

Фундаментальные спектры оптических функций ферроэлектрика нитрита натрия

© В.В. Соболев[¶], А.И. Калугин, В.Вал. Соболев, С.Г. Исхакова

Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

(Получена 12 июля 2007 г. Принята к печати 13 ноября 2007 г.)

Спектры комплексов оптических фундаментальных функций ферроэлектрика нитрита натрия определены в области 4–24 эВ при 77 К для трех поляризаций $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Расчеты выполнены с помощью экспериментальных спектров отражения $R(E)$ и интегральных соотношений Крамерса–Кронига. На основе метода диаграмм Арганда спектры диэлектрической проницаемости и объемных характеристических потерь электронов разложены на элементарные поперечные и продольные компоненты. Определены их основные параметры. Полученные данные сопоставлены с теоретическими расчетами спектров диэлектрической проницаемости, выполненных методом FPLAPW. Установлены основные особенности спектров оптических функций, параметров полос переходов и их теоретической природы.

PACS: 77.80.-e, 77.84.Bw, 78.20.Ci

1. Введение

Известно много трехкомпонентных оксидов металлов. Самые простые из них обусловлены взаимодействием оксидов азота и атомов щелочных металлов. Нитрит натрия NaNO_2 общепризнан как типичный модельный материал таких соединений. Он особенно интенсивно изучается благодаря возможностям прикладных применений в устройствах ферромагнитной памяти [1,2].

Низкотемпературная ферроэлектрическая фаза NaNO_2 кристаллизуется в полярной объемно центрированной орторомбической решетке ($C_{2v}^{20}, Im2m$) с двумя формульными единицами в элементарной ячейке. При нагревании она испытывает фазовый переход второго рода при $T_C \approx 165.2^\circ\text{C}$ в параэлектрическую фазу. Дипольные молекулы NO_2^- ориентированы вдоль оптической оси \mathbf{b} , обуславливая ферроэлектричество, пьезоэлектричество и большую оптическую анизотропию. Его оптические свойства изучены слабо. Известны поляризованные спектры отражения [3], спектры поглощения пленок [4] и противоречивые теоретические расчеты зон [1]. Согласно оценкам, $E_{gd} \approx 5$ эВ [4].

Общепринято, что наиболее полные сведения об электронном строении полупроводника представляют спектры комплекса большого количества оптических фундаментальных функций [5]: мнимой (ε_2) и реальной (ε_1) частей диэлектрической проницаемости; коэффициентов отражения $R(E)$ и поглощения (α); реальных ($\text{Re } \varepsilon^{-1}$, $\text{Re}(1 + \varepsilon)^{-1}$) и мнимых ($-\text{Im } \varepsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$) частей объемных и поверхностных характеристических потерь электронов; интегральной функции связанной плотности состояний, которая с точностью до постоянного множителя равна $E^2\varepsilon_2$ при постоянстве вероятности переходов; эффективного количества валентных электронов $n_{\text{eff}}(E)$, участвующих в переходах до данной энергии E , и др. Все эти функции взаимосвязаны, но

каждая из них имеет самостоятельные значения. Физический смысл и их взаимосвязь непосредственно вытекают из общих уравнений Максвелла.

Цель настоящего сообщения состоит в получении спектров полного комплекса фундаментальных оптических функций кристалла ферроэлектрика нитрита натрия, определении полного набора межзонных переходов и их параметров, а также теоретическом анализе полученных данных.

