

## Оптические константы бромида индия

Н. И. Колинко, О. В. Бовгира

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Университетская, 1, Львов, 79602, Украина  
E-mail: kolinko@franko.lviv.ua*

М. Пясецки

*Педагогический университет в Ченстохове, ул. Армии Крайовой, 13/15, Ченстохова 42–200, Польша*

Статья поступила в редакцию 8 августа 2000 г.

По методике Крамерса–Кронига определены оптические функции слоистых монокристаллов бромида индия с использованием поляризационных спектров отражения, измеренных в области 2–30 эВ при температуре жидкого гелия. Обнаруженная сильная анизотропия спектров и соответствующих оптических функций обусловлена особенностями теоретико-групповых правил отбора и кристаллического строения бромида индия. Полученные результаты интерпретируются в сравнении с известными оптическими свойствами и зонно-энергетическими параметрами изоэлектронных и изоструктурных (по отношению к InBr) полупроводников. Проведена идентификация происхождения главных структур спектров, существенных для определения количественных параметров зонно-энергетического строения InBr.

За методикою Крамерса–Кроніґа визначено оптичні функції шаруватих монокристалів броміду індію з використанням поляризаційних спектрів відбиття, одержаних в області 2–30 еВ при температурі рідкого гелію. Виявлена сильна анізотропія спектрів і відповідних оптичних функцій відображає особливості теоретико-групових правил відбору і кристалічного впорядкування броміду індію. Отримані результати інтерпретуються в порівнянні з відомими оптичними властивостями та зонно-енергетичними параметрами ізоелектронних та ізоструктурних InBr напівпровідників. Проведено ідентифікацію походження головних структур спектрів, що важливо для визначення кількісних параметрів зонно-енергетичної будови InBr.

PACS: 78.40.Fy, 71.35.-y

### Введение

Синтезированные сравнительно недавно слоистые кристаллы монобромида индия, как и другие представители семейства галогенидов металлов третьей группы, оказались перспективными материалами для оптоэлектроники, в частности, в инфракрасном диапазоне, что и обусловило их интенсивное изучение в последние годы. Хотя исследования спектров отражения, абсорбции и эмиссии обычно охватывали сравнительно узкий энергетический интервал вблизи края фундаментального поглощения [1–4], полученные результаты свидетельствовали о сильном дихроизме, обусловленном анизотропным кристаллическим упорядочением. Спектры этого соединения, подобно спектрам щелочно-галогидных кристаллов, имели выраженный экситонный характер. Обна-

ружилось, однако, что главные структуры спектров резко отличаются по строению, характеру и температурному поведению от спектров изоструктурных и изоэлектронных монокристаллов  $\alpha$ -TlI и InI.

Поскольку на сегодняшний день не опубликованы какие-либо результаты расчетов зонно-энергетической диаграммы бромида индия, имеет смысл использовать альтернативный способ изучения электронной структуры этого соединения: определить спектральное распределение оптических констант, используя при этом рассмотренный энергетический диапазон изучения и различные поляризации зондирующего облучения в широком интервале температур.

Целью настоящего сообщения было определение механизма и характера оптических переходов

в монокристаллах бромида индия. Для этого необходимо было получить надежные энергетические зависимости оптических функций, основываясь на экспериментальных спектрах отражения и методике Крамерса–Кронига. Применение известных данных по оптическим свойствам и зонным диаграммам изоструктурных соединений  $A_3B_7$  позволяет провести начальную идентификацию главных структур спектров как с топологической, так и с поляризационной и кристаллохимической точек зрения. После установления зонно-энергетической диаграммы бромида индия появится возможность строгого сравнения осцилляторов оптических переходов с расчетными матричными элементами для различных неприводимых представлений и с учетом поляризационной конфигурации.

