

УДК 546.41—31+539.211

## ЗОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ КРИСТАЛЛА LiH

И. И. Гегузин, М. А. Бунин, В. Н. Дацюк

Исследовано влияние зонных эффектов и электрон-дырочного взаимодействия на оптические спектры LiH. Самосогласованным методом ППВ рассчитаны энергетические зоны и матричные элементы межзонных переходов. Вычисленные в области 0—19 эВ спектральные функции  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $n$ ,  $k$ ,  $R$ ,  $\mu$ ,  $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$  хорошо согласуются с экспериментом. Показано, что, кроме первого низкоэнергетического максимума, обусловленного электрон-дырочным взаимодействием, оптические спектры LiH определяются преимущественно зонными эффектами. В приближении эффективной массы найдены параметры экситона Ваннье в точке X зоны Бриллюэна.

Взаимодействие электромагнитного излучения с диэлектриками в видимой и дальней ультрафиолетовой областях связано со сложным многочастичным возбуждением электронной подсистемы. В области вблизи фундаментального края форма оптических спектров (ОС) определяется в основном электрон-дырочным взаимодействием. По мере продвижения в запороговую область влияние электрон-дырочного взаимодействия на спектр одночастичных возбуждений будет ослабевать и форма ОС в широкой области частот должна определяться главным образом зонными эффектами [1].

Непосредственное доказательство этого утверждения требует проведения зонных расчетов, результаты которых зависят от способа описания обменно-корреляционных эффектов и от точности вычисления матричных элементов оператора плотности тока [2]. Более того, само описание возбужденных состояний диэлектриков в рамках теории функционала плотности (ТФП) является некорректным. Известно, что ТФП приводит к заниженным величинам ширины запрещенных полос (ЗП). Разумного согласия с экспериментом удается достичь только за счет введения поправок на нелокальность [3].

Можно полагать, что в случае кристалла LiH эффекты нелокальности будут малы. Действительно, в элементарной ячейке этого кристалла содержится всего 4 электрона. Вследствие этого сам кристаллический потенциал и тем более обменно-корреляционный вклад в него являются сравнительно малыми. Следовательно, нелокальные поправки не должны сильно менять спектр одночастичных возбуждений, определяемый с помощью ТФП.

Экспериментальные данные для гидрида лития свидетельствуют об образовании экситонов Ваннье [4]. Недавно на синхротронном излучении в области 4—40 эВ измерен спектр коэффициента отражения  $R(\omega)$  кристалла LiH и из него определены диэлектрические функции  $\epsilon_1(\omega)$ ,  $\epsilon_2(\omega)$ , коэффициенты поглощения  $\mu(\omega)$ , преломления  $n(\omega)$  и экстинкции  $k(\omega)$  [5].

Ранее расчеты формы ОС гидрида лития не выполнялись. Цель данной работы состоит в исследовании физических механизмов формирования оптических спектральных функций LiH. Для решения этой задачи выполнен расчет ОС в зонном подходе. Сравнение с экспериментом позволяет

установить сравнительное влияние зонных эффектов и эффектов электрон-дырочного взаимодействия.

Самосогласованные расчеты зонной структуры LiH выполнены методом ППВ в muffin-tin (MT) модели потенциала. Достижение согласования с точностью  $\approx 0.002 R_y$  требует проведения 7—10 итераций. Для оценки влияния не-MT эффектов использованы два набора радиусов атомных MT-сфер:  $R_{Li}=R_H$  и  $R_{Li}/R_H=0.73$ . (Величины радиусов второго набора определены из условия минимума электронной плотности в межсферной области). Собственные значения энергии, полученные для этих наборов радиусов, отличаются друг от друга менее чем на  $0.003 R_y$ , что свидетельствует об адекватности MT-модели в случае кристалла LiH.

Влияние вида обменно-корреляционного потенциала изучено с помощью самосогласованных расчетов, выполненных в двух приближениях:  $X\alpha$  ( $\alpha=1$ ) и Хедина—Лундквиста (ХЛ). В обоих случаях вершина валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в точке X и имеют симметрию  $X_1$  и  $X'_4$  соответственно. Ширина валентной зоны ( $X_1-\Gamma_1$ ), равная 4.9 эВ в случае  $X\alpha$ -потенциала и 5.2 эВ для потенциала ХЛ, приблизительно на 1 эВ меньше экспериментальной оценки этой величины [6]. Значения энергий зон проводимости для потенциала ХЛ систематически меньше  $X\alpha$ -энергий на  $\approx 1.1$  эВ. В частности, ширина ЗП ( $E_g=X'_4-X_1$ ) для  $X\alpha$ -потенциала равна 3.8 эВ, а для потенциала ХЛ — 2.7 эВ. Экспериментальный спектр поглощения начинается с узкого пика при энергии 4.91 эВ [5]. Его интерпретация как экситона Ванье на основании данных [4] дает в качестве оценки  $E_g$  величину, на несколько сотых эВ превосходящую это значение.