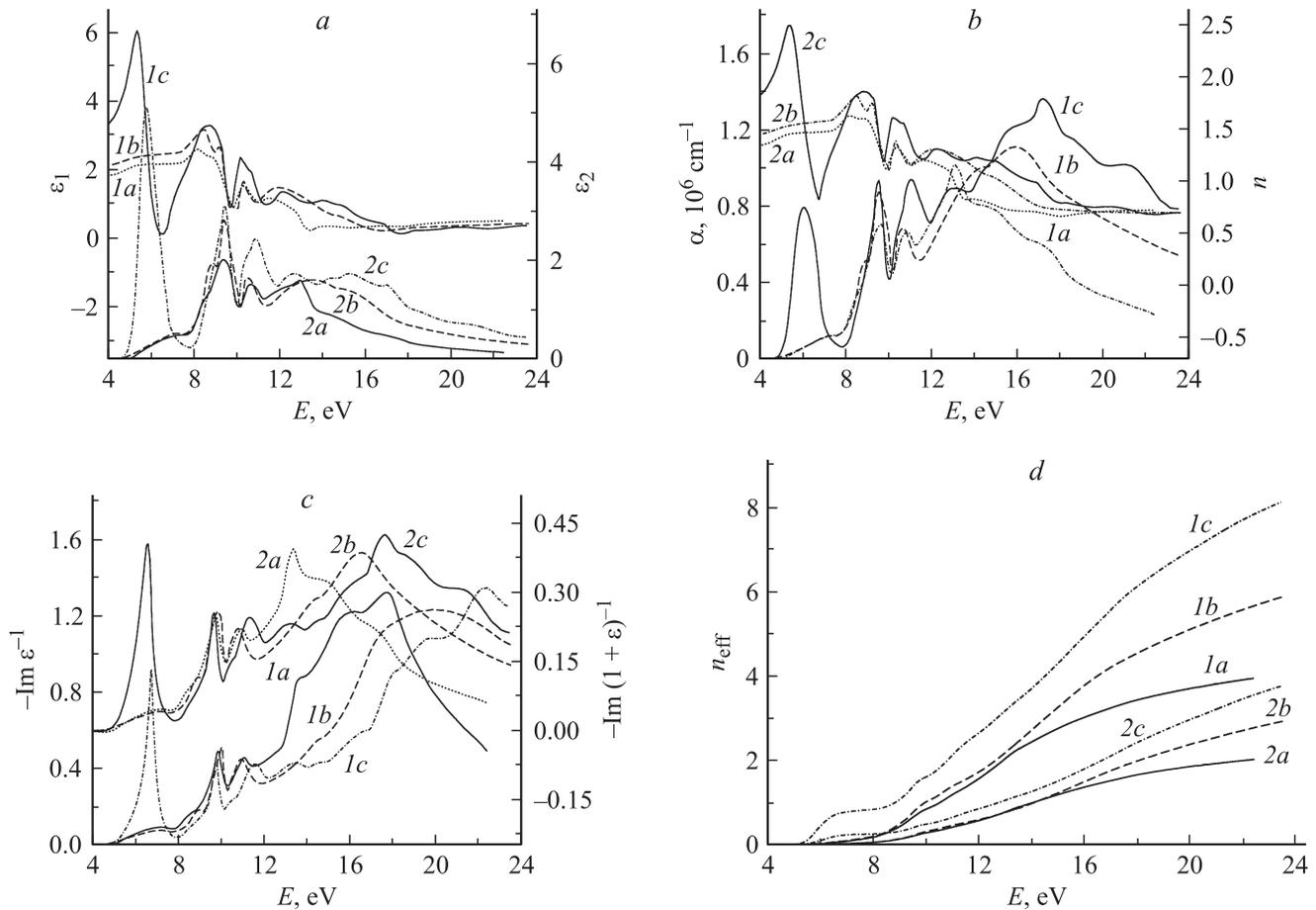
2. Методики расчетов

Обычно комплекс оптических функций определяют по специальным программам с помощью интегральных соотношений Крамерса–Кронига и аналитических формул связи между функциями на основе известных экспериментальных спектров отражения $R(E)$ или теоретических спектров $\varepsilon_2(E)$ в широкой области энергии.

Задача определения параметров тонкой структуры спектров поперечных оптических переходов (энергии E_i максимума и полуширины H_i , высоты I_i и площади S_i полос, силы осцилляторов f_i) обычно решается одним из двух методов: 1) методом воспроизведения интегральной кривой спектра $\varepsilon_2(E)$ набором лоренцовских осцилляторов с большим количеством подгоночных параметров $3N$, достигающим до 30 при $N = 10$; 2) методом объединенных диаграмм Арганда также в классической модели лоренцовских осцилляторов, но без подгоночных параметров, благодаря одновременному анализу спектров $\varepsilon_2(E)$ и $\varepsilon_1(E)$. Аналогично рассчитывают параметры продольных компонент переходов по спектрам $-\text{Im } \varepsilon^{-1}$ и $\text{Re } \varepsilon^{-1}$.

