

06;07

## Оптические свойства $\text{CdF}_2$ в широкой области энергии

© А.И. Калугин, В.В. Соболев

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

(Поступило в Редакцию 20 мая 2003 г.)

Рассчитаны полные комплексы фундаментальных оптических функций кристалла дифторида кадмия на основе двух известных экспериментальных спектров отражения с помощью соотношений Крамерса–Кронига в области энергии 4–45 eV. Установлены основные особенности оптических спектров. Предложена их природа на основе известных теоретических расчетов зон.

### Введение

Кристалл  $\text{CdF}_2$  имеет важное значение для современной оптики и оптоэлектроники, так как на его основе могут быть созданы эффективные и экономичные излучатели, лазеры, работающие в видимом и ультрафиолетовом диапазонах длин волн [1]. Диэлектрик  $\text{CdF}_2$  прозрачен в большой области энергии (ширина запрещенной зоны  $E_g > 8$  eV). При легировании и определенной термохимической обработке он может быть переведен в полупроводниковое состояние. Немаловажное значение имеет возможность получения кристаллов достаточно большого размера и их сравнительная дешевизна. Для оценки возможностей практического применения кристалла необходимо знание его энергетических уровней [2,3].

Известно, что наиболее полная информация об электронной структуре содержится в обширном комплексе фундаментальных оптических функций [2] (коэффициенты отражения  $R$  и поглощения  $\mu$ , реальная  $\epsilon_1$  и мнимая  $\epsilon_2$  части диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , показатели преломления  $n$  и поглощения  $k$  и др.). Принято рассчитывать его на основе экспериментальных спектров  $R(E)$  или  $\epsilon_2(E)$ , однако для  $\text{CdF}_2$  такие расчеты никем не проводились.

Для дифторида кадмия, имеющего структуру флюорита, известны два экспериментальных спектра отражения работ [4,5]. Результаты двух работ не сопоставлялись. Отсутствие полных комплексов не позволило детально обсудить оптические свойства исследуемого материала. Поэтому целью настоящей работы было рассчитать полные комплексы оптических функций кристалла  $\text{CdF}_2$  на основе двух экспериментальных спектров отражения работ [4,5], сопоставить результаты двух расчетов между собой и установить основные особенности оптических спектров, обсудить их на основе известных теоретических расчетов зон.

Зоны  $\text{CdF}_2$  теоретически рассчитывались методом эмпирического псевдопотенциала [6], методом сильной связи [7], а также методами сильной связи (валентные зоны) и псевдопотенциала (зоны проводимости) [8]. В работах [6,7] получены лишь несколько верхних

валентных зон и нижних зон проводимости. Не были учтены высоколежащие полуостовные зоны, образованные  $4d$ -состояниями  $\text{Cd}^{2+}$ . В работе [8] рассчитаны валентные, полуостовные и остовные зоны в интервале энергии 30 eV вдоль многих симметричных направлений зоны Бриллюэна и зоны проводимости в интервале 13 eV для направлений  $\Gamma X$  и  $\Gamma L$ . До сих пор отсутствуют для исследуемого кристалла расчеты спектров  $\epsilon_2(E)$ .

Расчеты полных комплексов выполнены с помощью интегральных соотношений Крамерса–Кронига и сравнительно простых, аналитических формул, связывающих оптические функции между собой. Использованные методы подробно изложены в [2] и неоднократно применялись [9,10].

### Результаты расчетов и их обсуждение

Экспериментально спектры отражения были получены при 300 К в области энергии 0–45 eV на свежеотполированных [4] и 4–56 eV на полированных [5] поверхностях образцов. На основе этих данных нами рассчитаны комплексы фундаментальных оптических функций в области 4–45 eV.

Два спектра отражения структурно весьма сходны. В них можно выделить 9 основных полос (см. таблицу). Кроме общих особенностей в области больших энергий (30–45 eV) отмечаются слабый пик  $8'$ , отсутствующий в  $R(E)$  [4], и пик  $9'$ , отсутствующий в  $R(E)$  [5]. Полоса 2 в спектре отражения работы [4] проявляется в виде широкого плеча, а в спектре работы [5] — как сравнительно интенсивный максимум. Положения основных максимумов двух экспериментальных спектров значительно различаются в области энергии 4–15 eV:  $\Delta E \approx 0.4$  (максимум 1, 4) 1.2 (максимум 2), 0.7 eV (максимум 3). При меньших длинах волн расхождения по энергии максимумов менее заметны ( $\Delta E \approx 0.1$ –0.4 eV).