### 1. Методика расчетов и эксперимента

Комплекс фундаментальных оптических констант (функций), рассчитанных по экспериментальным спектрам отражения  $R(E)$ , включает действительную  $\epsilon_1$  и мнимую  $\epsilon_2$  части диэлектрической проницаемости; эффективное количество валентных электронов  $N_{\text{eff}}(E)$ , актуальных в переходах до определенного значения энергии; эффективную проницаемость  $\epsilon_{\text{eff}}$ ; характеристические потери объемных плазмонов  $-\text{Im } \epsilon^{-1}$ ; коэффициент поглощения  $\kappa$  и показатель преломления  $n$ ; функцию  $\epsilon_2 E^2$ , пропорциональную приведенной плотности состояний при условии, что сила осцилляторов равна единице.

Среди оптических констант особое место принадлежит действительной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  частям диэлектрической проницаемости. Обусловлено это тем, что их спектры, равно как и спектры отражательной способности, могут быть измерены в большем интервале энергий в сравнении с иными оптическими функциями, такими, скажем, как показатель преломления  $n$  или коэффициент поглощения  $\kappa$ . Кроме того, энергии максимумов отражения и мнимой части диэлектрической проницаемости общепринято сопоставлять с энергиями собственных межзонных или экситонных переходов.

Для нахождения оптических функций использовалась неоднократно апробированная методика на основе известных формул [5,6]. Экстраполяция в неизмеряемую область при расчете фазового интеграла (детали изложены в [7,8]) определялась степенными функциями, параметры которых получали из решений детерминантных граничных условий в области прозрачности, где значение фазы  $\theta(E) \equiv 0$ .

Исходный материал был синтезирован при температуре  $\approx 340^\circ\text{C}$  в реакции металлического индия гарантированного качества и жидкого брома с избытком металла для предотвращения образования трибромида. Монокристаллы, полученные после многократной очистки из расплава методом Бриджмена, можно было легко расколоть в одном определенном направлении, причем зеркальные поверхности образцов не требовали дополнительной обработки. Рентгеновский контроль, подтвердив пространственную группу кристаллов  $\text{InBr}$  ( $D_{2h}^{17}$ ), показал, что плоскость сколов перпендикулярна оси **b**.

В диапазоне 2,5–30 эВ спектры измерены с использованием спектрометра Seva Numioka для трех углов падения 8, 12 и  $16^\circ$ , а полученные данные усреднены с помощью специального алгоритма. Мощность синхротронного излучения составляла 600 МэВ, а степень поляризованности 87%. В области 2–6 эВ значения коэффициента отражения измерялись также с помощью установки, смонтированной на основе спектрофотометра СФ-4. Спектры регистрировались при температурах жидкого гелия и комнатной.

### 2. Результаты расчетов и их обсуждение

Исходными для проведения вычислений фундаментальных оптических функций служили данные низкотемпературных поляризованных спектров отражения  $\text{InBr}$ , изображенные на рис. 1.

Пластические свойства этого соединения обуславливают трудности получения качественных поверхностей и образцов в целом для исследований  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  геометрии. Абсолютные значения отражающей способности были получены с использованием монокристалла германия.

В целом оба спектра демонстрируют сложную сплошную структуру, состоящую из большого числа пиков, особенно в области до 15 эВ, после чего отражательная способность стремительно уменьшается. Ход кривой  $R(E)$  в этом диапазоне нарушают два минимума — вблизи 4,6 и 7,5 эВ.