Использованные в работе методы расчетов полного комплекса оптических функций и разложения интегральных спектров ε_2 и $-\text{Im } \varepsilon^{-1}$ на элементарные поперечные и продольные компоненты подробно изложены в [5,6] и обсуждены в [7,8].

[¶] E-mail: sobolev@uni.udm.ru



Расчетные спектры: *a* — ϵ_1 (1*a*, 1*b*, 1*c*), ϵ_2 (2*a*, 2*b*, 2*c*); *b* — α (1*a*, 1*b*, 1*c*), n (2*a*, 2*b*, 2*c*); *c* — $-\text{Im } \epsilon^{-1}$ (1*a*, 1*b*, 1*c*), $-\text{Im } (1 + \epsilon)^{-1}$ (2*a*, 2*b*, 2*c*); *d* — $n_{\text{eff}}(\epsilon_2)$ (1*a*, 1*b*, 1*c*), $n_{\text{eff}}(k)$ (2*a*, 2*b*, 2*c*) ферроэлектрика NaNO_2 для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ (*a*), $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ (*b*) и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (*c*).

Теоретические расчеты зон, плотностей состояний и поляризованных спектров диэлектрической проницаемости выполнены с использованием пакета программ WIEN2k [9].

3. Результаты расчетов и их обсуждение

Экспериментальные спектры отражения нитрита натрия при 77 К содержат полностью поляризованный самый длинноволновый и интенсивный максимум № 1 при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, дублетные полосы в области 7–10 и 10–12 эВ и сильно поляризованные структуры в области 12–24 эВ (табл. 1).

Расчетные спектры других оптических функций также содержат аналоги максимумов $R(E)$ (см. рисунок). В спектре ϵ_2 для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ выделяется первая, самая интенсивная полоса, которая отсутствует при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$. Полоса в области энергии 8–10 эВ имеет дублетную структуру из двух максимумов при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и максимума и ступеньки при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$. Для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ проявляется только одна высокочастотная компонента. Также дублетную структуру имеет полоса в интервале 10–12 эВ. Но у нее сильная

зависимость от анизотропии наблюдается для второй компоненты (№ 6), которая полностью отсутствует при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$. В спектрах $\epsilon_1(E)$ интенсивности первых компонент дублетов выше, чем вторых, тогда как в спектрах ϵ_2 наоборот. При этом максимумы спектров ϵ_1 и n смещены в сторону меньших энергий на 0.1–1.2 эВ, а большинство максимумов ϵ_2 , k , α , $-\text{Im } \epsilon^{-1}$ — в коротковолновую сторону на 0.1–1 эВ относительно положений соответствующих максимумов $R(E)$.

В спектрах объемных потерь, как правило, наблюдается широкая интенсивная полоса в области энергии 15–30 К. Она обусловлена плазменными колебаниями валентных электронов. Для исследуемого соединения такая полоса также имеется в спектрах $-\text{Im } \epsilon^{-1}$. Она имеет сложную структуру в случаях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (рисунок, *c*). Положение полосы сильно зависит от поляризации: ее центр тяжести сдвигается в сторону больших энергий в ряду $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ (17.8 эВ), $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ (19.9 эВ) и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (22.4 эВ). Кроме плазменной полосы, остальные полосы спектра объемных потерь электронов обусловлены продольными составляющими оптических переходов. Сопоставление спектров ϵ_2 и $-\text{Im } \epsilon^{-1}$ показывает, что и в области энергии 14–24 эВ тонкая структура, видимо, связана с межзонными переходами или метастабильны-

Таблица 1. Энергии (эВ) максимумов и ступенек (в скобках) оптических функций ферроэлектрика NaNO_2 , рассчитанных на основе $R(E)$ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ (a), $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ (b) и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (c)

