементарные составляющие накладывает серьезные ограничения и заставляет использовать большие упрощения. Общепринятым является представление интегральной кривой диэлектрической проницаемости как суммы вкладов невзаимодействующих симметричных лоренцевских осцилляторов. Каждый такой осциллятор характеризуется тремя параметрами: энергией максимума E_i , полушириной Γ_i и площадью S_i (или силой осциллятора f_i) полосы перехода. Обычно, для определения тонкой структуры спектров ϵ_2 берется определенное число N лоренцевских компонент и путем перебора подгоняются параметры осцилляторов. Таким образом, всего имеется $3N$ подгоночных параметров. В то же время, не все оптические переходы структурно проявляются в суммарной кривой. В общем случае, для широкой области энергии собственного поглощения полосы многочисленных переходов сильно перекрываются благодаря сравнительно большой их полуширине вплоть до структурного исчезновения некоторых из них в интегральной измеряемой кривой.

Для решения задачи разложения интегральных спектров ϵ_2 нами был применен метод с использованием объединенных диаграмм Арганда [3]. Этот метод позволяет без подгоночных параметров разложить кривую ϵ_2 на лоренцевские осцилляторы, а также определить их параметры.

Переход электрона между двумя уровнями имеет две компоненты: поперечную и продольную [2]. Продольные компоненты возникают при возбуждении потоком быстрых электронов. Обычно их изучают по спектрам объемных характеристических потерь электронов $-Im\epsilon^{-1}$. Это означает, что существует необходимость получения тонкой структуры спектров потерь, то есть их также можно разложить на отдельные переходы. Возникает еще один важный параметр оптических переходов - продольно-поперечное расщепление. Так как переходы в спектре $-Im\epsilon^{-1}$ тоже представляются лоренцевскими осцилляторами, и в этом случае можно применить метод разложения с помощью диаграмм Арганда.

Тройные соединения типа SbSI обладают рядом специфических свойств (наличие фазовых переходов, пьезо- и сегнетосвойства и др.) Благодаря таким особенностям может быть интересно практическое применение данных материалов в качестве различных оптических датчиков, зондов и др. В то же время, ввиду их сильной анизотропии и сложных решеток зонная структура этих соединений изучена сравнительно слабо. Для понимания механизмов электронных процессов в этих кристаллах важным является получение полных комплексов фундаментальных оптических функций и выделение элементарных компонент, составляющих интегральные кривые, с определением их параметров.

В связи с изложенным, **цель работы** состояла в следующем:

1. получить модельные полные комплексы фундаментальных оптических функций кристаллов SbSI, SbSeI, BiSeI, BiTeI, BiI₃, SbI₃, AsI₃ по известным экспериментальным спектрам R(E) [4-13]; сравнить результаты расчетов по данным R(E) разных работ, т.е. решить первую фундаментальную задачу спектроскопии,
2. сопоставить спектры функций различных кристаллов; выявить общие закономерности и особенности оптических спектров в зависимости от катиона и аниона,
3. разложить интегральные спектры ε_2 и $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ на элементарные компоненты и определить параметры этих компонент, т.е. решить вторую фундаментальную задачу спектроскопии,
4. сопоставить полученные спектры с известными теоретическими расчетами.

Положения, выносимые на защиту

1. Усовершенствованный метод определения спектров комплексов оптических функций кристаллов SbSI, SbSeI, BiSeI, BiTeI, BiI₃, SbI₃, AsI₃.
2. Беспараметрический метод разложения их спектров диэлектрической проницаемости на компоненты и определения их основных параметров.
3. Природа установленных компонент оптически изученных материалов по модели междузонных переходов и метастабильных экситонов.

Научная новизна

1. Впервые были получены модельные спектры полных комплексов фундаментальных оптических функций кристаллов SbSI, SbSeI, BiSeI, BiTeI, BiI₃, SbI₃, AsI₃.

Выполнено сравнение результатов расчетов по данным $R(E)$ разных экспериментальных работ.

2. Впервые выполнено модельное разложение интегральных спектров диэлектрической проницаемости и характеристических потерь данных материалов на элементарные компоненты методом диаграмм Арганда без подгоночных параметров. Определены параметры компонент. Тем самым решены две фундаментальные задачи спектроскопии в широкой области энергии для четырех тройных соединений группы $A^V B^{VI} C^{VII}$ и трех бинарных соединений группы $A^V I_3$.

Научная и практическая ценность

1. Получены полные комплексы фундаментальных оптических функций кристаллов групп $A^V B^{VI} C^{VII}$ и $A^V I_3$, что составляет существенно более полную информацию об оптических свойствах и электронной структуре.
2. Установлено количество наиболее интенсивных полос переходов существенно больше количества максимумов экспериментальных спектров, определены их энергии и интенсивности.
3. Выполнен анализ влияния на спектры оптических функций изменения катиона, произведено сравнение данных, рассчитанных по экспериментальным спектрам разных работ. Выполнено сопоставление полученных данных с известными теоретическими расчетами.

В целом, полученные данные представляют существенный вклад в расширение информации об электронной структуре кристалла. Создают принципиально новую обширную базу для более детального обсуждения оптических свойств и электронной структуры тройных соединений группы $A^V B^{VI} C^{VII}$ и группы $A^V I_3$ и определения параметров приборов на их основе, а также совершенствования теоретических расчетов их свойств.

Апробация работы

Материалы диссертации были доложены и обсуждены на семи международных и всероссийских конференциях:

1. Международная конференция “Оптика полупроводников” (Ульяновск, 2000)
2. V-я Российская университетско-академическая конференция (Ижевск, 2001)
3. Международная конференция “Оптика, оптоэлектроника и технологии” (Ульяновск. 2001, 2002, 2003)

4. Международная конференция “Аморфные и микрокристаллические полупроводники” (С.-Петербург 2002)
5. 7-ой международный симпозиум “Порядок, беспорядок и свойства оксидов” (Сочи, 2004)

Личный вклад. Автор непосредственно выполнял расчеты, сформулировал положения, выносимые на защиту и выводы работы, и принимал активное участие в систематизации и теоретическом анализе полученных данных. Постановка задач, обоснование способов их решений, обсуждение и анализ результатов, полученных в данной работе, выполнены совместно с Соболевым В.В., Соболевым В.Вал. в отделе спектроскопии УНИ ЭЭ УдГУ.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано семь статей, шесть трудов и один тезис конференции.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из вводной части, семи глав, заключения и двух приложений. Работа изложена на 276 страницах, содержит 210 рисунков, 85 таблиц, оглавление, основные результаты и выводы, список используемой литературы из 102 наименований, приложения на 8 страницах.

