

## ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТИПА ФЛЮОРИТА. III.

Н. В. Старостин и В. А. Ганли

В работе рассчитана полная картина валентных зон в кристалле  $\text{CaF}_2$  с учетом возможности нахождения дырки в глубоких оболочках —  $2s$ -оболочке ионов  $\text{F}^-$  и  $3p$ - и  $3s$ -оболочках ионов  $\text{Ca}^{2+}$ .

В работе [1] был развит метод расчета дырочных зон кристаллов типа флюорита. В его основе лежит приближение сильной связи, а его характерная черта — использование теории пространственных групп в рамках многоэлектронного подхода. В работе [2] была предпринята первая численная реализация развитого метода для верхних валентных зон  $2p$ -типа с целью интерпретировать наиболее длинноволновые спектры собственного поглощения кристаллов типа флюорита.<sup>1</sup> В данной работе рассчитана полная картина валентных зон в кристалле  $\text{CaF}_2$  с учетом возможности нахождения дырки в глубоких оболочках —  $2s$ -оболочке ионов  $\text{F}^-$  и  $3p$ - и  $3s$ -оболочках ионов  $\text{Ca}^{2+}$ .

### Базисные волновые функции

Введем систему базисных функций нулевого приближения блоховского типа [1]

$$\Psi_{\lambda, i}(\mathbf{k}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n + \mathbf{q}_i)} \Psi_{\lambda}(\mathbf{R}_n + \mathbf{q}_i), \quad (1)$$

где  $\Psi_{\lambda}(\mathbf{R}_n + \mathbf{q}_i)$  — волновая функция дырки в состоянии  $\lambda$ , локализованной на узле  $\mathbf{R}_n + \mathbf{q}_i$ ;  $i=0, 1, 2$ ;  $\lambda=s, x, y, z$ . Добавление индекса  $s$  в  $\lambda$  [1] означает включение в рассмотрение зон  $s$ -типа, тогда как добавление значения 0 в индекс  $i$  означает включение в рассмотрение гранецентрированной подрешетки ионов металла  $\text{Ca}^{2+}$ .

При  $i=1, 2$ , как и прежде [1], введем

$$U_{\lambda}^{(\pm)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{\lambda, 1}(\mathbf{k}) \pm \Psi_{\lambda, 2}(\mathbf{k})). \quad (2)$$

Тогда симметризованные по группам волновых векторов функции имеют вид

$$\Psi_{\gamma}(\mathbf{k}) = \sum_{\lambda} C_{\gamma\lambda}^{(\pm)}(\mathbf{k}) U_{\lambda}^{(\pm)}(\mathbf{k}). \quad (3)$$

Знаки « $\pm$ » различают дырочные зоны противоположной четности в смысле предельного перехода  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ . При учете только состояний  $2p\text{F}^-$  коэффициенты  $C_{\gamma\lambda}^{(\pm)}(\mathbf{k})$  были найдены ранее для трех наиболее симметричных направлений в зоне Бриллюэна (табл. 1 работы [1]).

<sup>1</sup> К сожалению, в расчетах был допущен ряд неточностей, существенно искажающих картину верхних валентных зон.