Собственные значения энергии зон в различных точках ЗБ (эВ)

Состояние	Данная работа		ККРЗ [6]	ППВ, $\alpha=2/3$ [7]
	$\alpha=1$	ХЛ		
Валентная зона	$X_1$	0	0	0
	$W_1$	-0.15	-0.22	0
	$K_1$	-0.4	-0.5	-0.1
	$L_1$	-2.2	-2.6	-2.2
	$\Gamma_1$	-4.9	-5.2	-4.4
Зона проводимости	$X'_4$	3.8	2.7	3.7
	$L_2$	5.4	4.5	5.6
	$K_1$	8.0	7.1	8.0
	$K_4$	12.6	11.4	—
	$\Gamma_{15}$	18.3	17.2	—

Примечание. За ноль отсчета взята энергия вершины валентной полосы  $X_1$ .

Таким образом, для LiH, как и для других диэлектриков, ТФП приводит к заниженной по сравнению с экспериментом ширине ЗП. Введение поправки на нелокальность предполагает использование хартри-фоковского (ХФ) значения  $E_g^{X\Phi}$  [3]. Имеющиеся ХФ-расчеты дают сильно различающиеся значения  $E_g^{X\Phi}$  (9.15 [7] и 6.61 эВ [8]), поэтому такая поправка не может быть введена однозначно. По этой причине для расчета ОС выбраны результаты самосогласованных вычислений  $X\alpha$  ( $\alpha=1$ ), как приводящие к более близкому к экспериментальному значению ширины ЗП. Отметим также, что полученные энергии для  $X\alpha$  ( $\alpha=1$ )-потенциала хорошо согласуются с результатами, полученными методом ККРЗ [9], а для ХЛ-потенциала — с результатами ППВ-расчета с  $\alpha=2/3$  [10] (см. таблицу). Распределение по симметрии электронных состояний соответствует результатам предыдущих работ [4].

В случае кубических кристаллов явная часть диэлектрической проницаемости определяется интегралом по зоне Бриллюэна (ЗБ)

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{i,f} \int_{\text{ЗБ}} d\mathbf{k} |\mathbf{p}_{if}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_{f\mathbf{k}} - E_{i\mathbf{k}} - \omega) = \sum_{i,f} \epsilon_2^{if}(\omega). \quad (1)$$

Здесь

$$\mathbf{p}_{if}(\mathbf{k}) = -i \int_{\text{элемент яч.}} \Psi_{f\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \nabla \Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2)$$

— матричный элемент оператора импульса (МЭИ) для перехода между валентными зонами  $i$  и зонами проводимости  $f$ . В выражениях (1), (2) использованы атомные единицы, причем  $E$ ,  $\omega$ ,  $|\mathbf{p}_{if}(\mathbf{k})|^2$  — в Ry.

Для расчета МЭИ на блоховских ППВ-функциях использован разработанный нами ранее эффективный способ [11]. Отметим, что корректность вычисления МЭИ оказывает определяющее влияние на результирующий спектр  $\epsilon_2(\omega)$ . В работе [2] доказано, что если рассчитываемые волновые функции  $\Psi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  отличаются от собственных функций исходного гамильтониана, то вычисления по формуле (2) приводят к ошибкам. В частности, в вариационном методе ЛМТО величина ошибки сравнима с самим значением МЭИ [2]. В качестве критерия внутренней непротиворечивости метода расчета уместно использовать известное соотношение

$$\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{k}} E_{j\mathbf{k}} = \mathbf{p}_{jj}(\mathbf{k}). \quad (3)$$

Выполнение этого равенства означает, что полученные в расчете функции  $\Psi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  являются хорошим приближением к собственным функциям исходного гамильтониана. Проверка условия (3) в нашем расчете LiN показывает, что точность вычисления МЭИ составляет 0.4 % (см. также [11]). Отметим, кроме того, что  $|\mathbf{p}_{if}(\mathbf{k})|^2$  сильно зависят от  $\mathbf{k}$ , что делает бессмысленным приближение постоянного МЭИ при расчетах  $\epsilon_2(\omega)$  (1).