Основное содержание работы

Во **введении** отмечается актуальность темы исследования, определена цель работы, сформулированы задачи, решаемые в диссертации. Выделены основные результаты, показана их научная новизна, научная и практическая ценность.

Первая глава содержит обзор литературы, посвященный кристаллической структуре, физико-химическим свойствам, теоретическим расчетам зон кристаллов групп $A^V B^VI C^{VII}$ и A^VI_3 . В ней кратко рассматривается структура, способы получения данных кристаллов, известные теоретические расчеты, и экспериментально измеренные спектры отражения и диэлектрической проницаемости.

На основании проведенного литературного обзора делается вывод о недостаточной изученности электронной структуры и оптических свойств данных материалов и сформулирована задача исследований.

Во **второй главе** рассмотрены оптические функции полного комплекса и их взаимосвязи. Все функции широко известны [1-3, 14-15]. Поэтому подробно обсуждаются только дисперсионные соотношения Крамерса-Кронига. Эти соотношения связывают реальную и мнимую части комплексной функции и позволяют по известной одной из них рассчитать вторую. В то же время, они требуют знания подынтегральной функции во всем бесконечном интервале энергии. Так как

экспериментально это получить невозможно, то приходится использовать различного рода приближения. Нами для расчетов по спектрам отражения был применен усовершенствованный метод экстраполяции в области прозрачности и в области больших энергий, разработанный в отделе спектроскопии УНИ ЭЕ УдГУ. В основу нашего метода были взяты методики Реслера и Филиппа-Тафта. Подробно рассмотрен способ определения параметров этих методов, которые рассчитываются согласованно друг с другом.

Для детального обсуждения оптических свойств необходимо знание их тонкой структуры. Для этого интегральную кривую нужно разложить на элементарные компоненты. В [3] предложена идея использовать для решения этой задачи объединенные диаграммы Арганда. Они позволяют без подгоночных параметров разложить спектры $\varepsilon_2(E)$ на лоренцевские симметричные осцилляторы. Для применения этого метода разложения были разработаны методики выделения парциальной диаграммы Арганда для отдельного осциллятора из общей и определения его параметров.

Чтобы выявить продольные компоненты переходов, необходимо также выполнить разложение спектра характеристических потерь. В данной главе было показано, что продольный аналог поперечной компоненты, имеющей вид лоренциана, также представляет из себя лоренцевскую функцию. Поэтому и для разложения спектров $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ можно применить объединенные диаграммы Арганда.

Для выполнения расчетов полных комплексов фундаментальных оптических функций, выполненных в этой работе, а также разложения интегральных спектров диэлектрической проницаемости и характеристических потерь на элементарные компоненты с определением их параметров использовались компьютерные программы, разработанные в отделе спектроскопии УНИ ЭЕ УдГУ.

В третьей главе рассмотрены оптические свойства SbSI. Для кристаллов SbSI известны экспериментальные спектры отражения в области 1 – 4 эВ для трех температур (93, 273 и 300К) при поляризациях $E\parallel c$ (рис. 1.1, а, б, в) и $E\perp c$, и для температур 273 и 300К при поляризации $E\parallel b$, а также в области 4-40 эВ в неполяризованном свете при комнатной температуре. На их основе впервые получены (смоделированы) восемь наборов полных комплексов фундаментальных оптических функций кристалла SbSI.

Для более детального обсуждения электронной структуры было выполнено разложение интегральных кривых ε_2 и $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ на элементарные компоненты, определены их основные параметры (энергия перехода E_i , полуширина H_i , амплитуда I_i , площадь компоненты S_i и сила осциллятора f_i). Это позволило получить 10 компонент разложения в интервале 1-4 эВ вместо 8 максимумов интегральных спектров (табл. 1.1).

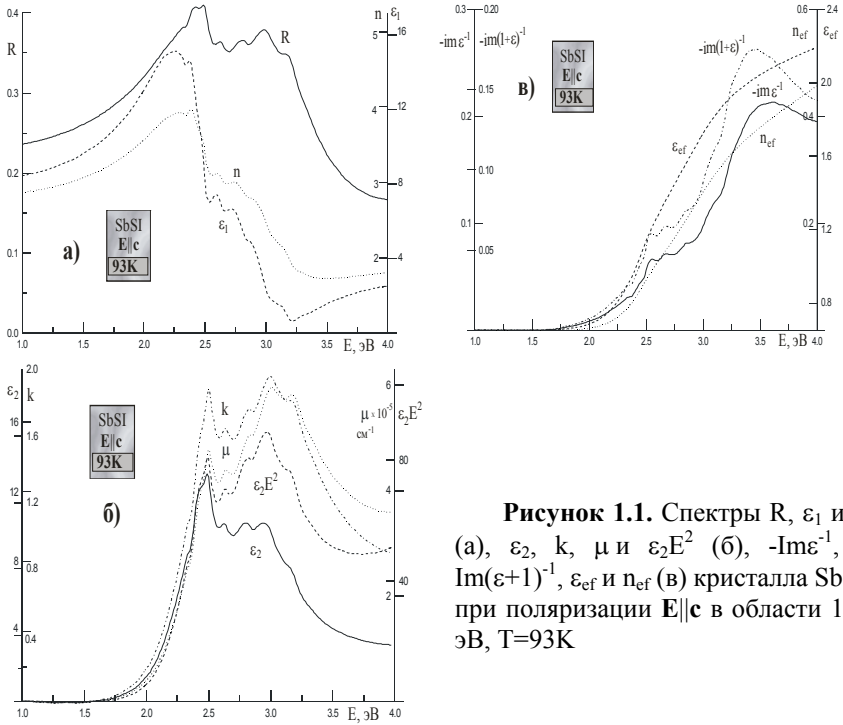


Рисунок 1.1. Спектры R , ε_1 и n (а), ε_2 , k , μ и $\varepsilon_2 E^2$ (б), $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$, $-\text{Im}(\varepsilon+1)^{-1}$, ε_{ef} и n_{ef} (в) кристалла SbSI при поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ в области 1-4 эВ, $T=93\text{K}$

