

ПАРАМЕТРЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ И ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПОЛОС ПЕРЕХОДОВ СОЕДИНЕНИЙ Mg_2X (X — Si, Ge, Sn)

В. Вал. Соболев^{1*}, А. И. Калугин², Е. А. Антонов²

УДК 537.226

¹ Ижевский государственный технический университет им. М. Т. Калашникова, 426069, Ижевск, Россия; e-mail: Soboleff.val@yandex.ru

² Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской АН, 426067, Ижевск, Россия; e-mail: ackad1976@yandex.ru, slick25@mail.ru

(Поступила 9 октября 2020)

Определены и сопоставлены спектры 16 оптических функций группы соединений Mg_2X (X — Si, Ge, Sn) в области 1—11 эВ при 77 К. Установлены их основные особенности и общие закономерности. Расчеты выполнены на основе экспериментальных спектров отражения $R(E)$ с помощью соотношений Крамерса—Кронига и аналитических формул, связывающих оптические функции. Интегральные спектры мнимой части диэлектрической функции $\varepsilon_2(E)$ разложены на элементарные полосы переходов в области 1.5—6.0 эВ с использованием усовершенствованного беспараметрического метода объединенных диаграмм Арганда с учетом эффективного количества валентных электронов, формирующих отдельные элементарные полосы. У соединений Mg_2X (X — Si, Ge, Sn) вместо пяти-шести максимумов и ступенек интегральных спектров выявлено в среднем в шесть раз больше элементарных компонент переходов, обусловленных экситонными и межзонными переходами. Определены и сопоставлены энергии максимумов и площади выделенных элементарных компонент полос переходов трех соединений. На основе известных теоретических расчетов для выявленных элементарных компонент переходов предложена их предполагаемая природа и локализация. Построена зависимость энергий максимумов выделенных полос переходов от параметра решетки трех соединений.

Ключевые слова: Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn , оптическая функция, межзонный переход, экситон, диэлектрическая проницаемость, объемные потери энергии электронов, соотношения Крамерса—Кронига, объединенная диаграмма Арганда.

The spectra of sixteen optical functions of the group of compounds Mg_2X (X — Si, Ge, Sn) in the range of 1—11 eV at 77 K have been determined and compared. Their main features and general regularities have been established and compared. The calculations are performed on the basis of the experimental reflection spectra $R(E)$ using the Kramers–Kronig relations and analytical formulas connecting optical functions. The integral spectra of the imaginary part of the dielectric function $\varepsilon_2(E)$ are decomposed into elementary transition bands in the 1.5–6.0 eV region using an improved nonparametric method of combined Argand diagrams, taking into account the effective number of valence electrons forming individual elementary bands. For Mg_2X compounds (X — Si, Ge, Sn), instead of five to six maxima and shoulders in the integral spectra, an average of six times more elementary components of transitions caused by excitonic and interband transitions were revealed. The energies of the maxima and areas of the selected elementary components of the transition bands of three compounds are determined and compared. On the basis of the known theoretical calculations, the supposed nature and localization for the revealed elementary components of the transitions are

PARAMETERS OF FUNDAMENTAL OPTICAL FUNCTIONS AND ELEMENTARY TRANSITION BANDS FOR COMPOUNDS Mg_2X (X — Si, Ge, Sn)

V. Val. Sobolev^{1*}, A. I. Kalugin², E. A. Antonov² (¹ M. T. Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, 426069, Russia; e-mail: Soboleff.val@yandex.ru; ² Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426067, Russia; e-mail: ackad1976@yandex.ru, slick25@mail.ru)

proposed. A diagram is proposed for the dependence of the energies of the maxima of the selected transition bands on the lattice parameter of the three compounds.

Keywords: Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn , optical function, interband transition, exciton, dielectric constant, volume electron energy losses, Kramers–Kronig relations, combined Argand diagram.

Введение. Полупроводниковые термоэлектрические соединения Mg_2X (X — Si, Ge, Sn) и их твердые растворы перспективны для современной твердотельной электроники. Они обладают высокой термостойкостью, устойчивостью к агрессивным и окислительным средам, химической инертностью [1]. Бинарные соединения на основе магния Mg_2X (X — Si, Ge, Sn), твердые растворы Mg_2Si с Mg_2Ge или Mg_2Sn , сплавы на основе Mg_2Si демонстрируют уникальные термоэлектрические свойства: высокие коэффициенты Зеебека и электропроводность, низкую теплопроводность и превышающие единицу значения безразмерной термоэлектрической добротности. Это делает их одними из наиболее эффективных материалов для высокотемпературных термогенераторов (в диапазоне температур 500—800 К), позволяет использовать в аэрокосмической, военной промышленности и в качестве термоэлектрических холодильников [2—5].

Кристаллическая структура Mg_2X — антифлюорит с кубической гранцентрированной решеткой, пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) и постоянными решетки $a = 0.6336, 0.6385$ и 0.6765 нм для Mg_2Si , Mg_2Ge и Mg_2Sn соответственно [6]. У кристаллов групп Mg_2X и A^{IV} зоны Бриллюэна (ЗБ) аналогичны, но у соединений Mg_2X в элементарной ячейке (ЭЯ) три атома [7]. Все три материала обладают непрямой запрещенной зоной, экспериментальные ширины которой $E_{gi} \cong 0.77, 0.74$ и 0.36 эВ для Mg_2Si , Mg_2Ge и Mg_2Sn соответственно [7—9]. По оценкам [10, 11], спин-орбитальное расщепление верхней валентной зоны (ВВЗ) в точке Γ ЗБ для Mg_2Si и Mg_2Ge составляет 0.03 и 0.2 эВ, а в точке L для Mg_2Sn — 0.16 эВ.