Таблица 1

$\Gamma$	$\Delta; \mathbf{k} = \frac{\mu\pi}{a} e_x$	$\Lambda; \mathbf{k} = \frac{\mu\pi}{2a} (e_x + e_y + e_z)$	$\Sigma; \mathbf{k} = \frac{3\pi\mu}{4a} (e_x + e_y)$
$\Gamma'_2$	$\Delta'_2: \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{s,1}(\mathbf{k}) - \Psi_{s,2}(\mathbf{k}) \}$	$\Delta_1: \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{s,1}(\mathbf{k}) - \Psi_{s,2}(\mathbf{k}) \}$	$\Sigma_3: \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{s,1}(\mathbf{k}) - \Psi_{s,2}(\mathbf{k}) \}$
$\Gamma_1$	$\Delta_1: \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{s,1}(\mathbf{k}) + \Psi_{s,2}(\mathbf{k}) \}$	$\Delta_1: \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{s,1}(\mathbf{k}) + \Psi_{s,2}(\mathbf{k}) \}$	$\Sigma_1: \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{s,1}(\mathbf{k}) + \Psi_{s,2}(\mathbf{k}) \}$
$\Gamma_{15}$	$\Delta_1: \Psi_{z,0}(\mathbf{k})$	$\Delta_1: \frac{1}{\sqrt{3}} [ \Psi_{x,0}(\mathbf{k}) + \Psi_{y,0}(\mathbf{k}) + \Psi_{z,0}(\mathbf{k}) ]$	$\Sigma_1: \frac{1}{\sqrt{2}} [ \Psi_{x,0}(\mathbf{k}) + \Psi_{y,0}(\mathbf{k}) ]$
	$\Delta_3: \Psi_{x,0}(\mathbf{k})$	$\Delta_3: \frac{1}{\sqrt{2}} [ \Psi_{x,0}(\mathbf{k}) - \Psi_{y,0}(\mathbf{k}) ]$	$\Sigma_3: \frac{1}{\sqrt{2}} [ \Psi_{x,0}(\mathbf{k}) - \Psi_{y,0}(\mathbf{k}) ]$
	$\Delta_5: \Psi_{y,0}(\mathbf{k})$	$\frac{1}{\sqrt{6}} [ 2\Psi_{z,0}(\mathbf{k}) - \Psi_{x,0}(\mathbf{k}) - \Psi_{y,0}(\mathbf{k}) ]$	$\Sigma_4: \Psi_{z,0}(\mathbf{k})$
$\Gamma_I$	$\Delta_1: \Psi_{s,0}(\mathbf{k})$	$\Delta_1: \Psi_{s,0}(\mathbf{k})$	$\Sigma_1: \Psi_{s,0}(\mathbf{k})$

В табл. 1 данной работы приведена та часть базисных функций, которые связаны с наличием дырки в глубоких оболочках.

Матрица гамильтониана электронной подсистемы кристалла  $\hat{H}$  на базисе функций (3) (табл. 1 [1]) имеет квазидиагональный вид — отличные от нуля матричные элементы связывают лишь те состояния (3), которые принадлежат одинаковым строкам повторяющихся неприводимых представлений групп волновых векторов  $\mathbf{k} \parallel \Delta$ ,  $\Lambda$  и  $\Sigma$ . Метод вычисления соответствующих матричных элементов описан в [1]. В табл. 2 приведены результаты вычисления в двухцентровом приближении тех диагональных матричных элементов, которые относятся к глубоким дырочным состояниям. В том же приближении здесь, кроме того, были вычислены все недиагональные матричные элементы, связывающие состояния одинаковой симметрии по группам волновых векторов направлений  $\Delta$ ,  $\Lambda$  и  $\Sigma$ . Они также содержат угловые части и параметры  $(nl/n'l')_{\sigma,\pi}^{ik}$ , которые в отличие от  $J_{ll'\sigma\pi}^{ik}$  содержат волновые функции различных оболочек  $nl \neq n'l'$ .

Ниже приведены недиагональные матричные элементы, описывающие наиболее существенное взаимодействие дырочных зон  $2sF^-$  и  $3pCa^{2+}$

$$\left. \begin{aligned}
 H_{\Delta_1\Delta_1}(\Gamma_{15}\Gamma_1) &= \frac{4i\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (2s|3p)_\sigma^{10} \sin\left(\frac{\mu\pi}{2}\right), \\
 H_{\Lambda_1\Lambda_1}(\Gamma_{15}\Gamma_1) &= -\frac{8i}{\sqrt{2}} (2s|3p)_\sigma^{10} \sin\left(\frac{\mu\pi}{4}\right) \cos^2\left(\frac{\mu\pi}{4}\right), \\
 H_{\Lambda_1\Delta_1}(\Gamma_{15}\Gamma'_2) &= \frac{8}{\sqrt{2}} (2s|3p)_\sigma^{10} \sin^2\left(\frac{\mu\pi}{4}\right) \cos\left(\frac{\mu\pi}{4}\right), \\
 H_{\Sigma_1\Sigma_1}(\Gamma_{15}\Gamma_1) &= \frac{4i}{\sqrt{3}} (2s|3p)_\sigma^{10} \sin\left(\frac{3\pi\mu}{4}\right).
 \end{aligned} \right\} (4)$$

Эти выражения антисимметричны при перестановке состояний  $2s$  и  $3p$ .