Таблица. 1.1. Энергии (эВ) максимумов (E_i), площади полос (S_i), полуширины (H_i), амплитуды (I_i) и силы осцилляторов (f_i) компонент разложения ε_2 и $-\text{im}\varepsilon^{-1}$ кристалла SbSI для поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и $T=93\text{K}$ в области 1-4 эВ

№	E_i		H_i		I_i		S_i		f
	ε_2	ε^{-1}	ε_2	ε^{-1}	ε_2	ε^{-1}	ε_2	ε^{-1}	
1'	2.05	2.10	0.25	0.25	1.00	0.04	0.38	0.0151	0.33
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	2.39	2.41	0.50	0.40	2.60	0.13	1.92	0.0776	1.55
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	2.72	2.73	0.25	0.30	0.60	0.26	0.23	0.1184	0.13
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6'	2.92	3.07	0.30	0.30	0.90	0.32	0.41	0.1463	0.21
7	3.27	3.44	0.35	0.35	0.90	0.35	0.48	0.1864	0.22
8	3.78	3.90	0.75	0.75	0.89	0.66	0.99	0.7333	0.42

Таблица. 1.2. Энергии (эВ) продольно-поперечного смещения (ΔE_{it}) для поляризаций $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ и $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$, отношения площадей выделенных компонент различных поляризаций для компонент разложения характеристических потерь и диэлектрической проницаемости, $T=93\text{K}$ в области 1-4 эВ

№	ΔE_{it}		$S_{\parallel}:S_{\perp}$	
	\perp	\parallel	ϵ_2	ϵ^{-1}
1'	0.05	-	-	-
1	-	-	-	-
2	0.02	0.01	1.01	0.072
3	-	0.03	-	-
4	-	0.06	-	-
5	0.01	0.05	7.56	0.063
6	-	0.06	-	-
6'	0.15	-	4.66	-
7	0.17	0.01	5.54	0.086
8	0.12	-0.06	3.91	0.336

Установлена величина продольно-поперечного смещения, и величина поляризованности компонент (табл. 1.2)

Соединение SbSI при 295K претерпевает фазовый переход. Поэтому нам интересно было сравнить интегральные спектры и компоненты разложения ϵ_2 и $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ при температурах ниже и выше температуры фазового перехода (рис. 1.2.). Выявлены основные закономерности. Было получено: что для всех поляризаций при увеличении температуры полуширины компонент разложения интегральных кривых увеличиваются, амплитуды уменьшаются, а площади примерно сохраняют свои значения на прежнем уровне; наибольшие полуширина, амплитуда и площадь большинства компонент разложения ϵ_2 получена для поляризации $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$. Компоненты разложения характеристических потерь характеризуются обратным соотношением амплитуд и площадей (больше для $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$, меньше для $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$);

Полученные данные были сопоставлены с тремя теоретическими расчетами зон [16-18]. По упрощенной схеме переходов между почти параллельными зонами нами были определены наиболее вероятные энергии переходов для каждого теоретического расчета, и сопоставлены с максимумами интегральных экспериментальных спектров (табл. 1.3). Наши значения энергий переходов всех трех теоретических расчетов близки к энергиям максимумов переходов расчетных спектров оптических функций. Наиболее точное соответствие экспериментально-расчетных спектров с теоретическими расчетами наблюдается для работы [16].

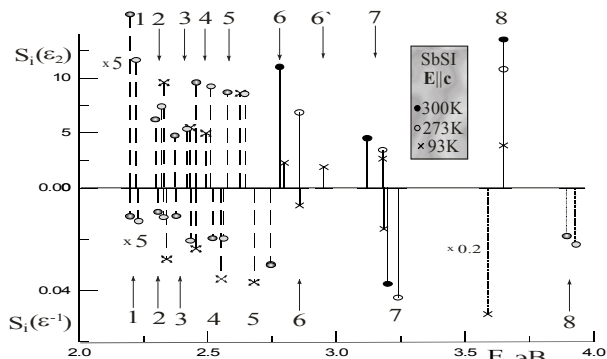


Рисунок 1.2. Спектры площадей $S_i(E)$ разложения поперечных (ϵ_2) и продольных (ϵ^{-1}) компонент переходов в поляризации $E||c$ кристалла SbSI при температурах 300K, 273K и 93K

Таблица 1.3. Энергии (эВ) максимумов и ступенек оптических функций кристалла SbSI для поляризаций $E||c$ и $E\perp c$ при 110K (наибольшие значения функций приведены ниже энергий максимумов в скобках), а также энергии междузонных переходов E_n (эВ) и их локализация (K) по данным теоретических расчетов [16-18]

№	R		ϵ_1		ϵ_2		n		E_n, k			
	$E c$	$E\perp c$	$E c$	$E\perp c$	$E c$	$E\perp c$	$E c$	$E\perp c$	[16]	[17] пара-	[17] ферро-	[18]
1	2.22	-	2.19 (25.1)	1.99 (4.08)	2.22	-	2.19 (5.06)	2.07 (2.06)	2.21, S	2.23, Г-U	2.16, Г-U	2.15, Г
2	2.3 (0.46)	2.32 (0.16)	2.27	-	2.32	2.33 (2.97)	2.28	-	2.3, Г-ГХ	-	-	-
3	2.41	-	2.38	-	2.42	-	2.4	-	2.39, Г	-	-	-
4	2.5	-	2.48	-	2.51	-	2.49	-	2.5, Г 2.54, Г-ГZ	-	-	2.49, Г 2.52, Г-S
5	-	2.62	2.66	2.57	-	2.6	-	2.59	2.67, Г	2.64, Г	2.62, Г	2.6, Г-ГZ
6	2.85	2.82	-	2.76	2.86 (16.4)	2.79	2.74	2.78	2.85, S	2.89, U	-	2.81, Г
7	-	3.27	-	3.19	-	3.23	-	3.2	3.03, Г 3.18, Г	3.21, U 3.24, Г-Z	3.01, Г-Z	3.25, Г

Данные теоретические расчеты носят предварительный характер из-за упрощенности методов расчета, не учета релятивистских эффектов, недостаточно широкой области энергии. Зафиксированы существенные расхождения теоретических расчетов ϵ_2 с полученными нами экспериментально-расчетными данными. Учет релятивистских поправок, несомненно, существенно изменит структуру зон, обусловленных состояниями компонент.