По интенсивности два спектра отражения сильно различаются в интервале 4–20 eV и хорошо согласуются при больших энергиях. Спектр отражения работы [5] в максимумах 1–5 занижен по сравнению с результатами [4] в 1.6 (максимум 1), 1.4 (максимумы 3, 5), 1.3 раз (максимум 4). Коэффициент отражения  $\text{CdF}_2$

Энергии (eV) максимумов оптических функций CdF<sub>2</sub>, рассчитанных на основе экспериментальных спектров  $R(E)$  работ [4] (столбец 1) и [5] (столбец 2)

№	$R$		$\varepsilon_1$		$\varepsilon_2$		$n$		$k$		$\mu$		$-\text{Im } \varepsilon^{-1}$		$-\text{Im } (1 + \varepsilon)^{-1}$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1	7.1	7.5	6.9	7.4	7.1	7.6	7.0	7.45	7.15	7.65	7.15	7.65	7.6	7.7	7.5	7.7
2	8.8	10.0	8.6	9.3	8.6	10.3	8.7	9.6	8.7	10.4	8.7	10.5	8.6	10.5	8.6	10.5
3	12.4	13.1	11.9	12.7	12.3	13.2	12.0	12.8	12.4	13.3	12.5	13.3	13.0	13.7	12.9	13.6
4	14.9	15.3	13.9	14.2	14.6	15.05	14.1	14.3	14.9	15.3	14.9	15.4	16.2	16.4	15.8	16.3
5	17.4	17.3	16.5	16.9	17.1	17.3	16.0	16.9	17.3	17.6	17.4	17.7	18.4	18.3	17.6	18.0
6	23.0	22.4	20.6	20.1	21.9	21.9	20.8	20.3	22.5	22.2	22.9	22.3	23.6	23.6	23.0	22.5
7	26.8	26.6	25.5	24.8	26.3	26.1	25.6	24.8	26.5	26.4	26.7	26.5	27.0	27.2	26.8	26.7
8	29.3	29.05	27.7	28.3	28.2	28.7	27.7	28.4	28.8	28.8	29.0	28.9	29.5	29.5	29.2	29.0
8'	—	32.8	—	31.6	—	32.5	—	31.6	—	32.7	—	32.7	—	33.0	—	32.7
9	37.1	36.7	34.6	34.2	36.0	35.9	35.1	34.3	36.3	36.3	36.6	36.5	37.2	36.8	36.7	36.6
9'	42.9	—	41.1	—	42.1	—	41.5	—	42.2	—	42.3	—	42.7	—	42.3	—

весьма мал во всем диапазоне длин волн: по данным [4] в самом интенсивном максимуме 1 он равен  $\sim 0.21$ . При  $E > 45 \text{ eV}$   $R \leq 2\%$ . Анализ особенностей методик регистрации спектров  $R(E)$  и использованных образцов позволяет сделать вывод о том, что рассогласование спектров в области энергии 4–20 eV, видимо, обусловлено недостатками методики измерений и более худшим качеством поверхности образцов работы [5].

В рассчитанных нами спектрах  $\varepsilon_2(E)$  наблюдаются аналоги девяти основных полос спектров отражения (рис. 1, кривые 2, 2'). Самые интенсивные из них расположены в области энергии 4–20 eV (максимумы 1–4). Причем они смещены в спектре 2 в сторону меньших энергий на 0.0–0.3 eV относительно максимумов спектров  $R(E)$ . На кривой 2' максимумы 1–3 сдвинуты в сторону больших энергий. Это привело к увеличению расхождения положений максимумов двух спектров  $\varepsilon_2$  по сравнению со спектрами отражения. Также наблюдаются значительные разногласия в интенсивностях полос. В максимумах 1, 3, 4 значения  $\varepsilon_2$  спектра 2' примерно одинаковы, тогда как на кривой 2 максимум 1 в 1.3 раз выше максимума 3 и 1.5 раз — максимума 4. При этом

максимумы спектра 2 завышены в 1.8 (максимум 1), 1.4 (максимум 3), 1.2 (максимум 4) по сравнению со случаем 2'. При больших энергиях (20–45 eV) наблюдается хорошее согласие двух спектров  $\varepsilon_2$  и по энергии максимумов и по их интенсивности. Необходимо отметить сильный спад интенсивностей кривых: большинство полос проявляются весьма слабо.