#### Определение центров тяжести зон

Положение центров тяжести валентных зон относительно вакуума дается величиной  ${}^1E$ , которая приближенно может быть представлена как сумма трех величин [2, 4]

$$\left. \begin{aligned}
 {}^1E(nlF^-) &= \varepsilon_{nl}(F^-) + U_M(F^-) - U_{\text{пол.}}(F^-), \\
 {}^1E(nlCa^{2+}) &= \varepsilon_{nl}(Ca^{2+}) - \left[ \frac{1}{2} U_M(Ca^{2+}) - U_{\text{пол.}}(Ca^{2+}) \right],
 \end{aligned} \right\} (5)$$



Таблица 2

$E$	Диагональные матричные элементы; $0 \leq \mu \leq 1$
$E_{\Delta_1}^{(+)}, E_{\Delta_2}^{(-)}$	${}^1E (2sF^-) + 4 (J_{ss\sigma}^{11} \pm J_{ss\sigma}^{12}) + 2 (4J_{ss\sigma}^{11} \pm J_{ss\sigma}^{12}) \cos(\mu\pi)$
$E_{\Delta_1}^{(\pm)}$	${}^1E (2sF^-) + 12J_{ss\sigma}^{11} \cos^2\left(\frac{\mu\pi}{2}\right) \pm 6J_{ss\sigma}^{12} \cos\left(\frac{\mu\pi}{2}\right)$
$E_{\Sigma_1}^{(+)}, E_{\Sigma_3}^{(-)}$	${}^1E (2sF^-) \pm 2J_{ss\sigma}^{12} + 4 (2J_{ss\sigma}^{11} \pm J_{ss\sigma}^{12}) \cos\left(\frac{3\pi\mu}{4}\right) + 4J_{ss\sigma}^{11} \cos^2\left(\frac{3\pi\mu}{4}\right)$
$E_{\Delta_5}^{(-)}$	${}^1E (3pCa^{2+}) + 2 (J_{pp\sigma}^{00} + J_{pp\pi}^{00}) + 2 (3J_{pp\pi}^{00} + J_{pp\sigma}^{00}) \cos(\mu\pi)$
$E_{\Delta_1}^{(-)}$	${}^1E (3pCa^{2+}) + 4J_{pp\pi}^{00} + 4 (J_{pp\pi}^{00} + J_{pp\sigma}^{00}) \cos(\mu\pi)$
$E_{\Delta_1}^{(-)}$	${}^1E (3pCa^{2+}) + 4 (J_{pp\sigma}^{00} + 2J_{pp\pi}^{00}) \cos^2\left(\frac{\mu\pi}{2}\right) + 4 (J_{pp\pi}^{00} - J_{pp\sigma}^{00}) \sin^2\left(\frac{\mu\pi}{2}\right)$
$E_{\Delta_3}^{(-)}$	${}^1E (3pCa^{2+}) + 4 (J_{pp\sigma}^{00} + 2J_{pp\pi}^{00}) \cos^2\left(\frac{\mu\pi}{2}\right) - 2 (J_{pp\pi}^{00} - J_{pp\sigma}^{00}) \sin^2\left(\frac{\mu\pi}{2}\right)$
$E_{\Sigma_4}^{(-)}$	${}^1E (3pCa^{2+}) + 4J_{pp\pi}^{00} \cos^2\left(\frac{3\pi\mu}{4}\right) + 4 (J_{pp\pi}^{00} + J_{pp\sigma}^{00}) \cos\left(\frac{3\pi\mu}{4}\right)$
$E_{\Sigma_1}^{(-)}$	${}^1E (3pCa^{2+}) + 2J_{pp\pi}^{00} + 2J_{pp\sigma}^{00} \cos\left(\frac{3\pi\mu}{2}\right) + 2 (3J_{pp\pi}^{00} + J_{pp\sigma}^{00}) \cos\left(\frac{3\pi\mu}{4}\right)$
$E_{\Sigma_3}^{(-)}$	${}^1E (3pCa^{2+}) + 2J_{pp\sigma}^{00} + 2J_{pp\pi}^{00} \cos\left(\frac{3\pi\mu}{2}\right) + 2 (3J_{pp\pi}^{00} + J_{pp\sigma}^{00}) \cos\left(\frac{3\pi\mu}{4}\right)$
$E_{\Delta_1}^{(+)}$	${}^1E (3sCa^{2+}) + 4J_{ss\sigma}^{00} (1 + 2 \cos(\mu\pi))$
$E_{\Delta_1}^{(+)}$	${}^1E (3sCa^{2+}) + 12J_{ss\sigma}^{00} \cos^2\left(\frac{\mu\pi}{2}\right)$
$E_{\Sigma_1}^{(+)}$	${}^1E (3sCa^{2+}) + 4J_{ss\sigma}^{00} \left(2 + \cos\left(\frac{3\pi\mu}{4}\right)\right) \cos\left(\frac{3\pi\mu}{4}\right)$