№	R			n			k			$-\text{Im } \epsilon^{-1}$		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
1	—	—	5.9	—	—	5.5	—	—	6.1	—	—	6.8
2	(6.5)	(6.3)	—	(6.1)	(6.3)	—	7.4	7.3	—	7.2	7.2	—
3	(8.5)	8.7	—	8.3	8.6	—	(8.7)	8.95	—	(8.8)	9.0	—
4	9.5	9.5	9.5	8.9	9.3	9.0	9.7	9.6	9.6	9.9	10.0	9.8
5	10.8	10.6	(10.6)	10.4	10.4	10.3	10.9	10.7	(10.6)	11.1	11.0	(10.6)
6	—	—	11.0	—	—	(10.7)	—	—	11.1	—	—	11.6
7	(12.5)	—	12.8	11.6	—	12.4	(12.5)	—	12.9	(12.8)	—	13.5
8	13.3	—	—	(12.7)	—	—	13.1	—	—	(13.8)	—	—
9	—	14.3	—	—	12.2	—	—	14.2	—	—	(14.7)	—
10	(15.0)	—	(14.5)	14.0	—	14.1	(14.1)	—	(14.5)	16.3	—	(14.9)
11	—	16.5	(15.8)	—	(14.8)	(14.9)	—	15.5	15.6	—	—	(16.8)
12	(17.5)	—	17.5	(16.6)	—	(16.8)	(17.2)	—	17.2	17.8	—	(18.3)
13	—	—	(18.5)	—	—	(18.4)	—	—	(18.7)	—	—	(19.6)
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19.9	—
15	—	—	21.6	—	—	20.6	—	—	(21.1)	—	—	22.4

ми экситонами, но положение максимумов их полос может быть сильно смещено из-за влияния очень широкой и интенсивной плазмонной полосы.

Далее полученные интегральные спектры ϵ_2 и $-\text{Im } \epsilon^{-1}$ были разложены на компоненты методом объединенных диаграмм Арганда и определены основные параметры компонент (энергии максимумов и полуширины, площади полос компонент, пропорциональные силам осцилляторов и вероятностям переходов; в табл. 2–4 для краткости приведены только энергии компонент E_o). В результате разложения спектров ϵ_2 установлено 16, 15 и 17 осцилляторов при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ соответственно, а в случае $-\text{Im } \epsilon^{-1}$ получено 16 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$) и 17 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) компонент. Таким образом, число выделенных компонент примерно в 2 раза превышает

Таблица 2. Энергии (эВ) осцилляторов E_o разложения $\epsilon_2(E)$, теоретических межзонных переходов E_t , их природа и локализация в ЗБ при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$

№	E_o	E_t	Природа и локализация в ЗБ
2	6.3	5.9	$V_1 \rightarrow C_1$ в направлении ГХ, вблизи точки S
4	7.3	7.2	$V_2 \rightarrow C_1$ в направлении ГХ, вблизи точки S
5	8.0	7.9	$V_3 \rightarrow C_1$ по всей ЗБ
7	9.4	—	—
9	10.8	11.3	$V_1 \rightarrow C_2, V_1 \rightarrow C_3$ в направлении RW
11	11.7	(11.8)	$V_1 \rightarrow C_2, V_1 \rightarrow C_3$
12	12.3	(12.2)	$V_1 \rightarrow C_2, V_1 \rightarrow C_3$
13	13.0	12.9	$V_3 \rightarrow C_3$ в направлении W–Г–T
15	14.3	—	—
16	15.3	15.1	$V_7 \rightarrow C_1$ по всей ЗБ
18	16.7	17.3	$V_3 \rightarrow C_5, V_5 \rightarrow C_3$
19	18.8	19.1	$V_4 \rightarrow C_4, V_3 \rightarrow C_7$
20	20.5	21.1	$V_3 \rightarrow C_9, V_5 \rightarrow C_5, V_2 \rightarrow C_{10}$
20'	21.8	22.4	$V_5 \rightarrow C_6, V_4 \rightarrow C_7$

Таблица 3. Энергии (эВ) осцилляторов E_o разложения $\epsilon_2(E)$, теоретических межзонных переходов E_t , их природа и локализация в ЗБ при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$