Все это значительно затрудняет оценку энергий междоузельных переходов и величины запрещенной зоны  $E_g$  для CdF<sub>2</sub>. По нашим данным  $E_g$  составляет примерно 8.6 eV. Полоса 2 обусловлена, видимо, первым междоузельным переходом, а самая интенсивная низкоэнергетическая полоса — свободными экситонами. В этом случае энергия связи самого длинноволнового экситона  $E_b \approx 1.5 \text{ eV}$ , т.е. очень велика. Согласно [8], теоретическая величина  $E_g \approx 14.4 \text{ eV}$  в точке Г, что на 5.8 eV больше нашего значения. Структуры спектров  $\varepsilon_2$  в области энергии 8–13 eV (максимумы 1–3) обусловлены преимущественно переходами в направлении ГХ из верхних валентных зон, образованных 2p-состояниями F<sup>-</sup> в нижнюю зону проводимости. В области энергии полосы 4 возможны переходы вблизи точки Г из полустовных зон, образованных 4d-состояниями Cd<sup>2+</sup>, и вблизи точки L из верхних валентных зон в нижнюю зону проводимости. Максимум 5 обусловлен переходами из верхних валентных зон, а широкая полоса 6 — в основном из d-зоны в более высокие зоны проводимости. Возбуждения остальной зоны, образованной 2s-состояниями фтора, происходят при энергиях  $E > 37 \text{ eV}$ . Естественно, природу максимумов спектра  $\varepsilon_2$  можно рассматривать по модели метастабильных экситонов, однако таких расчетов для CdF<sub>2</sub> никем не проводилось.

Показатель поглощения  $k$  оказался весьма низким: во всем рассматриваемом интервале энергии  $k \leq 1.04$  (рис. 2, кривые 2, 2'). В отличие от полос спектра  $\varepsilon_2$  максимумы  $k(E)$  либо не смещены (в интервале энергии 6–20 eV), либо сдвинуты в сторону меньших энергий лишь на 0.1–0.3 eV (20–45 eV) относительно максимумов  $R(E)$ . Коэффициент поглощения, наоборот, весьма

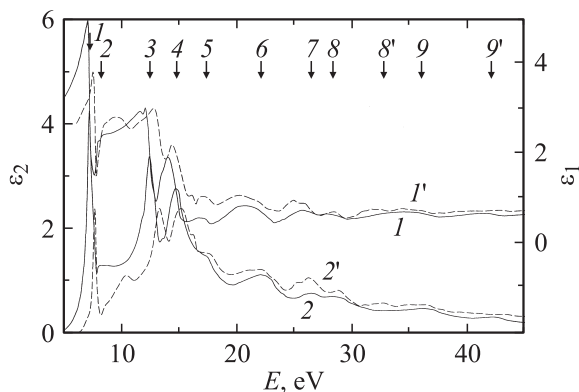
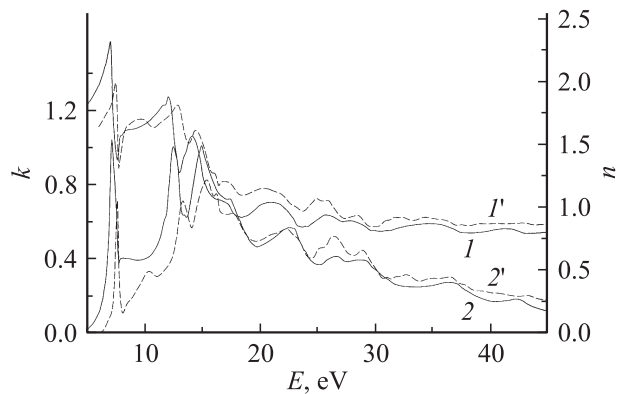
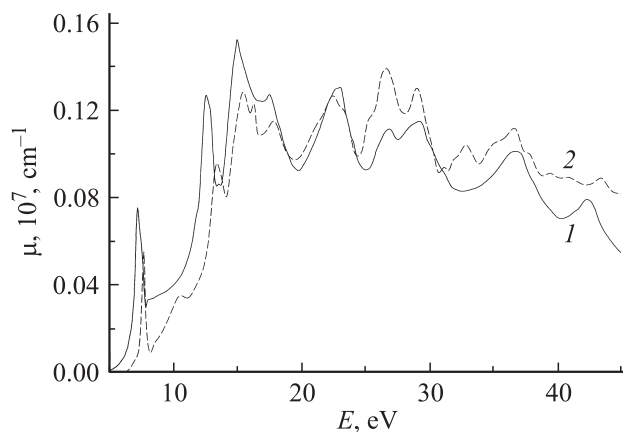


Рис. 1. Спектры  $\varepsilon_1$  (1, 1'),  $\varepsilon_2$  (2, 2'), рассчитанные с помощью экспериментальных спектров  $R(E)$  работ [4] (1, 2) и [5] (1', 2').