Для исследования зонной структуры рассматриваемых соединений в широкой области энергий применен метод спектров отражения [11—14]. Для нормировки отражения методом призмы по спектрам преломления [12] получены оценочные значения коэффициента отражения соединений Mg_2Si , Mg_2Ge и Mg_2Sn в области прозрачности $0.32, 0.31$ и 0.37 соответственно. В [11, 13] получены спектры отражения свежих зеркальных сколов монокристаллов Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn в области 1.5 — 12.5 эВ при $T = 293$ К и в области 1.5 — 5 эВ при $T = 77$ К. В спектре отражения Mg_2Si обнаружено пять пиков: интенсивный с дублетной структурой при 400 нм, два менее интенсивных в области 300 нм, очень слабый пик при 222 нм и слабо разрешенный пик при 450 нм. В спектре Mg_2Ge наиболее интенсивны шесть структур: слабый пик при 480 нм, интенсивный пик с дублетной структурой при 350 нм, дублет в области 270 нм, менее интенсивный пик при 200 нм и ступенька в области 130 нм; в спектре отражения Mg_2Sn выявлено шесть структур: самый интенсивный дублетный пик в области 400 нм, два менее интенсивных при 300 нм и два широких слаборазрешенных пика ~ 660 и 800 нм. В более широком интервале энергий 1 — 11 эВ спектры отражения $R(E)$ трех соединений получены при 77 К [14]. Результаты [11, 13, 14] в основном согласуются по положению и количеству структур, обнаруженных в спектрах отражения. На основе известных теоретических расчетов зон и спектров $\epsilon_2(E)$ [7] в работе [15] для рассматриваемых монокристаллов предложена и обсуждена природа максимумов спектров отражения в области 1 — 10 эВ [11, 13].

Электронная структура соединений Mg_2X (X — Si, Ge, Sn) и их твердых растворов рассчитана различными методами [1—5, 7, 16—27]: псевдопотенциала [21, 22], эмпирического псевдопотенциала [7], псевдопотенциала из первых принципов [1, 17, 26], в том числе с учетом релятивистских эффектов [27], гибридного функционала и в приближении GW [2], в рамках теории функционала электронной плотности [3, 5, 25], линейаризованных присоединенных плоских волн ($LAPW$) в модификации $Wien2k$ [4], Корринга—Кона—Ростокера в приближении когерентного потенциала ($KKR-CPA$) [18, 19], линейаризованных присоединенных плоских волн с полным потенциалом ($FPLAPW$) в приближении локальной плотности (LDA) [23], динамического экранирования кулоновского потенциала с использованием функции Грина (приближение GW) и учетом многочастичных эффектов [24]. Электронные структуры и рассчитанные по ним спектры $\epsilon_2(E)$ рассматриваемых материалов подобны. Результаты расчетов их энергетических зон несколько различаются спин-орбитальным расщеплением ВВЗ и расположением нижней зоны проводимости (НЗП). Максимум ВВЗ во всех теоретических расчетах расположен в точке Γ и образован в основном p -орбиталями, а минимум НЗП находится возле точки X , причем НЗП в этой области ЗБ состоит из двух близко расположенных подзон [1, 2, 7, 21].

В работе [7] энергетические зоны рассматриваемых соединений рассчитаны по двум моделям: в одной форм-факторы подбирались для согласования с оптическими экспериментальными данными, в другой — с использованием форм-факторов отдельных атомов соединений. Из модели межзонных переходов по известной формуле рассчитан спектр $\varepsilon_2(E)$ [7], затем по нему с применением соотношения Крамерса—Кронига — спектр $\varepsilon_1(E)$. Согласно [21], у Mg_2Si , Mg_2Ge вершина валентной зоны сформирована p -состояниями, а НЗП — состояниями s -симметрии. В [21] расчетные значения E_{gi} (1.7 и 1.6 эВ) более чем в два раза выше экспериментальных для Mg_2Si и Mg_2Ge .

Структуры полученных теоретических спектров $\varepsilon_2(E)$ анализировались в [7, 21] по модели критических точек. Половина переходов обладала симметрией типа M_0 , три перехода — симметрией M_1 , другие — M_2 и M_3 , однако такие переходы, согласно теории критических точек, не могут формировать максимумы оптических спектров. Энергетические зоны трех соединений Mg_2X в [22], использовавшие по четыре форм-фактора для Si, Ge, Sn и по два форм-фактора для Mg, сходны с результатами [7, 21]. В [23] получены заниженные в ~ 4 —7 раз энергии непрямой запрещенной зоны E_{gi} соединений в сравнении с экспериментальными данными. Теоретические максимумы ε_2 получены при энергиях 2.72 и 3.0 эВ (Mg_2Si), 2.12, 2.9, 3.6 (Mg_2Ge), 2.0, 2.5, 3.6 эВ (Mg_2Sn). Предполагается, что они обусловлены межзонными переходами в точках Γ , L , X ЗБ. Теоретические показатели преломления в области прозрачности заметно больше экспериментальных данных. В работе [1] методом псевдопотенциала для Mg_2Si получено сильно заниженное значение E_{gi} , но представлены расчетные спектры ε_1 , ε_2 , n , k , R и других оптических функций, что важно для сопоставлений. В [2] с использованием гибридно-функциональных расчетов с учетом многочастичных эффектов получены ширины запрещенной зоны 0.835, 0.759 и 0.244 эВ для Mg_2Si , Mg_2Ge и Mg_2Sn соответственно, согласующиеся с экспериментом. Для корректировки заниженных расчетных значений E_{gi} в [3, 27] учитывались многочастичные и релятивистские эффекты. Коэффициенты Зеебека, рассчитанные в [3], хорошо согласуются с экспериментом. Влияние эффектов спин-орбитального взаимодействия на электронную структуру рассматриваемых Mg_2X проанализировано в [2], влияние экситонных эффектов на оптические свойства силицида и германида магния — в [24]. Метод GW дает энергии межзонных переходов в точках Γ , L и X , а также значения E_{gi} и спектр ε_2 , близкие к экспериментальным данным. Дублетная структура НЗП твердых растворов $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7$) в окрестности точки X детально рассмотрена в [18].

