

УДК 546.41—31

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ

*В. С. Степанюк, А. А. Григоренко, А. В. Козлов, О. В. Фарберович,
В. В. Михайлин, Е. В. Степанова*

Произведен расчет электронной структуры и спектра мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_2 с учетом матричного элемента оптического перехода соединения CaS самосогласованным ЛППВ методом. Показаны сильная зависимость значения матричного элемента от состояния и его существенное влияние на спектр. Учет матричного элемента и сдвиг спектра на величину ΔE_g , представляющую из себя поправку к собственным значениям энергии теории функционала плотности, приводят к хорошему согласию теоретических и экспериментальных результатов.

Соединения типа $A^{II}B^{VI}$ давно привлекают к себе внимание. Они обладают целым рядом физических и химических свойств, обуславливающих их применение в технике [1, 2]. Кроме того, они также являются интересным объектом изучения электронных процессов в твердых телах. Сульфид кальция известен как эффективный катодо-, рентгено- и радиолюминофор, он обладает ярким свечением при возбуждении, большой аккумулирующей способностью, яркой ИК вспышкой. В то же время электронная структура этого соединения изучена пока недостаточно. В работе [3] нами рассчитана электронная структура этого соединения и приведен спектр мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_2 без учета матричного элемента оптического перехода.

Так, в приближении постоянного матричного элемента традиционно (см., например, [4]) рассчитывается спектр ϵ_2 , т. е. с точностью до множителя ω^{-2} оказывается пропорциональным комбинации плотности состояний. Однако расчет спектра ϵ_2 меди [5] показал сильное влияние точного учета матричного элемента на спектр. Дальнейшие исследования подтвердили важность такого учета для металлов [6-11]. Для диэлектриков подобных исследований не проводилось, хотя их оптические свойства изучались весьма интенсивно как теоретически, так и экспериментально. Целью данной работы является выяснение особенностей электронной структуры и спектра ϵ_2 с учетом матричного элемента оптического перехода на основе зонного расчета линейным методом присоединенных плоских волн (ЛППВ методом).

1. ЛППВ расчет

CaS обладает структурой типа NaCl, пространственная группа O_h^5 , параметр решетки $a=5.697 \text{ \AA}$ [12]. Самосогласованный ЛППВ расчет проводился по 19 точкам неприводимой части зоны Бриллюэна (НЧЗБ). Самосогласование потенциала с точностью не хуже полпроцента достигнуто за 25 итераций. Точность в определении энергий не хуже 0.001 Ry. В последней итерации число точек в НЧЗБ было увеличено до 89. Исходный потенциал строился по методу Маттейса, радиусы МТ сфер оказались равными 1.44 и 1.40 \AA для кальция и серы соответственно. Подробно методика расчета описана в [13].

В табл. 1 приведены значения энергии в некоторых высокосимметричных точках НЧЗБ. На рис. 1 представлены локальные парциальные плот-

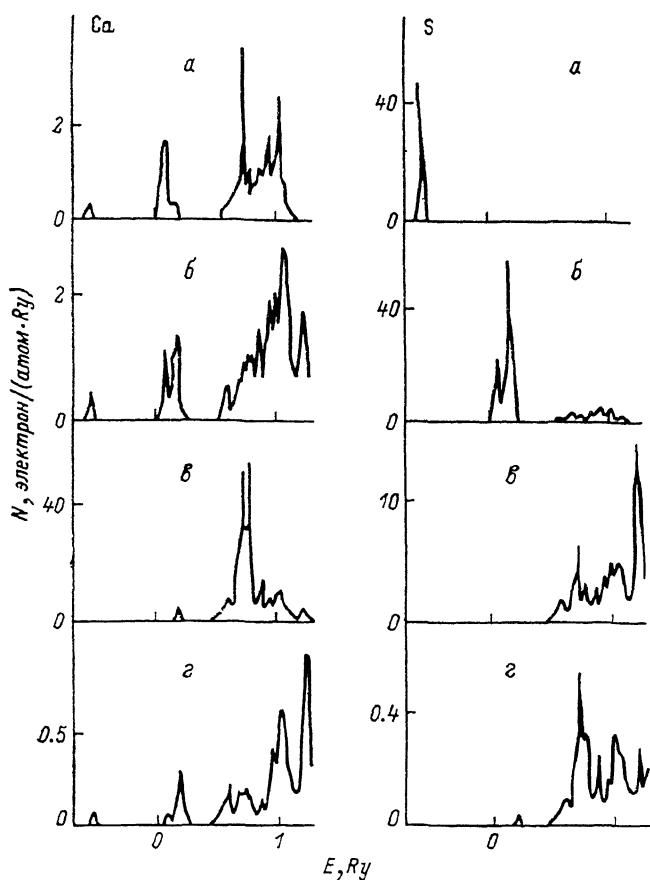


Рис. 1. Локальные парциальные плотности состояний CaS.

l: а - 0, б - 1, в - 2, г - 3.

