

УДК 539.1 PACS: 42.25.JA

ISSN 1729-4428

Я.О. Довгий¹, Я.П. Кость¹, І.Г. Маньковська¹, І.М. Сольський² Оцінка ширини гіроактивної екситонної зони кристала TeO_2

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет
вул. Кирила і Мефодія, 8, м. Львів, 79005, dovhyj@ukrpost.net

²Науково-виробниче підприємство „Карат”
вул. Стрийська, 202, м. Львів, 79031

Для гіротропного кристала парателуриту (TeO_2) оцінено ширину екситонної зони, відповідальної за дисперсію поворотної здатності у широкій області прозорості та прикорайовій області. Використана для цього формула (8) справедлива для випадку, коли оптична активність є кристалічного походження. При $T = 300 \text{ K}$ для TeO_2 отримано $\Delta E = 0,277 \text{ eV}$.

Ключові слова: гіротропія, парателурит, зонна структура, екситони.

Стаття постуила до редакції 25.11.2006; прийнята до друку 15.06.2007.

Традиційно у кристалооптичній літературі не акцентується увага на розрізненні лінійних та гіроактивних ефективних осциляторів (L- і G-осцилятори). Зокрема, у випадку гіротропних кристалів при аналізі дисперсії поворотної здатності $\vartheta(\lambda)$ та при розгляді рівнянь для показників заломлення право- і ліво-циркулярнополяризованих хвиль (тобто хвиль $E_y^{(n)} = iE_x^{(n)}$ та $E_y^{(n)} = -iE_x^{(n)}$), відповідні квантові процеси пов'язуються з участю однієї і тієї ж зони $E_i(\vec{k})$ чи рівня E_i і характеристичні параметри квантових переходів (резонансна частота ω_0 , сила осцилятора f , фактор загасання тощо) вважаються однаковими [1-4]. Недавно нами вперше на прикладі гіротропного напівпровідника парателуриту (TeO_2) була зроблена спроба розрізнити та ідентифікувати G- і L-осцилятори як за їхньою природою (G-осцилятор – екситонний, L-осцилятор міжзонного типу), так і за найголовнішими параметрами [5].

Чому щойно тепер, коли виповнилося 100 років осциляторній моделі речовин^{*}, стало можливим повернутися на новому рівні до цієї проблеми? Відповідь полягає в тому, що подібно як у фізиці напівпровідників суттєвий прорив півстоліття тому став можливим після розшифрування зонних структур Ge і Si, в оптиці гіротропних кристалів ідентифікація відповідних осциляторів не могла

донедавна бути зреалізованою без детального розшифрування структури оптичних функцій в широкому енергетичному діапазоні у глибині фундаментального спектра (див. рис. 1).

Парателурит належить до тетрагонального енантіоморфного класу симетрії (прост. група $D_4^4 = P4_12_1$ або енантіоморфна $D_4^8 = P4_32_1$). Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу [6], параметри ґратки $a = 4,8082 \text{ \AA}$ і $c = 7,6120 \text{ \AA}$. Елементарна комірка містить чотири формульні одиниці.

Відомо, що сполука TeO_2 існує і у молекулярній формі [7], де довжина зв'язку $\text{Te}=\text{O}$ $R_{\text{mol}} = 1,83 \text{ \AA}$, а кут між зв'язками становить 110° . Молекули TeO_2 (симетрія C_{2v}) не є оптично активними.

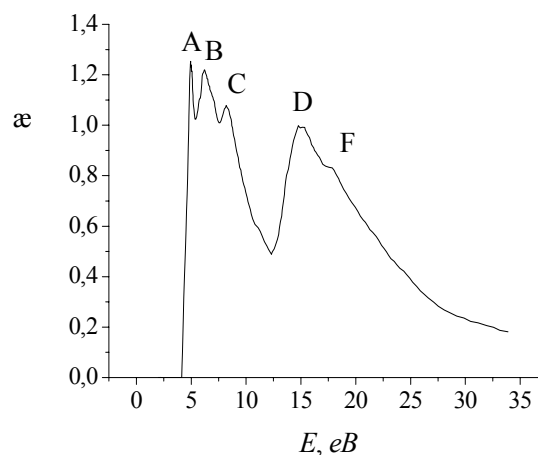


Рис. 1. Структура спектра фундаментального поглинання кристала TeO_2 [5].