где  $\epsilon_{nl}$  — энергия электрона из  $nl$ -оболочки соответствующего иона, которая приближенно (без учета корреляций) равна хартри-фоковскому собственному значению энергии;  $U_M$  — работа по удалению одного иона  $F^-$  или  $Ca^{2+}$  из решетки  $CaF_2$  (энергия Маделунга);  $U_{пол.}$  — энергия безынерционной поляризации кристалла полем дырки, локализованной на анионном или катионном узлах. Значения энергий  $\epsilon_{nl}$  могут быть взяты из расчетов методом Хартри-Фока ионов  $Ca^{2+}$  [6] и  $F^-$  [6]:  $\epsilon_{2p}(F^-) = 4.94$  эв,  $\epsilon_{2s}(F^-) = 29.28$  эв,  $\epsilon_{3p}(Ca^{2+}) = 51.05$  эв,  $\epsilon_{3s}(Ca^{2+}) = 75.57$  эв.

Значения энергий Маделунга равны [7]:  $(1/2) U_M(Ca^{2+}) = 19.98$  эв и  $U_M(F^-) = 10.74$  эв.<sup>2</sup> Поскольку значения  $U_M(Ca^{2+})$  и  $U_M(F^-)$  входят в выражения (5) с противоположными знаками, это приводит к существенному сближению дырочных зон, связанных с катионными и анионными узлами, и делает весьма существенным учет взаимного влияния этих зон.

Энергия безынерционной поляризации кристаллов типа флюорита полем точечного заряда может быть вычислена разными методами. Наиболее точный метод расчета, ранее развитый в работе [8] применительно к бинарным ионным кристаллам типа  $NaCl$ , основан на использовании процедуры Эвальда для нахождения решеточных сумм. Этот метод был

Таблица 3

Энергии безынерционной поляризации кристаллов типа флюорита полем точечного заряда

	$CaF_2$	$SrF_2$	$BaF_2$
$U_{пол.}(Me^{2+})$	1.73	1.56	1.39
$U_{пол.}(F^-)$	2.06	2.01	2.02

<sup>2</sup> В табл. 1 [2] для величины  $U_M(F^-)$  фактически приведены значения  $U_M(F^-)/2$ .



развит здесь применительно к кристаллам типа флюорита. Найденные значения поляризационной энергии приведены в табл. 3. Сравнение их со значениями, найденными ранее в нулевом приближении метода Мотта и Литлтона (табл. 1 [2]), показывает, что метод  $ML^{(0)}$  дает несколько завышенные значения поляризационной энергии. Кроме того, он менее чувствителен к детальной структуре кристаллической решетки. Это четко проявляется для заряда, помещенного в анионный узел. Действительно, значения  $U_{пл.}$ , найденные по методу  $ML^{(0)}$ , монотонно убывают с увеличением постоянной решетки (табл. 1 [2]), тогда как из табл. 3 следует, что это уменьшение в данном случае частично компенсируется ростом поляризуемости ионов ближайшего окружения при переходе от Са к Ва.