ности состояний. Валентная зона образована p -состояниями серы, ее ширина составляет $E_{\Gamma_{15}} - E_{L_1} = 3.14$ эВ. Зона проводимости образована s - и d -состояниями как кальция, так и серы. Ширина запрещенной зоны оказалась равной $E_{X_3} - E_{\Gamma_{15}} = 2.16$ эВ, прямая ширина запрещенной зоны составляет $E_{X_3} - E_{X'_5} = 2.96$ эВ. Заниженное значение ширины запрещенной зоны связано с использованием в расчетах теории функционала плотности (ТФП) [14]. Корректное описание энергий возбуждения квазичастиц возможно с помощью уравнения Дайсона с нелокальным и энергозависимым собственно-энергетическим оператором [15]. Однако приближенно поправку на нелокальность и энергозависимость можно учесть жестким сдвигом зоны проводимости по оси энергий на некоторую величину ΔE_p [15-19].

Самосогласованный расчет позволяет с достаточной точностью оценить особенности распределения заряда в системе. Электронные заряды МТ сфер кальция и серы равны 18.64 и 15.75 соответственно. Ионность можно оценить согласно [20], т. е. считать, что половина заряда в межсферной области принадлежит кальцию, а половина — сере. В этом слу-

Таблица 1
Значения энергии в некоторых высокосимметричных точках зоны Бриллюэна

λ	E_{λ}, Ry
Γ_{15}	0.245
Γ_1	0.534
Γ_{25}'	0.561
X_3	0.404
X'_5	0.186
L_1	0.015

чае кальций передает сере 0.55 заряда электрона, однако несомненно остается некоторый произвол в определении степени ионности в МТ приближении, связанный с произволом разнесения электронного заряда межсферной области.

2. Расчет матричного элемента оптического перехода

Мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости рассчитывалась по формуле [4]:

$$\epsilon_2(\omega) = (4\pi^2 e^2 / m^2 \omega^2) \sum_{\lambda, \lambda'} \int_{з. Б.} \frac{2dk}{(2\pi)^3} |e_{\rho\lambda\lambda'}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_{\lambda'}(\mathbf{k}) - E_{\lambda}(\mathbf{k}) - \hbar\omega), \quad (1)$$

где ω — частота; e — заряд электрона; m — его масса; λ, λ' — индексы состояний валентной зоны и зоны проводимости соответственно; з. Б. обозначает зону Бриллюэна; \mathbf{k} — волновой вектор; ρ — вектор [поляризации электромагнитной волны,

$$e_{\rho\lambda\lambda'}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k}\lambda | e_{\rho} | \mathbf{k}\lambda' \rangle, \quad (2)$$

\hat{p} — оператор импульса; $|\mathbf{k}\lambda\rangle, |\mathbf{k}\lambda'\rangle$ — состояния валентной зоны и зоны проводимости с энерги-

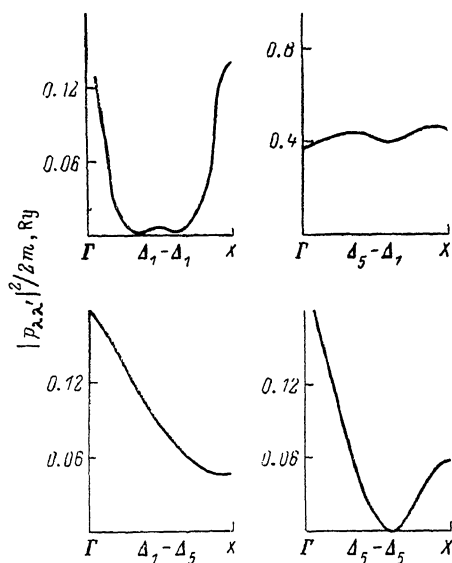


Рис. 2. Зависимость квадрата модуля матричного элемента импульса от k вдоль оси Δ для некоторых переходов.

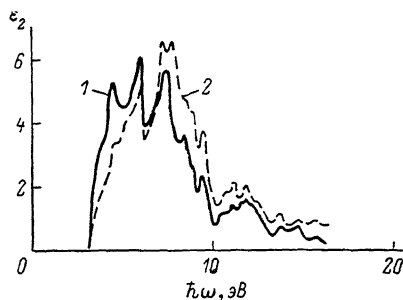


Рис. 3. Спектры ϵ_2 , полученные с учетом (1) и без учета (2) матричного элемента.