В четвертой главе рассмотрены оптические свойства SbSeI. Для кристаллов SbSeI известны экспериментальные спектры отражения в области 1.5–4.5 для поляризаций $E_{||c}$, $E_{\perp c}$ при 110К и 300К [4, 6], а также в неполяризованном свете в области 1.5–12 эВ при 300К [4, 6]. На их основе нами было рассчитано четыре полных комплекса фундаментальных оптических функций (рис. 1.3).

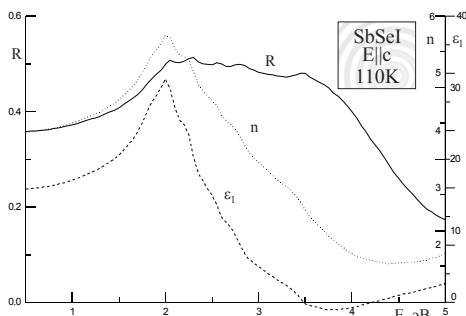


Рисунок 1.3. Спектры R , ϵ_1 и n кристалла SbSeI при поляризации $E_{||c}$ в области 0-5 эВ при 110К

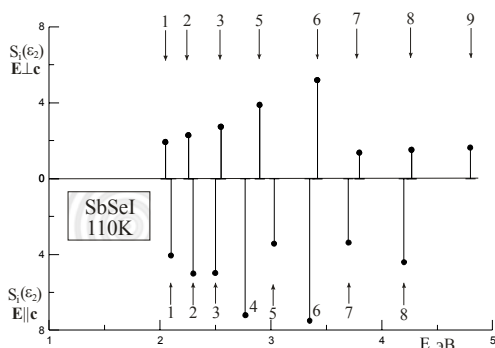


Рисунок 1.4. Спектры площадей $S_i(E)$ разложения поперечных компонент переходов (ϵ_2) для поляризаций $E_{\perp c}$ (верх) и $E_{||c}$ (низ) кристалла SbSeI при 110К

Выполнено разложение интегральных кривых ϵ_2 и $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ на элементарные компоненты, определены их основные параметры (энергия перехода E_i , полуширина H_i , амплитуда I_i , площадь компоненты S_i и сила осциллятора f_i). Это позволило получить 10 компонент разложения в интервале 1-4 эВ вместо 6 максимумов интегральных спектров (рис. 1.4), и 17 компонент разложения вместо 8 максимумов в интервале 1-12 эВ.

Было выполнено сравнение модельных спектров и компонент разложения в зависимости от температуры и поляризации, выявлены основные закономерности. Например, наибольшие полуширина, амплитуда и площадь большинства компонент разложения ϵ_2 достигается в поляризации $E||c$, а компонент разложения характеристических потерь в поляризации $E\perp c$.

Таблица 1.4. Энергии (эВ) максимумов и ступенек (в скобках) оптических функций кристалла SbSeI для поляризаций $E||c$ и $E\perp c$ при 110К, а также энергии междузонных переходов E_n (эВ) и их локализация (К) в точках Γ , Z зоны Бриллюэна [16]; наибольшие значения функций приведены ниже энергий максимумов

№	R		n		ϵ_1		ϵ_2		E_n, k
	$E c$	$E\perp c$	$E c$	$E\perp c$	$E c$	$E\perp c$	$E c$	$E\perp c$	
1'	(1.85)	(1.92)	(1.85)	-	(1.85)	-	(1.9)	-	1.67 Г-S 1.81 Г
1	2.05	(2.02)	2.00 (5.7)	1.95 (3.8)	2.00 (31.4)	1.90 (13.8)	(2.05)	-	2.12, Г
2	2.30 (0.51)	2.25 (0.37)	(2.25)	(2.16)	(2.2)	-	2.30 (22.4)	2.25 (10.1)	2.42, Г-Z 2.28, Г
3	2.55	2.55	(2.55)	(2.46)	(2.5)	(2.5)	2.55	2.55	2.46, Г
4	2.80	-	(2.74)	-	(2.7)	-	2.75	-	2.69, Г 2.84, Г
5	3.47	-	(3.33)	(3.57)	(3.3)	-	(3.45)	3.57	3.62, Г-Z
5'	-	3.67	-	-	-	-	-	-	3.62, Г-Z

Полученные данные были сопоставлены с теоретическим расчетом зон [16]. Установлены локализации наиболее вероятных переходов (табл. 1.4). По энергии эти оценочные значения близки к энергиям максимумов переходов расчетных спектров оптических функций.

В **пятой главе** рассмотрены оптические свойства BiSeI. Для кристаллов BiSeI известны экспериментальные спектры отражения для поляризаций $E||c$, $E\perp c$ в области 1 – 4.5 эВ при температурах 110К и 300К, для поляризациях $E||a$, $E||b$ и $E||c$ при температуре 300К в области 1-5 эВ, а также в неполяризованном свете при комнатной температуре в области 5 – 12 эВ [7, 8]. На их основе нами смоделированы семь полных комплексов фундаментальных оптических функций (рис. 1.5, 1.6).

Разложением интегральных кривых ϵ_2 и $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ на элементарные компоненты, было получено 20 компонент разложения вместо 10 максимумов интегральных спектров, определены их основные параметры (энергия перехода E_i , полуширина H_i , амплитуда I_i , площадь компоненты S_i и сила осциллятора f_i).

