

УДК 546.41—31

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ CaO

*Е. В. Степанова, В. С. Степанюк, М. Н. Рогалева,  
О. В. Фарберович, А. А. Григоренко, В. В. Михайлин*

Выполнен самосогласованный расчет электронной зонной структуры кристалла оксида кальция линейным методом присоединенных плоских волн (ЛППВ). Для этого же соединения проведен расчет мнимой части функции диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$  в приближении как постоянства матричного элемента, так и с учетом его точного значения. Полученные результаты были сравнены с уже известными теоретическими и экспериментальными результатами по соединению оксида кальция.

В последнее время проявляется повышенный интерес к изучению оптических свойств оксидов щелочноземельных металлов (ЩЗМ). Это обусловлено широким применением этих соединений в различных областях науки и техники благодаря таким свойствам, как высокая радиационная стойкость, прозрачность в оптической и ВУФ областях спектра, а также механическая прочность.

Исследование оптических характеристик оксидов ЩЗМ невозможно без детального знания их электронной структуры. Для CaO характерны как свойства типичного диэлектрика (широкая запрещенная зона), так и свойства полупроводников (большое значение диэлектрической постоянной) [1].

Экспериментально структура энергетических зон CaO практически не изучена, нет согласия и в количественных результатах зонных расчетов. Например, дно зоны проводимости в расчете по методу ЛКАО получается в точке  $\Gamma_1$  [2], а в расчете по методу сильной связи в точке  $X_3$  [3]. Значительное расхождение результатов расчетов получается для ширины запрещенной зоны и составляет 9.6 эВ (непрямой переход  $\Gamma_{15} \rightarrow X_3$ ) по методу ППВ [4], 5.9 эВ по методу сильной связи [3] и 7.1 эВ по методу ЛКАО [2]. Еще более существенное различие наблюдается в определении ширины валентной зоны. Оно лежит в пределах от 1.1 до 8.4 эВ (по работам [4] и [1] соответственно).

Экспериментальные оценки дают значения запрещенной зоны 7.03 эВ [5]. В этой работе авторы указывают на тот факт, что валентная зона CaO триплетна, однако в работе [6] опровергают этот факт, отмечая дублетный характер валентной зоны. Результаты расчетов зонной структуры CaO методом ЛМТО [7] подтверждают дублетный характер валентной зоны. Таким образом, ясности в этом вопросе пока нет. Нерешенным остается вопрос о природе химической связи, а именно ионная или ионно-ковалентная связь в этом оксиде.

Самосогласованных расчетов оптических свойств CaO с точным значением матричного элемента оптического перехода вообще не проводилось. В связи с этим естественная задача, возникающая при исследовании физико-химических и оптических свойств соединений  $A^2B^6$ , заключается в полном и тщательном анализе электронной структуры одного из представителей класса  $A^2B^6$ —CaO и определении его оптических функций. Идейной основой подобного исследования должна быть теория функцио-

нала электронной плотности (ФЭП) [8, 9], в рамках которой удается в целом успешно рассчитать многие свойства твердых тел. В тоже самое время, поскольку рассматриваемое соединение относится к диэлектрикам, естественно ожидать, что диэлектрическая щель не будет определена точно. Подробное и полное обсуждение проблемы диэлектрической щели имеется в недавно вышедшей работе [10]. Поэтому одной из задач, поставленных в работе, было определение того, как недооценка щели скажется на расчете оптических свойств CaO. Ответ на этот вопрос можно получить лишь при учете энергозависимости матричных элементов оптических переходов. Отметим, что в случае металлов включение в расчет энергозависимости матричных элементов оказывается принципиальным (особенно для переходных металлов).

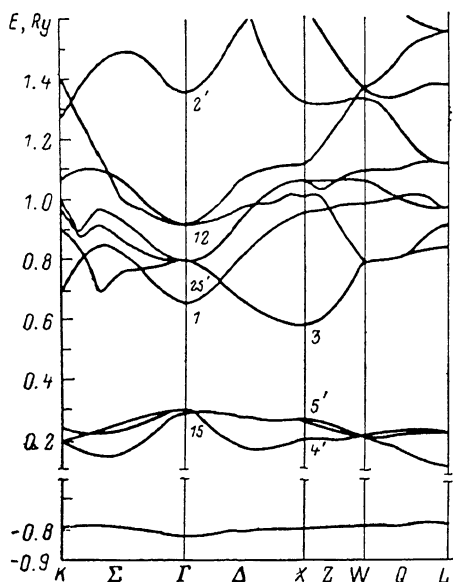


Рис. 1. Электронная структура CaO.

В настоящей работе электронная зонная структура CaO была рассчитана ЛППВ методом в рамках локального приближения для обменно-корреляционных эффектов в теории ФЭП. Потенциал строился в МТ-форме методом Матхейса. Входными параметрами являлись атомные номера элементов (Ca, O), тип кристаллической решетки и параметр решетки ( $a=4.811 \text{ \AA}$ ). Критерием достижения самосогласованности были изменения электронной плотности на величину  $< 0.001$  и стабилизация собственных значений энергии  $\epsilon(\mathbf{k})$  во всех зонах с точностью  $\sim 0.002 \text{ Ry}$ .

