

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА LiInTe_2

Ю.М. Басалаев, Ю.Н. Журавлев, Е.Б. Китова, А.С. Поплавной

Кемеровский государственный университет, г. Кемерово, Россия

Халькогениды $\text{LiB}^{111}\text{C}^{\text{VI}}_2$ ($\text{B} = \text{Al, In, Ga, C} = \text{S, Se, Te}$) являются новыми материалами с широким диапазоном прозрачности, которые находят применение в нелинейной оптике. Эти кристаллы, являясь изоэлектронными аналогами кристаллов из семейства халькопирита ABC_2 , по своим оптическим свойствам не уступают, а по отдельным параметрам превосходят тройные соединения ABC_2 со структурой халькопирита.

Среди соединений $\text{LiB}^{111}\text{C}^{\text{VI}}_2$, кристаллизующихся в структуру халькопирита (пространственная группа D^{12}_{2d}), кристаллы LiInTe_2 (LIT) обладают высокой стехиометрией и синтезированы более двадцати лет назад [1,2]. Однако до недавнего времени [3,4] их получение было затруднено по технологическим причинам, связанным в частности с высокой активностью лития.

Кристаллографические данные LIT полученные в работах [1,2] находятся в удовлетворительном согласии между собой. Авторам [1] удалось получить устойчивые и химически чистые соединения LIT, которые кристаллизовались в структуру халькопирита с параметрами решетки $a = 6.419(2) \text{ \AA}$ и $c = 12.486(3) \text{ \AA}$. Анализ полиморфных превращений LIT [1,2] показал, что структура халькопирита сохраняется в них до температуры плавления ($935 \pm 5 \text{ K}$). Характерное для структуры халькопирита смещение анионов представлено в работе [2], где посредством рентгеноструктурного анализа для атома Te установлены координаты (0.2441, 0.2500, 0.1250) в единицах a и c .

Обзор публикаций показывает, что соединения данного типа мало изучены, особенно теоретически.

Целью настоящей работы является исследование оптических свойств соединения LIT на основе его электронного строения. Для этого в рамках теории функционала локальной электронной плотности выполнены первопринципные вычисления зонной структуры, которые позволяют найти разрешенные, запрещенные, прямые и не прямые переходы из валентной зоны в зону проводимости и установить их природу с учетом соответствующей поляризации.

Вычисление зонной структуры и плотности состояний выполнено на основе традиционной методики, которая подробно изложена

в [5]. Процедура самосогласования ограничивалась сходимостью вычислений по полной энергии не хуже 0.001 а.е. В расчетах использованы BHS-псевдопотенциалы и базис из псевдоатомных sp^3d^5 -орбиталей, которые разлагались в ряд по плоским волнам (~ 2500).

Полученные в результате решения уравнения Кона-Шема зонный спектр и кристаллические орбитали служили основой для вычисления плотности электронных состояний $N(E)$, комбинированной плотности состояний I , и ряда оптических функций: мнимой (ϵ_2) и вещественной (ϵ_1) частей комплексной диэлектрической проницаемости, коэффициентов отражения (R) и поглощения (M), а также параметра характеристических потерь электронов (S).

Измерения фундаментального края поглощения, выполненные в [4], позволили получить для LIT при комнатной температуре значение ширины запрещенной зоны $E_g = 1.5$ эВ. Полученные нами расчетные значения $E_g = 2.01$ эВ (прямой переход в точке Γ), а также $E_g = 1.83$ эВ (непрямой переход из вершины валентной зоны в точку T зоны проводимости), хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Значения энергий прямых и не прямых, а также запрещенных переходов позволяют интерпретировать данные оптических спектров и установить, в частности, природу фундаментального края поглощения.

Рассмотрим особенности фундаментальных оптических функций соединения LIT на примере мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(E)$, график которой представленной на рис. 1.

На рис.1, наряду с результатами расчета полной функции $\epsilon_2(E)$ соединения LIT представлены графики для продольной ($E||c$) и поперечной ($E \perp c$) ориентации вектора электрического поля E относительно тетрагональной оси кристалла c .

