

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
 КРИСТАЛЛОВ ТИПА ФЛЮОРИТА. II

Н. В. Старостин, Т. Е. Чеботарева и В. К. Захаров

Рассчитана дисперсия дырочных зон p -типа кристаллов щелочноземельных фторидов. Результаты сравниваются с экспериментальными данными по спектрам зона-зонных переходов.

Расчет дисперсии дырочных зон

Основными энергетическими параметрами теории, развитой в [1], являются выражения вида

$$J_{\sigma, \pi}^{11, 2} = \int \Psi_{\sigma, \pi}^*(\mathbf{R}_0) \hat{H} \Psi_{\sigma, \pi}(\mathbf{R}_{ni}) d\tau. \quad (1)$$

Здесь $\Psi_{\sigma, \pi}$ слэтеровские детерминанты (1) [1], составленные из функций

$$\varphi^{\sigma}(\mathbf{r}) = \varphi^{\sigma'}(\mathbf{r}), \quad \varphi^{\pi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi^{\sigma'} \pm i\varphi^{\rho'}), \quad (2)$$

где ось z' направлена вдоль \mathbf{R}_{ni} . Выражения $J_{\sigma, \pi}^{11, 2}$ представляют собой матричные элементы гамильтониана по состояниям, когда «особенный» ион — атом фтора находится в начале координат 0, а затем в другом узле решетки ni . Выражение (1) можно представить в виде

$$J_{\sigma, \pi}^{11, 2} = - \int A \{ \dots \varphi_{ni}^{\sigma, \pi}(\rho_1) \dots \} \left[T_{\rho} - \left\{ \frac{5}{|\rho_1 - \mathbf{R}_{ni}|} + \frac{5}{|\rho_1 - \mathbf{R}_0|} - \sum_{j=2}^6 \frac{1}{|\rho_1 - (\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_{ni})|} - \sum_{j=2}^6 \frac{1}{|\rho_1 - (\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_0)|} \right\} - \sum_{L \neq 0, ni} V(\rho_1 - \mathbf{R}_L) \right] \times \\ \times A \{ \dots \varphi_0^{\sigma, \pi}(\rho_1) \dots \} d\rho_1 \dots d\rho_N, \quad (3)$$

когда один электрон находится в поле двух атомов F_0 в узлах 0 и ni и в поле остальных ионов кристалла. При вычислении (3) не будем делать различия между волновыми функциями электронов атома и иона в кристалле. Тем самым не учитываются корреляции в недиагональных матричных элементах.¹ Кроме того, пренебрежем перекрытием волновых функций фторов, локализованных на различных узлах.

Дополняя гамильтониан H в формуле (3) до потенциала Маделунга и полагая его постоянным в актуальной области перекрытия функций $\varphi_{ni}(\rho)$ и $\varphi_0(\rho)$, в силу их ортогональности приходим к выражениям (3) [1]

$$J_{\sigma, \pi}^{11, 2} = \int \varphi^{\sigma, \pi*}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ni}) \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} + 2 \int \frac{|\varphi^{\sigma, \pi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ni})|^2}{|\rho - \mathbf{r}|} d\rho \right\} \varphi^{\sigma, \pi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4)$$

¹ Об учете корреляций в диагональных матричных элементах см. ниже.

Местная симметрия узла в решетке MeF_2 , занятого ионом F^- , описывается точечной группой T_d . Это означает, что в общем случае функции $\varphi^\sigma, \pi(\mathbf{r})$ не обладают определенной четностью, поскольку содержат помимо функций p -типа добавки противоположной четности (d -типа и т. д.). Однако эти добавки, как правило, невелики [2] и здесь ими пренебрегаем. Тогда

$$\varphi^\sigma(r) = R(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad \varphi^\pi(r) = R(r) \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}. \quad (5)$$

В качестве радиальной функции $R(r)$ возьмем $2p$ -функцию свободного иона F^- , рассчитанную по методу Хартри—Фока [3].

Двучленная аналитическая аппроксимация этой функции имеется в работе [4]

$$R_{2p}(r) = r (b_1 e^{-\gamma_1 r} + b_2 e^{-\gamma_2 r}), \quad (6)$$

где $b_1 = 15.671$, $b_2 = 1.5742$, $\gamma_1 = 3.7374$, $\gamma_2 = 1.3584$. Прежде всего был вычислен наибольший интеграл перекрывания S функций (6), центры локализации которых отстоят на $a/2$, где $a = 5.45 \text{ \AA}$ — постоянная решетки флюорита. Он равен 0.07. Выражения (4) с функциями (5) и (6) могут быть представлены в эллиптических координатах в форме, удобной для расчетов на ЭВМ.