ППВ-расчет выполнен в 20 точках неприводимой части ЗБ. Для вычисления интегралов в (1) энергии  $E_{i\mathbf{k}}$  и МЭИ  $\mathbf{p}_{if}(\mathbf{k})$  получены в  $\approx 1.1 \times 10^6$  точек в ЗБ с помощью  $\mathbf{k}\mathbf{p}$ -метода в базисе функций Кона—Латтинджерера.  $\mathbf{k}\mathbf{p}$ -метод не является вариационным, и потому он обеспечивает высокую точность экстраполяции как  $E_{i\mathbf{k}}$ , так и  $\mathbf{p}_{if}(\mathbf{k})$ . Надежность и эффективность ППВ— $\mathbf{k}\mathbf{p}$ -метода доказаны в расчете одночастичных функций Грина щелочно-галогидных кристаллов [12].

Результаты расчета функции  $\epsilon_2(\omega)$  в интервале частот 0—19 эВ, а также парциальные вклады  $\epsilon_2^{12}(\omega)$ ,  $\epsilon_2^{13}(\omega)$  и  $\epsilon_2^{14}(\omega)$  приведены на рис. 1. Общее количество зон проводимости, вовлеченных в расчеты, равно 9. Основной вклад, однако, дают переходы ( $I \rightarrow 2$ ), ( $I \rightarrow 3$ ) и ( $I \rightarrow 4$ ). Вплоть до энергии 8 эВ доминируют переходы ( $I \rightarrow 2$ ). Наплыв при энергии 8.4 эВ обусловлен переходами ( $I \rightarrow 3$ ), а пик при энергии 12.4 эВ — переходами ( $I \rightarrow 4$ ).

Вблизи порога ( $\omega_g < \omega < 5.0$  эВ) основной вклад в  $\epsilon_2(\omega)$  порожден окрестностью точки X. Он хорошо описывается корневой зависимостью  $(\omega - \omega_g)^{1/2}$ . Пики при энергиях 7.5, 8.4 и 12.4 эВ не связаны с какими-либо точками высокой симметрии ЗБ. Интенсивный пик при энергии 7.5 эВ обусловлен переходами в точках общего типа, занимающих значительную часть объема ЗБ, а основной вклад в  $\epsilon_2(\omega)$  в области энергий  $4.5 < \omega < 6.5$  эВ дает окрестность плоскости XWU. Это означает, что невозможно провести классификацию пиков в терминах особенностей ван Хова.

Действительная часть функции диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1(\omega)$  вычислена с помощью дисперсионного соотношения

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (4)$$

При этом предполагалось, что при  $\omega > 19$  эВ  $\varepsilon_2(\omega) \propto \omega^{-2}$ , что вполне соответствует эксперименту [5]. По функциям  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  вычислены спектры коэффициентов  $R(\omega)$ ,  $n(\omega)$ ,  $\mu(\omega)$  и  $k(\omega)$ . На рис. 2 они сопоставлены с экспериментальными зависимостями. Зонный подход не согласуется с экспериментом в области первого пика, что косвенно подтверждает экситонную интерпретацию. Вне околопороговой области форма и абсолютные значения рассчитанных спектральных функций хорошо согласуются с экспериментом.

Обратим внимание на два обстоятельства. Исходным объектом в эксперименте

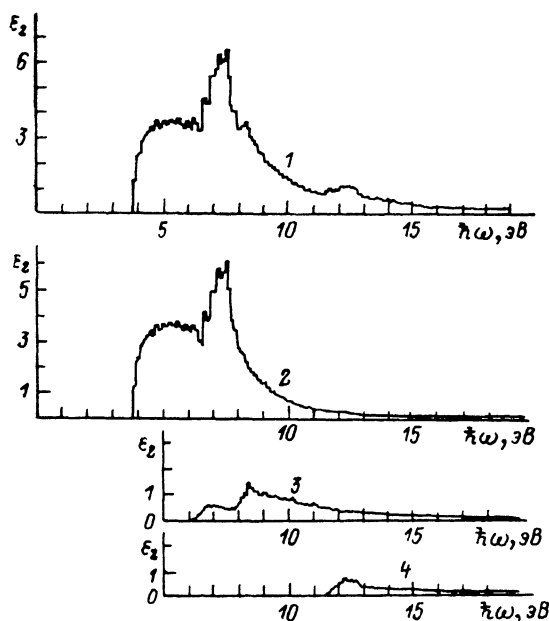


Рис. 1. Мнимая часть диэлектрической проницаемости кристалла LiH и вклады в нее от парциальных межзонных переходов (1 → 2), (1 → 3) и (1 → 4).