^{*} Як відомо, після відкриття електрона (Дж. Томсон, 1897), у 1900-04 рр. П. Друде і Х. Лоренц розробили послідовну електронну теорію речовин (насамперед металів), так що концепцію і модель електронних осциляторів можна датувати 1904-им роком. Невдовзі після того з'явилися фундаментальні праці з динаміки ґратки (фононні осцилятори, М. Борн) і т.д.

При утворенні кристала парателуриту молекули TeO_2 майже зберігають свою конфігурацію і взаємно орієнтуються таким чином, щоб мінімізувалася енергія електростатичної (диполь-дипольної) взаємодії. За найновішими даними [8], $R_{\text{крст.}} = 1,878 \text{ \AA}$ і кут між Te-O зв'язками дорівнює 103° .

Таблиця 1

Координати атомів в елементарній комірці TeO_2

Атом	$x, \text{ \AA}$	$y, \text{ \AA}$	$z, \text{ \AA}$
Te_1	0,1289	0,1289	0,0000
Te_2	2,2752	2,5330	1,9030
Te_3	4,6793	4,6793	3,8060
Te_4	2,5330	2,2752	5,7090
O_1	0,6664	1,2386	1,4174
O_2	1,1655	3,0705	3,3204
O_3	4,1418	3,5696	5,2234
O_4	3,6427	1,7377	7,1264
O_5	3,0705	1,1655	4,2916
O_6	1,7377	3,6427	0,4856
O_7	1,2386	0,6664	6,1946
O_8	3,5696	4,1418	2,3886

Маючи координати атомів в елементарній комірці парателуриту (табл. 1), з'ясується, що кожен атом Te октаедрично оточений шістьма атомами кисню. Цю структуру зазвичай відносять до рутилоподібних. Але на відміну від типової ґратки рутилу (TiO_2), у TeO_2 кисневі октаедри навколо Te є суттєво zdeформованими. Із шести зв'язків є два короткі зв'язки ($1,878 \text{ \AA}$), два довші аксіальні зв'язки ($2,12 \text{ \AA}$) та два ще більше віддалені зв'язки, зумовлені т.зв. нерозділеними електронними парами [9]. На нашу думку, цим і зумовлюються специфічні анізотропні властивості цього матеріалу.

З кристалохімічної точки зору ґратка парателуриту може бути віднесена до ланцюжкової квазімолекулярної структури, в якій у напрямку осі четвертого порядку (головної оптичної осі c) вказані вище zdeформовані октаедри розташовуються ланцюжками за гвинтовою лінією (рис. 2), причому закрутка гвинта може бути як правою, так і лівою для відповідної енантіоморфної форми кристала.

Для вияснення зв'язку між енергетичною структурою та дисперсією поворотної здатності кристалів TeO_2 нами були проведені експериментальні вимірювання $\vartheta(\lambda)$ на високоякісних плоскопаралельних монокристалічних зразках TeO_2 , вирізаних перпендикулярно до оптичної осі кристала. Монокристали були вирощені методом Чохральського.

Дисперсію поворотної здатності ми вимірювали на автоматизованій спектrophотометричній установці, схема якої зображена на рис. 3. При вимірюваннях в

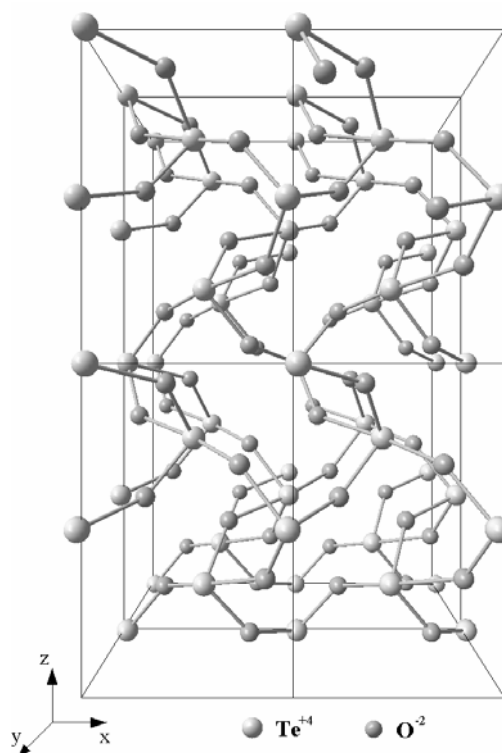


Рис. 2. Ланцюжкова структура ґратки TeO_2 .