В длинноволновой области наблюдается достаточно хорошая аналогия со спектрами, полученными в других исследованиях [9]. Первый экситонный пик для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ , наблюдаемый вблизи 2,33 эВ, сопровождается слабым повтором при 2,34 эВ ( $n = 2$ ) [3]. У этой энергетической метки для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  наблюдается довольно слабая форма. Также слабый пик здесь отмечен при  $E = 2,48$  эВ, для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  в этой области никакой особенности не наблюдалось. Следующий выразительный максимум спектры обеих поляризаций демонстрируют

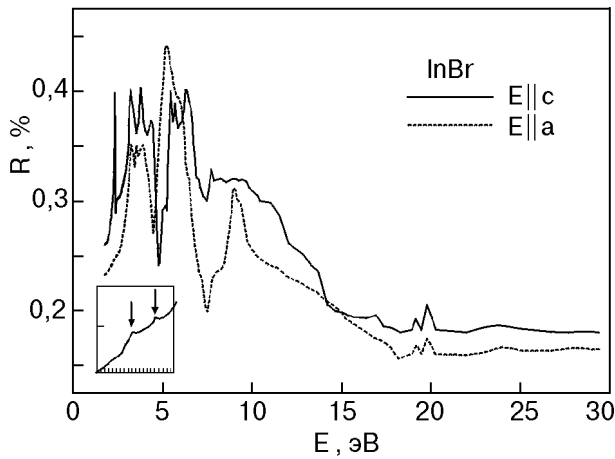


Рис. 1. Поляризационные спектры отражения монокристаллов InBr при температуре жидкого гелия.

при энергии 3,22 эВ. Вне этого диапазона экситонные переходы не играют существенной роли, за исключением области вблизи 19,7 эВ, где проявляется  $4d$ -возбуждение катионного остова.

При повышении температуры до комнатной наблюдается сильное изменение формы спектров  $R(E)$ , сопровождаемое термическим развалом экситонов, что свидетельствует о влиянии фононной подсистемы на межзонные электронные переходы, а присутствие экситонов в высокоэнергетической области является критерием сильного электрон-фононного взаимодействия.

Для определения соответствия между измеренными спектрами и межзонами энергетическими интервалами были рассчитаны показанные на рис. 2 действительная  $\epsilon_1$  и мнимая  $\epsilon_2$  части диэлектрической проницаемости, которые устанавливают непосредственную связь между микро- и макроскопическими характеристиками кристаллов. Оптимумы  $\epsilon_2$  коррелируют с максимумами отражательной способности, не отмечено какого-либо заметного их сдвига. Однако между спектрами функций, полученных для разных поляризаций облучения, наблюдается ярко выраженный дихроизм почти во всем энергетическом интервале изучения, а не только вблизи края фундаментального поглощения. Кроме того, заметим, что для обеих поляризаций в области до 15 эВ можно выделить более десяти осцилляторов, тогда как в высокоэнергетическом участке максимумы в спектрах диэлектрической проницаемости проявляются весьма слабо.

Изменение знака  $\epsilon_1$  в области 6,3–6,7 эВ указывает на возможность проявления коллективных эффектов. Возбуждение плазменных колебаний в этом диапазоне подтверждается также наличием максимумов в спектрах характеристических по-

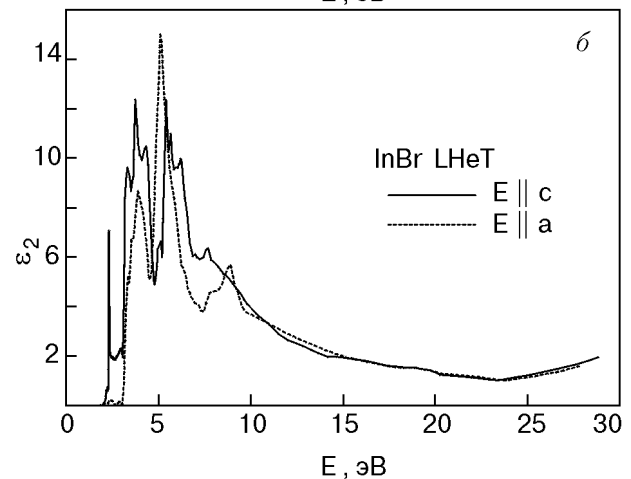
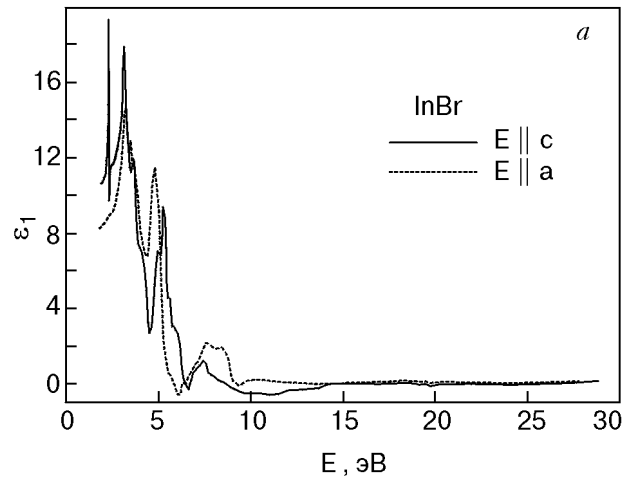