Согласно современным теоретическим данным [28], оптические спектры неметаллических соединений в широкой области энергии определяются в значительной степени экситонными (многочастичными) эффектами. Однако теория метастабильных экситонов пока отсутствует. Исходя из многолетних теоретических расчетов энергетических зон, плотностей состояний и спектров $\varepsilon_2(E)$, нельзя однозначно сделать выводы о ширине непрямой запрещенной зоны E_{gi} соединений Mg_2X , величине расщепления ВВЗ, структуре спектра $\varepsilon_2(E)$ и природе его максимумов в широкой области энергии, руководствуясь моделями межзонных переходов, экситонных переходов и комбинированной моделью этих двух эффектов. В экспериментальных спектрах отражения трех рассматриваемых кристаллов имеются пять-шесть максимумов и ступенек в области 1—11 эВ, а их теоретические спектры $\varepsilon_2(E)$ содержат лишь два-три максимума. Это свидетельствует о несовершенстве теоретических расчетов. В них также недостаточно аргументированы локализация и предполагаемая природа этих максимумов в ЗБ. Чтобы преодолеть противоречия между теоретическими расчетами электронной структуры соединений и экспериментальными данными, требуется дополнительная более детальная информация об особенностях полос переходов в оптических спектрах, чем только известные спектры отражения этих материалов в области 1—11 эВ [11, 13, 14].

Цель настоящей работы — получение более детальной количественной информации об оптических свойствах, ожидаемой сложной электронной структуре, параметрах, предполагаемой природе и локализации полос переходов на основе сопоставления оптических спектров соединений Mg_2X .

Методика расчетов. Одной из важных фундаментальных проблем физики твердого тела является электронная структура. Изучать ее принято путем анализа многочисленных проявлений взаимодействия света с веществом посредством обширного комплекса из 16 фундаментальных оптических функций [29]: коэффициенты отражения $R(E)$ и поглощения $\alpha(E)$; показатели преломления $n(E)$ и поглощения $k(E)$; реальная $\varepsilon_1(E)$ и мнимая $\varepsilon_2(E)$ части диэлектрической поперечной функции $\varepsilon(E)$; реальные ($\text{Re}\varepsilon^{-1}$, $\text{Re}(1+\varepsilon)^{-1}$) и мнимые ($-\text{Im}\varepsilon^{-1}$, $-\text{Im}(1+\varepsilon)^{-1}$) части продольных функций ε^{-1} и $(1+\varepsilon)^{-1}$; эффективное число валентных электронов $n_{\text{eff}}(E)$, участвующих в переходах до данной энергии E и др.

В широкой области энергии, как правило, известен только спектр отражения $R(E)$ при почти нормальном падении света на образец. Чтобы на его основе рассчитать полный комплекс из 16 фундаментальных оптических функций, применен пакет специальных компьютерных программ на основе интегральных соотношений Крамерса—Кронига и известных аналитических формул связи оптических функций, а также методы экстраполяции функции $R(E)$ в неизмеренные области.

В экспериментальных спектрах твердых тел оптические переходы, как правило, сильно перекрываются. Поэтому многие из них структурно не наблюдаются в интегральных кривых поперечной $\varepsilon_2(E)$ и продольной функций $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$. Поэтому еще одной фундаментальной проблемой спектроскопии является определение полного набора наиболее интенсивных переходов и их параметров: энергий E_i максимума и полуширины H_i , площади S_i и силы осциллятора f_i . Математически задача разделения интегральной спектральной кривой на элементарные составляющие считается некорректной, имеющей бесконечное множество решений с различными наборами параметров переходов. Ввиду исключительной важности проблемы многочисленные работы посвящены ее решению различными методами воспроизведения спектров отражения и диэлектрической проницаемости с большим количеством подгоночных параметров и возможных моделей полос переходов. Форму контура изолированной полосы в большинстве работ выбирают в виде лорентциана с тремя параметрами. Для разложения интегрального спектра $\varepsilon_2(E)$ на элементарные поперечные составляющие применен многократно опробованный, беспараметрический усовершенствованный метод диаграмм Арганда [30]. Он позволяет наиболее корректно разложить интегральную кривую $\varepsilon_2(E)$ на простые компоненты, при этом каждая выделенная элементарная полоса определяется энергией максимума E_i , полушириной H_i и силой осциллятора f_i . Функции характеристических потерь электронов $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$, $\text{Re}\varepsilon^{-1}$ связаны простыми аналитическими формулами с $\varepsilon_2(E)$ и $\varepsilon_1(E)$ [31]. Поэтому для каждой выделенной поперечной полосы в спектре $\varepsilon_2(E)$ можно рассчитать ее продольный аналог в спектрах объемных потерь энергии электронов. Усовершенствованный метод объединенных диаграмм Арганда позволяет избавиться от занижающих интенсивность полос недостатков исходного метода разложения и корректно определить силы осцилляторов всех выделенных элементарных поперечных полос переходов и их продольных аналогов.

Результаты и их обсуждение. На основе экспериментальных спектров отражения сколов монокристаллов Mg_2Si , Mg_2Ge и Mg_2Sn при $T = 77$ К в области энергии 1—11 эВ [14] с учетом результатов [32—34] рассчитаны уточненные спектры 16 оптических функций для рассматриваемых соединений. Проведем сравнительный анализ результатов расчетов ключевых оптических функций.

