ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 1 (1996) с. 110–117

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 1 (1996) p. 110–117

РОЗРАХУНОК ОПТИЧНИХ СПЕКТРІВ В ОБЛАСТІ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛИНАННЯ КРИСТАЛІВ З ІНВЕРСІЄЮ ЗНАКА ДВОЗАЛОМЛЕННЯ

Б. Андрієвський, М. Романюк
Львівський державний університет імені Івана Франка, кафедра експериментальної фізики
Україна, 290005, Львів, вул. Кирила і Мефодія 8
(Отримано 20 липня 1995)

Описана нова методика розрахунків спектрів фундаментального поглинання та дихроїзму кристалічних діелектриків на підставі експериментально виміряних відповідних дисперсій показників заломлення та двозаломлення в області прозорості. Досліджено особливості спектрів фундаментального дихроїзму (електронного та фононного) кристалів з інверсією знака двозаломлення в цій області. Визначено типову для таких кристалів знакозмінність спектра фундаментального електронного дихроїзму та позв'язану з нею зміну характеру анізотропії параметрів валентних електронів зі зміною їхньої характерної енергії.

Ключові слова: кристалічні діелектрики, спектри оптичних констант.

PACS number(s): 78.20.Ci; 78.20.Dj; 78.20.Fm

I. ВСТУП

Спектральні вимірювання поглинання (відбивання) світла кристалами у вакуумній ультрафіолетовій (ВУФ) області спектра пов'язані з низкою серйозних технічних труднощів (нема досконалих поляризаторів, можливе забруднення поверхні зразків парами вакуумних масел, деструкція деяких кристалогідратних та інших матеріалів у вакуумі, особливо при високих температурах). Тому потрібно шукати альтернативні шляхи дослідження оптичних параметрів речовини у ВУФ області спектра.

Дисперсія показника заломлення в області прозорості діелектрика (близька інфрачервона (ІЧ), видима та близька ультрафіолетова (УФ) області) формується спектрами комбінованої густини електронних та фононних станів у суміжних областях фундаментального поглинання (ІЧ, УФ та ВУФ) [1].

Можна сподіватися на таке: експериментально виміряна дисперсія показника заломлення $n(\omega)$ та конкретні аналітичні співвідношення між показником заломлення в області прозорості матеріалу та його первинними, фундаментальними характеристиками (наприклад, спектром фундаментального поглинання $k(w')$), дадуть змогу визначити останні. Суттєвим підтвердженням такого підходу є те, що показники заломлення матеріалів визначаються в експерименті з великою точністю. Похибка визначення показників заломлення не перевищує величини $\delta n \cong 10^{-4}$, а в окремих випадках може досягати $5{\cdot}10^{-6}$.

У працях [2–4] запропоновано методику розрахунку наближених спектрів показників фундаментального поглинання та дихроїзму на підставі експериментально виміряних дисперсій показників заломлення та двозаломлення кристалічних діелектриків. Ми детально опишемо методику розрахунків і наведемо нові результати досліджень для кристалічних діелектриків з точкою інверсії двозаломлення.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Співвідношення Крамерса–Кроніґа для компонент комплексного показника заломлення $\hat{n} = n + ik$ [1] можна записати, опускаючи символ інтеґрала в сенсі головного значення, у вигляді інтеґрального рівняння (ІР)

$$\frac{2}{\pi}\int\limits_0^\infty \frac{\omega' k(\omega')d\omega'}{\omega'^2-\omega^2} = n(\omega) - 1, \tag{2.1}$$

де ω та ω' — енергії фотонів відповідно в області прозорості та в областях фундаментального поглинання. Дисперсія $n(\omega)$ задана в області прозорості діелектрика $\omega_1 < \omega < \omega_2$, а невідомий спектр показника поглинання $k(\omega')$ — в областях $\omega' < \omega_1$ (збудження атомних коливань в ІЧ області) та $\omega' > \omega_2$ (збудження електронів в УФ та ВУФ області). Для діелектриків виконуються співвідношення $\omega_1 < 0.4$ еВ, $\omega_2 > 3$ еВ. Співвідношення (2.1) є частковим випадком ІР Фредгольма 1-го роду [5],

$$\int\limits_a^b R(x,s)y(s)ds = f(x), \quad c \le x \le d, \tag{2.2}$$

для якого області $[a,b]$ та $[c,d]$ не перекриваються, $[a,b] \neq [c,d]$. Тут $R(x,s)$ — ядро, а $y(s)$ — шуканий розв'язок ІР.

Запишемо ІР (2.1) у такому вигляді

$$\frac{2}{\pi}\int\limits_0^{\omega_3} \frac{\omega' k(\omega')d\omega'}{\omega'^2-\omega^2} + \frac{2}{\pi}\int\limits_{\omega_3}^\infty \frac{\omega' k(\omega')d\omega'}{\omega'^2-\omega^2} \tag{2.3}$$
$$= n(\omega) - 1 = I_{03} + I_{3\infty}.$$

Під час розрахунків енергію ω_3 прирівнювали до 50 еВ. Ця енергія фотонів повністю перекриває оптичні переходи валентних електронів у найнижчу зону провідності, які в основному формують дисперсію показника заломлення в області прозорості практично усіх діелектриків. В області $\omega' > \omega_3$ показник поглинання $k(\omega')$ апроксимували степеневою залежністю

$$k(\omega) = k(\omega_3)\left(\frac{\omega_3}{\omega'}\right)^p \tag{2.4}$$

з показником степеня $p = 7/2$ [6]. Враховуючи, що для інтеґрала $I_{3\infty}$ виконується співвідношення $\omega^2 << {\omega'}^2$, його можна обчислити аналітично з урахуванням виразу (2.4) для $k(\omega')$:

$$I_{3\infty} \approx \frac{2}{\pi}\int\limits_{\omega_3}^{\infty} \frac{\omega k(\omega) d\omega}{\omega^2} = \frac{2k(\omega_3)}{\pi p}. \tag{2.5}$$