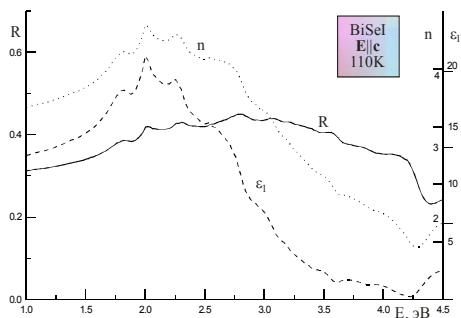


Рисунок 1.5. Спектры R , ϵ_1 и n кристалла BiSeI при поляризации $E||c$ в области 1-4.5 эВ, $T=110\text{K}$

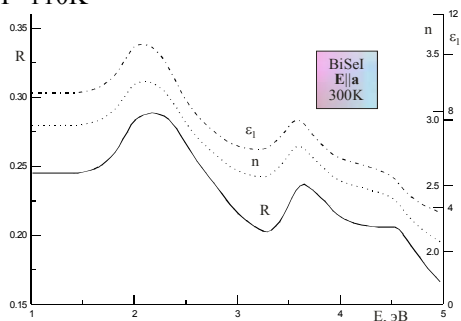


Рис. 1.6. Спектры R , ϵ_1 и n кристалла BiSeI при поляризации $E||a$ в области 1-5 эВ, $T=300\text{K}$

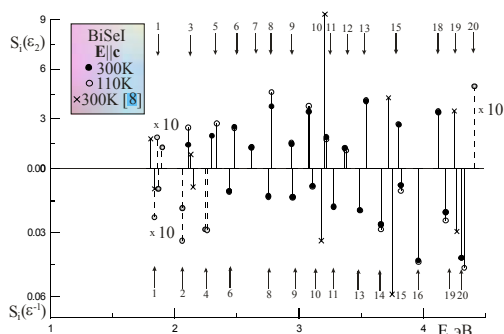


Рис. 1.7. Спектры площадей $S_i(E)$ разложения поперечных (ϵ_2) и продольных (ϵ^{-1}) компонент переходов в поляризации $E||c$ кристалла BiSeI при температурах 110 и 300K (2)

Выполнено сравнение модельных спектров и компонент разложения в зависимости от температуры и поляризации (рис. 1.7), выявлены основные закономерности. Установлено, что: 1. наиболее выражена структура (большее количество максимумов, они интенсивнее и резче выражены) при поляризации $\mathbf{E}||\mathbf{c}$, наименее при поляризации $\mathbf{E}||\mathbf{a}$; 2. наибольшей интенсивностью обладают спектры при поляризации $\mathbf{E}||\mathbf{c}$, наименьшей при поляризации $\mathbf{E}||\mathbf{a}$; 3. при всех поляризациях спектры соответствующие более высокой температуре имеют менее выраженную структуру (меньше максимумов, они менее интенсивны и более широкие), и меньшую интенсивность, чем спектры соответствующие более низкой температуре; 4. при всех поляризациях при увеличении температуры полуширины компонент разложения интегральных кривых увеличиваются, амплитуды уменьшаются, а площади примерно сохраняют свои значения на прежнем уровне; 5. наибольшие полуширина, амплитуда и площадь большинства компонент разложения ϵ_2 достигается в поляризации $\mathbf{E}||\mathbf{c}$. Компоненты разложения характеристических потерь характеризуются обратным соотношением амплитуд и площадей (больше для $\mathbf{E}||\mathbf{a}$, меньше для $\mathbf{E}||\mathbf{c}$); 6. при всех поляризациях положения компонент разложения характеристических потерь находятся при больших значениях энергии, чем положения соответствующих им компонент разложения диэлектрической проницаемости (так называемое продольно-поперечное смещение).

Шестая глава посвящена моделированию полного комплекса оптических функций кристалла BiTeI при поляризации $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ в области 0 – 12 эВ при комнатной температуре (рис. 1.8). Для этого использовался экспериментально измеренный спектр отражения [9].

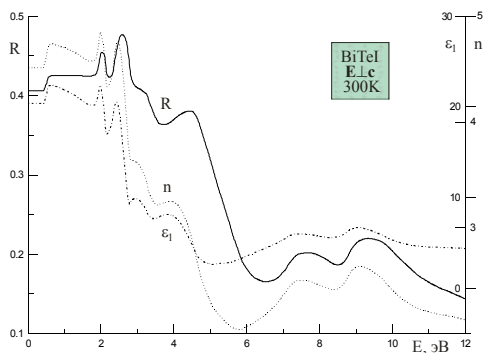


Рисунок 1.8. Спектры R , ϵ_1 и n кристалла BiTeI при поляризации $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ в области 0-12 эВ, $T=300\text{K}$

Интегральные кривые ε_2 и $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ были разложены на элементарные компоненты (13) (рис. 1.9), вместо 6 максимумов интегральных спектров, определены их основные параметры (энергия перехода E_i , полуширина H_i , амплитуда I_i , площадь компоненты S_i и сила осциллятора f_i).

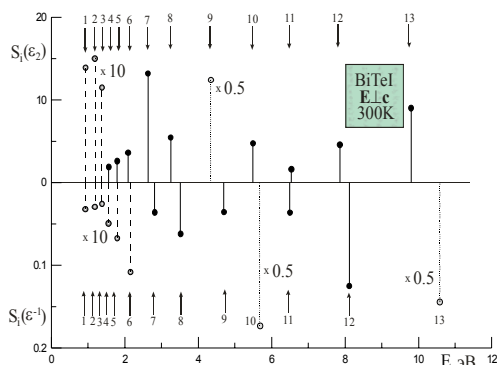


Рисунок 1.9. Спектры площадей $S_i(E)$ разложения поперечных (ε_2) и продольных (ε^{-1}) компонент переходов кристалла BiTeI при поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, $T=300\text{K}$

В конце главы кратко на основе упрощенной методики рассмотрены зависимости энергий полос компонент $\varepsilon_2(E)$ четырех тройных соединений от параметра решетки – $E_i(a)$.

В **седьмой главе** рассмотрены оптические свойства кристаллов BiI_3 , SbI_3 и AsI_3 . Для BiI_3 известны экспериментальные спектры отражения для поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ при температурах 6, 77 и 286K в области 1 – 6 эВ (рис. 1.10), для поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ при температуре 12K в областях – 2 - 12 эВ, и 24 - 32 эВ, а также экспериментальные спектры реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости при температуре 300K для поляризаций $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ в области 1 - 5 эВ [10-12].

Для кристаллов SbI_3 и AsI_3 известны экспериментально измеренные спектры отражения для поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ при комнатной температуре в интервале энергий 1 – 9 эВ (SbI_3), 1 – 6 эВ (AsI_3) [13] (рис. 1.11).

На основе этих данных нами рассчитано пять полных комплексов фундаментальных оптических функций кристалла BiI_3 , и по одному комплексу для SbI_3 и AsI_3 .

Для более детального обсуждения электронной структуры было выполнено разложение интегральных кривых ε_2 и $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ на элементарные компоненты, определены их основные параметры (энергия перехода E_i , полуширина H_i , амплитуда I_i , площадь компоненты S_i и сила осциллятора

f_i). Это позволило получить 20 (BiI_3), 14 (SbI_3), 9 (AsI_3) компонент вместо 12 (BiI_3), 6 (SbI_3), 5 (AsI_3) максимумов интегральных спектров.