Интегральные спектры $\varepsilon_1(E)$ соединений содержат по 4—5 структур (рис. 1, а, табл. 1). В области края собственного поглощения наблюдается слабая ступенька, которая имеет одинаковую природу в случае Mg_2Si и Mg_2Ge и совершенно иную природу в случае Mg_2Sn . Далее расположена самая интенсивная полоса с максимумом № 2, на коротковолновой стороне которой наблюдаются две слабые ступеньки в спектре Mg_2Si (№ 3, 4), а в спектре Mg_2Ge интенсивный пик (№ 3). В спектре Mg_2Sn на коротковолновом спаде полосы № 2 какие-либо структуры не проявляются. В спектрах $\varepsilon_2(E)$ соединений наблюдается 6—8 структур (рис. 1, б). При этом соотношение интенсивностей полос № 2—4 изменяется в сторону значительного усиления более коротковолновых структур № 3, 4 в спектрах Mg_2Si и Mg_2Ge . Кроме того, в области энергий 5—6 эВ дополнительно наблюдается широкая

Т а б л и ц а 1. Энергии (эВ) максимумов и ступенек (в скобках) оптических функций соединений Mg_2X (X — Si, Ge, Sn)

№	ε_1			ε_2			α			$-\text{Im}\varepsilon^{-1}$		
	Mg_2Si	Mg_2Ge	Mg_2Sn	Mg_2Si	Mg_2Ge	Mg_2Sn	Mg_2Si	Mg_2Ge	Mg_2Sn	Mg_2Si	Mg_2Ge	Mg_2Sn
1	(2.2)	(1.9)	—	2.6	2.2	—	2.6	2.2	—	2.5	2.2	—
2	2.7	2.4	(2.5)	2.8	2.6	(2.5)	(2.8)	(2.6)	(2.5)	(2.8)	2.7	2.5
3	(2.9)	2.8	2.6	3.0	3.0	2.9	(3.0)	(3.0)	(3.0)	3.1	(3.1)	(2.9)
4	(3.1)	(3.2)		3.1	(3.2)		3.2	3.3		(3.3)	(3.3)	
5	—	—	—	—	(3.7)	(3.2)	—	(3.7)	(3.2)	—	—	—
6	3.8	4.0	3.4	3.9	4.0	3.5	3.9	4.1	3.6	3.7	3.9	3.4
7	—	—	(3.8)	—	(4.4)	(3.9)	(4.3)	(4.4)	4.1	(4.2)	(4.4)	(3.9)
8	—	—	—	(5.4)	(5.5)	(5.2)	5.4	(5.5)	5.2	(5.2)	(5.4)	(5.0)

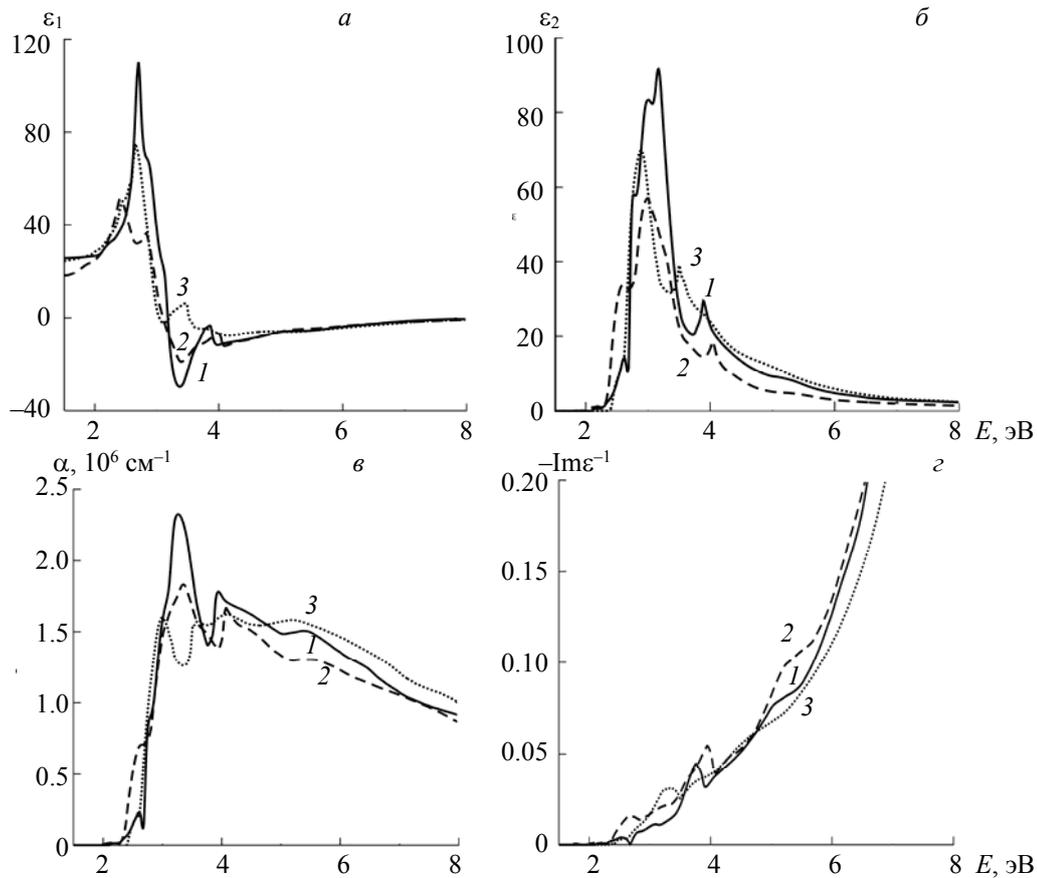


Рис. 1. Спектры ϵ_1 (а), ϵ_2 (б), α (в), $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ (г) кристаллов Mg_2Si (1), Mg_2Ge (2), Mg_2Sn (3)

ступенька № 8. Относительно максимумов экспериментального спектра отражения $R(E)$ максимумы-аналоги в спектрах ϵ_1 и ϵ_2 сдвинуты не более чем на 0.1 эВ, за исключением полосы № 1 спектра ϵ_2 , которая смещена в сторону больших энергий на 0.3—0.4 эВ. В спектрах $\epsilon(E)$ (рис. 1, в) и $-\text{Im}\epsilon^{-1}(E)$ (рис. 1, г) наблюдаются аналоги всех структур ϵ_2 . Однако максимумы № 2, 3 спектра поглощения едва заметны на фоне очень сильной полосы № 4. При больших энергиях в отличие от спектров $\epsilon_2(E)$ полосы $\epsilon(E)$ остаются весьма интенсивными, в том числе полоса № 8.