Після цього задача зводиться до розв'язування такого ІР:

$$\frac{2}{\pi}\int\limits_{0}^{\omega_3} \frac{\omega' k(\omega') d\omega'}{{\omega'}^2 - \omega^2} = n(\omega) - 1 - \frac{2k(\omega_3)}{\pi p} \tag{2.6}$$

$$= n'(\omega) - 1.$$

Оскільки для діелектрика показник поглинання в області прозорості $[\omega_1, \omega_2]$ дорівнює нулю, то інтеґрал I_{03} розбивається на два:

$$\frac{2}{\pi}\int\limits_{0}^{\omega_1} \frac{\omega' k(\omega') d\omega'}{\omega^2 - \omega^2} + \frac{2}{\pi}\int\limits_{\omega_2}^{\omega_3} \frac{\omega' k(\omega') d\omega'}{{\omega'}^2 - \omega^2} \tag{2.7}$$

$$= n'(\omega) - 1.$$

Перший робить внесок у дисперсію $n(\omega)$ від коливної (фононної) підсистеми діелектрика, а другий — від його електронної підсистеми. У співвідношенні (2.7) енергії ω_1 та ω_2 означають відповідно верхню межу коливного та нижню межу електронного фундаментальних спектрів поглинання. Внесок електронних збуджень у дисперсію $n(\omega)$ значно перевищує відповідний внесок від фононної частини фундаментального спектра, оскільки ширина електронного спектра (20–40 еВ) на два порядки перевищує ширину фононного (0–0.4 еВ), а значення порівнюваних показників поглинання — одного порядку. Тому для адекватного (експериментальна точність визначення показника заломлення $\delta n = 10^{-4}$) опису дисперсії $n(\omega)$ співвідношенням (2.7) область інтеґрування $[\omega_2,\ \omega_3]$ необхідно розбити на достатньо велику кількість N_e ділянок (у нашому випадку $N_e = 37$) з різними значеннями показника поглинання $k(\omega'_j)$, $\ j = 2, \ldots, N_e + 1$, а залежність $k(\omega')$ в області $[0,\ \omega_1]$ замінити одним значенням $k(0.5\omega_1)$, яке відповідає одному ефективному осцилятору $\omega_{1\mathrm{e}} = 0.5\omega_1 = 0.2$ еВ. Обмеження N_e значенням $N_e = 37$ у нашому випадку забезпечує таке розбиття спектра поглинання $k(\omega')$, при якому можливе відтворення характерної для області 20–40 еВ структури з відстанню між екстремумами $\Delta\omega' \geq 1$ еВ.

Отже, інтеґральне рівняння (2.7) записували у вигляді $N = N_e + 1 = 38$ лінійних рівнянь з N невідомими $k(\omega'_j)$, $\ j = 1, 2, \ldots, N$,

$$\sum_{j=1}^{N} R(\omega'_j, \omega_i) k(\omega'_j) r(\omega'_j) = n'(\omega_i) - 1, \tag{2.8}$$

$$i, j = 1, 2, \ldots N,$$

де $r(\omega'_j)$ — нормуючі коефіцієнти, значення яких залежить тільки від вибору мережі частот ω'_j. Систему рівнянь (2.8) розв'язували методом найменших квадратів, у якому вибирали такий найбільший ранґ характеристичної матриці, щоб мінімізувати евклідову норму

$$\|k\| = \sqrt{\sum_j k_j^2}$$

і одержати додатні значення розв'язку $k(\omega'_j)$ [7]. У правій частині рівнянь (2.6)–(2.8) є невідома величина $k(\omega_3)$, тому рівняння (2.7) розв'язували з застосуванням методу послідовних наближень [2].

Співвідношення (2.5) дає змогу легко оцінити внесок оптичного поглинання у високоенергетичній області спектра $\omega_3 > 50$ еВ у дисперсію показника заломлення діелектрика $n(\omega)$ в області прозорості. Якщо замість $k(\omega_3)$ підставити в це співвідношення типове значення $k(\omega_3) = 0.2$, то цей внесок $\delta n = I_{3\infty} \approx 0.036$, що становить приблизно 2.5% від типового значення показника заломлення ($n \sim 1.5$) досліджуваних кристалічних діелектриків. Однак нагадаємо, що наведена оцінка правильна лише у випадку степеневого зменшення показника поглинання в області $\omega_3 > 50$ еВ з показником степеня $p = 7/2$ (2.5). Якщо для якогось певного матеріалу показник поглинання $k(\omega')$ спадатиме повільніше зі збільшенням енергії фотона ω' або в цій області ($\omega' > \omega_3 > 50$ еВ) будуть наявні інтенсивні та широкі смуги поглинання, то згаданий вище внесок δn у дисперсію показника заломлення $n(\omega)$ може стати більшим, ніж 2.5%, однак не набагато. Невелике значення цього внеску пояснюється найперше великою різницею $({\omega'}^2 - \omega^2)$, яка стоїть в знаменнику виразу (2.7).

З іншого боку, необхідно зазначити, що для обчислення реальних значень показника поглинання $k(\omega')$ діелектрика в області $[\omega_2,\ \omega_3]$ врахування поглинання в області $\omega' > \omega_3$ має суттєве значення. Дослідження свідчать, що у випадку $I_{3\infty} = 0$ значення $k(\omega')$ в області $\omega' < \omega_3$ перевищують відповідні значення у випадку $I_{3\infty} \neq 0$ у 1.5–2.0 рази. Отже, для одержання реальних значень показника фундаментального поглинання в області збудження валентних електронів $\omega' < 50$ еВ за цією методикою необхідно враховувати фундаментальне поглинання у високоенергетичній області спектра $\omega' > 50$ еВ згідно з [6].