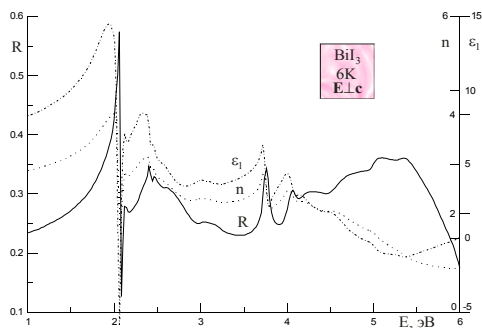


Рисунок 1.10. Спектры R , ϵ_1 и n кристалла BiI_3 при температуре 6К в поляризации E_{1c} в области 1-6 эВ

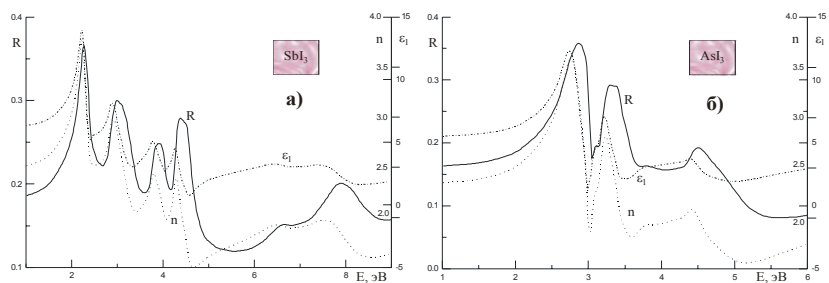


Рисунок 1.11. Спектры R , ϵ_1 и n кристалла SbI_3 (а) и AsI_3 (б) в области 1-9 эВ

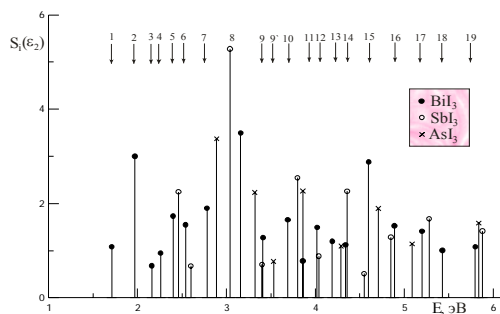


Рис. 1.12. Спектры площадей $S_i(E)$ разложения поперечных (ϵ_2) компонент переходов кристаллов BiI_3 , SbI_3 и AsI_3

Было произведено сравнение модельных спектров и компонент разложения в зависимости от температуры и поляризации, а также в зависимости от катиона (рис. 1.12). Во всех случаях выявлены основные закономерности. Установлено, что положения компонент разложения интегральных кривых, соответствующие кристаллу с более тяжелым катионом (например, BiI_3), находятся при меньших значениях энергии, чем положения, соответствующих им компонент разложения кристаллов с менее тяжелым катионом (SbI_3).

Полученные данные были сопоставлены с теоретическим расчетом зон [19] (табл. 1.5). Зафиксированы существенные расхождения теоретических расчетов ε_2 с полученными нами экспериментально-расчетными данными. Учет релятивистских поправок, несомненно, существенно изменит структуру зон, обусловленных р-состояниями компонент.

Таблица 1.5. Энергии (эВ) поперечных (ε_2) компонент переходов кристалла BiI_3 для поляризаций $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ при температурах 6К, 77К, 286К и 300К, а также энергии междузонных переходов E_n (эВ) и их локализация (К) в точках зоны Бриллюэна [19]

№	E_i					$E_n, k (V-C)$
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ 6К	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ 77К	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ 286К	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ 300К	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ 300К	
1	1.94	1.94	1.71	1.98	-	-
2	2.06	2.06	1.97	2.04	2.05	экситон
3	2.23	2.19	2.16	2.12	-	-
4	2.32	2.32	2.26	2.24	2.24	-
5	2.46	2.46	2.40	2.38	2.41	-
6	2.55	2.59	2.54	2.52	2.57	2.65; L, M(26-27)
7	2.75	2.78	2.78	2.69	2.76	2.80; T, R(26-27)
7'	-	-	-	2.82	2.99	
8	3.14	3.15	3.16	3.10	3.26	3.10; T, R(25-29)
9	3.53	3.53	3.41	3.46	3.60	3.20; T, L(25-28)
10	3.79	3.78	3.69	3.73	3.80	(20-24) - (27-29)
11	3.97	3.96	3.86	3.90	4.00	
12	4.11	4.06	4.02	4.11	4.15	
13	4.28	4.25	4.19	4.31	4.33	
14	4.44	4.43	4.34	-	-	4.80; T, R (19-27)
15	4.68	4.67	4.60	4.60	4.61	
16	4.99	5.01	4.89	4.93	4.96	

Основные результаты и выводы

1. Впервые получены спектры комплексов фундаментальных оптических функций кристаллов группы $A^V B^VI C^{VII}$: восемь наборов для SbSI в области 0 – 4 и 4 – 40 эВ для трех температур (93, 273 и 300K) и трех поляризаций ($E||c$, $E||b$ и $E\perp c$); четыре набора для SbSeI в области 0 – 12 эВ для двух температур (300 и 110K) и двух поляризаций ($E||c$, $E\perp c$); семь наборов для BiSeI в области 0 – 5 эВ для двух температур (110K и 300K) и четырех поляризаций ($E||a$, $E||b$, $E||c$ и $E\perp c$); полный комплекс фундаментальных оптических функций кристалла BiTeI при поляризации $E\perp c$ и температуре 300K в области 0 – 12 эВ.

2. Впервые получены спектры комплексов фундаментальных оптических функций кристаллов группы $A^V I_3$: пять наборов для BiI₃ в области 0 – 6 эВ для четырех температур (6, 77, 286 и 300K) и двух поляризаций ($E||c$, $E\perp c$); полный комплекс фундаментальных оптических функций кристаллов AsI₃ при поляризации $E\perp c$ и температуре 300K в области 0 - 5 эВ; полный комплекс фундаментальных оптических функций кристаллов SbI₃ при поляризации $E\perp c$ и температуре 300K в области 0 - 9 эВ.