Большинство структур спектров Mg_2Si имеют аналоги в спектрах Mg_2Ge (кроме № 5 и 7 в спектрах $\epsilon_2(E)$ и № 5 в $\epsilon(E)$). Пик № 1 в спектре $\epsilon_2(E)$ Mg_2Si проявляется как очень слабая полоса для Mg_2Ge , смещенная на 0.4 эВ в сторону меньших энергий. Пик № 2 также сдвинут в спектре Mg_2Ge относительно своего аналога в Mg_2Si , но только на 0.2 эВ. Остальные структуры № 3, 4, 6, 8 либо совпадают по энергии, либо смещены в спектре Mg_2Ge в коротковолновую сторону не более чем на 0.1 эВ. Полоса № 7, по-видимому, очень слабая в спектре $\epsilon_2(E)$ Mg_2Si и проявляется в спектрах $\epsilon(E)$ и $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ только как ступенька примерно при той же энергии, что и ее аналог для Mg_2Ge .

Оптические спектры кристалла Mg_2Sn заметно отличаются от спектров Mg_2Si и Mg_2Ge сдвигом полос-аналогов. При этом пик № 1 отсутствует, а полосы № 3, 4 наблюдаются как одна бесструктурная полоса. Слабая полоса № 2 спектров $\epsilon_2(E)$ Mg_2Si и Mg_2Ge в Mg_2Sn проявляется как слабая ступенька, смещенная в сторону меньших энергий на 0.3 (относительно ее положения в спектре Mg_2Si) и на 0.1 эВ (в случае Mg_2Ge). Самые интенсивные полосы № 3, 4 также смещены на 0.1 эВ в сторону меньших энергий. Структуры Mg_2Sn при больших энергиях имеют сдвиг в ту же сторону ~0.5 эВ, т. е. намного больше. Их интенсивность в спектрах ϵ_2 выше в ~1.3 и 2.2 раза, чем для Mg_2Ge и Mg_2Si . Таким образом, заметно снижение интенсивности структур в области 2.0—2.5 эВ при переходе от Mg_2Si к Mg_2Ge и еще большее уменьшение, вплоть до исчезновения полос, в Mg_2Sn . В интервале 3.5—6.0 эВ наблюдается снижение интенсивности спектров диэлектрической проницаемости Mg_2Si по сравнению со спектрами Mg_2Sn и еще большее снижение интенсивности при переходе от Mg_2Si

к Mg_2Ge . Данное поведение можно объяснить особенностями строения зон в направлениях ΓL и ΓX в зависимости от аниона.

Для более детального анализа интегральные спектры $\varepsilon_2(E)$ разложены на элементарные компоненты в интервале 1.5—6.0 эВ (табл. 2). Всего выделено 34 различные компоненты, т. е. намного больше, чем проявляется в интегральных спектрах $\varepsilon_2(E)$. Для всех элементарных полос определены энергии E_i максимумов, полуширины H_i , площади S_i и силы осциллятора f_i . Большинство полос присутствуют в спектрах трех соединений. При этом установлены более точные значения смещений полос-аналогов в зависимости от аниона. Сдвиг полос Mg_2Si № 1—5 относительно их аналогов для Mg_2Ge уменьшается от 0.42 до 0.07 эВ. В интервале наиболее интенсивной полосы интегральных спектров $\varepsilon_2(E)$ 3.0—3.7 эВ энергии осцилляторов Mg_2Si и Mg_2Ge (№ 6—13) практически совпадают, а при больших энергиях (осцилляторы № 13—33) энергии осцилляторов в Mg_2Ge больше на ~0.1—0.15 эВ.

В случае Mg_2Sn вместо пяти осцилляторов № 1—5 выделены только два. Также вместо осцилляторов № 11, 12 и № 13, 14 Mg_2Si и Mg_2Ge в станниде димагния установлено только по одному осциллятору. В то же время вместо одной полосы № 18 в Mg_2Si и Mg_2Ge для станнида димагния получено

Т а б л и ц а 2. Энергии (E , эВ) и площади (S , эВ²) полос компонент спектров ε_2 , а также их теоретическая природа и локализация в зоне Бриллюэна

№	E			S			Переход
	Mg_2Si	Mg_2Ge	Mg_2Sn	Mg_2Si	Mg_2Ge	Mg_2Sn	
1	2.61	2.19	—	0.79	0.13	—	$\Gamma L V_{1,2} \rightarrow C_1$
2	—	2.48	—	—	2.23	—	$\Gamma X V_1 \rightarrow C_2$
3	2.76	2.60	2.52	4.45	7.39	0.94	$XK V_1 \rightarrow C_1$
4	2.84	2.72	—	4.35	2.06	—	$\Gamma X V_2 \rightarrow C_1$
5	2.93	2.86	2.70	5.43	2.95	3.27	$LKT V_1 \rightarrow C_1$
6	3.02	2.99	2.78	11.57	14.13	2.10	$\Gamma K V_1 \rightarrow C_1$
7	3.16	3.16	2.89	13.97	6.71	17.14	$\Gamma K V_1 \rightarrow C_1$
8	3.28	3.29	3.02	6.12	3.47	3.69	$KLW V_1 \rightarrow C_2$
9	3.39	3.38	3.13	4.11	2.53	3.10	
10	3.48	3.47	3.22	2.33	1.59	3.11	
11	3.58	3.55	3.30	1.82	0.89	2.12	$\Gamma X V_{1,2} \rightarrow C_2$
12	3.66	3.64		1.42	3.51		
13	3.74	3.79	3.39	1.36	1.67	3.34	
14	3.81	3.91		1.21	1.35		
15	3.90	4.04	3.50	3.16	2.37	3.18	$\Gamma L V_{1,2} \rightarrow C_2$
16	3.98	4.14	3.55	1.92	1.02	1.36	
17	4.06	4.17	3.61	0.98	0.21	1.66	
18	4.12	4.22	3.66	1.31	0.69	1.54	$LK V_2 \rightarrow C_1$
18'			3.70			1.01	
19	4.19	4.31	3.76	0.91	0.92	1.87	
20	4.25	4.39	3.83	1.00	0.63	2.00	
21	4.33	4.47	3.90	0.78	0.67	2.16	
22	4.40	4.54	3.98	1.68	0.54	1.54	$\Gamma X V_3 \rightarrow C_1$ $\Gamma K V_2 \rightarrow C_1$
23	4.50	4.62	4.05	1.50	0.73	1.88	
24	4.59	4.71	4.18	0.90	0.56	2.84	
25	4.70	4.80	4.29	1.19	0.48	1.94	
26	4.79	4.88	4.37	0.86	0.43	0.69	$\Gamma X V_3 \rightarrow C_{1,2}$
27	4.86	4.96	4.47	0.68	0.40	1.38	
28	4.95	5.04	4.55	0.89	0.48	1.78	
29	5.04	5.15	4.67	0.88	0.50	1.85	$\Gamma K V_2 \rightarrow C_1$ $KXL V_3 \rightarrow C_1$
30	5.15	5.25	4.80	1.09	0.58	1.21	
31	5.28	5.37	4.92	0.97	0.50	1.43	
32	5.40	5.46	5.02	0.96	0.34	1.03	
33	5.52	—	5.10	0.78	—	0.83	$\Gamma K V_3 \rightarrow C_1$