Експериментальний спектр (дисперсія) показника заломлення $n(\omega)$ досліджуваного матеріалу використовували для обчислення спектра поглинання $k(\omega')$ шляхом розв'язування ІР (2.7). Одержаний спектр $k(\omega')$ використовували для повторного обчислення відповідної дисперсії $n_c(\omega)$ (за цією ж формулою) та нев'язки $\delta n(\omega) = n(\omega) - n_c(\omega)$ початкової та розрахованої $n_c(\omega)$ величин. Ця нев'язка є наслідком, зокрема, похибки ($\sim 10^{-4}$) експериментального вимірювання дисперсії $n(\omega)$. З метою ілюстрації останнього зауваження на рис. 1 показаний спеціально підібраний випадок, який буває в слабко анізотропному кристалі $LiKSO_4$. З цього прикладу бачимо, що розрахована дисперсія різниці показників заломлення $(n_z - n_x)_c$ добре описує дисперсію експериментальної різниці $(n_z - n_x)$, на якій явно видно статистичні відхилення за рахунок похибки вимірювань.

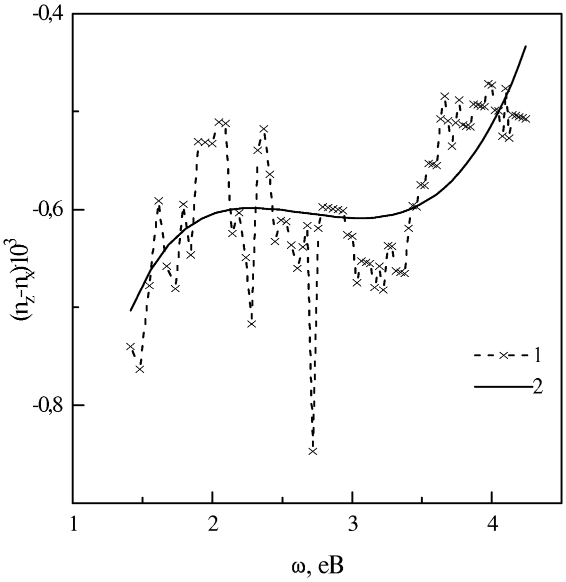

Рис. 1. Дисперсії різниці показників заломлення кристала $LiKSO_4$ для двох поляризацій світла в області прозорості: 1 – експериментальна $(n_z - n_x)$; 2 – обчислена $(n_z - n_x)_c$ за формулою (2.3).

З рис. 1, зокрема, зрозуміло, що вхідні дані щодо дисперсії показника заломлення $n(\omega)$ необхідно готувати якомога ретельніше, щоб позбутися великих статистичних відхилень від гладкої кривої. Тому потрібно вибрати такі координати $x = f_1(\omega)$ та $y = f_2(n)$, щоб одержана крива $y = y(x)$ мала мінімільну кривизну. Враховуючи характер функціональної залежності $n = f(\omega)$ у співвідношенні Крамерса–Кроніґа (2.1), можна стверджувати доцільність описування залежності $n(\omega)$ в координатах $\omega^2 - (n-1)^{-1}$. Справді, якщо припустити, що у фундаментальній області спектра наявний тільки один осцилятор з енергією ω', тоді інтеґрування у формулі (2.1) не буде, і дисперсія показника заломлення $n(\omega)$ матиме вигляд прямої лінії в координатах $\omega^2 - (n-1)^{-1}$ (штрихова лінія на рис. 2).

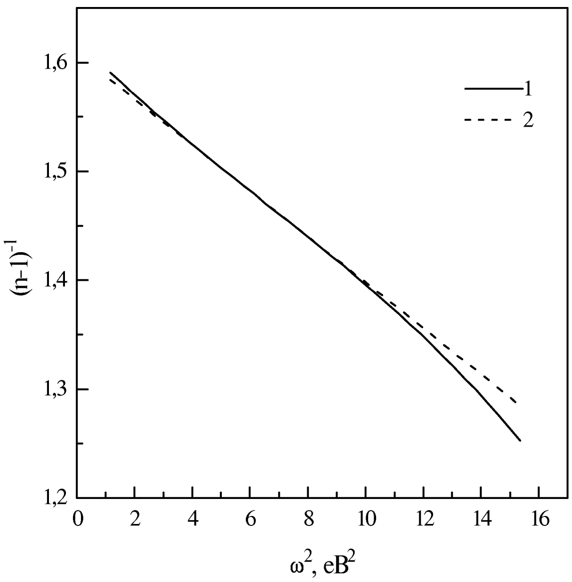

Рис. 2. Крива дисперсії показника заломлення $n_x(\omega)$ кристала біфталату калію (C_6H_4) COOHCOOK: 1 – відносно прямої лінії, 2 – в координатах $\omega^2 - (n-1)^{-1}$.

Застосоване нами подання дисперсії показника заломлення в координатах $\omega^2 - (n-1)^{-1}$ дає змогу оцінити також коректність експериментальних даних $n(\omega)$ для конкретного діелектрика. Дослідження показали, що коректні дисперсійні залежності $n(\omega)$ діелектриків у координатах $\omega^2 - (n-1)^{-1}$ мають типовий вигляд (рис. 2), для якого перша похідна $d(n-1)^{-1}/d\omega^2$ збільшується за абсолютною величиною з наближенням до смуги фундаментального поглинання. Якщо, наприклад, абсолютна величина похідної $d(n-1)^{-1}/d\omega^2$ зменшується зі збільшенням ω^2 в області, близькій до краю фундаментального електронного поглинання, то це свідчить про наявність певної області нереальних, від'ємних значень у спектрі фундаментального поглинання і є підставою для критичної оцінки достовірності початкових даних $n(\omega)$. За виглядом дисперсії показника заломлення $n(\omega)$ у координатах $\omega - n$ важко зробити висновок про її коректність чи некоректність.

Запропонований метод одержання спектра фундаментального поглинання перевіряли за допомогою такого випробування. Спочатку відомий спектр $k_i(\omega')$ (крива 1 на рис. 3) гіпотетичного матеріалу в області $\omega' > 5.0$ еВ використали для обчислення дисперсії $n(\omega)$ в області 0.4–5.0 еВ за формулою (2.1) з максимально можливою для заданого комп'ютера точністю до 15-ї значущої цифри після коми. Потім шляхом розв'язування того ж ІР (1) обчислений відповідний спектр поглинання $k(\omega')$ (крива 2 на рис. 3). Як видно з рис. 3, у цьому випадку навіть порівняно вузькі спектральні смуги добре відтворюються, якщо вони розміщені достатньо близько до низькоенергетичного краю області фундаментального поглинання. Отже, показана принципова коректність використаного в роботі методу розрахунку.