1 — суммарная функция  $\varepsilon_2(\omega)$ , 2 —  $\varepsilon_2^{12}$ , 3 —  $\varepsilon_2^{13}$ , 4 —  $\varepsilon_2^{14}$ .

является спектр коэффициента отражения  $R(\omega)$ , измеренный в области 4—40 эВ [5]. Остальные функции получены с помощью дисперсионных соотношений, для использования которых спектр  $R(\omega)$  в области

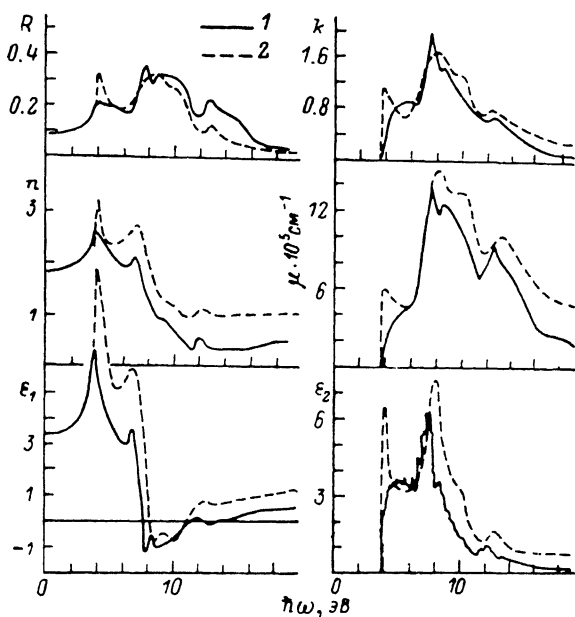


Рис. 2. Теоретические (1) и экспериментальные (2) [5] оптические спектральные функции кристалла LiH.

$\omega \ll 4$  эВ аппроксимировался некоторой константой. Напротив, в теории исходным объектом является спектр  $\varepsilon_2(\omega)$ . В области ЗП, где  $\varepsilon_2(\omega) = 0$ , дисперсионные соотношения приводят к характерному резкому убыванию

величины  $\epsilon_1(\omega)$  при  $\omega \rightarrow 0$  и соответствующему убыванию  $R(\omega)$ . Таким образом, частично расхождения между теорией и экспериментом могут быть связаны со способом экстраполяции  $R(\omega)$  в область  $\omega < 4$  эВ, принятым при обработке эксперимента. С другой стороны, в расчетном спектре  $\epsilon_2(\omega)$ , естественно, отсутствует экситонный пик. Модельные расчеты, проведенные с «пришиванием» экситонного пика к межзонному вкладу в  $\epsilon_2(\omega)$ , свидетельствуют о том, что основное влияние этот пик оказывает в малой окрестности порога, практически не меняя спектральные функции в остальной области.

Кроме общего вида спектров, экспериментальные данные позволяют сравнить значения функций на отдельных частотах. Так, рассчитанное значение электронного вклада в статическую диэлектрическую проницаемость