две компоненты № 18, 18'. Осцилляторы № 13—33 в Mg_2Sn сдвинуты на 0.45—0.59 эВ в сторону меньших энергий относительно аналогов в Mg_2Ge и на 0.3—0.49 эВ относительно Mg_2Si . В области наиболее интенсивной полосы $\varepsilon_2(E)$ сдвиг полос Mg_2Sn также примерно постоянен, но меньше в ~ 1.9 раза (0.25—0.30 эВ). При меньших энергиях полоса № 5 смещена на 0.16 эВ, а № 3 на 0.08 эВ в длинноволновую сторону.

На основе теоретических расчетов зон [2, 3, 18] и $\varepsilon_2(E)$ [7, 24] детально проанализирована природа выявленных переходов. На рис. 2 сопоставлены рассчитанные спектры ε_2 с теоретическими [24] (Mg_2Si , Mg_2Ge) и [7] (Mg_2Sn). Несмотря на то что теоретические спектры диэлектрической проницаемости кристалла Mg_2Si рассчитаны с учетом электронно-дырочного взаимодействия, для лучшего согласия с нашим расчетным спектром необходимо сдвинуть теоретический спектр на 0.16 эВ в сторону больших энергий. Кроме того, самая длинноволновая ступенька в теоретических расчетах сильно завышена по интенсивности, тогда как при больших энергиях теоретический спектр сильно занижен. В спектрах диэлектрической проницаемости кристалла Mg_2Ge наблюдается хорошее согласие по положению и интенсивности полос в области 3—4 эВ. При меньших энергиях теоретические структуры сильно сдвинуты в область меньших энергий (на 0.31 эВ). Известно, что для кремния значительную роль в формировании оптических свойств играют свободные и метастабильные экситоны, в германии их роль заметно слабее. В кристаллах Mg_2Si и Mg_2Ge валентные зоны, очевидно, образованы в основном состояниями аниона. Поэтому в [24] сравнительно хорошо воспроизводятся спектры германида магния и хуже спектры силицида магния. Наконец, в случае спектров Mg_2Sn теоретически хорошо предсказано положение двух наиболее интенсивных полос в области 2.5—4.0 эВ, но их интенсивность в 1.5—1.7 раз занижена. Длинноволновая полоса, присутствующая в теоретическом спектре ε_2 , в нашем расчетном спектре не проявляется. По-видимому, в [7] недостаточно корректно рассчитаны вероятности переходов методом псевдопотенциала. В теоретических спектрах полоса № 6 (табл. 1) проявляется очень слабо по сравнению с соответствующей полосой в расчетных спектрах. Возможно, это связано с ее экситонной природой.

Более детальный анализ на основе тонкой структуры спектров $\varepsilon_2(E)$ (табл. 2) позволяет установить некоторые дополнительные особенности электронного строения рассматриваемых кристаллов. Согласно расчетам зон [2, 3, 18] НЗП (C_1) в направлениях ΓX и ΓL ЗБ при переходе от Mg_2Si к Mg_2Ge опускается на 0.2—0.4 эВ, причем в направлении ΓL сдвиг больше, чем в ΓX . Это соответствует сдвигу полос № 1 двух кристаллов. В направлении ΓX переходы обусловлены осцилляторами № 2 и 4 в Mg_2Ge , а в Mg_2Si из-за отсутствия спин-орбитального расщепления — только осциллятором № 4. ВВЗ (V_1 , V_2) вырождены в Mg_2Si и расщеплены в Mg_2Ge и Mg_2Sn из-за спин-орбитального взаимодействия. Обычно ВВЗ образованы p -состояниями аниона. Поскольку интенсивность переходов $V_{1,2} \rightarrow C_1$ в направлениях ΓL и ΓX в Mg_2Si низкая, в Mg_2Ge еще меньше, а в Mg_2Sn вообще не наблюдается, можно предположить, что и НЗП образована преимущественно p -состояниями катиона и аниона. Это частично подтверждается теоретическими расчетами плотности состояний (DOS) в [1, 5, 35].

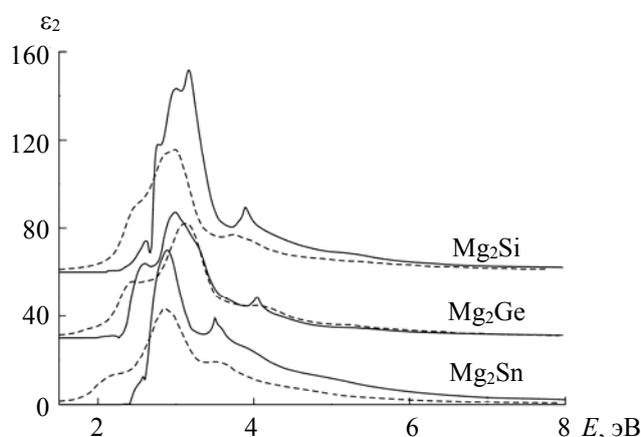


Рис. 2. Теоретические (штриховые линии) и экспериментально-расчетные (сплошные) спектры кристаллов Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn