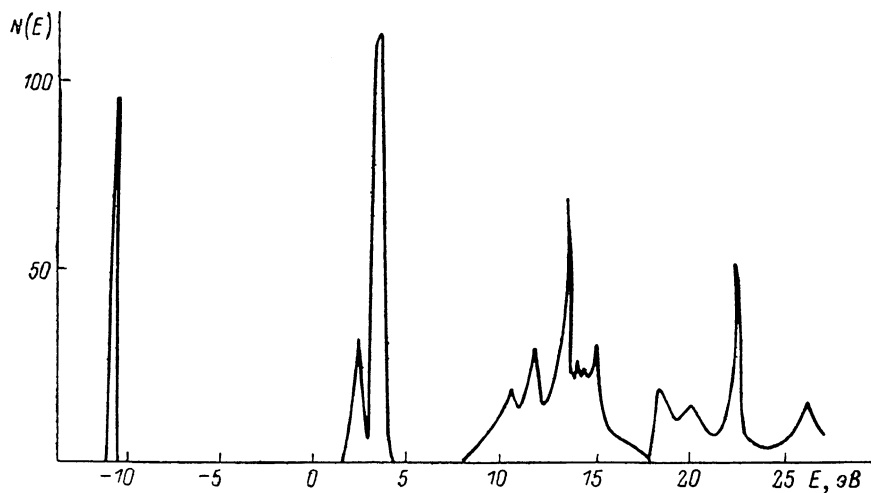


Рис. 2. Полная плотность состояний CaO.

Самосогласование было достигнуто за 19 итераций. После этого зонная структура была рассчитана в 89 точках. При интегрировании по зоне Бриллюэна применяли метод тетраэдров.

Полученная зонная структура кристалла CaO вдоль линий высокой симметрии в зоне Бриллюэна приведена на рис. 1. На рис. 2 показана полная плотность состояний в кристалле CaO. Нижняя валентная зона

имеет ширину 0.6 эВ и сформирована 2s-состояниями кислорода, что соответствует результатам работы [2]. Верхняя валентная зона имеет ширину 2.6 эВ, ее потолок находится в точке  $\Gamma_{15}$ , а дно в точке  $L_1$ . Эта зона имеет дублетный характер. Расстояние между пиками порядка 1 эВ. Аналогичный результат был получен в работах [7, 11]. Валентная зона, по результатам наших расчетов, сформирована на 70–80 % 2p-состояниями кислорода и на 20–30 % 3p-состояниями кислорода. Незначительный вклад в формирование валентной зоны дают также 3d-состояния кальция. Таким образом, наши выводы о дублетности валентной зоны согласуются с экспериментальной работой [6] и расчетами авторов [7, 11]. По-видимому, одной из возможных причин отличия результатов

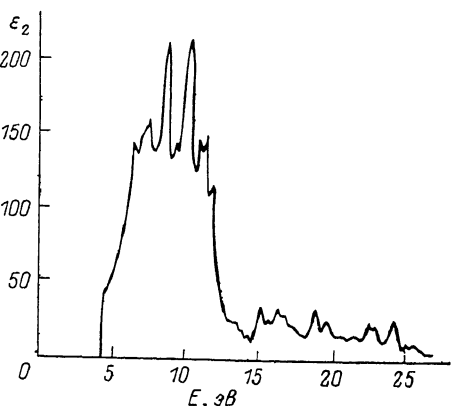


Рис. 3. Теоретический спектр мнимой части функции диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$  без матричного элемента.

экспериментальных работ [12] и [6] является то, что примеси, которые могли присутствовать в образцах [12], изменили структуру зоны.

Нижняя часть зоны проводимости кристалла СаО в основном сформирована 3d- и 4s-орбиталями иона кальция. В кристалле происходит гибридизация 3d- и 4s-состояний кальция, что приводит к образованию дна зоны проводимости в точке  $X_3$ . Это указывает на возможность существования непрямого перехода  $\Gamma_{15} \rightarrow X_3$  с энергией 3.8 эВ. Значения энергии переходов  $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$  и  $X_5 \rightarrow X_3$  равны 4.9 и 4.2 эВ соответственно. Найденные значения энергии неплохо согласуются с результатами работы [7].

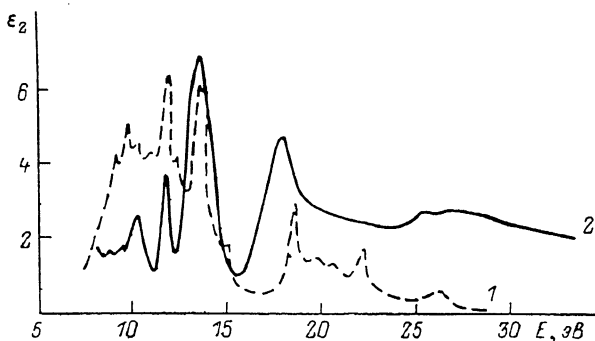


Рис. 4. Теоретический спектр (1) мнимой части функции диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$  с матричным элементом и экспериментальный спектр  $\epsilon_2$  (2) по работе [14].

