

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ MgF_2

Н. В. Старостин

Проводится теоретико-групповая классификация электронных состояний в кристаллах фтористого магния (структурный тип рутила). На основе полученных результатов анализируются экспериментальные данные по спектрам электронных переходов в далекой ультрафиолетовой области.

Кристаллы фтористого магния, так же как и кристаллы типа флюорита, представляющие собой изоляторы с большой шириной запрещенной зоны (~ 12 эв) и обладающие ионным типом связи, привлекают в настоящее время внимание как перспективный оптический материал в далекой УФ области спектра. Спектры собственного поглощения кристаллов этого типа, обусловленные электронным возбуждением, располагаются в вакуумной ультрафиолетовой области, где прямые экспериментальные исследования методом пропускания наталкиваются на значительные трудности. В этой спектральной области оптические постоянные n и k (n — показатель преломления, k — коэффициент поглощения), как правило, вычисляются на основе измеренной отражательной способности с помощью формул Френеля или соотношений Крамерса — Кронига [1, 2]. К настоящему времени уже накоплен определенный экспериментальный материал, который необходимо осмыслить с точки зрения зонной структуры этих кристаллов. Расчеты зонной структуры этих кристаллов в настоящее время отсутствуют. Тем не менее некоторые начальные сведения о структуре зон можно получить на основе теоретико-группового анализа имеющихся экспериментальных данных и ряда качественных соображений.

Такое исследование было проведено в предыдущей работе автора [3] для кристаллов типа флюорита (CaF_2), принадлежащих к кубической сингонии. Наличие двух ионов фтора в минимальной элементарной ячейке этих кристаллов при наличии центра инверсии в решетке приводит к двум типам зон — четной и нечетной, — возникающих из $2p$ - и $2s$ -уровней ионов F^- . Это дает предположительную схему зон и переходов между ними, отличающуюся от предложенной в работе [2]. Кристаллы фтористого магния принадлежат к более низкой тетрагональной сингонии (структурный тип рутила). В данной работе проводится теоретико-групповая классификация электронных состояний в кристаллах этого типа. На основе полученных результатов анализируются экспериментальные данные по спектрам электронных переходов в далекой УФ области. Анализ колебательных состояний в кристаллах этого типа был дан в работе [4].

Кристаллическую решетку MgF_2 можно рассматривать как шесть примитивных тетрагональных решеток Бравэ, из которых две заняты

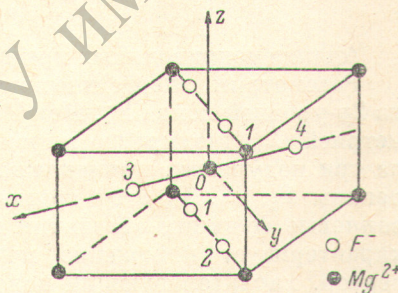


Рис. 1. Шестикратно-примитивная тетрагональная элементарная ячейка кристаллов MgF_2 (структурный тип рутила).

ионами магния (Mg^{2+}), а четыре — ионами фтора (F^-). Эти решетки вдвинуты одна в другую таким образом, что возникает шестикратно-примитивная тетрагональная элементарная ячейка, изображенная на рис. 1. Местоположение ионов Mg^{2+} в ячейке задается векторами \mathbf{p}_j ($j=0, 1$), а местоположение ионов F^- — векторами \mathbf{q}_i ($i=1, 2, 3, 4$). Пространственная группа такой решетки — D_{4h}^{14} , трансляционная группа — простая тетрагональная. Пространственная группа D_{4h}^{14} может быть представлена различными способами в виде прямого произведения двух подгрупп