**Рис. 2.** Спектры  $n$  ( $I$ ,  $I'$ ),  $k$  ( $2$ ,  $2'$ ), рассчитанные с помощью экспериментальных спектров  $R(E)$  работ [4] ( $I$ ,  $2$ ) и [5] ( $I'$ ,  $2'$ ).



**Рис. 3.** Спектры  $\mu$ , рассчитанные с помощью экспериментальных спектров  $R(E)$  работ [4] ( $1$ ) и [5] ( $2$ ).

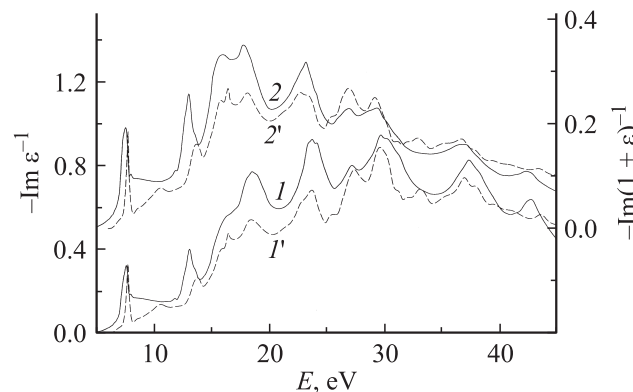
интенсивен (рис. 3). Даже при  $50 \text{ eV}$   $\mu \approx 0,7 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ . Расхождения спектров  $R(E)$  по интенсивности особенно сильно проявляются в спектрах  $k$  и  $\mu$  двух расчетов в различном распределении интенсивностей максимумов. Так, в спектре  $\mu(E)$ , рассчитанного на основе спектра  $R(E)$  работы [5], самым интенсивным оказался максимум 7 ( $\mu \approx 1,39 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ), а в спектре, полученном на основе  $R(E)$  [4], — максимум 4 ( $\mu \approx 1,53 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ).

Спектры  $n(E)$  и  $\varepsilon_1(E)$  имеют сходную структуру (рис. 1, 2, кривые  $I$ ,  $I'$ ). В них можно выделить область энергии  $4\text{--}15 \text{ eV}$ , в которой наблюдаются три самые интенсивные полосы  $1\text{--}4$ . При больших энергиях аналоги пиков спектра  $R(E)$  проявляются очень слабо. Все полосы спектров  $\varepsilon_1$  сдвинуты в сторону меньших энергий на  $0,2\text{--}2,4 \text{ eV}$  относительно положений соответствующих максимумов спектра отражения, причем величина сдвига растет с увеличением энергии максимума. Полосы спектров  $n$  расположены при энергиях на  $0,1\text{--}0,5 \text{ eV}$  больших энергий пиков  $\varepsilon_1$ . Максимумы спектров, рассчитанных на основе данных [5], смещены относительно максимумов кривых  $I$  в коротковолновую область на  $0,3\text{--}0,8 \text{ eV}$  (в интервале  $4\text{--}18 \text{ eV}$ ) или в

длинноволновую сторону на  $0,2\text{--}0,5 \text{ eV}$  ( $18\text{--}45 \text{ eV}$ ). По интенсивности первый максимум кривых  $I'$  на рис. 1 и 2 занижен в  $\sim 1,2$  раз по сравнению с максимумом кривых  $I$ . Интенсивности остальных полос согласуются хорошо.