№	E_o	E_t	Природа и локализация в ЗБ
1	5.9	5.3	$V_1 \rightarrow C_1$ в направлении TW, RW
4	7.3	6.7	$V_2 \rightarrow C_1$ вблизи точки W, в направлении TW
5	8.4	7.9	$V_3 \rightarrow C_1$ по всей ЗБ
6	8.8	—	—
7	9.5	9.5	$V_1 \rightarrow C_2$ вблизи точки Г
8	9.9	10.0	$V_1 \rightarrow C_2$ в направлениях X–Г–R, W–Г–T
9	10.5	(10.8)	$V_1 \rightarrow C_2$
10	11.0	(11.8)	$V_2 \rightarrow C_2$
12	12.1	12.2	$V_5 \rightarrow C_1$ по всей ЗБ, $V_6 \rightarrow C_1$ в направлениях W–Г–W, GR
14	13.6	13.5	$V_1 \rightarrow C_4$ вблизи точки S
16	15.2	15.6	$V_1 \rightarrow C_6$ вблизи точек R и W
18	16.8	17.3	$V_1 \rightarrow C_8, V_4 \rightarrow C_3, V_3 \rightarrow C_5$
19	18.6	19.3	$V_4 \rightarrow C_4, V_5 \rightarrow C_3$
20	21.3	(21.8)	$V_4 \rightarrow C_4, V_5 \rightarrow C_3$
21	23.6	23.5	$V_6 \rightarrow C_7$

число максимумов и ступенек интегральных кривых, т.е. многие полосы оказались скрытыми и ранее не рассматривались. При сопоставлении продольных и поперечных составляющих установлено, что компоненты спектров $-\text{Im } \epsilon^{-1}$ смещены в коротковолновую сторону на 0.1–0.5 эВ относительно компонент спектров ϵ_2 , т.е. продольно-поперечное расщепление сравнительно мало. В интервале энергии 15–24 эВ для каждой поляризации сдвиги значительно больше, что объясняется влиянием плазмонной полосы. Полуширины большинства продольных и поперечных компонент-аналогов хорошо согласуются между собой.

Таблица 4. Энергии (эВ) осцилляторов E_o разложения $\varepsilon_2(E)$, теоретических межзонных переходов E_t , их природа и локализация в ЗБ при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$

№	E_o	E_t	Природа и локализация в ЗБ
1	5.8	5.3	$V_1 \rightarrow C_1$ в направлениях TW, RW
2	6.3	—	—
3	6.8	6.4	$V_2 \rightarrow C_1$ вблизи точки R
4	7.4	—	—
5	8.2	7.9	$V_3 \rightarrow C_1$ по всей ЗБ
6	8.8	—	—
7	9.5	—	—
9	10.4	10.4	$V_2 \rightarrow C_2$ вблизи точки X
10	10.9	11.1	$V_2 \rightarrow C_2$ в направлениях $X-\Gamma-R$, $V_1 \rightarrow C_2, V_1 \rightarrow C_3$ в направлении RW
11	11.5	12.4	$V_2 \rightarrow C_2$ в направлении $TW, V_1 \rightarrow C_4$ вблизи точки $X, V_2 \rightarrow C_3$ вблизи точек S и X
13	12.7	12.9	$V_1 \rightarrow C_4$ в направлении RW , вблизи точки S , $V_2 \rightarrow C_3, V_1 \rightarrow C_5$
15	14.2	14.4	$V_1 \rightarrow C_5$ вблизи точки W
16	15.3	15.9	$V_1 \rightarrow C_6$ вблизи точек R и W
17	16.1	16.5	$V_1 \rightarrow C_7$ вблизи точек Γ и R , $V_2 \rightarrow C_5$ вблизи точки W
18	17.1	—	—
19	18.7	19.0	$V_2 \rightarrow C_8, V_5 \rightarrow C_3, V_6 \rightarrow C_3, V_3 \rightarrow C_7$
20	21.0	21.0	$V_6 \rightarrow C_4, V_5 \rightarrow C_5, V_2 \rightarrow C_{10}$

Кроме того, методом FPLAPW с помощью пакета программ WIEN2k были рассчитаны зоны и поляризованные спектры диэлектрической проницаемости, установлена локализация в зоне Бриллюэна (ЗБ) максимумов полос межзонных переходов, которые сопоставлены с энергиями E_o (табл. 2–4). Результаты расчетов зон и спектров ε_2 оказались весьма сходными с данными [1]. Однако в работе [1] не проводилось сопоставления теоретических данных с экспериментальными из-за отсутствия спектров ε_2 . Нами установлено, что в интервале энергии 4–24 эВ оптические свойства кристалла NaNO_2 обусловлены в основном переходами из шести верхних валентных зон (V_1-V_6) в двадцать нижних зон проводимости (C_1-C_{20}). При этом зоны V_1-V_6 образованы $2p$ -, а зоны проводимости $3p$ -состояниями азота и кислорода, т.е. в формировании оптических спектров участвуют только электроны иона NO_2^- . Теоретические и экспериментально-расчетные спектры ε_2 заметно расходятся по интенсивности полос. В случае плоских и параллельных зон NaNO_2 возможны сильные многочастичные эффекты, которыми, видимо, обусловлены различия интегральных кривых диэлектрической проницаемости. Детальный анализ тонкой структуры теоретических спектров ε_2 позволил установить природу большинства выделенных осцилляторов. Установлена сильная поляризация многих переходов, которая проявляется не только в интенсивностях полос, но и в их локализации в ЗБ. Переходы типа $V_1 \rightarrow C_1$ образуют полосы № 1 для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и № 2 для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$, но происходят в разных областях ЗБ. Интенсивность