Результаты расчетов четырех независимых параметров теории для гомологического ряда флюоритов приведены в табл. 1. Зависимость этих параметров от постоянной решетки показана на рис. 1. Дисперсия дырочных зон может быть рассчитана по формулам табл. 2 [1]. На рис. 2 соответствующие кривые приведены для кристалла CaF_2 . Для SrF_2 и BaF_2

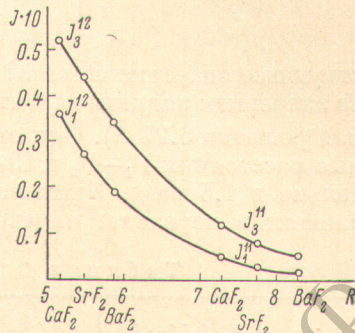


Рис. 1.

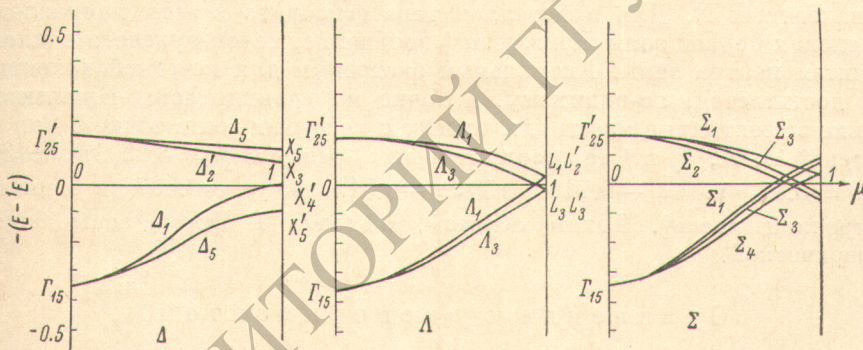


Рис. 2.

они имеют аналогичный вид. По оси ординат отложена энергия, отсчитываемая от 1E , с обратным знаком, т. е. величина $-(E-{}^1E)$. Это сделано для того чтобы результаты проведенных расчетов можно было интерпретировать на основе представлений о валентных зонах в рамках одноэлектронной зонной теории. Видно, что четные валентные зоны располагаются выше соответствующих нечетных. Именно такой порядок их относительного расположения был предсказан в работе [1] на основе качественных соображений. Величина их расщепления в точке Γ составляет соответственно 13.6, 11.0 и 8.16 эв для CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 . Отметим, что аналогичное расщепление валентных зон p -типа в сложных кубических кристаллах типа Cu_2O и в гомеополярных полупроводниках типа германия составляет 3-4 эв [5]. Приведенные величины расщеплений четных и нечетных валентных зон, по-видимому, следует рассматривать как суммарную ширину валентных зон p -типа в кристаллах MeF_2 . Сопоставим соответ-

Таблица 1
Таблица энергетических параметров, эв

	J_{σ}^{12}	J_{π}^{12}	J_{σ}^{11}	J_{π}^{11}	U_{F^0}	U_M	$U_{\text{пол.}} (ML^0)$	1E
CaF ₂	1.42	0.986	0.321	0.137	4.15	5.37	2.13	7.39
SrF ₂	1.21	0.754	0.222	0.089	4.15	5.07	2.07	7.15
BaF ₂	0.950	0.534	0.138	0.051	4.15	4.73	2.01	6.87

ствующее значение ширины 8.16 эв для BaF₂ (постоянная решетки 6.19 Å) со значением ширины валентной зоны в кристалле KCl 1.56 эв [6] (постоянная решетки 6.27 Å). Они отличаются приблизительно в 5 раз. Минимальные расстояния F₁—F₂ и Cl—Cl в этих кристаллах отличаются приблизительно в 1.5 раза. Учитывая экспоненциальную зависимость матричных элементов перехода, определяющих ширину зон, от расстояния между центрами, указанное различие представляется естественным. К сожалению, нам не известно соответствующее экспериментальное значение ширины для MeF₂, которое для KCl близко к вычисленному. Отметим еще одно существенное отличие дисперсионных кривых для данного случая от соответствующих

Таблица 2

	$E(L_3L'_3 \rightarrow L_1)$	$E(X'_5 \rightarrow X_1)$	$E(\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1)$
CaF ₂	11.5	14.7	16.6
SrF ₂	10.8	13.8	14.2
BaF ₂	10.0	12.5	14.9