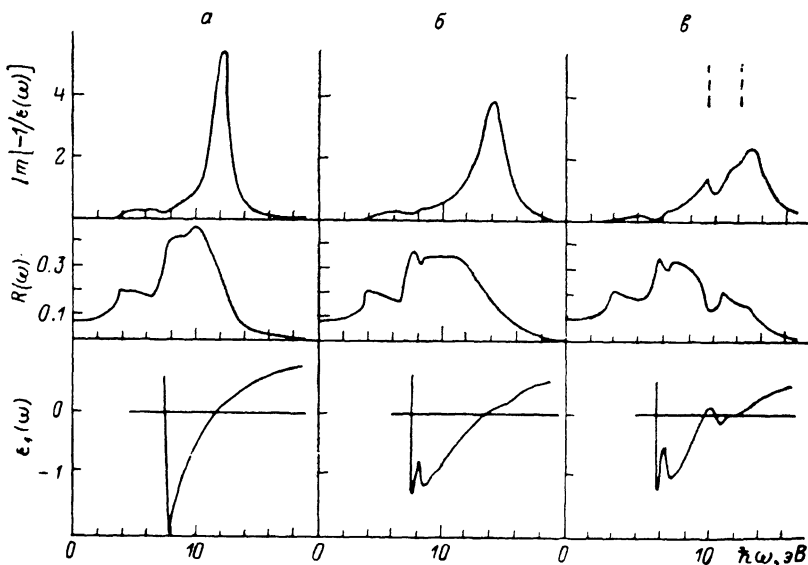


Рис. 3. Трансформация спектров  $\epsilon_1(\omega)$ ,  $R(\omega)$  и  $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$  при использовании различных приближений для функции  $\epsilon_2(\omega)$ :  $\epsilon_2^{12}(\omega)$  (а),  $\epsilon_2^{12}(\omega) + \epsilon_2^{13}(\omega)$  (б),  $\epsilon_2^{12}(\omega) + \epsilon_2^{13}(\omega) + \epsilon_2^{14}(\omega)$  (в).

мость  $\epsilon(0)$  равно 3.39, тогда как экспериментальная величина равна 3.61 [4]. Кроме того, экспериментальное значение  $n(\omega)$  на частоте 2.54 эВ равно 2.02 [13], а расчетное — 1.99.

Выше было показано, что пики спектра  $\epsilon_2(\omega)$  при энергиях 7.5, 8.4 и 12.4 эВ (рис. 1) обусловлены переходами из 1-й во 2-ю, 3-ю и 4-ю зоны соответственно. В какой мере эти особенности влияют на остальные спектральные функции? Для ответа на этот вопрос дополнительно проведены расчеты ОС в трех разных приближениях: в первом из них учтены только переходы ( $I \rightarrow 2$ ), т. е.,  $\epsilon_2^{(1)} = \epsilon_2^{12}$ ; во втором в функцию  $\epsilon_2(\omega)$  дают вклад переходы ( $I \rightarrow 2$ ) и ( $I \rightarrow 3$ ), т. е.,  $\epsilon_2^{(2)} = \epsilon_2^{12} + \epsilon_2^{13}$ , а в третьем  $\epsilon_2^{(3)} = \epsilon_2^{12} + \epsilon_2^{13} + \epsilon_2^{14}$ . Форму функций  $\epsilon_2^{(i)}$  легко определить с помощью рис. 1. Спектры  $\epsilon_1(\omega)$ ,  $R(\omega)$  и  $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$ , соответствующие этим трем функциям  $\epsilon_2^{(i)}(\omega)$ , приведены на рис. 3. Оказывается, что сравнительно слабые особенности спектра  $\epsilon_2(\omega)$  при энергиях 8.4 и 12.4 эВ приводят к радикальным изменениям остальных ОС. Рассмотрим этот вопрос более детально.

При учете только переходов ( $I \rightarrow 2$ ) (рис. 3, а) функция  $\epsilon_1(\omega)$  имеет два нуля при энергиях 7.5 и 11.8 эВ. Спектр  $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$  характеризуется наличием узкого интенсивного пика при энергии 12.2 эВ, а спектр  $R(\omega)$  при  $\omega > 12$  эВ представлен гладкой убывающей функцией. Добавление переходов в 3-ю зону (рис. 3, б) приводит к появлению в спектре  $\epsilon_1(\omega)$  структуры в области  $\approx 8$  эВ и сдвигу нуля к энергии 13.4 эВ. В результате в спектре  $R(\omega)$  возникает структура в области  $\approx 8$  эВ, а пик

спектра  $\text{Im} [-1/\epsilon(\omega)]$  сдвигается к энергии 14.0 эВ. Его ширина возрастает из-за увеличения значений  $\epsilon_2(\omega)$  в этой области. При учете переходов в 4-ю зону (рис. 3, в) функция  $\epsilon_1(\omega)$  приобретает два новых нуля при энергиях 11.4 и 12.6 эВ. В спектре  $\text{Im} [-1/\epsilon(\omega)]$  возникает новый узкий пик при энергии 11.4 эВ, а более высокоэнергетический пик смещается к 15.2 эВ и уширяется. Изменения происходят и в спектре  $R(\omega)$ : на высокоэнергетическом спаде появляется минимум при энергии 12.0 эВ.