$$D_{4h}^{14} = C_p \times S_p = C_q \times S_q,$$

где S_p — группа элементов пространственной симметрии, переводящих простую решетку Бравэ \mathbf{p}_j ионов Mg^{2+} саму в себя, S_q — аналогичная группа элементов для решетки Бравэ \mathbf{q}_i , занятой ионами F^- . Фактор-группы по группе собственных трансляций от подгрупп S_p и S_q изоморфны точечным группам D_{2h} и C_{2v} . Фактор-группы подгрупп C_p и C_q изоморфны точечным группам C_8 и C_4 . Элементы симметрии группы D_{4h}^{14} , не принадлежащие подгруппам S_p или S_q , переводят эквивалентные простые решетки Бравэ друг в друга. Общий элемент пространственной группы $\{\hat{g} | \tau\}$ — точечная операция симметрии \hat{g} из класса кристалла D_{4h} , сопровождающаяся трансляцией τ [5], — в соответствии с (1) может быть представлен в виде произведения элементов отдельных подгрупп

$$\{\hat{g} | \tau\} = \{\hat{c}_v | \tau_v\} \times \{\hat{s}_p | \tau_p\} = \{\hat{c}_\mu | \tau_\mu\} \times \{\hat{s}_q | \tau_q\}, \quad (2)$$

при этом

$$\hat{c}_v \in C_8, \quad \hat{s}_p \in D_{2h}, \quad \hat{c}_\mu \in C_4, \quad \hat{s}_q \in C_{2v}.$$

Анализ неприводимых представлений группы D_{4h}^{14} был дан в работе [6].

Рассмотрим энергетические зоны в решетке MgF_2 , возникающие из $2p$ -уровней ионов F^- . Ион F^- находится в кристаллическом поле с симметрией C_{2v} , трехкратно вырожденный p -уровень при этом расщепляется на три подуровня, принадлежащие одномерным неприводимым представлениям $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_4$ этой группы [7]. Соответствующие одноэлектронные волновые функции обозначим посредством $\psi_\gamma[\mathbf{R} + \mathbf{q}_i]$, где вектор $\mathbf{R} + \mathbf{q}_i$ характеризует положение ионов F^- в решетке (\mathbf{R} — целочисленный вектор, характеризующий положение ячейки относительно начала координат). Применяя к ним элемент пространственной симметрии (2), найдем

$$\{\hat{g} | \tau\} \psi_\gamma[\mathbf{R} + \mathbf{q}_i] = (s_\gamma)_\tau \psi_\gamma[\hat{g}(\mathbf{R} + \mathbf{q}_i) + \tau], \quad (3)$$

где $(S_\gamma)_\tau$ — набор чисел, образующих одномерное неприводимое представление Γ группы C_{2v} . От локализованных функций $\psi_\gamma[\mathbf{R} + \mathbf{q}_i]$ перейдем к блоховским функциям, определенным на каждой простой решетке Бравэ (приближение сильной связи)

$$\psi_\gamma[\mathbf{k}, \mathbf{q}_i] = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \exp[i(\mathbf{k}, \mathbf{R} + \mathbf{q}_i)] \psi_\gamma[\mathbf{R} + \mathbf{q}_i]. \quad (4)$$

Здесь \mathbf{k} — волновой вектор, определенный в пространстве обратной решетки и пробегающий N значений (N — число элементарных ячеек) в пределах первой зоны Бриллюэна для тетрагональной решетки. Под действием операции симметрии $\{\hat{g} | \tau\}$ функции (4) преобразуются следующим образом [8]:

$$\{\hat{g} | \tau\} \psi_\gamma[\mathbf{k}, \mathbf{q}_i] = \exp[i(\hat{g}\mathbf{k}, \tau)] (s_\gamma)_\tau \psi_\gamma[\hat{g}\{\hat{c}_\mu | \tau_\mu\} \mathbf{q}_i]. \quad (5)$$

В точке $\mathbf{k} = 0$ (центр зоны Бриллюэна) четыре функции $\psi_\gamma[0, \mathbf{q}_i]$, $i=1, 2, 3, 4$, при фиксированном γ образуют приводимое представление точечной группы D_{4h} с характерами χ_Γ . Характеры этих представлений выражаются через характеры неприводимых представлений $\gamma = \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_4$ группы C_{2v} по формуле

$$\chi_\Gamma(\hat{g}) = \chi_\gamma(\hat{s}_q) m_\gamma. \quad (6)$$

Числа m_g равны нулю, если элемент \hat{g} не принадлежит подгруппе C_{2v} , если $\hat{g} \in C_{2v}$, то числа m_g показывают, сколько решеток Браве \mathbf{q}_i переводит в себя операция пространственной симметрии $\{\hat{g} | \tau\}$. Числа m_g и соответствующие характеры приведены в табл. 1. Там же показано разложение соответствующих приводимых представлений на неприводимые части.