кривых для KCl. Для KCl актуальные экстремумы валентной зоны достигаются в 12 точках с координатами (x, x, 0) в направлениях эквивалентных Σ . Для кристаллов типа флюорита в этом направлении (в пределах первой зоны Бриллюэна) вообще нет точек нулевого наклона, не считая центра зоны. Актуальный экстремум для нечетной валентной зоны достигается, по-видимому, в точке на границе зоны Бриллюэна. Средние эффективные массы для четных и нечетных зон в точке Γ для направлений Δ , Λ , Σ в CaF₂ соответственно равны $m_{\Delta}^{(-)} = 3.95$, $m_{\Sigma}^{(-)} = 3.75$ и $m_{\Lambda}^{(-)} = 3.87$, $m_{\Delta}^{(+)} = -0.716$, $m_{\Lambda}^{(+)} = -0.512$, $m_{\Sigma}^{(+)} = -0.637$ (в единицах электронной массы). Таким образом, в точке Γ форма зоны близка к сферической.

Сравнение с экспериментом

Чтобы сравнить результаты наших расчетов с данными по спектрам зона-зонных переходов, необходимо знать положение центра тяжести валентных зон относительно вакуума 1E . Приблизительно можно вычислить это значение, полагая

$${}^1E = U_{F^0} + U_M + U_{\text{пол.}} \quad (7)$$

где U_{F^0} — энергия сродства атома фтора к электрону 4.15 эв [7], $U_M = 2.0354/a$ — работа удаления одного иона F⁻ из решетки MeF₂ (энергия Маделунга) [8], $U_{\text{пол.}}$ — энергия безынерционной поляризации кристалла полем дырки. Величину $U_{\text{пол.}}$ можно вычислять различными способами. Здесь она вычисляется по методу Мотта и Литтлтона в нулевом приближении (ML^0) [9]. Ограничение нулевым приближением метода ML обусловлено тем, что сходимость последовательных приближений этого метода недостаточно быстра. Поэтому при уточненных расчетах $U_{\text{пол.}}$

² Тот факт, что берется экспериментальное значение электронного сродства, учитывающее перестройку 2p-оболочки при удалении одного электрона, фактически означает учет корреляций в диагональных матричных элементах (4) [1].

следует пользоваться другими методами, например [10]. Необходимые значения решеточных сумм брались из работы [11].

Найденные таким путем значения параметров приведены в табл. 1. Для сравнения с экспериментом необходимо сделать также некоторые предположения о структуре зоны проводимости, характеризующей поведение возбужденного электрона в поле замкнутых оболочек ионов. Следует ожидать, что вклад в дисперсию зоны проводимости за счет действия замкнутых оболочек должен быть мал. Это подтвердилось при вычислении зон проводимости кристаллов благородных газов, например, Ag [12]. Это означает, что поведение возбужденного электрона может быть охарактеризовано в модели почти свободных электронов. Для щелочногалогидных кристаллов сродство чистой поверхности кристалла к электрону χ составляет $0.1 \div 0.2$ эв. Поскольку точное значение χ для MeF_2 неизвестно, то примем $\chi \approx 0$. При этом дно зоны проводимости (Γ_1) совпадает с уровнем вакуума 1E . Тогда уровни энергии электрона на границе зоны в точках X и L должны быть выше Γ_1 на величину кинетической энергии электрона в этих точках k-пространства (6) [1]

$$E_f(X) = \frac{2\pi^2}{a^2}, \quad E_f(L) = \frac{3\pi^2}{2a^2}. \quad (8)$$

Таким путем мы приходим к зонной структуре флюорита, описывающей наиболее длинноволновые особенности спектра собственного поглощения (рис. 3). Междузонные оптические переходы могут осуществляться лишь в тех точках k-пространства, где имеют место особенности межзонной плотности состояний (критические точки Ван Хова) (6) [1]. Ограничимся лишь симметричными междузонными точками (точки нулевого наклона дисперсионных кривых), которые в данном случае располагаются в точке Γ и на границе зоны в точках X и L. Наиболее интенсивны ($\alpha \approx 10^6 \text{ см}^{-1}$) разрешенные по четности дипольные переходы между нечетной валентной зоной Γ_{15} и четными зонами проводимости. Таким образом, имеют место три основных разрешенных перехода $L_3L'_3 \rightarrow L_1$, $X'_5 \rightarrow X_1$ и $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$. Энергии этих переходов равны

$$E(L_3L'_3 \rightarrow L_1) = {}^1E + E(L_3L'_3) + E_f(L), \quad E(\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1) = {}^1E + E(\Gamma_{15}), \\ E(X'_5 \rightarrow X_1) = {}^1E + E(X'_5) + E_f(X).$$

Вычисленные значения энергий приведены в табл. 2. Отметим, что величина $E(L_3L'_3)$ дает по существу положение центра тяжести состояний L_3 и L'_3 , которые практически не расщепляются в рамках двухцентрового приближения.