переходов из второй валентной зоны V_2 в нижнюю зону проводимости C_1 также зависит от поляризации и локализации в ЗБ: они формируют полосы № 3 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) и № 4 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$). В области энергии $E > 10$ эВ кроме указанных в табл. 2–4 наиболее интенсивных имеется вклад и многих других очень слабых и сильно поляризованных переходов. Таким образом, теоретическая структура оптических спектров кристалла NaNO_2 чрезвычайно сложна и требует учета многочастичных эффектов.

Итак, в настоящем сообщении впервые получены спектры полных комплексов оптических фундаментальных функций ферроэлектрика нитрита натрия для трех поляризаций $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{E} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ в области 4–24 эВ. Спектры диэлектрической проницаемости и характеристических потерь электронов разложены на поперечные и продольные компоненты, определены их параметры и предложена схема их конкретной природы в модели прямых межзонных переходов. Установлено хорошее согласие экспериментальных спектров $R(E)$ [3] и спектров $\varepsilon_2(E)$, рассчитанных по $R(E)$, с полученными нами теоретическими расчетами поляризованных спектров R и ε_2 в области 4–24 эВ. Предложена схема локализации многих полос переходов по модели межзонных переходов $V_i \rightarrow C_3$. Полученные результаты позволяют существенно глубже и детальнее анализировать оптические свойства и электронную структуру ферроэлектрика NaNO_2 в широкой области энергии собственного поглощения.

Работа выполнена при поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания (Санкт-Петербургский государственный университет).

Список литературы

- [1] P. Ravindran, A. Delin, B. Johansson, O. Eriksson, L.M. Wills. Phys. Rev. B, **59**, 1776 (1999).
- [2] J. Kohler, D. Schmid. J. Phys.: Condens. Matter, **8**, 115 (1996).
- [3] M. Ashida, O. Ohta, M. Kamada, M. Watanabe, R. Kato. J. Electron. Spectr. Rel. Phen., **79**, 55 (1996).
- [4] H. Yamashita, R. Kato. J. Phys. Soc. Japan, **29**, 1557 (1970).
- [5] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1988).
- [6] А.И. Калугин, В.В. Соболев. Phys. Rev. B, **71**, 115 112 (2005).
- [7] В.Вал. Соболев, В.В. Соболев, Е.И. Теруков. ФТП, **39**, 935 (2005).
- [8] С.Г. Исхакова, А.И. Калугин, В.В. Соболев. *Тр. V Межд. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“* (СПб., Изд-во СПбГПУ, 2006) с. 333.
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k, *An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties* (K. Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2).

Редактор Л.В. Беляков

Fundamental spectra of the optical functions of ferroelectric sodium nitrite

V.V. Sobolev, A.I. Kalugin, V.Val. Sobolev,
S.G. Iskhakova

Udmurt State University,
426034 Izhevsk, Russia

Abstract Spectra of the sets of optical fundamental functions of ferroelectric sodium nitrite were determined in the range 4–24 eV at 77 K for three polarizations $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ and $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. The calculations were performed with the experimental reflection spectra $R(E)$ and integral Kramers–Kronig relations. Based on method of unified Argand diagrams the spectra of dielectric function and characteristic electron losses were decomposed into the elementary transverse and longitudinal components. Their main parameters were determined. The obtained data were compared to theoretical calculations of spectra of dielectric function, performed using FPLAPW method. The main features of spectra of optical functions, the parameters of transition and their theoretical nature were found out.