Рис. 2. Поляризационные спектры действительной  $\epsilon_1$  (а) и мнимой  $\epsilon_2$  (б) частей диэлектрической проницаемости монокристаллов InBr.

тер энергии ( $-\text{Im}\{1/\epsilon\}$ ) вблизи 7 эВ на рис. 3. На слабое проявление структуры основных плазмонов, которая просматривается в области 13–14 эВ и в которой отсутствуют какие-либо структуры в спектрах  $R(E)$ , оказывают маскирующее влияние межзональные переходы валентных  $4s$ -элек-

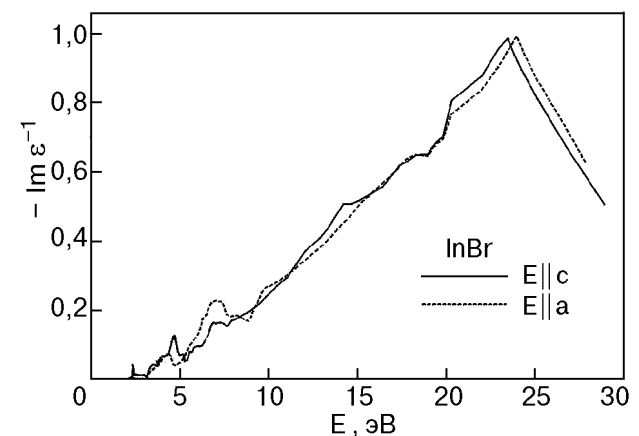


Рис. 3. Спектры характеристических потерь энергии монокристаллов бромида индия.

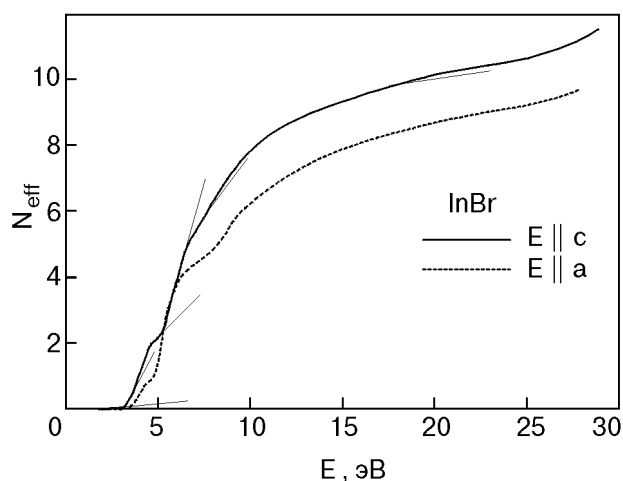


Рис. 4. Спектры эффективного количества валентных электронов InBr.