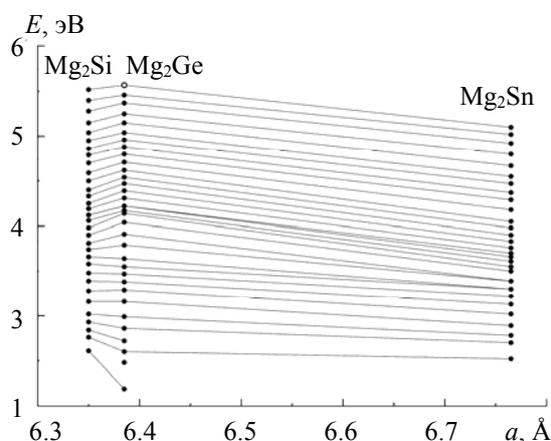


Рис. 3. Зависимость энергий E переходов соединений Mg_2X (X — Si, Ge, Sn) от параметра решетки a

Однако по интегральным спектрам DOS невозможно указать локализацию состояний в ЗБ. По нашим данным, доля p -состояний в НЗП в направлениях ГХ и ГЛ возрастает при переходе от Mg_2Si к Mg_2Ge и далее к Mg_2Sn . Поэтому вероятность этих переходов значительно уменьшается в ряду Mg_2Si – Mg_2Ge – Mg_2Sn вплоть до полного исчезновения полос. В направлении ГХ влияние p -состояний Sn приводит к запрету переходов $V_1 \rightarrow C_1$, и поэтому полосы № 2 и 4 не проявляются для Mg_2Sn .

В остальных направлениях ЗБ свободные состояния образованы в основном s -состояниями катиона (Mg), поэтому они являются разрешенными и слабо меняются в ряду Mg_2Si – Mg_2Ge – Mg_2Sn . В результате интенсивности интегральных спектров ϵ_2 и их тонкая структура схожи для трех соединений с учетом уменьшения E_g . При больших энергиях (>3.5 эВ) начинаются переходы в направлениях ГХ и ГЛ в более высокую зону проводимости (C_2), которые разрешены и очень интенсивны (полосы № 11–17 с наиболее интенсивной № 15). При этом положение зоны C_2 в Mg_2Si и Mg_2Ge примерно одинаково, а в Mg_2Sn она сильно опущена (на ~ 0.54 эВ относительно положения в Mg_2Ge), что меньше предсказываемого теоретического значения (0.7 эВ). При больших энергиях проявляются многочисленные переходы из нижележащих валентных зон (V_2, V_3) по всем направлениям ЗБ в основном в первую зону проводимости C_1 .

Построенная зависимость энергий переходов соединений Mg_2X (X — Si, Ge, Sn) от параметра решетки (рис. 3) позволяет разделить всю область переходов на группы: № 1–4, 12–15 (I группа); № 5–11 (II группа); № 16–33 (III группа). Переходы II группы характеризуются почти линейным изменением энергий переходов E_i с одинаковым наклоном от постоянной решетки a :

$$E_i(a) = \gamma(a_0 - a) + E_{i0},$$

где a_0, E_{i0} — постоянная решетки и энергии переходов Mg_2Si ; $\gamma = 0.634$ — тангенс угла наклона линейных зависимостей.

Осцилляторы II группы в основном обусловлены переходами в направлениях ЗБ ГК, ЛК, ЛW из ВВЗ в НЗП и частично в C_2 . Многочисленные осцилляторы III группы характеризуются одинаковой зависимостью энергии переходов от постоянной решетки. Кривые этих зависимостей параллельны друг другу и различаются лишь сдвигом по энергии. Эти осцилляторы обусловлены переходами во многих направлениях ЗБ (табл. 2) из валентных зон V_2 и V_3 в НЗП. Сходный характер зависимостей энергий переходов от постоянной решетки в группах II и III свидетельствует об идентичности природы соответствующих зон в указанных направлениях ЗБ рассматриваемых соединений.

Для зависимостей $E_i(a)$ осцилляторов I группы общая закономерность не выявлена. Эти осцилляторы обусловлены переходами в направлениях ГЛ, ГХ из ВВЗ в НЗП. Как указано выше, для этих соединений в V_1, V_2 и C_2 отмечено сильное влияние p -орбиталей аниона, вплоть до инверсии зон вблизи точки X ЗБ. По-видимому, этим и обусловлен сложный характер зависимостей $E_i(a)$ для переходов I группы. Запрещенный характер малоинтенсивных переходов из V_1, V_2 в C_1 приводит к отсутствию проявлений спин-орбитального расщепления в оптических спектрах рассматриваемых соединений.

Закключение. Установлены основные закономерности оптических спектров соединений Mg_2X (X — Si, Ge, Sn). При сопоставлении оптических функций трех родственных соединений выявлено, что большинство полос переходов проявляются в спектрах соединений с небольшим сдвигом по энергии, но значительным изменением интенсивности.

В результате разложений интегральных спектров диэлектрической функции на элементарные компоненты вместо наблюдаемых восьми структур выявлены 34 полосы. Для каждой полосы определены энергии максимумов и полуширины, интенсивность, площадь и сила осциллятора. На основе расчетов [2, 3, 18] определена теоретическая природа рассчитанных осцилляторов. В результате анализа тонкой структуры спектров ϵ_2 и зон трех соединений детально установлены общие особенности электронного строения, а также их различие в рассматриваемых соединениях. В частности, влияние аниона на зонную структуру наиболее сильно проявляется в направлениях ГХ, ГЛ для верхней валентной зоны и нижней зоны проводимости и заметно слабее для других направлений или зон. При анализе зависимостей энергий переходов от параметра решетки трех соединений выделены три группы осцилляторов, различающиеся локализацией в зоне Бриллюэна.

Результаты данной работы позволяют более детально анализировать электронную структуру и оптические свойства с учетом влияния аниона, а также расширяют возможности практического использования исследуемых и родственных соединений.