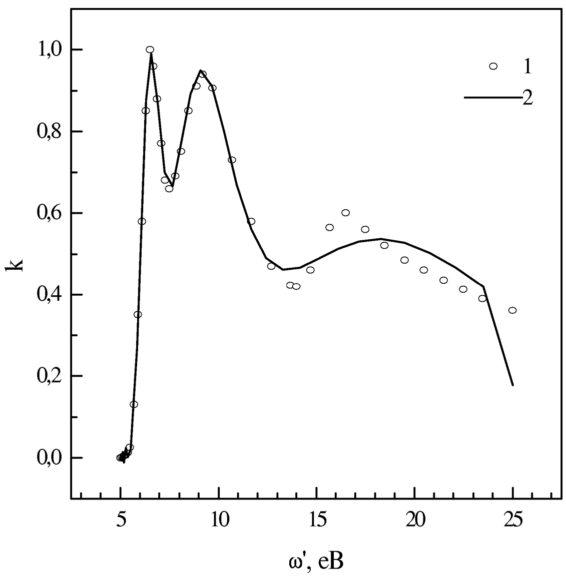

Рис. 3. Спектри фундаментального поглинання гіпотетичного матеріалу: 1 – тестовий (вхідний); 2 – обчислений з інтеґрального рівняння (2.3).

ІР Крамерса–Кроніґа (2.1) можна записати окремо для двох взаємно перпендикулярних i- та j-напрямків поляризації світла в анізотропному середовищі, яким є переважна більшість кристалічних діелектриків (кристали середніх та низьких сингоній). Віднявши почленно відповідні ІР, одержимо нове ІР, яке зв'язує дисперсію двозаломлення кристала $n_i(\omega) - n_j(\omega) = \Delta n_{ij}(\omega) = \Delta n_l(\omega)$ з його фундаментальним дихроїзмом $k_i(\omega') - k_j(\omega') = \Delta k_{ij}(\omega') = \Delta k_l(\omega')$:

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \Delta k_l(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} = \Delta n_l(\omega). \tag{2.9}$$

Індекси i, j та l набувають значення $i, j, l = 1, 2, 3$, які відповідають кристалофізичним напрямкам x, y та z. Знаходження спектрів фундаментального дихроїзму кристалічних діелектриків становить особливий інтерес, оскільки їхнє пряме вимірювання позв'язане з додатковими експериментальними труднощами — одержанням поляризованого випромінювання в УФ та ВУФ областях спектра $\omega' > 5$ еВ. Зважаючи також на обмежену точність вимірювань спектрів дзеркального відбиття $R(\omega')$ у ВУФ області ($\delta R{\sim}5\%$), які є чи не єдиним джерелом інформації про фундаментальне поглинання $k(\omega')$, можна стверджувати, що для дослідження слабкоанізотропних кристалів запропонований метод розрахунку дихроїзму $\Delta k(\omega')$ на основі дисперсії двозаломлення $\Delta n(\omega)$ є практично єдино доступним. Розроблена нами методика розрахунку спектрів фундаментального дихроїзму $\Delta k(\omega')$ кристалічних діелектриків за їхніми дисперсіями двозаломлення $\Delta n(\omega)$ в області прозорості дає змогу дослідити, зокрема, особливий клас кристалів, які мають точку інверсії знака двозаломлення (ІЗД) $\Delta n(\omega) = 0$, тобто точку перетину кривих дисперсій показників заломлення $n_i(\omega)$.

III. ЗІСТАВЛЕННЯ ТЕОРЕТИЧНИХ РОЗРАХУНКІВ ОПТИЧНИХ СПЕКТРІВ З ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ОДЕРЖАНИМИ

Явище ІЗД простежується в багатьох оптично одновісних та двовісних кристалах, з одновісних кристалів, зокрема, у таких: CdS, CdSe, ZnO, AgJ, GeSe, MgF_2, Al_2O_3, $AgGaS_2$, $CuGaS_2$, $CdGa_2S_4$, $CdSiP_2$, $CdGaP_2$ [8–10]. Серед двовісних кристалів явище ІЗД також трапляється часто (кристали групи сеґнетової солі $KNaC_4H_4O_8{\cdot}4H_2O$, біфталату калію (C_6H_4) COOHCOOK, K_2SO_4, $LiKSO_4$, $(NH_4)_2BeF_4$, та ін.) [11]. Цікаво, що явище ІЗД виникає навіть у кубічних кристалах при їх одновісній деформації, яка призводить до зниження симетрії: GaAs, ZnTe, Ge, GaSb, KCl, KBr, KJ [12, 13]. В усіх перелічених вище випадках висновки про наявність точки ІЗД робили на підставі спектрів показників заломлення $n(\omega)$ або двозаломлення $\Delta n(\omega)$, які вимірювали методами призми або інтерференційно-поляризаційним [14] з абсолютною точністю 10^{-4}–10^{-5}.

Отже, явище ІЗД досліджували для багатьох кристалів діелектриків та напівпровідників, однак майже не вивчений зв'язок між наявністю ІЗД в області прозорості та особливостями оптичних спектрів фундаментального поглинання. Це пов'язане найперше зі значними експериментальними труднощами дослідження анізотропії спектрів фундаментального поглинання кристалів. З іншого боку, теоретичні розрахунки електронної енергетичної структури кристалів на рівні одержання надійних оптичних спектрів фундаментального дихроїзму $\Delta k(\omega')$, які б пояснили наявні дисперсії двозаломлення $\Delta n(\omega)$, сьогодні ще не виконані. Це пояснюється труднощами виконання першопринципних (*ab-initio*) розрахунків з якомога меншою кількістю наближень, зокрема, в багатоелектронній задачі. Для обґрунтування ІЗД, як звичайно, обмежуються констатацією того, що це явище пов'язане з потужними поляризованими лініями на краю фундаментального поглинання [15]. За допомогою розробленого нами методу на основі дисперсій двозаломлення $\Delta n(\omega)$ можна розрахувати спектри фундаментального дихроїзму $\Delta k(\omega')$ й одержати інформацію для кількісного обґрунтування явища ІЗД в кристалах. Ці спектри можуть бути корисними, якщо використовувати їх разом з першопринципними розрахунками та прямими експериментальними вимірюваннями спектрів фундаментального дихроїзму.