тронов галогена и остовных  $4d$ -электронов металла. Их уровни, согласно данным фотоэлектронной спектроскопии [10], локализованы (относительно вершины валентной зоны) вблизи 14 и 17 эВ соответственно и сливаются в одну широкую ( $\approx 8$  эВ) полосу, в отличие от монокристаллов иодида индия, соответствующие максимумы которого энергетически локализованы [11]. Дублетная структура экситонного характера в области 20 эВ (рис. 1), связанная с переходами остовных  $4d$ -электронов индия, благоприятствует [12] дальнейшему уширению плазмонного пика. Существование плазмонов двух типов объясняется разделением валентных электронов на две группы, сформированные отдельно  $\pi$ - и  $\sigma$ -электронами, причем степень такого разделения определяется анизотропией кристаллической решетки. Два типа энергетически разделенных плазмонов наблюдались уже для слоистых соединений в спектрах оптических функций графита [13] и дихалькогенидов молибдена [14].

Разумеется, измерение характеристических потерь энергии по пропусканию было бы в этой ситуации предпочтительнее и позволило бы, с одной стороны, абстрагироваться от условий поверхности этого, в общем-то гигроскопичного, соединения, а с другой — точнее определить возбуждения с энергией, превышающей 15 эВ.

Отметим, что, хотя для твердых тел с большой диэлектрической константой часто наблюдается опережение пиков функции характеристических потерь энергии (например, для иодида таллия [15]), во всей энергетической области максимумы  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $-\text{Im}\{1/\epsilon\}$  располагаются последовательно один за другим подобно тому, как это происходит в щелочно-галогидных соединениях. Смещение между максимумами пиков характе-

ристических потерь энергии и максимумами мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$ , которые определяют величину продольно-поперечного расщепления переходов, составляет 0,1–0,4 эВ.

Динамика привлечения валентных электронов в фотопереходы иллюстрируется изображенными на рис. 4 энергетическими зависимостями эффективного количества валентных электронов  $N_{\text{eff}}$ , значения которых получены из расчета на одну формульную единицу. Анализ кривой для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  указывает на существование шести ступенек в исследуемом спектре. Основываясь на результатах фотоэлектронного спектроскопического изучения [10,11,16] и зонно-энергетических расчетов [17,18] изоструктурных и изоэлектронных иодидов индия и таллия, можно с учетом того, что валентный комплекс бромида индия состоит из десяти зон, а не из пяти, как утверждается в [10], дать следующее объяснение наблюдаемых особенностей. Первые три ступеньки обусловлены переходами из двух наивысших валентных зон, сформированных  $p_y$ - и  $p_z$ -орбиталями галогена и  $s$ -орбиталями индия. Отметим, что отсутствие в спектре  $N_{\text{eff}}$  для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  первой ступеньки свидетельствует о том, что наименьший прямой переход для нее запрещен. Ступенька, которая протянулась от  $\approx 5$  эВ до  $\approx 6,5$  эВ, отображает вклад четырех следующих зон анионного характера, сформированных  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -орбиталями брома. Участие состояний катиона в них ничтожно, и именно в области этих зон спектры бромида индия должны демонстрировать наибольшее структурное отличие от спектров иодида индия. Сегодня, к сожалению, нет возможности проверить это, поскольку исследования спектров отражения InI в таком широком интервале энергий еще не проводились. Собственно с этими электронами, которые создают  $\pi$ -связи и число которых в области первого плазмона составляет в зависимости от поляризации от 4 до 5,5, связано создание длинноволновых плазмонов. Пятая ступенька, которая берет начало при  $\approx 7,3$  эВ, формируется двумя зонами, происходящими от  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталей брома и  $s$ -орбиталей индия. Последняя ступенька вблизи отметки в 15 эВ отображает начало переходов  $s$ -электронов галогена, которые формируют квазиостовные бездисперсионные зоны в орторомбических кристаллах галогенидов металлов третьей группы. Значения  $N_{\text{eff}}$  в области плазмонов второго типа в кристаллах бромида индия указывают на то, что в их возбуждении участвуют лишь валентные электроны.