області позорості та в області помітного крайового поглинання використовувалися зразки різної товщини (від $0,42 \text{ см}$ до 209 мкм).

У прикорній області ($\lambda > \lambda_g = hc/E_g$) крива дисперсії поворотної здатності парателуриту характеризується нормальним ходом і у широкому діапазоні спектра ($350\text{-}1200 \text{ нм}$) добре апроксимується формулою Чандрасекара [10]

$$\vartheta(\lambda) = \frac{S\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}, \quad (1)$$

де $S = 24,968$ і $\lambda_0 = 241,43 \text{ нм}$ ($E_0 = 5,135 \text{ eV}$). Параметр S є розмірним. Оскільки величину ϑ зазвичай виражають в град/мм , а λ в мкм , то

$$S = 24,968 \cdot \frac{\pi}{18} \cdot 10^{-8} \text{ радian} \cdot \text{см} = 4,3577 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Нами показано [5], що основним гіроактивним осцилятором, який визначає хід дисперсії поворотної здатності TeO_2 , є екситонний А-осцилятор (рис. 1).

Як видно з наведених в табл. 2 даних, значення ϑ , обчислене за формулою (1), добре узгоджується з експериментальними даними ($T = 300 \text{ K}$).

За умови, коли дисперсія поворотної здатності гіротропного напівпровідника пов'язана зі структурою однієї зони, тобто визначається одним ефективним гіроактивним осцилятором, функція $\vartheta(\lambda)$ залежатиме від ширини цієї зони.

Згідно [11], апроксимаційний параметр S формули (1) таким чином пов'язаний зі структурою екситонної зони:

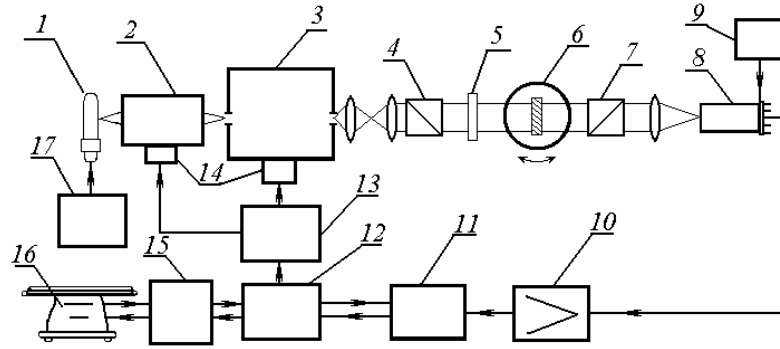


Рис. 3. Схема автоматизованої спектрополяриметричної установки.

1 – джерело випромінювання (дейтерієва лампа або лампа розжарення); 2 – освітлювач; 3 – монохроматор МДР-12; 4 – поляризатор; 5 – пластинка λ/4; 6 – поворотний столик, на якому кріпиться зразок; 7 – аналізатор; 8 – фотопомножувач (ФЭУ-100, ФЭУ-62); 9 – блок живлення фотопомножувача; 10 – підсилювач постійного струму; 11 – цифровий вольтметр; 12 – пристрій вводу-виводу; 13 – блок керування; 14 – крокові двигуни; 15 – комп’ютер; 16 – принтер; 17 – блок живлення джерела випромінювання.

Таблиця 2

Зіставлення експериментальних та апроксимаційних величин питомої поворотної здатності парателуриту