Відомі різні випадки спектральних залежностей двозаломлення $\Delta n(\omega)$, у тім числі з наявністю точки ІЗД. Аналіз співвідношення (2.9) свідчить, що усі залежності $\Delta n(\omega)$ можна пояснити двома якісно різними спектрами фундаментального дихроїзму $\Delta k(\omega')$: без зміни знака фундаментального дихроїзму та з його зміною один або декілька разів у досліджуваній області електронної частини спектра $[\omega_2, \omega_3]$ (у позначеннях формули (2.7)). З цього погляду наявність точки ІЗД є частковим випадком останнього варіанта залежності $\Delta k(\omega')$, коли внески в $\Delta n(\omega)$ від областей з додатними та від'ємними значеннями дихроїзму Δk компенсуються для енергії ω_i, яка ще належить області прозорості $[\omega_1, \omega_2]$.

Користуючись співвідношенням (2.9), можна визначити деякі корисні для подальшого аналізу характеристики зв'язку $\Delta n(\omega)$ та $\Delta k(\omega')$. Продиференціювавши ліву і праву частини ІР (2.9) по ω, одержимо:

$$2\omega \frac{2}{\pi} \int\limits_{\omega_2}^{\infty} \frac{\omega' \Delta k(\omega') d\omega'}{({\omega'}^2 - \omega^2)} = \frac{d(\Delta n(\omega))}{d\omega}. \qquad (3.1)$$

(У цьому випадку врахована тільки смуга фундаментального електронного поглинання). Зі співвідношення (3.1) випливає, що, по-перше, абсолютне значення похідної $\Delta n'(\omega)$ монотонно збільшується зі збільшенням ω (тобто з наближенням до краю фундаментального поглинання ω_2) і, по-друге, абсолютне значення цієї похідної пропорційне, зокрема, до абсолютного значення фундаментального дихроїзму $|\Delta k(\omega')|$. Наслідком першого зауваження є те, що за рахунок тільки фундаментального електронного дихроїзму можлива тільки одна точка ІЗД в області прозорості кристала.

Якщо проаналізувати співвідношення (2.9) та аналогічне до (3.1), беручи до уваги тільки фононну підсистему кристала ($\omega' < \omega_1 \sim 0.4$ еВ $< \omega$), то можна переконатися у монотонному зменшенні абсолютного значення похідної двозаломлення $\Delta n'(\omega)$ зі збільшенням ω. Отже, за рахунок тільки дихроїзму фононної підсистеми теж можлива тільки одна точка ІЗД.

У реальному випадку дисперсію двозаломлення $\Delta n(\omega)$ формують одночасно електронні і фононні осцилятори. Під час накладання залежностей $\Delta n_e(\omega)$ та $\Delta n_{\text{ф}}(\omega)$ від кожної з цих двох підсистем кристала, формується саме така залежність $\Delta n(\omega)$, яку спостерігали в експерименті. З урахуванням зазначеної вище монотонності абсолютних значень похідних $\Delta n'_e(\omega)$ і $\Delta n'_{\text{ф}}(\omega)$ та двох різних можливих знаків ("+" або "–") окремо для кожної з величин $\Delta n_e(\omega)$ та $\Delta n_{\text{ф}}(\omega)$, очевидним є те, що в області прозорості кристалічного діелектрика може бути найбільше дві точки ІЗД.

Проаналізувавши співвідношення (2.9) щодо появи однієї точки ІЗД (наприклад, за рахунок тільки електронного дихроїзму), одержимо таку очевидну умову:

$$-\int\limits_{\omega_2}^{\omega_i'} \frac{\omega' \Delta k(\omega') d\omega'}{{\omega'}^2 - \omega_i^2} = \int\limits_{\omega_i'}^{\infty} \frac{\omega' \Delta k(\omega') d\omega'}{{\omega'}^2 - \omega_i^2}, \qquad (3.2)$$

де точка ω_i' задовольняє умову $\Delta k(\omega_i') = 0$, а ω_i означає точку ІЗД в області прозорості кристала. Умову появи точки ІЗД можна узагальнити на випадок, коли в області фундаментального поглинання є більше однієї точки інверсії знака дихроїзму, $\Delta k({\omega_i'}^{(1)}) = \Delta k({\omega_i'}^{(2)}) = \ldots = \Delta k({\omega_i'}^{(N)}) = 0$. У цьому випадку в лівій частині співвідношення (3.2) буде сума інтеґралів з від'ємним дихроїзмом, $\Delta k(\omega') < 0$, а в правій — з додатним, $\Delta k(\omega') > 0$.

Для оцінки внесків у дисперсію двозаломлення $\Delta n(\omega)$ від електронних та фононних осциляторів уважатимемо, що значення двозаломлення $\Delta n(\omega)$ пропорційне до середнього показника заломлення $\bar{n}(\omega)$, а фундаментального дихроїзму $\Delta k(\omega)$ — до середнього показника поглинання $\bar{k}(\omega)$. Розглянемо такі типові значення характерних енергій: $\omega_1 = 0.4$ еВ, $\omega_i = 2.2$ еВ ($\lambda = 563.6$ нм), $\omega_2 = 5$ еВ, $\omega_3 = 25$ еВ. Відомо, що типові (середні) значення показників поглинання діелектриків в області фононного поглинання $k_{\text{ф}} \sim 1$ [16], а в області електронного поглинання $\omega' < 25$ еВ $k_e \sim 0.5$ [1]. Користуючись співвідношенням (2.7), одержимо такі оцінки внесків у показник заломлення: $n_{\text{ф}}(\omega) - 1 \approx -0.01$, $n_e(\omega) - 1 \approx 0.5$. Звідси бачимо, що внесок електронних збуджень у показник заломлення діелектрика в області прозорості в 50 разів перевищує відповідний внесок від фононних збуджень. Припускаючи, що відносні значення дихроїзму фундаментального поглинання в електронній та фононній областях одного порядку , $\Delta k_e/k_e \sim \Delta k_{\text{ф}}/k_{\text{ф}}$, цей самий висновок можна зробити і щодо їхніх внесків у двозаломлення кристалічного діелектрика.