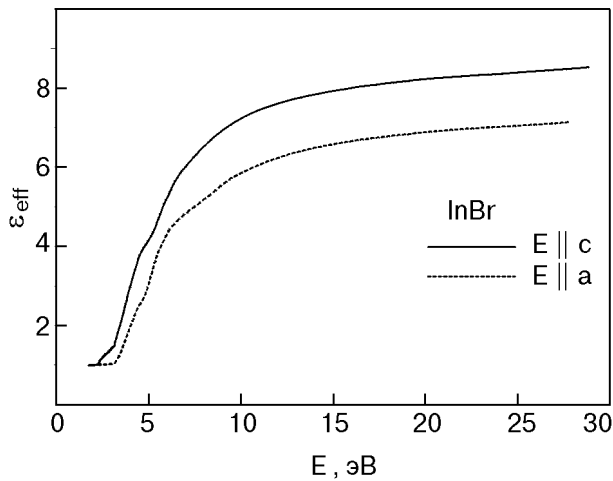


Рис. 5. Поляризационные спектры эффективной диэлектрической проницаемости бромида индия.

В случае поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  наблюдается меньшее число ступенек, и их энергетическое расположение иное, что обусловлено меньшим количеством осцилляторов, определяемых правилами отбора оптических переходов.

Зависимости на рис. 5, подобные кривым  $N_{\text{eff}}$ , получены при расчете спектрального хода эффективного значения статистической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{eff}}$ , характеризующей поляризацию электронных оболочек. Спектр  $\epsilon_{\text{eff}}(E)$  условно можно разделить на два участка. Первый, протяженностью до 9 эВ, определяется быстрым ростом функции. Второй участок, от 9 эВ и до конца области измерений, значительно более гладкий. Такое поведение кривой позволяет предположить, что главный вклад в распределение  $\epsilon_{\text{eff}}(E)$  вносят межзонные переходы с энергией до 9 эВ, т. е. переходы, связанные с заполненными состояниями всех валентных электронов, исключая наиболее связанные 4s-электроны брома. Отметим, что валентные электроны исчерпываются только к концу измеряемого интервала, где кривая  $N_{\text{eff}}(E)$  достигает насыщения.

Следуя определению, значение диэлектрической проницаемости при больших длинах волн ( $\epsilon_0$ ) должно быть равным ее значению при больших энергиях. Для нашего случая характерно, что значение  $\epsilon_{\text{eff}}$  в высокоэнергетической области меньше, чем в бездисперсионном участке прозрачности, что отражает существенный при преимущественно ионном типе связи вклад длинноволновых ИК осцилляторов. Пики непрямого экситонного перехода ( $E_i = 2,129$  эВ), связанные с сохраняющими импульс фононами, были обнаружены при исследовании спектров поглощения бромида индия [9]. С другой стороны, интегральный параметр  $\epsilon_{\text{eff}}$  для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  составля-

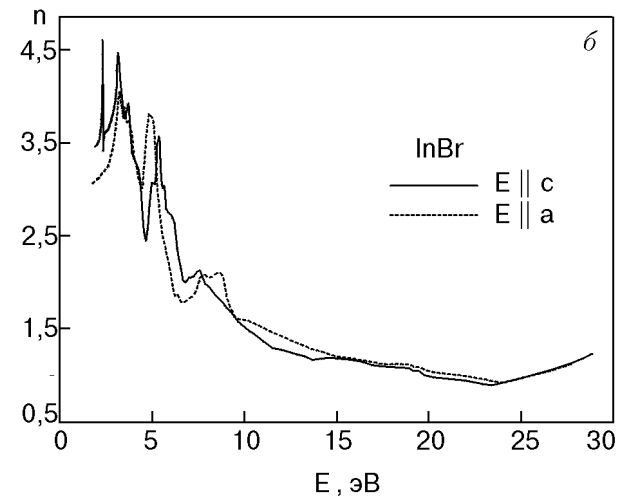
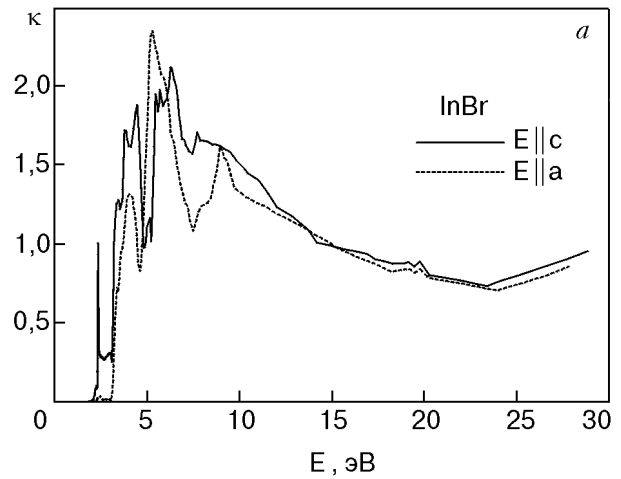