Окончательные значения центров тяжести зон  ${}^1E$  для кристалла  $CaF_2$  равны

$$\left. \begin{aligned} {}^1E(2pF^-) &= 13.64 \text{ эв}, & {}^1E(3pCa^{2+}) &= 32.78 \text{ эв}, \\ {}^1E(2sF^-) &= 37.98 \text{ эв}, & {}^1E(3sCa^{2+}) &= 57.30 \text{ эв}. \end{aligned} \right\} (6)$$

### Расчет дисперсии зон

Основными энергетическими параметрами теории, развитой выше, наряду с  ${}^1E$  являются величины  $(nl|n'l')_{\sigma,\pi}^{ik}$ , которые представляют собой матричные элементы полного кристаллического гамильтониана по состояниям локализованной дырки [1, 2]. Эти выражения после ряда упрощающих предположений [2] сводятся к двухцентровым интегралам вида (в атомной системе единиц)

$$\begin{aligned} (nl|n'l')_{\sigma,\pi}^{ik} &= \int \varphi_{n'l'}^{\sigma,\pi*}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{nt}) \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \varphi_{nl}^{\sigma,\pi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ &+ \sum_{n^k l^k} \int \varphi_{n^k l^k}^{\sigma,\pi*}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{ni}) \frac{\varphi_{n^k l^k}^{\sigma,\pi}(\rho) \varphi_{nl}^{\sigma,\pi}(\rho)}{|\rho-\mathbf{r}|} \varphi_{n^k l^k}^{\sigma,\pi}(\mathbf{r}) d\rho d\mathbf{r} + \\ &+ \sum_{n^i l^i} \int \varphi_{n^i l^i}^{\sigma,\pi*}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{ni}) \frac{\varphi_{n^i l^i}^{\sigma,\pi}(\rho-\mathbf{R}_{ni}) \varphi_{nl}^{\sigma,\pi}(\rho-\mathbf{R}_{ni})}{|\rho-\mathbf{r}|} \varphi_{n^i l^i}^{\sigma,\pi}(\mathbf{r}) d\rho d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\varphi_{n'l'}^{\sigma,\pi}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{ni})$ ,  $\varphi_{nl}^{\sigma,\pi}(\mathbf{r})$  — одноэлектронные хартри-фоковские волновые функции одной из актуальных  $nl$ -оболочек свободных ионов  $F^-$  и  $Ca^{2+}$ , локализованные на двух узлах решетки 0 и  $\mathbf{R}_{ni}$ .