В спектрах объемных характеристических потерь  $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$  легко выделить четыре наиболее интенсивные полосы с максимумами при  $E_{pv}^{(1)} = 18,4$ ,  $E_{pv}^{(2)} = 23,6$ ,  $E_{pv}^{(3)} = 29,5$ ,  $E_{pv}^{(4)} = 37,2 \text{ eV}$  (кривая  $I$  на рис. 4). На кривой  $I'$  первые три из них проявляются при тех же энергиях, а последняя смещена на  $0,3 \text{ eV}$  в сторону меньших энергий. Известно, что максимумы спектров  $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$  обусловлены либо плазмонами, либо продольными компонентами междузонных переходов [11]. В последнем случае в спектрах  $\varepsilon_2(E)$  должны наблюдаться поперечные компоненты переходов, однако для рассматриваемых четырех полос они отсутствуют или очень слабые. Поэтому можно предположить, что четыре самые интенсивные полосы спектра потерь обусловлены возбуждением плазмонов. По аналогии с родственным кристаллом  $\text{CaF}_2$  [10] максимум при  $18,4 \text{ eV}$ , видимо, обусловлен плазменными колебаниями  $2p$ -электронов  $\text{F}^-$ , а максимум при  $29,5 \text{ eV}$  —  $2s$ -электронов  $\text{F}^-$ . Максимум при  $23,6 \text{ eV}$  может быть связан с колебаниями  $4d$ -электронов  $\text{Cd}^{2+}$ . Остальные пики спектра  $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ , очевидно, обусловлены междузонными переходами и сдвинуты на  $0,3\text{--}0,7 \text{ eV}$  в коротковолновую сторону относительно максимумов-аналогов спектра  $\varepsilon_2$ . Эти значения определяют величину продольно-поперечного расщепления переходов в  $\text{CdF}_2$ .

Спектры поверхностных потерь  $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$  в 2–3 раза менее интенсивны спектров  $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ . Максимумы спектра  $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$  сдвинуты на  $0,5\text{--}0,8 \text{ eV}$  в сторону меньших энергий для аналогов плазменных полос спектра объемных потерь и  $0,1\text{--}0,3 \text{ eV}$  для остальных. Таким образом, отношение энергий объемных плазмонов к энергиям поверхностных плазмонов в  $\text{CdF}_2$  составляет  $1,02\text{--}1,04$ , т. е. то же, что и в  $\text{CaF}_2$ .



**Рис. 4.** Спектры  $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$  ( $I$ ,  $I'$ ),  $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$  ( $2$ ,  $2'$ ), рассчитанные с помощью экспериментальных спектров  $R(E)$  работ [4] ( $I$ ,  $2$ ) и [5] ( $I'$ ,  $2'$ ).

## Заключение

Итак, в настоящей работе впервые получены полные комплексы оптических функций кристалла  $\text{CdF}_2$ . Установлены их основные особенности. Результаты данной работы позволяют обсуждать природу оптических спектров фторида кадмия на принципиально новом уровне, выполнять значительно более точные теоретические расчеты зон и экситонов. Можно надеяться, что полученные данные будут способствовать разработке новых оптоэлектронных приборов на основе  $\text{CdF}_2$ , а также дальнейшему развитию теории электронного строения твердых тел.

## Список литературы

- [1] *Ryskin A.I. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80. N 4. P. 2949–2952.
- [2] *Соболев В.В., Немошкаленко В.В.* Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Киев: Наукова думка, 1988. 423 с.
- [3] *Савицьев А.П., Темроков А.И.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 4. С. 126–127.
- [4] *Raisin C., Berger J.M., Robin-Kandare S., Krill G., Amatou A.* // J. Phys. C. 1980. Vol. 13. N 4. H. 1835–1844.
- [5] *Bourdillon A.J., Beaumont J.H.* // J. Phys. C. 1976. Vol. 9. N 4. P. L473–477.
- [6] *Orlowski B.A., Plenkiewicz P.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. Vol. 126. N 4. P. 285–292.
- [7] *Velicky B., Masek J.* // Sol. Stat. Commun. 1986. Vol. 58. N 4. P. 663–666.
- [8] *Albert J.P., Jouanin C., Gout C.* // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 16. N 4. P. 4619–4629.
- [9] *Sobolev V.V., Kalugin A.I., Kormilets V.I., Sobolev V.Val.* // J. Wide Bandgap Mat. 2001. Vol. 8. N 10. P. 87–104.
- [10] *Соболев В.В., Калугин А.И., Соболев В.Вал., Смирнов С.В.* // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 1. С. 836–844.
- [11] *Пайнс Д.* Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1965. 382 с. Pines D. Elementary Excitations in Solids. New York; Amsterdam, 1963. 340 p.