Наибольшее количество экспериментальных данных получено для кристалла флюорита [1, 14]. В одной из последних работ [13] энергия первого зона-зонного перехода была найдена равной 11.4 эв, что близко согласуется с энергией перехода $L_3L'_3 \rightarrow L_1$. Два других разрешенных перехода 14.7 и 16.6 эв также были обнаружены [13].³ Наиболее длинноволновый пик поглощения имеет, по-видимому, экситонное происхождение (L-экситон). Другие детали найденной структуры вплоть до 17 эв могут быть обусловлены как X- и Γ -экситонами, так и тонкой структурой валентных зон при учете спин-орбитального взаимодействия. Определенный вклад

³ Наша работа была закончена, когда появились дополнительные данные [15, 16]. В частности, в работе [16] значения ширины запрещенной зоны ΔE в кристаллах CaF_2 и SrF_2 были найдены равными $\Delta E_1 = 11.5$ эв и $\Delta E_2 = 10.8$ эв.

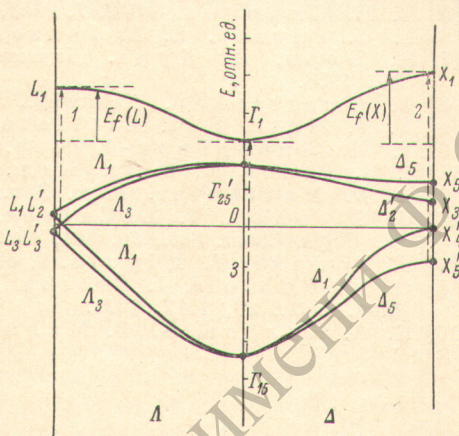


Рис. 3.

СКОРИНЫ

в поглощение могут давать запрещенные либо по четности, либо по симметрии переходы в точках X и L . Они, в частности, могут определять положение границы пропускания (10 эв для CaF_2). Отметим, что самым длинноволновым является запрещенный переход $\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma_1$ (3 эв), который может проявиться как фоновое поглощение в области прозрачности. Интенсивность этого поглощения может увеличиться, в частности, при введении в кристалл примесей, нарушающих симметрию решетки.

Литература

- [1] Н. В. Старостин, В. К. Захаров. Опт. и спектр., 33, 87, 1972.
- [2] А. Г. Жилич. Вестн. ЛГУ, 4, 425, 1957.
- [3] G. Froese. Proc. Camb. Phil. Soc., 53, 206, 1957.
- [4] S. Sugano, R. G. Shulman. Phys. Rev., 130, 517, 1963.
- [5] В. П. Смирнов. ФТТ, 7, 2856, 1965.
- [6] L. G. Parata, E. L. Jossem. Phys. Rev., 97, 916, 1955.
- [7] М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., 1958.
- [8] O. Emersleben. Naturwiss., 52, 473, 1965.
- [9] N. F. Mott, H. I. Littleton. Tran. Farad. Soc., 34, 485, 1938.
- [10] Т. И. Либерберг-Кучер. ЖЭТФ, 30, 724, 1956.
- [11] I. E. Jones, A. E. Ingham. Proc. Roy. Soc., A107, 636, 1925.
- [12] L. E. Mattheiss. Phys. Rev., 134, A970, 1964.
- [13] G. Stephan, Y. LeCalvez, L. C. Lemonier, A. S. Robin. J. Phys. Chem. Sol., 30, 601, 1969.
- [14] Т. Томики, Т. Мията. J. of phys. Soc. Japan, 27, 658, 1969.
- [15] G. W. Publoff, I. Freeouf, M. Fritzsche, K. Murase. Phys. Rev. Lett., 26, 1317, 1971.
- [16] К. А. Калдер, А. Ф. Малышева. Опт. и спектр., 31, 252, 1971.

Поступило в Редакцию 18 марта 1971 г.