$\lambda, \text{мкм}$	$\vartheta_{\text{експ}}, \text{град/мм}$	$\vartheta_{\text{розрах}}, \text{град/мм}$	$\lambda, \text{мкм}$	$\vartheta_{\text{експ}}, \text{град/мм}$	$\vartheta_{\text{розрах}}, \text{град/мм}$
0,3684	587,389	565,226	0,5898	104,867	103,58
0,3717	553,540	540,746	0,5997	101,549	98,881
0,377	521,681	504,866	0,6116	96,903	93,669
0,381	487,832	480,27	0,6208	91,593	89,933
0,3849	455,310	458,108	0,6314	88,274	85,917
0,3915	420,132	424,194	0,6393	83,628	83,106
0,3994	387,611	388,669	0,6491	81,637	79,817
0,4086	355,088	353,03	0,661	77,655	76,095
0,4179	322,566	322,103	0,6702	73,673	73,403
0,4297	287,389	288,77	0,6808	73,009	70,484
0,4422	254,203	259,175	0,7005	67,035	65,525
0,462	220,354	221,383	0,7315	59,071	58,768
0,4838	189,159	189,154	0,7612	53,097	53,27
0,4983	172,566	171,712	0,8007	47,124	47,124
0,5095	159,956	159,95	0,8528	41,150	40,575
0,5187	151,327	151,232	0,9035	37,168	35,471
0,5286	142,699	142,677	0,9542	32,522	31,302
0,5398	134,071	133,903	1,005	30,531	27,841
0,549	128,097	127,327	1,0537	25,221	25,049
0,5602	120,133	119,998	1,1031	23,894	22,636
0,5694	115,487	114,472	1,1572	21,239	20,381
0,5806	110,177	108,276			

$$S = \frac{4\pi\lambda_0^2}{\hbar^2 c^2} \frac{a}{\omega_0} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}}, \quad (2)$$

де

$$a = \frac{e^2 \hbar}{2m} Nf. \quad (3)$$

Розглянемо область зміни \vec{k} у межах першої зони Бріллюена. Тоді ширину гіроактивної екситонної зони можна оцінити за формулою, яка впливає з (2):

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 c^3}{4\pi} \frac{S}{ad\lambda_0^3}, \quad (4)$$

де параметр a визначається із залежності $n(\lambda)$, d – стала ґратки в напрямі поширення світла в кристалі.

Крива дисперсії TeO₂ для поляризації $\vec{E} \perp \vec{c}$ з точністю до 0,1% апроксимується одноосциляторною формулою Друде-Зельмеєра (див. табл. 3):

Таблиця 3

Зельмеєрівська апроксимація $n(\lambda)$ в області нормальної дисперсії

λ , мкм	$n_{\text{експер}}$	$n_{\text{розрах}}$	λ , мкм	$n_{\text{експер}}$	$n_{\text{розрах}}$
0,4029	2,4316	2,4266	0,6426	2,2561	2,2585
0,4080	2,4255	2,4187	0,6543	2,2539	2,2552
0,4124	2,4198	2,4122	0,6653	2,2503	2,2522
0,4153	2,4144	2,4081	0,6777	2,2475	2,2490
0,4183	2,4090	2,4040	0,6909	2,2439	2,2459
0,4212	2,4044	2,4001	0,7048	2,2421	2,2428
0,4248	2,3990	2,3954	0,7194	2,2392	2,2397
0,4278	2,3943	2,3916	0,7318	2,2371	2,2372
0,4322	2,3879	2,3862	0,7413	2,2353	2,2355
0,4351	2,3836	2,3827	0,7508	2,2335	2,2337
0,4402	2,3771	2,3769	0,7625	2,2320	2,2317
0,4460	2,3714	2,3705	0,7749	2,2299	2,2297
0,4497	2,3660	2,3667	0,7873	2,2285	2,2278
0,4548	2,3610	2,3615	0,7998	2,2267	2,2259
0,4599	2,3553	2,3566	0,8114	2,2252	2,2243
0,4658	2,3492	2,3511	0,8202	2,2242	2,2231
0,4724	2,3431	2,3453	0,8297	2,2227	2,2218
0,4782	2,3370	2,3404	0,8465	2,2209	2,2198
0,4848	2,3320	2,3351	0,8582	2,2195	2,2184
0,4892	2,3277	2,3317	0,8706	2,2184	2,2170
0,4979	2,3202	2,3253	0,8823	2,2166	2,2157
0,5067	2,3145	2,3192	0,8940	2,2159	2,2145
0,5177	2,3073	2,3122	0,9079	2,2148	2,2131
0,5272	2,3016	2,3065	0,9203	2,2138	2,2120
0,5374	2,2962	2,3008	0,9320	2,2127	2,2109
0,5513	2,2901	2,2935	0,9445	2,2120	2,2098
0,5593	2,2861	2,2897	0,9583	2,2105	2,2087
0,5695	2,2818	2,2850	0,9700	2,2102	2,2077
0,5798	2,2775	2,2806	0,9847	2,2091	2,2066
0,5886	2,2747	2,2770	1,0102	2,2070	2,2048
0,5981	2,2704	2,2733	1,0241	2,2059	2,2039
0,6090	2,2664	2,2694	1,0373	2,2055	2,2030
0,6200	2,2639	2,2656	1,0497	2,2052	2,2022
0,6324	2,2600	2,2616			

$$n^2(\lambda) - 1 = \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad (5)$$