Из расчета функции $\epsilon_2(E)$ следует, что для халькогенидов LIT график содержит три структурированные полосы энергии, которые условно можно разбить на интервалы 1-10, 10-20 и 20-25 эВ. Далее график монотонно убывает. Анализ фундаментальных оптических функций соединения LIT показывают, что наиболее интенсивные полосы оптиче-

ПОЛЗУНОВСКИЙ АЛЬМАНАХ №1-2 2007

ских спектров сосредоточены в интервале от 0 до 10 эВ. В более высокоэнергетической области наблюдаются менее интенсивные структуры.

В области ~2.00 эВ имеется плечо, происхождение которого объясняется наличием прямых разрешенных переходов из вершины валентной зоны на нижние энергетические уровни, расположенные вблизи дна зоны проводимости. Близкое расположение глобальных и локальных минимумов зоны проводимости в точках Г и Т означает, что к этим переходам следует добавить не прямые переходы. Запрещенные по правилам отбора переходы маловероятны, но дают свой вклад в интегральные оптические функции кристаллов. То есть происхождение структурных особенностей на графиках $\epsilon_2(E)$ соединения LIT имеет сложную природу

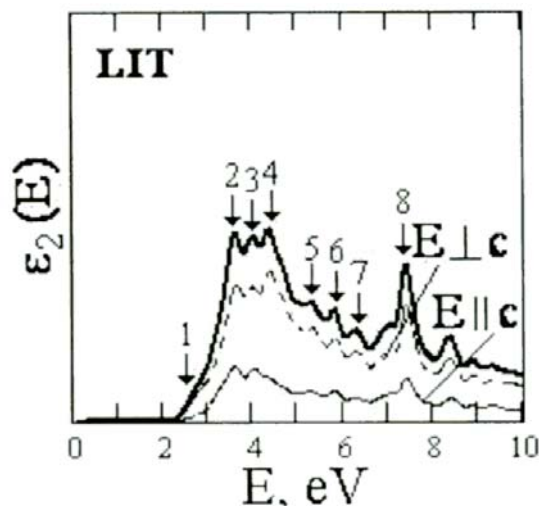


Рисунок 1 — График $\epsilon_2(E)$ соединения LIT.

Для поляризации $E \perp c$ край графика диэлектрической функции (структура 1) соответствует прямым переходам в центре зоны Бриллюэна $\Gamma_5(15,16) \rightarrow \Gamma_3(17)$. Сюда же дают вклад не прямые переходы $\Gamma_5(15,16) \rightarrow T_{(1+2)}(17,18)$, а также запрещенные переходы $\Gamma_4(14) \rightarrow \Gamma_3(17)$. Три пика в области 3-5 эВ (структуры 2-4) обусловлены переходами в точках Г, Т и N:

$\Gamma_5(15,16) \rightarrow \Gamma_2(18)$, $\Gamma_1(19)$; $\Gamma_5(12,13) \rightarrow \Gamma_3(17)$; $T_{(3+4)}(15,16)$, $T_{(1+2)}(13,14) \rightarrow T_5(19,20)$; $T_5(11,12) \rightarrow T_{(1+2)}(17,18)$; $N_1(15,16)$, $N_1(13,14)$, $N_1(11,12) \rightarrow N_1(17,18)$.

Реально эти пики имеют более сложное происхождение, обусловленное сериями не только прямых, но и не прямых, а также за-

прещенных переходов в точках Г, Т, N и Р. Очевидно, что структуры 5 и выше имеют еще более сложную интерпретацию, поскольку к переходам в точках высокой симметрии добавляются переходы в менее симметричных точках, а также множество не прямых и запрещенных переходов.

Край диэлектрической функции $\epsilon_2(E)$ соединения LIT при поляризации $E \parallel c$ (структура 1) обусловлен запрещенными переходами в центре зоны Бриллюэна халькопирита с уровня энергии валентной зоны $\Gamma_4(14)$, отделенного от вершины валентной зоны за счет кристаллического расщепления, на нижний энергетический уровень зоны проводимости $\Gamma_3(17)$, начиная с 1.85 эВ. Затем реализуются структуры 2-4 за счет разрешенных переходов $T_{(3+4)}(15,16) \rightarrow T_{(1+2)}(17,18)$ и переходов $N_1(15,16) \rightarrow N_1(17,18)$, к которым примешиваются запрещенные переходы $\Gamma_4(14) \rightarrow \Gamma_1(18)$. Интерпретация последующих структур возможна, но затруднена наличием большого числа не прямых и запрещенных переходов.