Зважаючи на останні числові оцінки, можна стверджувати, що наявність в області прозорості діелектрика одної точки ІЗД (особливо поблизу електронного краю фундаментального поглинання) пов'язана з відповідними особливостями тільки електронного дихроїзму. Фононний дихроїзм у цьому випадку даватиме незначну поправку до положення точки ІЗД. Коли ж в області прозорості є дві точки ІЗД, то одна з них (та, що ближче до фононної області поглинання) існує лише за рахунок особливого співвідношення між електронним та фононним дихроїзмом.

Прикладом до описаних вище міркувань щодо двох точок ІЗД є дисперсії двозаломлення кристалів групи сеґнетової солі (СС) [17–20]. У кристалі СС при кімнатній температурі спостерігається точка інверсії знака похідної двозаломлення (ІЗПД) [19]. Завдяки останньому зі зниженням температури кристала до 4.2 К в довгохвильовій частині спектра $\Delta n(\omega)$ ($\omega < 1.5$ еВ) очікується і друга точка ІЗД (рис. 4). Характерними особливостями спектра фундаментального дихроїзму в цьому випадку є, по-перше, великі абсолютні значення фононного дихроїзму $\Delta k_{\text{ф}}$ та, по-друге, протилежні знаки електроного дихроїзму Δk_e в області біля низькоенергетичного краю поглинання та фононного дихроїзму $\Delta k_{\text{ф}}$ (рис. 5).

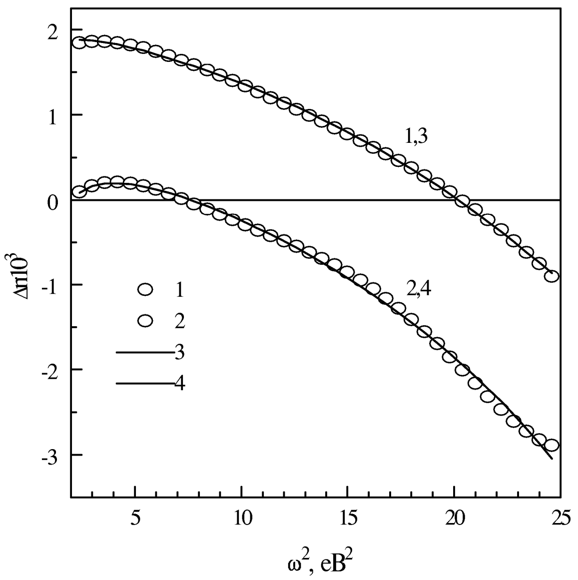

Рис. 4. Дисперсії двозаломлення $\Delta n = n_y - n_z$ кристала СС в координатах $\omega^2 - \Delta n$: 1, 3 – при температурі 294 К; 2, 4 – при температурі 4.2 К; 1, 2 – експериментальні; 3, 4 – обчислені за формулою (2.3).

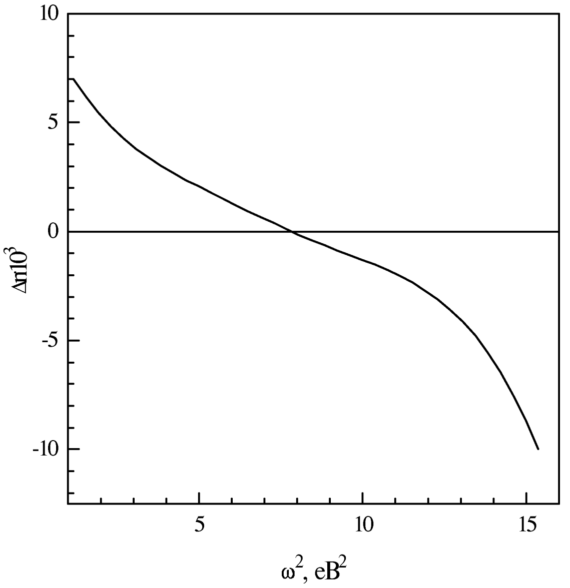

Рис. 6. Дисперсія двозаломлення $\Delta n = n_y - n_x$ кристала БФК в координатах $\omega^2 - \Delta n$ при кімнатній температурі.

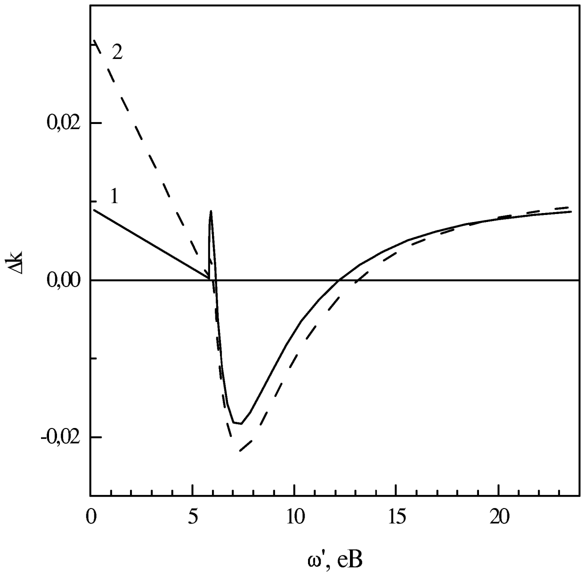

Рис. 5. Спектри фундаментального дихроїзму $\Delta k = k_y - k_z$ кристала СС: 1 – при температурі 294 К; 2 – при температурі 4.2 К.