Рис. 6. Поляризационные энергетические зависимости коэффициента поглощения монокристаллов InBr (а) и их показателя преломления (б) при температуре жидкого гелия.

ет 6,91, а для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  — 5,89. Их отличие обусловлено продиктованной правилами отбора разницей в общем числе и силах осцилляторов. Отметим, что показатели преломления  $n$  для этих поляризаций составляют соответственно  $\approx 2,9$  и  $\approx 2,5$  [2]. Хорошая корреляция между значениями  $\sqrt{\epsilon_{\text{eff}}}$  и  $n$  свидетельствуют в пользу того, что ковалентный вклад в химическую связь все же не является незначительным.

Сильная анизотропия кристаллической структуры нашла свое отображение и в дихроичных спектрах коэффициента поглощения  $\kappa$  и показателя преломления  $n$  на рис. 6, а и б. Для максимумов спектров  $\kappa$  наблюдается тенденция к их сдвигу в высокоэнергетическую область в сравнении с соответствующими пиками в спектрах мнимой части диэлектрической проницаемости, причем она становится все более выразительной с уменьшением длины волны.

Показатель преломления принимает максимальные значения в диапазоне энергий от 3 до

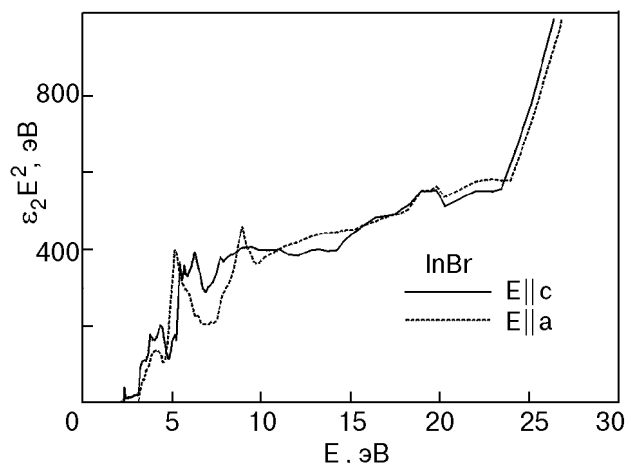


Рис. 7. Поляризационные спектры межзонной комбинированной плотности состояний  $\epsilon_2 E^2$  кристаллов бромида индия.

5 эВ. Заметим, что на двух участках спектра (вблизи 6,5 эВ и в широкой области 9–14 эВ) значения  $n$  меньше, чем значения коэффициента поглощения, что сопровождается изменением знака реальной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1$  (см. рис. 2) при этих энергиях.

Расположение максимумов в спектрах показателя преломления и мнимой части диэлектрической проницаемости приблизительно одинаковое. Хотя максимумы  $n(E)$  смещаются в сторону больших длин волн в сравнении с соответствующими максимумами в спектре отражения  $R(E)$ , причем сдвиг растет с увеличением энергии и может достигать 0,5 эВ.