Такой сложный состав междозонных переходов, начиная с самых первых структур на графиках $\epsilon_2(E)$, является характерной особенностью рассматриваемого соединения LIT. Это обусловлено спецификой расположения энергетических уровней вблизи вершины валентной зоны и дна зоны проводимости LIT. Именно поэтому затруднена интерпретация оптических спектров, полученных опытным путем [3,4].

На рис. 2 представлен график вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(E)$, который также как и график мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(E)$ содержит информацию об оптических особенностях кристалла. Основные структуры этих функций в интервале энергий от 0 до 10 эВ могут быть сопоставлены между собой. Как видно из сопоставления графиков $\epsilon_1(E)$ и $\epsilon_2(E)$, пикам $\epsilon_2(E)$ соответствуют минимумы $\epsilon_1(E)$, природа которых может быть интерпретирована на языке междозонных переходов обсуждавшихся ранее. Для поляризации $E \parallel c$ в

области 6 эВ на графике $\epsilon_1(E)$ имеется характерная особенность в виде минимума, сопоставимого по величине с минимумом в области 4 эВ.

Теоретическое исследование электронного строения и оптических свойств LIT позволило установить характерные особенности присущие данному соединению, что является важным для изучения физико-

химических свойств новой группы Li-содержащих соединений со структурой халькопирита, которые являются весьма перспективными для применения в нелинейной оптике.

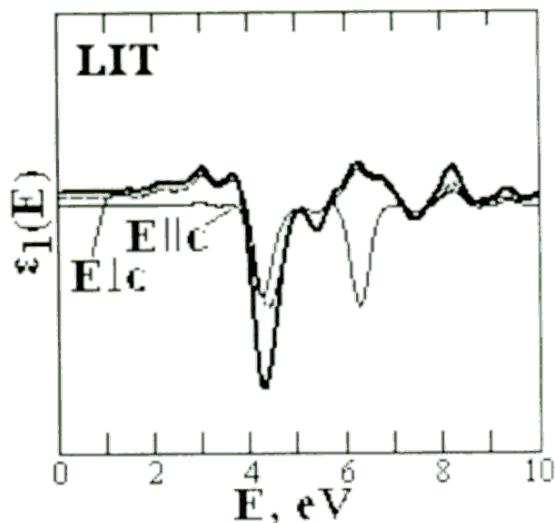


Рисунок 2 – График $\epsilon_1(E)$ соединения LIT.

Показатели преломления и поглощения кристалла, с одной стороны, вещественная часть $\epsilon_1(E)$ и мнимая часть $\epsilon_2(E)$ комплексной диэлектрической проницаемости – с другой, являются равноценными по своей общности оптическими константами вещества, характеризующими взаимодействие электромагнитной волны и поглощающей среды.

Результаты, представленные в настоящей работе, показывают, что особенности поляризованных спектров кристаллов,

имеющих сложную структуру и состав, могут быть интерпретированы в рамках одноэлектронной теории на языке прямых междзональных переходов. Установленная природа структурных особенностей оптических спектров может служить основой для интерпретации экспериментальных спектров этих кристаллов, например, поглощения и отражения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Kiihn G., Schumann B., Oppermann D., Neumann H., Sobotta H. Preparation, Structure, and Infrared Lattice Vibrations of LiInTe_2 . // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1985, V.531, N12, P. 61-66.
2. Honle W., Kuhn G., Neumann H. Die Kristallstruktur von LiInTe_2 . // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1986. V.532, N1, P. 150-156.
3. Isaenko L., Yelissev A., Lobanov S., etc. Growth and properties of LiGaX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR// *Cryst. Res. Technol.* 2003. V.38. N 3-5. P. 379-387.
4. Isaenko L., Krinitsin P., Vedenyapin V., etc. LiGaTe_2 : a new highly nonlinear chalcopyrite optical crystal for the mid-IR//*Cryst. Growth.* 2005. V.5. N 4. P. 1325-1329.
5. Журавлев Ю.Н., Басалаев Ю.М., Поплавной А.С. Зонная структура щелочногалогенидных кристаллов. I. Валентные зоны и химическая связь; II. Зоны проводимости и оптические свойства // *Изв. Вузов. Физика.* – 2000. – № 3. – С. 96.