де
$$B = \frac{Ne^2 f \lambda_0^2}{\pi m c^2}. \quad (6)$$

Із (3) і (6) отримуємо

$$a = \frac{hc^2 B}{4 \lambda_0^2}, \quad (7)$$

звідки
$$\Delta E = 2c\hbar \frac{S}{\lambda_0 dB}. \quad (8)$$

У прикінцевій формулі (8) береться середнє

значення λ_0 , оскільки в апроксимаціях (1) і (5) ці параметри не збігаються. Для TeO_2 $\lambda_0^{(s)} = 241,43$ нм і $\lambda_0^{(n)} = 197,516$ нм. Як підкреслювалося вище, гіроактивний осцилятор має резонанс, що відповідає екситонній А-смузі, а звичайна дисперсія показника заломлення відповідає зона-зонному переходові з енергією вище енергії екситона.

Підставивши у (8) параметри $S = 0,436$ нм, $d = 0,7612$ нм, $B = 3,7135$ і $\bar{\lambda}_0 = 219,473$ нм, ми отримали $\Delta E = 0,277$ eВ.

[1] Т. Lowry. *Optical Rotatory Power*. Butterworths, New-York-London, 496 p. (1964).
 [2] Дж. Най. *Физические свойства кристаллов*. М., Мир, 385 с. (1967).
 [3] В.М Агранович., В.Л. Гінзбург. *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов*. М., Наука, 432 с. (1979).
 [4] В.А. Кизель, В.И. Бурков. *Гиротропия кристаллов*. М., Наука, 304 с. (1980).

- [5] Я.О. Довгий, Я.П. Кость, І.Г. Маньковська, І.М. Сольський. Про природу гіротропії парателуриту // *Укр. фіз. журнал*, **52**(9), сс. 1082-1090 (2007).
- [6] J. Leciejewicz. The crystal structure of tellurium dioxide // *Z. Krist.*, **116**(3/6), pp. 345-353 (1961).
- [7] *Молекулярные постоянные неорганических соединений*. Под ред. К.С. Краснова. Л., Химия, 448 с. (1979).
- [8] Д.С. Яковлев, А.П. Миргородский, А.В. Тулуб, Б.Ф. Щеголев. Неэмпирический расчет линейной и нелинейной поляризуемости молекулярных кластеров на основе TeO_2 и пьезоэлектрические свойства кристаллического оксида теллура // *Оптика и спектроскопия*, **92**(3), сс. 493-498 (2002).
- [9] T. Uchino, T.J. Yoko. Ab initio cluster model calculations on the vibrational frequencies of TeO_2 glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*, **204**(3), pp. 243-252 (1996).
- [10] S. Chandrasekhar. The theoretical interpretation of the optical activity of α -quartz // *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **37A**(5), pp. 468-484 (1953).
- [11] Ю.А. Цвирко. О связи структуры экситонных зон с естественной оптической активностью кристаллов // *ЖЭТФ*, **38**(5), сс. 1615-1619 (1960).

Ja.O. Dovhyj, Ja.P. Kost', I.G. Man'kovska, I.M. Sol'skyj

Estimation of Width of Gyroactive Exciton Band of Crystal TeO_2

Lviv Ivan Franko National University, Physical Department
8, Kyryla & Mefodia Str., Lviv, 79005, Ukraine
E-mail: dovhyj@ukrpost.net
Scientific Research Company „Carat”,
202, Stryjska Str., Lviv, 79031

For the gyrotropic crystal of paratellurite (TeO_2) the width of exciton band accountable for dispersion of rotatory power in the wide region of transparency and nearedge region is estimated. Used to this effect formula (8) can be applied for the case, when optical activity has crystalline origin. At $T = 300 \text{ K}$ for TeO_2 it is obtained $\Delta E = 0,277 \text{ eV}$

Key words: gyrotropy, paratellurite, band structure, excitons.