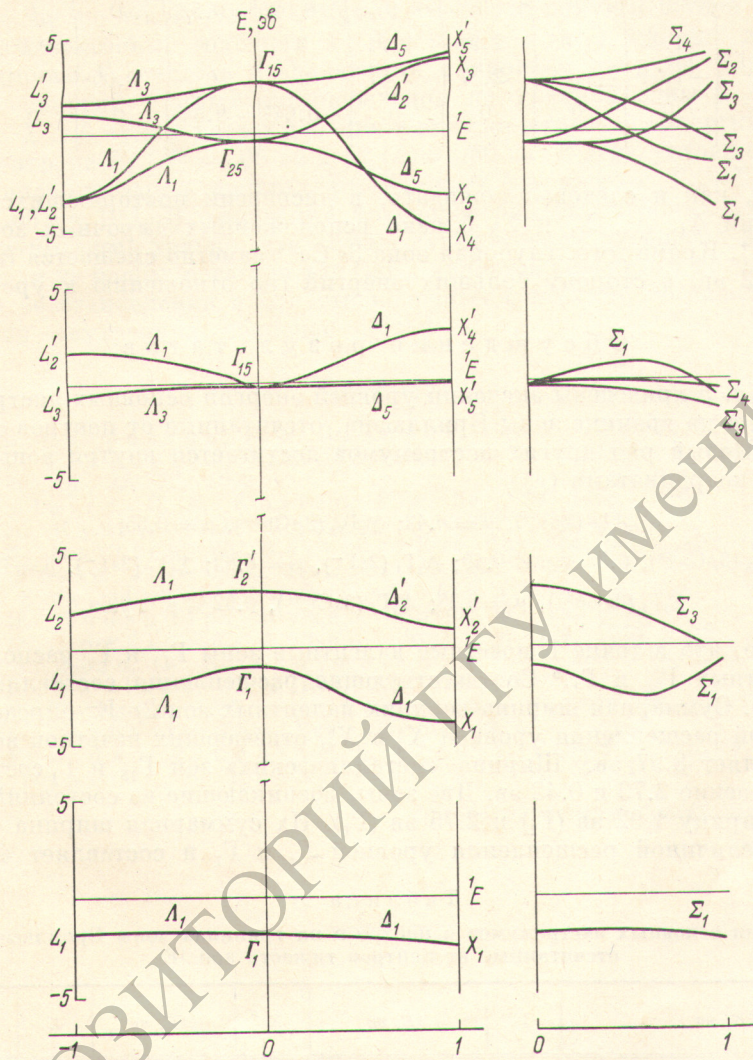
Индексы  $\sigma$  и  $\pi$  различают  $p$ -функции, ориентированные соответственно вдоль и перпендикулярно оси, соединяющей центры их локализации. Для случая дырочных состояний, образованных  $2p$ -оболочками ионов  $F^-$ , величины  $(2p|2p)_{\sigma,\pi}^{11,2} = J_{pp\sigma,\pi}^{11,2}$ , определенные согласно (7), совпадают с выражениями (5) [2]. В общем случае члены сумм при  $n^k l^k \neq nl$  и  $n^i l^i \neq n'l'$  дают лишь небольшие поправки, тем не менее здесь мы ими не пренебрегаем. Был произведен расчет полного набора параметров (7) при  $nl$ ,  $n'l' = 2p$  ( $F^-$ ),  $2s$  ( $F^-$ ),  $3s$  ( $Ca^{2+}$ ),  $3p$  ( $Ca^{2+}$ ) путем переразложения функций, локализованных на различных узлах решетки.<sup>3</sup> Радиальные части волновых функций  $\varphi(\mathbf{r})$  были аналитически приближены набором слэтеровских орбиталей [9]. Построенные здесь аппроксимации имели наибольшие отклонения от табличных значений  $\Delta P \approx 10^{-4,4}$ . Результаты вычислений приведены в табл. 4. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что наибольшие абсолютные значения имеют недиагональные матричные элементы, описывающие взаимодействие оболочек  $2pF^-$  и  $3sCa^{2+}$ . Весьма существенно, однако, взаимодействие и других оболочек ближайших соседей.

<sup>3</sup> Вариант программы вычисления коэффициентов переразложения был любезно предоставлен И. В. Абаренковым.

<sup>4</sup> Отметим, что использованная ранее двухчленная аналитическая аппроксимация функции  $2pF^-$  из работы [10] имеет наибольшие отклонения  $\Delta P \approx 10^{-2}$ .



Располагая полным набором параметров теории, мы можем в первом приближении вычислить дисперсию дырочных зон на основе выражений только для диагональных матричных элементов (табл. 2). Далее следует учесть, что взаимодействие ближайших соседей существенно, а энергетические знаменатели не слишком велики. Действительно, согласно (6), расстояние между центрами тяжести зон  $3pCa^{2+}$  и  $2sF^-$  составляет  $\approx 5$  эв при значениях параметра  $(2s|3p)_s \sim 1.5$  эв. Ясно, что взаимодействие ветвей дырочных зон  $2sF^-$  и  $3pCa^{2+}$ , обладающих одинаковой симметрией



Структура валентных зон в кристалле флюорита (по оси ординат отложена энергия в электрон-вольтах).

в направлениях  $\Delta$ ,  $\Lambda$  и  $\Sigma$  —  $\Delta_1$  (2),  $\Lambda_1$  (3),  $\Sigma_1$  и  $\Sigma_3$  (2), весьма существенно. В связи с этим был проведен полный расчет дисперсии дырочных зон в указанных направлениях с учетом взаимодействия всех ветвей одинаковой симметрии. При этом наибольшим порядком равным шести обладает матрица энергии для типа симметрии  $\Lambda_1$ . На рисунке изображена структура зон в кристалле  $CaF_2$ . 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. Сравнение характера дисперсии зон с результатами опорного («диагонального») расчета обнаруживает наибольшие