Таблица 1

D_{2h}			C_4^2	$U(1)$	I	$\sigma_d^{(2)}$		$\sigma_v^{(1)}$	S_4^3	$C_2^{(x)}$	C_4^1	D_{4h}
	C_{2v}	E		$U(2)$		σ_h	$\sigma_d^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	S_4^1	$C_2^{(y)}$	C_4^3	
Γ_1^+ Γ_2^- Γ_3^- Γ_4^+	Γ_1^+	4	0	2	0	4	2	0	0	0	0	$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + \Gamma_3^- + \Gamma_4^-$
	Γ_2^-	4	0	-2	0	4	-2	0	0	0	0	$\Gamma_1^- + \Gamma_2^- + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+$
	Γ_3^-	4	0	-2	0	-4	2	0	0	0	0	$\Gamma_1^- + \Gamma_2^- + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+$
	Γ_4^+	2	2	2	2	2	2	0	0	0	0	$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+$
		2	2	-2	-2	-2	2	0	0	0	0	$\Gamma_3^- + \Gamma_4^-$
		2	-2	0	-2	2	0	0	0	0	0	$\Gamma_2^- + \Gamma_3^-$
	2	-2	0	-2	2	0	0	0	0	0	$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+$	

Рассмотрим энергетические зоны в решетке MgF₂, возникающие из 3s- и 3p-уровней ионов Mg²⁺. Ион Mg²⁺ находится в кристаллическом

Таблица 2

Дипольный переход	P
$\Gamma_1^+ \rightarrow 4s$	\parallel
$\Gamma_2^- \rightarrow \Gamma_5^-$	\perp
$\Gamma_3^- \rightarrow \Gamma_5^-$	\perp
$\Gamma_4^+ \rightarrow \Gamma_5^-$	\perp
$\Gamma_5^- \rightarrow \Gamma_5^-$	\parallel
$\Gamma_5^- \rightarrow \Gamma_2^-, \Gamma_3^-$	\parallel
$\Gamma_5^- \rightarrow \Gamma_1^+$	\parallel
$\Gamma_3^- \rightarrow \Gamma_4^+$	\parallel
$\Gamma_5^- \rightarrow \Gamma_1^+, \Gamma_4^+$	\perp

поле с симметрией D_{2h} , при этом трехкратно вырожденный p -уровень также расщепляется на три подуровня, принадлежащие одномерным неприводимым представлениям $\Gamma_2^-, \Gamma_3^-, \Gamma_4^-$ группы D_{2h} . Соответствующие одноэлектронные волновые функции, включая и состояния s -типа, обозначим посредством $\psi_\gamma [R + \mathbf{p}_j]$, где $\gamma = \Gamma_1^+, \Gamma_2^-, \Gamma_3^-, \Gamma_4^-$. Переходя от локализованных функций к блоховским типа (4), найдем их трансформационные свойства под действием элементов из пространственной группы D_{4h}^{14}

$$\{\hat{g} | \tau\} \psi_\gamma [\mathbf{k}, \mathbf{p}_j] = \exp [i(\hat{g}\mathbf{k}, \tau)] (s_p)_\gamma \psi_\gamma [\hat{g}\mathbf{k} (\hat{g}\tau) \mathbf{p}_j]. \quad (7)$$

При $\mathbf{k}=0$ пары функций $\psi_\gamma [0, \mathbf{p}_j]$, $j=0,1$ образуют, вообще говоря, приводимые представления точечной группы D_{4h} с характерами

$$\chi_\Gamma(\hat{g}) = \chi_\gamma(s_p) n_g, \quad (8)$$

где числа n_g равны двум, если элемент \hat{g} принадлежит подгруппе D_{2h} , и равны нулю в противном случае. Соответствующие характеры и разложение приводимых представлений по группе D_{4h} приведены в табл. 1.