Данные изображенного на рис. 7 энергетического распределения межзонной комбинированной плотности состояний  $\epsilon_2 E^2$  являются необходимым критерием при оценке результатов будущих расчетов зонной диаграммы InBr. По собственным значениям энергии  $E(\mathbf{k})$ , полученным из такого расчета, можно решить обратную задачу и после соответствующего интегрирования в обратном пространстве найти распределение приведенной плотности состояний  $\mathbf{J}(E)$  (что по смыслу эквивалентно вычислению  $\epsilon_2$  с постоянным матричным элементом), сравнение которого с определенным методом Крамерса–Кронига спектром  $\epsilon_2 E^2$  будет достаточно жесткой оценкой правильности расчета дисперсии энергетических зон.

### Заключение

В результате проведенного с использованием методики Крамерса–Кронига расчета определены оптические функции слоистых монокристаллов бромида индия в широком энергетическом диапазоне (2–30 эВ) при разных поляризациях света.

Представлена общая интерпретация главных структур спектров на основе известных расчетов зонно-энергетических спектров изоструктурных и изоэлектронных галогенидов металлов третьей группы.

Полученные данные обеспечивают новую информационную базу для расчета и более глубокого понимания электронной структуры бромида индия.

1. F. Lévy and E. Mooser, *Helv. Phys. Acta* **45**, 69 (1972).
2. M. I. Gelten and P. Hoenderdos, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 653 (1974).
3. M. Yoshida, N. Ohno, H. Watanabe, K. Nakamura, and Y. Nakai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 408 (1984).
4. A. Borghesi, G. Guizzetti, L. Nosenzo, E. Reguzzoni, A. Stella, and F. Lévy, *Solid State Commun.* **48**, 345 (1983).
5. В. В. Соболев, С. А. Алексеева, В. И. Донецких, *Расчеты оптических функций полупроводников по соотношениям Крамерса–Кронига*, Штинца, Кишинев (1976).
6. K. Jezierski, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 2103 (1986).
7. R. Klucker and U. Nielsen, *Computer Phys. Commun.* **6**, 187 (1973).
8. D. M. Roessler, *Brit. J. Appl. Phys.* **16**, 1119 (1965).
9. M. Yoshida, N. Ohno, K. Nakamura, and Y. Nakai, *Phys. Status Solidi (b)* **109**, 503 (1982).
10. L. Porte, *Solid State Commun.* **42**, 85 (1982).
11. M. I. Kolinko, *Phys. Rev.* **B55**, 4007 (1997).
12. W. Hanke and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **B21**, 4656 (1980).
13. E. A. Taft and H. P. Philipp, *Phys. Rev.* **A138**, 197 (1965).
14. А. Н. Тимошкин, В. Вал. Соболев, В. В. Соболев, *ФТТ* **42**, 37 (2000).
15. J. Frandon and B. Lahaye, *J. Phys. (France)* **33**, 229 (1972).
16. M. I. Kolinko and R. Y. Bibikov, *Z. Phys.* **95**, 167 (1994).
17. M. I. Kolinko, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 183 (1994).
18. M. I. Kolinko, I. V. Kityk, and A. S. Krochuk, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1315 (1992).

### Optical constants of indium bromide

M. I. Kolinko, O. V. Bovgyra, and M. Piasecki

According to the Kramers–Kronig analysis, there have been determined the optical functions of layered InBr single crystals at helium temperature for different light polarizations in the energy range 2–30 eV. Strong anisotropy of the spectra and corresponding optical functions has been found, which result from the peculiarities of the group theory selection rules and crystal ordering of indium bromide. The results obtained are interpreted through comparison with known optical properties and energy band parameters of isoelectron and isostructural InBr semiconductors. The origin of the principal structures of the spectra is identified, which are important for estimating the numerical parameters of the InBr energy band structure.