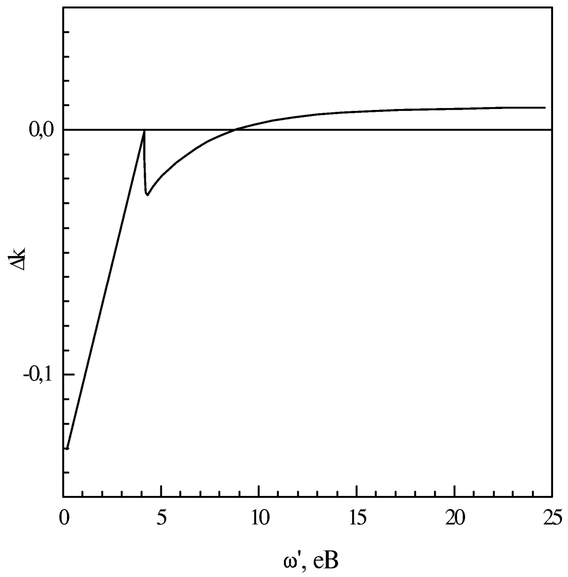

Рис. 7. Спектр фундаментального дихроїзму $\Delta k = k_y - k_x$ кристала БФК при кімнатній температурі.

Подібні спектральні залежності двозаломлення з точкою ІЗПД простежуються для кристалів АСС ($NH_4NaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) та ДСС ($KNaC_4D_4O_6 \cdot 4D_2O$), однак друга точка ІЗД не досягається в області $\lambda < 850$ нм [17–20]. Вона, очевидно, може виявитися в області $\lambda > 850$ нм. З аналізу виникнення двох точок ІЗД та згаданих експериментальних результатів [17–20] випливає, що необхідною умовою спостереження двох точок ІЗД є наявність точки ІЗПД.

На рис. 6 показано дисперсію двозаломлення кристалів біфталату калію БФК [21], а на рис. 7 — відповідний розрахований нами спектр фундаментального дихроїзму. Спільною особливістю спектрів кристалів БФК та СС (див. рис. 5, 7) є наявність областей енергій з додатними та від'ємними значеннями електронного дихроїзму Δk. Незважаючи на те, що двозаломлення $\Delta n(\omega)$ поблизу краю фундаментального електронного поглинання в БФК помітно більше від аналогічного в СС, спектри фундаментального електронного дихроїзму $\Delta k(\omega')$ обох кристалів суттєво не відрізняються. Це пояснюється, зокрема, тим, що характери фундаментального фононного дихроїзму в БФК та СС протилежні як за значенням, так і за знаком (див. рис. 5, 7). На відміну від СС, у БФК спостерігають однакові знаки фононного та низькоенергетичного електронного дихроїзму.

Подібність кривих $\Delta k(\omega')$ в ультрафіолетовій частині спектра для різних кристалів свідчить, очевидно, про відповідну спільну особливість комбінованої густини електронних станів, пов'язану з просторовим розподілом активних валентних електронів. Оптично активні валентні електрони елементарної комірки кристала можна розділити за енергіями їхнього збудження (енергії фотонів ω'). Завдяки накладанню симетрії локального електричного поля кристалічного оточення на симетрію електронних станів певного атома їхня фактична симетрія знижується згідно з відомим принципом Кюрі [22]. Виникає відповідна анізотропія оптичного поглинання, яку формально можна пов'язувати з анізотропією густини електронних станів, тобто з анізотропією густини енергетично виділеної групи електронів. Подібно до відомого поняття індикатриси показників заломлення можна ввести поняття індикатриси показників фундаментального поглинання та індикатриси густини відповідних електронних станів. Причому останні дві є функціями енергії електронних збуджень ω', тобто електронам з різними енергіями збудження відповідатимуть індикатриси (можливо еліпсоїди), в загальному випадку різної витягнутості.

Отже, реакцію електронів у кристалі на оптичне випромінювання, що поширюється в напрямку X_i можна зобразити у вигляді сукупності еліпсів зі спільним центром та напрямками осей X_j та X_m, де i, j, m — індекси, що можуть набувати значення $1, 2, 3$, і задовольняють правило циклічної перестановки [23].

На рис. 8 показано два такі еліпси, які відповідають напрямку X_i поширення світла та двом енергіям ω_1' і ω_2'. Довжини півосей конкретного еліпса пропорційні до відповідних (за поляризацією світла) показників фундаментального поглинання k_j, k_m, а різниця $\Delta k_i = k_j - k_m$ — до значення дихроїзму для відповідної енергії фотона (ω_1' або ω_2'). Для наочності вибрано різні масштабні множники для різних еліпсів таким чином, щоб лінії еліпсів не перетиналися і щоб зовнішній еліпс відповідав групі зовнішніх, найбільш слабо зв'язаних електронів, а внутрішній — електронам з більшими енергіями зв'язку та енергіями збудження ω'. Використавши таке уявлення анізотропії фундаментального поглинання кристала та описані вище спектри $\Delta n(\omega)$ та $\Delta k(\omega')$, можна стверджувати таке: усім випадкам наявності точки ІЗД властива протилежна витягнутість характерних еліпсів (див. рис. 8), що відповідає протилежним знакам дихроїзму $\Delta k(\omega')$ для двох характерних енергій фотонів. Тому зауважимо, що в переважній більшості кристалів без точки ІЗД на розрахованих за дисперсіями двозаломлення $\Delta n(\omega)$ спектрах фундаментального дихроїзму $\Delta k(\omega')$ є ділянки з різними знаками Δk. На нашу думку, це відображає певну загальну особливість електронної підсистеми анізотропного середовища.

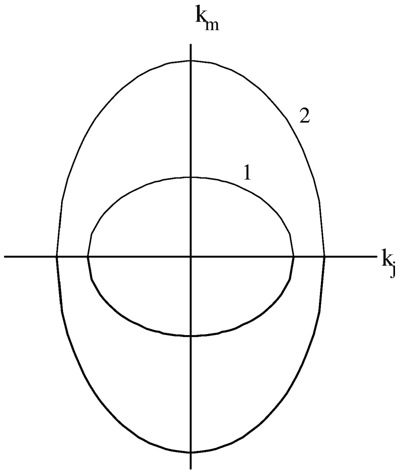

Рис. 8. Приклад перерізів індикатрис показника фундаментального поглинання k кристала для двох енергій фотона ω_1' (1) та ω_2' (2) при наявності точки інверсії знака дихроїзму $\Delta k = k_j - k_m$ в області $\omega_1' < \omega' < \omega_2'$.