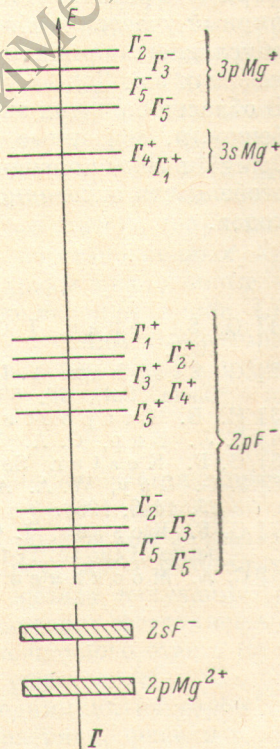


Рис. 2. Уровни энергии валентных зон и зон проводимости при $\mathbf{k}=0$ (Γ).

Будем предполагать, что верхние валентные зоны в MgF_2 возникают из $2p$ -уровней ионов F^- , а зоны проводимости возникают из $3s$ - и $3p$ -уровней ионов Mg^{2+} . Уровни энергии этих зон при $k=0$ (Γ) схематически изображены на рис. 2. Относительное расположение четных и нечетных валентных зон p -типа обсуждалось в ряде работ [3]. Для оптических переходов между уровнями валентных зон и зон проводимости имеют место правила отбора, вытекающие из соображений симметрии. Разрешенные в дипольном приближении переходы сведены в табл. 2, где символами \parallel и \perp указана поляризация (P) соответствующих оптических переходов: \parallel — для поляризации вдоль оптической оси C_4 и \perp — для поляризации в плоскости, перпендикулярной оси C_4 . Отличительной особенностью энергетической структуры тетрагональных кристаллов MgF_2 по сравнению, например, с кубическими кристаллами флюорита является наличие большого числа близко расположенных уровней энергии Γ валентных зон, из которых могут осуществляться электрические дипольные переходы на соответствующие уровни энергии зон проводимости. Структура еще более усложняется при учете спин-орбитального взаимодействия, приводящего, вообще говоря, к слабому расщеплению уровней энергии Γ , и при учете переходов в других точках k -пространства ($k \neq 0$). Эта особенность находит отражение в спектрах собственного поглощения кристаллов MgF_2 . Коэффициент поглощения $\alpha(\omega)$ кристаллов MgF_2 был рассчитан в работе [2] на основе измеренной отражательной способности с помощью формул Френеля. Частотная зависимость $\alpha(\omega)$ имеет относительно регулярный участок в области вплоть до энергий возбуждения 25 эв, который обусловлен, по-видимому, группами переходов из нечетных и четных валентных зон $2p\text{F}^-$ в четные и нечетные зоны проводимости s - и p -типов. В области больших энергий возбуждения в спектре $\alpha(\omega)$ появляются особенности, связанные с переходами из глубоких валентных зон $2s\text{F}^-$ и $2p\text{Mg}^{2+}$ в зоны проводимости s - или p -типа. Имеется также длинноволновая особенность экситонного типа, связанная с началом междузонных переходов.

Литература

- [1] G. Stephan, J. C. Lemonier, S. Robin. J. Opt. Soc. Am., 57, 486, 1967.
- [2] G. Stephan, Y. Le Calvez, J. C. Lemonier, S. Robin. J. Phys. Chem. Sol., 30, 601, 1969.
- [3] Н. В. Старостин. ФТТ, 11, 1624, 1969.
- [4] Г. Л. Бир, О. А. Усов. ФТТ, 11, 1457, 1969.
- [5] G. F. Koster. Solid State Phys., 5, 173, 1957.
- [6] I. G. Gay, W. A. Albers, Jr., F. I. Arlinghaus. J. Phys. Chem. Sol., 29, 1449, 1968.
- [7] G. F. Koster, I. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz. Properties of the thirty-two point groups. M. I. T. Press, Cambridge, 1963.
- [8] С. А. Москаленко. ФТТ, 2, 1775, 1960; Опт. и спектр., 9, 369, 1960.

Поступило в Редакцию 11 августа 1969 г.