Таблица 4

Значения основных энергетических параметров теории

$(hl/n'V)_{\sigma, \pi}^{lk}$	$2sF_1^-$	$2sF_2^-$	$2p_{\sigma}F_1^-$	$2p_{\sigma}F_2^-$	$2p_{\pi}F_1^-$	$2p_{\pi}F_2^-$	$3sCa^{2+}$	$3p_{\sigma}Ca^{2+}$	$3p_{\pi}Ca^{2+}$
$2sF_1^-$	0.035	0.494	-0.320	-1.720	0	0	-1.05	1.54	0
$2p_{\sigma}F_1^-$	0.320	1.72	-0.456	-1.74	0	0	-2.91	2.37	0
$2p_{\pi}F_1^-$	0	0	0	0	0.096	0.535	0	0	-0.644
$3sCa^{2+}$	-1.05	-1.05	2.91	2.91	0	0	0.005	-0.008	0
$3p_{\sigma}Ca^{2+}$	-1.54	-1.54	2.37	2.37	0	0	0.008	-0.045	0
$3p_{\pi}Ca^{2+}$	0	0	0	0	-0.644	-0.644	0	0	0.004

отличия, как и следовало ожидать, в дисперсии повторяющихся типов симметрии  $\Delta_1$ ,  $\Lambda_1$ ,  $\Sigma_1$  и  $\Sigma_3$  близко расположенных дырочных зон  $2s F^-$  и  $3p Ca^{2+}$ . Кроме того, глубокая зона  $3s Ca^{2+}$  заметно смещается (на величину  $\sim 2$  эв) в сторону больших энергий (по отношению к уровню вакуума).

## Обсуждение результатов

В табл. 5 приведены значения уровней энергии основных экстремумов в центре и на границе зоны Бриллюэна, отсчитанные от центров тяжести зон  $^1E$ . Целый ряд других экстремумов достигается внутри зоны Бриллюэна с координатами ( $\mu$ )

$$\begin{aligned} \Sigma_3\Gamma_{25}^1 (2pF^-), \mu = 0.42; \Sigma_1\Gamma_{15} (3pCa^{2+}), \mu = 0.55; \\ \Sigma_4\Gamma_{15} (3pCa^{2+}), 0.39 \leq \mu \leq 0.49; \Delta_1\Gamma_1 (2sF^-), \mu = 0.63; \Sigma_1\Gamma_1 (2sF^-), \mu = 0.6; \\ \Sigma_1\Gamma_1 (3sCa^{2+}), \mu = 0.39; \Delta_1\Gamma_1 (3sCa^{2+}), 0.62 \leq \mu \leq 0.69. \end{aligned} \quad (8)$$

Видно, что в точке  $\Gamma$  нечетные валентные зоны  $\Gamma_{15}$  и  $\Gamma_2'$  расположены выше четных  $\Gamma_{25}'$  и  $\Gamma_1$ .<sup>5</sup> Соответствующие расщепления составляют 3.87 и 4.01 эв. Суммарная ширина верхних валентных зон  $2p F^-$  определяется величиной расщепления уровней  $X_5'$  и  $X_4'$ , отвечающих нечетной зоне  $\Gamma_{15}$ , и составляет 8.97 эв. Ширина «металлических» зон  $\Gamma_{15}$  и  $\Gamma_1$  составляет соответственно 2.73 и 0.42 эв. Две зоны, возникающие из состояний  $2s F^-$ , имеют ширину 1.92 эв ( $\Gamma_2'$ ) и 2.75 эв ( $\Gamma_1$ ). Их суммарная ширина определяется величиной расщепления уровней  $\Gamma_2'$  и  $\Gamma_1$  и составляет 4.01 эв.

Таблица 5

Уровни основных экстремумов в центре и на границах зоны Бриллюэна, отсчитанные от центров тяжести зон  $^1E$

$^1E, \text{эв}$	$\Gamma$	$\Delta E, \text{эв}$	X	$\Delta E, \text{эв}$	L	$\Delta E, \text{эв}$
$2pF^-, 13.64$	$\Gamma_{15}$	+2.58	$X_5'$	+3.86	$L_3'$	+1.82
			$X_4'$	-5.11	$L_2'$	-2.36
	$\Gamma_{25}'$	-0.29	$X_3$	+3.79	$L_3$	+1.10
			$X_5$	-3.10	$L_1$	-2.36
$3pCa^{2+}, 32.78$	$\Gamma_{15}$	-0.04	$X_4'$	+2.69	$L_2'$	+1.70
			$X_5'$	-0.02	$L_3'$	-0.61
$2sF^-, 37.98$	$\Gamma_2'$	+2.92	$X_2'$	+1.00	$L_2'$	+1.97
	$\Gamma_1$	-1.09	$X_1$	-3.84	$L_1$	-1.67
$3sCa^{2+}, 57.30$	$\Gamma_1$	-1.97	$X_1$	-2.32	$L_1$	-1.90