Відомо, що одновісне механічне напруження зменшує симетрію кристалів, зокрема кубічних. У багатьох таких кристалах виникають навіть точки ІЗД [12, 13, 25]. До таких кристалів належить, зокрема, Ge, вплив одновісних тисків на який досліджували досить ґрунтовно [24, 25]. Виявляється, що енергетична структура одновісно деформованого кристала Ge характеризується перерізами у вигляді еліпсів різної витягнутості на координатній площині $q_x - q_y$ ($\mathbf{q}$ — хвильовий вектор електрона), які відповідають різним кінетичним енергіям електронів [24]. Дисперсія індукованого механічним тиском двозаломлення $\Delta n(\omega)$ кристала Ge також має точки ІЗД [25] і, згідно з нашими висновками, характерний спектр фундаментального дихроїзму $\Delta k(\omega')$ з двома областями енергій ω', що відповідають різним знакам Δk.

Узагальнюючи описані факти, можна зробити висновок, що в одновісно деформованих ізотропному або анізотропному середовищах знак анізотропії оптичної характеристики в області фундаментального поглинання, пов'язаної з анізотропією його електронної енергетичної структури, змінюється залежно від характерної енергії електронів (термін "знак анізотропії оптичної характеристики" має зміст, аналогічний до відомого в кристалооптиці терміна "знак анізотропії одновісної оптичної індикатриси"). Згідно з нашими даними, внаслідок монотонної зміни енергії зв'язку електронів значення і знак анізотропії густини валентних станів, від яких, зокрема, залежать відповідні значення і знак фундаментального дихроїзму, змінюються періодично. На нашу думку, ця властивість є наслідком, з одного боку, принципу Неймана щодо відповідності симетрій електронного розподілу та зовнішньої симетрії (симетрії форми) кристала, а з іншого — дії принципу мінімальності енергії електронної системи кристала. У цьому випадку згадана вище періодичність значення і знака анізотропії електронних характеристик реалізується, можливо, через кулонівську взаємодію груп електронів з різними енергіями зв'язку.

[1] В. В. Соболев, В. В. Немошкаленко, *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Наукова думка, Киев, 1988).

[2] Б. В. Андриевский, Н. А. Романюк, Опт. и спектроск. **76**, 605 (1994).

[3] Б. В. Андрієвський, М. О. Романюк, Укр. фіз. журн. **40**, 174 (1995).

[4] Б. В. Андрієвський, М. О. Романюк, І. О. Хвищун, Укр. фіз. журн. **40**, 176 (1995).

[5] А. Ф. Верлань, В. С. Сизиков, *Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы. Справочное пособие* (Наукова думка, Киев, 1986).

[6] L. C. Feldman, J. W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* (North–Holland Publ., New-York–Amsterdam–London, 1986).

[7] А. Н. Малышев, *Введение в вычислительную линейную алгебру* (Наука, Новосибирск, 1991).

[8] Л. Е. Соловьев, В. С. Рудаков, Вестн. ЛГУ. Физика, химия **16**, 170 (1967).

[9] Л. Е. Соловьев, В. С. Рудаков, Вестн. ЛГУ. Физика, химия **4**, 23 (1968).

[10] Б. В. Бокуть, Кристаллография **37**, 1356 (1992).

[11] М. Романюк, Фізичний збірник НТШ (Львів), **1**, 291 (1993).

[12] А. Х. Зильберштейн, Л. Е. Соловьев, Опт. и спектроск. **43**, 906 (1977).

[13] Л. Е. Соловьев, М. О. Чайка, Опт. и спектроск. **60**, 252 (1986).

[14] Н. М. Меланхолин, *Методы исследования оптических свойств кристаллов* (Наука, Москва, 1970).

[15] М. Л. Сусликов, Ю. А. Хазитарганов, Опт. и спектроск. **72**, 614 (1992).

[16] М. Борн, Хуан Кунь, *Динамическая теория кристаллических решеток* (Иностр. лит., Москва, 1958).

[17] М. О. Романюк, В. М. Габа, О. М. Костецький, Укр. фіз. журн. **26**, 304 (1981).

[18] В. М. Габа, М. О. Романюк, А. В. Франів, Укр. фіз. журн. **27**, 333 (1982).

[19] Н. А. Романюк, В. М. Габа, А. М. Костецкий, Опт. и спектроск. **54**, 186 (1983).

[20] В. М. Габа, И. С. Желудев, А. М. Костецкий, Н. А. Романюк, Изв. АН СССР, сер. физ. **47**, 633 (1983).

[21] Л. М. Беляев, Г. С. Беликова, Л. Б. Гильварг, Опт. и спектроск. **29**, 985 (1970).

[22] И. С. Желудев, *Симметрия и ее приложения* (Атомиздат, Москва, 1976).

[23] Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская. *Основы кристаллофизики* (Наука, Москва, 1979).

[24] Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус, *Симметрия и деформационные свойства в полупроводниках* (Наука, Москва, 1972).

[25] S. Riskaer, I. Balslev, Phys. Lett. **21**, 16 (1966).

CALCULATION OF OPTICAL SPECTRA IN THE FUNDAMENTAL ABSORPTION RANGE FOR CRYSTALS WITH THE INVERSION OF BIREFRINGENCE SIGN

B. Andriyevsky, M. Romanyuk
Ivan Franko Lviv State University, Chair of Experimental Physics
8 Kyrylo and Mefodij Str., Lviv UA–290005, Ukraine

A new method for the fundamental absorption spectra calculation of crystalline dielectrics on the basis of experimentally measured refractive index dispersion in the range of transparency has been presented. Peculiarities of fundamental dichroism spectra (electron and phonon) of crystals possesing the inversion of birefringence sign in the region of transparency have been studied. Characteristic inversion of the fundamental dichroism sign and the respective change of valence electron parameters anisotropy durring the change of the characteristic electron energy have been investigated.