3. Интегральные спектры диэлектрической проницаемости и характеристических потерь электронов кристаллов групп $A^V B^VI C^{VII}$ и $A^V I_3$ для всех значений поляризаций и температур разложены на элементарные компоненты. Всего установлено компонент: 10 (SbSI), 17 (SbSeI), 20 (BiSeI), 13 (BiTeI), 20 (BiI₃), 14 (SbI₃), 9 (AsI₃) вместо 8 (SbSI и SbSeI), 10 (BiSeI), 6 (BiTeI), 12 (BiI₃), 6 (SbI₃), 5 (AsI₃) максимумов экспериментальных $R(E)$, т.е. выявлено компонент, как правило, в два раза больше, чем количество максимумов отражения. Определены основные параметры (энергия E_i , полуширина H_i , амплитуда I_i , площадь S_i , сила осциллятора f_i) каждой компоненты.

4. Для каждого материала выполнено сравнение структуры спектров оптических функций и компонент разложения интегральных кривых в зависимости от температуры и поляризации. Выполнено сравнение спектров и компонент разложения бинарных иодидов друг с другом для изучения зависимости их поведения от катиона. Установлено, что:

- для всех кристаллов наиболее выражена структура (большее количество максимумов, они интенсивнее и резче выражены) при поляризации $E||c$;
- наибольшей интенсивностью обладают спектры при поляризации $E||c$, а спектры при поляризации $E\perp c$ менее интенсивны; в случаях, когда измерялось отражения кристаллов при поляризациях $E||c$, $E||b$ и $E||a$, интенсивность спектров всех оптических функций уменьшается от поляризации $E||c$ к поляризации $E||a$ через $E||b$;

- для всех кристаллов спектры, соответствующие более высокой температуре, имеют менее выраженную структуру (меньше максимумов, они менее интенсивны и более широкие), и меньшую интенсивность, чем спектры, соответствующие более низкой температуре;
- для всех кристаллов при увеличении температуры полуширины компонент разложения интегральных кривых увеличиваются, амплитуды уменьшаются, а площади примерно сохраняют свои значения на прежнем уровне;
- наибольшие полуширина, амплитуда и площадь большинства компонент разложения ε_2 достигаются в поляризации $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$, а наименьшие в поляризации $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ или $\mathbf{E}\parallel\mathbf{a}$ (если рассчитаны комплексы в поляризациях $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$, $\mathbf{E}\parallel\mathbf{b}$ и $\mathbf{E}\parallel\mathbf{a}$). Компоненты разложения характеристических потерь характеризуются обратным соотношением амплитуд и площадей (больше для $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ или $\mathbf{E}\parallel\mathbf{a}$, меньше для $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$);
- для всех кристаллов положения компонент разложения характеристических потерь находятся при больших значениях энергии, чем положения соответствующих им компонент разложения диэлектрической проницаемости (так называемое положительное продольно-поперечное смещение);
- положения компонент разложения интегральных кривых, соответствующие кристаллу с более тяжелым катионом (например, BiI_3), находятся при меньших значениях энергии, чем положения, соответствующих им компонент разложения кристаллов с менее тяжелым катионом (SbI_3).

5. Выполнено сравнение энергий компонент разложения ε_2 различных тройных соединений в зависимости от параметра решетки. Предсказаны энергии необнаруженных компонент полос переходов. Использованный метод впервые позволяет наиболее корректно сопоставлять энергии возможных аналогов междузонных переходов.

6. Выполнено сравнение полученных результатов с теоретическими расчетами зонной структуры (три для SbSI , по одному для SbSeI и BiI_3). По упрощенной схеме переходов между почти параллельными зонами нами были определены наиболее вероятные энергии переходов для каждого теоретического расчета, и сопоставлены с максимумами интегральных экспериментальных спектров. Данные теоретические расчеты носят предварительный характер из-за упрощенностей методов расчета, неучета экситонов и релятивистских эффектов, недостаточно широкой области энергии. Зафиксированы существенные расхождения теоретических расчетов ε_2 с полученными нами экспериментально-

расчетными данными. Установлен наиболее совпадающий с экспериментальными данными теоретический расчет зон SbSI.

7. Полученные результаты содержат новую, существенно более точную и глубокую информацию для рассмотрения оптических свойств и электронной структуры кристаллов типа $A^V B^V C^{VII}$ и A^{VI}_3 , и для совершенствования теоретических расчетов.

Цитируемая литература

1. Оптические свойства полупроводников A^3B^5 . под. ред. Уиллардсона Р. и Бира А. М. Мир. 1970. 488с.
2. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М.:Мир. 1965. 382 с. [Pines. D. Elementary excitations in solids. W.A. Benjamin. N.Y.-Amsterdam. 1963. 340 p.]
3. Соболев В.В., Немошкаленко В.В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Киев: Наукова думка. 1988. 423 с.
4. Берча Д.М., Сливка В.Ю., Соболев В.В., Сырбу Н.Н., Туряница И.Д., Чепур Д.В. Зонная структура кристаллов типа SbSI. Полупроводниковая электроника. Ужгород. Издательство УжГУ. 1971. с. 42-52.
5. Mamedov A.M., Aliev A.O., Kasunov B.M., Efendiev Sh.M. The optical properties of SbSI // Ferroelectrics. 1988. V 83. N 1. p. 157-159.
6. Жичкус К., Аудзионис А., Аудзионене Л., Батарунас И., Стасюкинас А., Шилейка А. Оптические свойства кристаллов SbSeI // Лит. физ. сборник. 1983. Т. XXIII. в. 1. с. 87-92.
7. Жичкус К., Аудзионис А., Батарунас И., Стасюкинас А., Шилейка А. Оптические свойства и зонная структура монокристаллов BiSeI // Лит. физ. сборник. 1984. Т. XXIV. в. 1. с. 44-49.
8. Берча Д.М., Заячковский М.П., Колосюк В.Н. Отражение, магнитоотражение кристаллов n-BiSeI // ФТП. 1974. Т. 8. в. 5. с. 1106-1109.
9. Борец А.Н., Сливка В.Ю., Ковач Д.Ш., Пуга Г.Д. Спектры отражения и особенности зонной структуры слоистого полупроводника BiTeI // ФТП. 1975. Т. 9. в. 7. с. 1351-1357.
10. Komatsu T., Kaifu Y. Optical Properties of Bismuth Tri-Iodide Single Crystals. I. Interband Transitions // J. Phys. Soc. Japan. 1976. V 40. N 4. p. 1062-1068.
11. Fujita M., Nakagawa H., Kashino A., Fukui K., Miyanağa T., Watanabe M. Reflection Spectra of Pb Halides and BiI₃ in the 5d Core Exciton Region // UVSOR-20. p. 46-47.