Можно заключить, что особенности всех ОС в области  $\approx 11\div 12$  эВ целиком обусловлены переходами в 4-ю зону. Положение пика спектра  $\text{Im} [-1/\epsilon(\omega)]$  при энергии 11.4 эВ точно соответствует порогу межзонных переходов ( $I \rightarrow 4$ ) (рис. 1). Энергии максимумов экспериментального спектра характеристических потерь энергии, приведенные в работе [5] (11.8 и 14.6 эВ), отмечены штриховыми линиями в верхней части рис. 3, в. Начало резкого возрастания  $R(\omega)$  при энергии 6.6 эВ близко к порогу межзонных переходов ( $I \rightarrow 3$ ), равному 6.2 эВ. Тем не менее эта особенность наблюдается уже и в том случае, когда учтены только переходы ( $I \rightarrow 2$ ) (рис. 3, а). Спектры  $\epsilon_1(\omega)$  и  $R(\omega)$ , полученные в «четырёхзонном» приближении из  $\epsilon_2^{(3)}(\omega)$  (рис. 3, в), практически совпадают с результатами расчета для полной функции  $\epsilon_2(\omega)$  (рис. 2). Это означает, что 5-я, 6-я и более высокие зоны проводимости не играют заметной роли в формировании особенностей ОС.

В заключение обсудим модификацию спектра межзонных переходов  $\epsilon_2(\omega)$  за счет электрон-дырочного взаимодействия. Как уже говорилось выше, кристалл LiH характеризуется прямой запрещенной щелью в точке X. Результаты расчетов в малой окрестности точки X свидетельствуют о том, что изоэнергетические поверхности как для электронов, так и для дырок являются сильно анизотропными эллипсоидами. Рассчитанные значения эффективных масс в точке X равны:  $m_{\parallel}^h = 0.21$ ,  $m_{\perp}^h = 6$ ,  $m_{\parallel}^e = 0.16$ ,  $m_{\perp}^e = 1$ . (Здесь символы  $\parallel$  и  $\perp$  относятся к направлениям X—Г и X—W соответственно). Если в качестве величины  $\epsilon_0$  взять значение 12.9 [4], то, согласно теории эффективной массы [14], величина эффективного радиуса равна 70 мэВ, энергия связи  $2s$ -состояния экситона 17 мэВ, а эффективный радиус  $a_1 \approx 15$  а. е. Эти значения не противоречат предыдущим оценкам [4].

Итак, оптические спектральные характеристики кристалла LiH в широкой энергетической области определяются главным образом зонными эффектами. Электрон-дырочное взаимодействие должно приводить к образованию экситона Ванье с малой энергией связи. Его влияние на спектральные характеристики ограничено узкой областью вблизи фундаментального края шириной  $\approx 1$  эВ. Вне этой области все наблюдаемые особенности экспериментальных спектров находят подтверждение в теоретических спектрах, рассчитанных в модели межзонных переходов.

Авторы благодарны А. Д. Юматову, предоставившему программу ППВ-расчета самосогласованного кристаллического потенциала.

#### Список литературы

- [1] Бассани Ф., Пастори Парравичини Дж. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. М., 1982. 391 с.
- [2] Uspenskii Yu. A., Maksimov E. G., Rashkeev S. N. et al. // Z. Phys. 1983. V. 53. P. 263—270.
- [3] Мазин И. И., Максимов Е. Г., Саврасов С. Ю., Успенский Ю. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2629—2673.
- [4] Луцкий Ч. Б., Гаврилов Ф. Ф., Завт Г. С., Плеханов В. Г., Чолах С. О. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития. М., 1985. 214 с.
- [5] Завт Г. С., Чолах С. О., Пустоваров В. А. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 588—590.
- [6] Ichikawa K., Suzuki N., Tsutsumi K. // J. Phys. Soc. Jap. 1981. V. 50. N 11. P. 3650—3654.
- [7] Grosso G., Parravicini G. P. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 6. P. 2366—2372.

- [8] Kunz A. B., Mickish D. J. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 4. P. 1700—1704.  
[9] Куликов И. Н. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 7. С. 2077—2085.  
[10] Perrot F. // Phys. St. Solidi (b). 1976. V. 77. N 2. P. 517—525.  
[11] Gegusin I. I., Datsyuk V. N. // Phys. St. Sol. (b). 1983. V. 118. N 1. P. K121—K123.  
[12] Gegusin I. I., Datsyuk V. N., Yumatoff A. D., Vedrinskii R. V. // Phys. St. Sol. (b). 1989. V. 151. N 1. P. 24—33.  
[13] Laplase D., Boissier R., Vacher R. // Sol. St. Comm. 1976. V. 9. N 5. P. 445—446.  
[14] Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М., 1972. 437 с.

Ростовский-на-Дону  
государственный университет  
НИИФ  
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию  
8 февраля 1989 г.

---