<sup>5</sup> Противоположный порядок относительного расположения зон  $\Gamma_{15}$  и  $\Gamma_{25}' (2pF^-)$  был найден в работе [2] из-за ошибки в знаке параметра  $(2p/2p)_{\sigma}^{12}$  (табл. 4).



Отметим, что найденные здесь ширины валентных зон для кристалла  $\text{CaF}_2$  существенно превосходят аналогичные значения для другого ионного кристалла  $\text{KCl}$  [11]. Эти отличия, однако, представляются естественными, если учесть различия в геометрии и характере распределения электронной плотности для этих соединений. Отметим еще одно существенное отличие дисперсионных кривых для случая  $\text{CaF}_2$  от соответствующих кривых для  $\text{KCl}$ . Для  $\text{KCl}$  экстремумы валентной зоны, имеющие минимальную энергию по отношению к вакууму, достигаются в 12 точках с координатами  $(x, x, 0)$  в направлениях, эквивалентных  $\Sigma$ . В случае  $\text{CaF}_2$  минимальную энергию по отношению к вакууму имеет экстремум нечетной зоны  $\Gamma_{15}$  ( $2p F^-$ ), достигаемый в точках  $X, X'_5 - 9.78$  эв. Если, однако, дно зоны проводимости  $\Gamma_1$  считать совпадающим с уровнем вакуума [2], то при оценках энергий прямых фотопереходов на границе зоны Бриллюэна в точках  $X$  и  $L$  нужно учесть добавку в виде кинетической энергии свободного электрона  $E_f(X) = 5.06$  эв и  $E_f(L) = 3.80$  эв. В этих условиях наиболее длинноволновым в кристалле  $\text{CaF}_2$  будет фотопереход  $\Gamma_{15} - \Gamma_1$  с энергией 11.06 эв [12]. В отношении фотопереходов из глубоких валентных зон отметим здесь только, что весьма существенная дисперсия этих зон, следующая из наших расчетов для  $\text{CaF}_2$ , является серьезным препятствием на пути восстановления плотности конечных состояний по спектрам возбуждения внутренних оболочек [13-15].

#### Литература

- [1] Н. В. Старостин, В. К. Захаров. *Опт. и спектр.*, 33, 87, 1972.
- [2] Н. В. Старостин, Т. Е. Чеботарева, В. К. Захарова. *Опт. и спектр.*, 33, 262, 1972.
- [3] J. Slater, G. F. Koster. *Phys. Rev.*, 94, 1498, 1959.
- [4] Т. И. Кучер, К. Б. Толпыго. *ФТТ*, 2, 2001, 1960.
- [5] D. R. Hartree, W. Hartree. *Proc. Roy. Soc.*, A157, 490, 1936.
- [6] G. Froese. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 53, 206, 1957.
- [7] O. Emersleben. *Naturwiss.*, 52, 473, 1965.
- [8] Т. И. Либерберг-Кучер. *ЖЭТФ*, 30, 724, 1956.
- [9] P. O. Löwdin, K. Appel. *Phys. Rev.*, 103, 1746, 1956.
- [10] S. Sugano, R. G. Shulman. *Phys. Rev.*, 130, 517, 1963.
- [11] L. P. Howland. *Phys. Rev.*, 109, 1927, 1958.
- [12] К. А. Калдер, А. Ф. Малышева. *Опт. и спектр.*, 31, 252, 1971.
- [13] G. W. Publoff. *Phys. Rev.*, B5, 662, 1972.
- [14] J. Frandan, B. Lahaye, F. Prodal. *Phys. Stat. Sol.*, 53, 565, 1972.
- [15] H. Wiesner, B. Hoenerlage. *Z. Phys.*, 256, 43, 1972.

Поступило в Редакцию 18 июня 1973 г.