12. Jellison G.E., Ramey J.O., Boatner L.A. Optical Functions of BiI_3 as Measured by Generalized Ellipsometry // *Phys. Rev. B*. 1999. V 59. N 15. p. 9718-9721.
13. Ващенко В.И., Воробьев В.Г., Попов Ю.В., Соболев В.В., Тимофеев В.Б. Спектры фундаментального отражения монокристаллов BiI_3 , SbI_3 и AsI_3 // *Неорг. мат.* 1971. Т. VII. в. 3. с. 523-524.
14. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. М.: Наука. 1978. 616 с.
15. Бассани Ф., Парравичини Дж.П. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. М.: Наука. 1982. 392 с.
16. Alward J.P., Fong C.Y., El-Batanouny M., Wooten F. Electronic and optical properties of SbSbBr , SbSI and SbSeI // *Solid State Commun.* 1978. V 25. N 2. p. 307-310.
17. Nako K., Balkanski M. Electronic Band Structures of SbSI in the Para- and Ferroelectric Phases // *Phys. Rev. B*. 1973. V 8. N 12. p. 5759-5780.
18. Fong C.Y., Petroff Y., Kohn S., Shen Y.R. Wavelength Modulation Spectra of SbSI and its Electronic Band Structure // *Sol. Stat. Commun.* 1974. V 14. N 8. p. 681-685.
19. Schluter M., Cohen M.L., Kohn S.E., Fong C.Y. Electronic Structure of BiI_3 . *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1976. V 78. p. 737-747.

Список публикаций

1. Соболев В.Вал., Пестерев Е.В., Соболев В.В. Поляризованные оптические функции и общие параметры переходов BiI_3 : Sobolev V.Val., Pesterev E.V., Sobolev V.V. Polarized Optical Functions and General Parameters of Transitions for BiI_3 // Phys. Low-Dim. Struct. 2002. N11/12 p. 59-66 (на англ. языке)
2. Соболев В.Вал., Пестерев Е.В., Соболев В.В. Диэлектрическая проницаемость и электронная структура цепочечных соединений группы $\text{A}^5\text{B}^6\text{C}^7$: Sobolev V.Val., Pesterev E.V., Sobolev V.V. Dielectric Permittivity and Electronic Structure of Chain $\text{A}^5\text{B}^6\text{C}^7$ Crystals // Phys. Low-Dim. Struct. 2003. N1/2 p. 165-172 (на англ. языке)
3. Соболев В.Вал., Пестерев Е.В., Соболев В.В. Спектры оптических функций BiI_3 и их тонкая структура в области 1.5 – 6 эВ: Sobolev V.Val., Pesterev E.V., Sobolev V.V. The Optical Function Spectra of BiI_3 and Their Fine Structure in the Range of 1.5 – 6 eV // Phys. Low-Dim. Struct. 2003. N5/6 p. 57-64 (на англ. языке)
4. Соболев В.Вал., Пестерев Е.В., Соболев В.В. Диэлектрическая проницаемость слоистого полупроводника BiTeI : Sobolev V.Val., Pesterev E.V., Sobolev V.V. Dielectric Permittivity of Layered Semiconductor BiTeI // Phys. Low-Dim. Struct. 2004. N5/6 p. 19-26 (на англ. языке)
5. Соболев В.Вал., Пестерев Е.В., Соболев В.В. Спектры поглощения кристаллов SbSeI и BiSeI // Неорг. мат. 2004. т.40. №1. с. 21-24
6. Соболев В.Вал., Пестерев Е.В., Соболев В.В. Диэлектрическая проницаемость BiTeI // Неорг. мат. 2004. т.40. №2. с. 172-173
7. Соболев В.Вал., Пестерев Е.В., Соболев В.В. Влияние температуры на оптические свойства BiI_3 // Неорг. мат. 2004. т.40. №8. с. 1006-1008
8. Соболев В.Вал., Пестерев Е.В., Соболев В.В. Оптические спектры тройных полупроводников $\text{A}_5\text{B}_6\text{I}$. Труды международной конференции «Оптика полупроводников» (Ульяновск, июнь 2000 г.). Ульяновск, УлГУ. 2000. с.21
9. Соболев В.Вал., Пестерев Е.В., Соболев В.В. Оптические свойства тройных соединений группы $\text{A}_5\text{B}_6\text{I}$. Труды междунар. конф. «Оптика, оптоэлектроника и технологии» Изд-во УдГУ, Ульяновск. 2001. с.78
10. Соболев В.В., Пестерев Е.В., Соболев В.Вал. Фундаментальные оптические спектры группы MI_3 . Труды Международной конференции “Оптика, оптоэлектроника и технологии” (17-21.06.02, Ульяновск, УлГУ. с.29

11. Соболев В.В., Пестерев Е.В., Соболев В.Вал. Фундаментальные оптические спектры группы MI_3 . Труды III Международной конференции “Аморфные и микрокристаллические полупроводники” (С.-Петербург 2-4.07.02). С.-Петербург: ФТИ. с.216
12. Соболев В.Вал, Пестерев Е.В., Соболев В.В.. Анизотропия оптических свойств кристаллов $BiSeI$, $SbSeI$. Труды Международной конференции “Оптика, оптоэлектроника и технологии” (17-21.06.03, Ульяновск, УлГУ) с.15
13. Соболев В.Вал, Пестерев Е.В., Соболев В.В.. Фундаментальные оптические свойства и электронная структура кристалла сульфоиодида сурьмы. Труды 7-го международного симпозиума “Порядок, беспорядок и свойства оксидов” (13-16.10.04, Сочи) с. 210-212
14. Соболев В.Вал., Пестерев Е.В., Соболев В.В. Влияние температуры и поляризации света на спектры оптических функций кристалла $SbSeI$. Тез. докл. V Рос. унив. акад. конференции. Изд-во УдГУ. Ижевск. 2001.с. 82-83