Работа выполнена в рамках темы НИР УдмФИЦ УрО РАН “Искусственный интеллект в разработке, обучении и сопровождении экспертных систем представления и использования знаний в естественно-научных, технических и социогуманитарных направлениях” АААА-А19-119092690104-4.

- [1] Qian Chen, Kan Chen, Qing Chen, Qing-quan Xiao, Quan Xie. *Key Eng. Mater.*, **727** (2017) 581—587
- [2] B. Ryu, S. Park, Eun-Ae Choi, J. de Boor, P. Ziolkowski, J. Chung, Su Dong Park. *J. Appl. Phys.*, (2019) 1—23
- [3] G. Shi, E. Kioupakis, *J. Appl. Phys.*, **123** (2018) 085114
- [4] J. J. Pulikkotil, D. J. Singh, S. Auluck, M. Saravanan, D. K. Misra, A. Dhar, R. C. Budhani. *Phys. Rev. B*, **86**, N 15 (2012) 1555204(1—8)
- [5] K. Kaur, S. Dhiman, R. Kumar. *Mater. Res. Express*, **4** (2017) 075509
- [6] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, E. A. Gurieva, I. S. Eremin, P. P. Konstantinov, A. Yu. Samunin, M. V. Vedernikov. *Phys. Rev. B*, **86**, N 74 (2006) 045207(1—5)
- [7] M. Y. Au-Yang, Marvin L. Cohen. *Phys. Rev.*, **178**, N 3 (1969) 1358
- [8] B. M. Rowe. *Termoelectrics Handbook*, CRC Press, Boca Ration (2006)
- [9] N. Savvides, H. Y. Chem. *J. Electron. Mater.*, **39** (2010) 2136
- [10] L. A. Lott, D. W. Lynch. *Phys. Rev.*, **141**, N 2 (1966) 681—687
- [11] С. Г. Кроиторю, В. В. Соболев. *Неорг. матер.*, **2**, № 3 (1966) 50—54
- [12] D. McWilliams, D. W. Lynch. *J. Opt. Soc. Am.*, **53**, N 2 (1963) 298—299
- [13] В. В. Соболев, В. И. Донецких, Е. Б. Соколов, Л. А. Ройтер. *ФТТ*, **12**, № 10 (1970) 2687—2691
- [14] W. J. Scouler. *Phys. Rev.*, **178**, N 3 (1969) 1353—1357
- [15] V. V. Sobolev. *Phys. Status Solidi (b)*, **49** (1972) 209—214
- [16] W. Lui, X. Tan, K. Yin, H. Lui, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, C. Uher. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, N 16 (2012) 166601 (1—5)
- [17] X. J. Tan, W. Lui, H. J. Lui, J. Shi, X. F. Tang, C. Uher. *Phys. Rev. B*, **85**, N 20 (2012) 2051212(1—10)
- [18] K. Kutorasinski, B. Wiendlocha, J. Tobola, S. Kaprzyk. *Phys. Rev. B*, **89** (2014) 115205
- [19] J. Bourgeois, J. Tobola, B. Wiendlocha, L. Chaput, P. Zvolenski, D. Berthebaud, F. Gascoin, Q. Recour, H. Scherrer. *Func. Mater. Lett.*, **6**, N 5 (2013) 1340005(1—14)
- [20] N. O. Folland. *Phys. Rev.*, **158** (1967) 764—775
- [21] Peter M. Lee. *Phys. Rev.*, **135**, N 4A (1964) 1110—1114
- [22] F. Aymerich, G. Mula. *Phys. Status Solidi*, **42** (1970) 697—704
- [23] O. Benhalal, A. Chahed, S. Kaksari, B. Abbar, B. Bouhafis, H. Aourag. *Phys. Status Solidi (b)*, **242**, N 10 (2005) 2022—2032
- [24] B. Arnaud, M. Alouani. *Phys. Rev. B*, **64**, N 3 (2001) 033202(1—4)
- [25] X. Tan, Y. Yin, H. Hu, Y. Xiao, Z. Guo, Q. Zhang, H. Wang, Guo-Qiang Liu, J. Jiang. *Ann. Phys.*, Berlin (2020) 1900543
- [26] Chen Qian, Xie Quan, Zhao Feng Juan, Cui Dong Meng, Li Xu Zhen, B. Arnaud, M. Alouani. *Chin. Sci. Bull.*, **55**, N 21 (2010) 2236—2242
- [27] J. de Boor, A. Berche, P. Jund. *J. Phys. Chem. C* (2020) 1—26
- [28] A. Reifer, F. Fuchs, C. Rodl, A. Schleife, F. Bechstead, R. Goldhahn. *Phys. Rev. B*, **84**, N 7 (2011) 075218(1—13)
- [29] В. В. Соболев. *Оптические свойства и электронная структура неметаллов. I. Введение в теорию*, Москва-Ижевск, Ин-т комп. исслед. (2012)
- [30] А. И. Калугин, Е. А. Антонов, Д. А. Перевошиков, В. Вал. Соболев. *Хим. физика и мезоскопия*, **21**, N 4 (2019) 604—610
- [31] В. В. Соболев. *Оптические свойства и электронная структура неметаллов. II. Моделирование интегральных спектров элементарными полосами*, Москва-Ижевск, Ин-т комп. исслед. (2012)
- [32] В. Вал. Соболев, В. В. Соболев. *Журн. прикл. спектр.*, **85**, N 4 (2018) 576—583 [V. Val. Sobolev, V. V. Sobolev. *J. Appl. Spectr.*, **85** (2018) 630—637]
- [33] В. Вал. Соболев, В. В. Соболев. *Изв. вузов. Физика*, **61**, N 7 (2018) 27—34
- [34] В. Вал. Соболев, В. В. Соболев. *Изв. вузов. Физика*, **62**, N 5 (2019) 69—76
- [35] Y. Li, T. Ma, Y. Ren, T. Liu, X. Zou. *Mater. Res. Express*, **7** (2020) 036533(1—15)