Расчет мнимой части функции диэлектрической проницаемости производился по формуле

$$\epsilon_2(\omega) = 4\pi^2 e^2 / m^2 \omega^2 \sum_{v, c} \int_{\text{з. Б}} 2dk / (2\pi)^3 |eM_{v, c}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega).$$

$e, m$  — заряд и масса электрона;  $E_v, E_c$  — энергии электронных уровней в валентной зоне и зоне проводимости;  $\mathbf{k}$  — волновой вектор;  $\omega$  — частота фотонов;  $M_{v, c}$  — матричный элемент. Суммирование ведется по всем возможным состояниям валентной зоны и зоны проводимости. Интегрирование производится по первой зоне Бриллюэна, а множитель 2 происходит

от суммирования по спиновым переменным. Дипольный матричный элемент  $eM_{v,c}(\mathbf{k})$  находится по формуле

$$eM_{v,c}(\mathbf{k}) = e \int_{\text{объем эл. яч.}} \Psi_c^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) (-i\hbar\nabla) \Psi_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

где  $\Psi_v, \Psi_c$  — волновые функции Блоха начального и конечного состояний. При этом на первом этапе было сделано предположение об энергонезависимости матричного элемента.

На рис. 3 показана полученная зависимость  $\epsilon_2(\omega)$ . В дальнейшем в рамках ЛППВ метода была учтена энергозависимость матричного элемента. На рис. 4 приведены экспериментальная и теоретическая зависимости  $\epsilon_2(\omega)$ . Расчетный спектр сдвинут вправо на величину  $\Delta E_g$  — недооценки ширины запрещенной зоны. Это позволяет, не проводя сложных расчетов с нелокальным и энергозависимым потенциалом, учесть поправки к собственным значениям энергии и оптическим константам. В работе [13] для кремния было найдено, что поправки для собственных значений энергии примерно равны также  $\Delta E_g$ . Универсальность подобной операции сомнительна, однако во многих диэлектриках и полупроводниках это имеет место (например, наш опыт работ с соединениями MgO, CaO, SrS и др., показывает, что это так). Видно, что в целом структура спектра  $\epsilon_2$  с матричным элементом неплохо совпадает с экспериментом [14] как по положению пиков, так и по интенсивности.

В заключение отметим, что наши расчеты показали наличие некоторой доли ковалентной связи в соединении оксида кальция (заряд в МТ-сфере Ca на последней итерации 18.582, а O — 8.278).

Таким образом, в настоящей работе установлена структура энергетических зон CaO; впервые для оксида кальция выполнены расчеты  $\epsilon_2(\omega)$  с точным значением матричного элемента оптического перехода и установлено его влияние на оптический спектр.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Эварестов Р. А., Котомин Е. А., Ермошкин А. Н. Молекулярные модели точечных дефектов в пироксозонных твердых телах. Рига: Зинатне, 1983. 287 с.
- [2] Daude M., Jouanin C., Gout C. Phys. Rev. B, 1977, vol. 15, N 4, p. 2399—2405.
- [3] Seth V., Chaney R. Phys. Rev. B, 1975, vol. 12, N 12, p. 5923—5930.
- [4] Mattheiss L. Phys. Rev., 1972, vol. B15, N 2, p. 290—306.
- [5] Whited R., Walker W., Flaten G. Sol. St. Commun., 1973, vol. 13, N 11, p. 1903—1905.
- [6] Andersen O. et al. Pure Appl. Chem., 1979, vol. B52, N 1, p. 93—97.
- [7] Springborg D., Taurian O. J. Phys. C, 1986, vol. 19, N 32, p. 6343—6355.
- [8] Koelling D., Arbman G. J. Phys. F: Metal. Phys., 1975, vol. 5, N 11, p. 5303—5312.
- [9] McDonald A., Pickett W., Koelling D. J. Phys., 1980, vol. 13, N 13, p. 2675—2683.
- [10] Мазин И. И., Максимов Е. Г., Сахаров С. Ю., Успенский Ю. А. ФТТ, 1987, т. 29, № 9, с. 2629—2636.
- [11] Pantelides S., Mickesh D., Kunz A. Phys. Rev., 1974, vol. B10, N 12, p. 5203—5212.
- [12] Fiermans L., Hoewijts R., G. de Meyer, Vennik J. Phys. St. Sol. (a), 1980, vol. 59, N 2, p. 569—574.
- [13] Godby R., Schluter M., Sham L. Phys. Rev. Lett., 1986, vol. 56, N 22, p. 2415—2418.
- [14] Kaneko Y., Morimoto K., Koda T. J. Phys. Soc. Jpn., 1983, vol. 52, N 12, p. 4385—4396.