ями $E_{\lambda}(\mathbf{k})$ и $E_{\lambda'}(\mathbf{k})$ соответственно; $\delta(x)$ — δ -функция Дирака; \hbar — постоянная Планка. В рамках ЛППВ метода волновые функции кристалла представляются в виде

$$\Psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_i a_{i\varphi}^{\lambda} \mathbf{k}_i(\mathbf{r}),$$

$$\tilde{\tau}_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) = \begin{cases} (1/\sqrt{\Omega_0}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), & r > R_s, \\ (4\pi R_s^2 / \sqrt{\Omega_0}) \exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\tau}_s) \sum_{l,m} i^l [a_{sl} R_{sl}(E_{sl}, r) + b_{sl} \dot{R}_{sl}(E_{sl}, r)] Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}_i) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), & r \leq R_s, \end{cases} \quad (3)$$

где $\mathbf{k}_i = \mathbf{k} + \mathbf{G}_i$; \mathbf{G}_i — вектор обратной решетки; Ω_0 — объем элементарной ячейки; $r > R_s$ обозначает межсферную область; R_s — радиус s -й МТ сферы; $\boldsymbol{\tau}_s$ — положение s -го атома в элементарной ячейке; l, m — квантовые числа; a_{sl}, b_{sl} — коэффициенты, определяемые из условия непрерывности волновых функций на границе МТ сферы; $R_{sl}(E_{sl}, r)$ — радиальная волновая функция в s -й МТ сфере, рассчитанная при энергии E_{sl} (точка обозначает дифференцирование по энергии); $Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}), Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ — сферические гармоники. При этом матричный элемент импульса $\langle \mathbf{k}\lambda | \hat{p} | \mathbf{k}\lambda' \rangle$

$\times |\hat{p} | k\lambda \rangle$ удаётся свести к сумме двух вкладов: от межсферной области и от МТ сфер. Вклады выражаются через суммы интегралов от радиальных волновых функций МТ сфер.

Т а б л и ц а 2

Значения квадрата модуля матричного элемента для некоторых переходов

$\lambda-\lambda'$	$E_{\lambda'}-E_{\lambda}$, эВ	$ P_{\lambda\lambda'} ^2/2m_{\text{Рy}}$	$\lambda-\lambda'$	$E_{\lambda'}-E_{\lambda}$, эВ	$ P_{\lambda\lambda'} ^2/2m_{\text{Рy}}$
$\Gamma_{15}-\Gamma_1$	3.924	0.548	X'_5-X_1	8.122	0.017
$\Gamma_{15}-\Gamma'_{25}$	4.292	0.532	X'_4-X_1	8.598	0.141
$\Gamma_{15}-\Gamma_{12}$	5.230	0.697	X'_4-X_5	9.524	0.045
X'_5-X_3	2.962	0.264	X'_4-X_1	9.687	0.164
X'_5-X_2	6.925	0.275	$L_3-L'_2$	5.905	0.385
X'_5-X_1	7.034	0.423	$L_1-L'_2$	7.959	0.044
X'_5-X_3	7.945	0.058			

Матричные элементы для некоторых переходов приведены в табл. 2. На рис. 2 представлены зависимости квадрата модуля матричного элемента импульса от волнового вектора вдоль оси Δ для некоторых переходов. Видна сильная зависимость значения матричного элемента импульса от состояния. Довольно резкое уменьшение вероятности переходов $\Delta_1-\Delta_1$, $\Delta_1-\Delta_5$ и $\Delta_5-\Delta_5$ при удалении от точки Γ приводит к сильной модуляции спектра ϵ_2 (рис. 3).

3. Расчет спектра ϵ_2 .

На рис. 3 приведены спектры ϵ_2 с учетом матричного элемента и без учета: для удобства сравнения спектр во втором случае нормирован так, чтобы

$$\epsilon(0) = 1 + (2/\pi) \int_0^{\infty} d\omega \epsilon_2(\omega)/\omega \quad (4)$$

имело одно и то же значение (~ 4.17) для обоих спектров. В целом влияние матричного элемента на спектр ϵ_2 сказывается, во-первых, в сильном изменении формы и относительных амплитуд пиков, во-вторых, в увеличении интенсивности поглощения в низкоэнергетической области (край

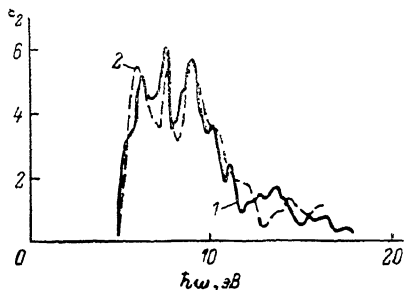


Рис. 4. Спектры ϵ_2 .

1 — полученный сдвигом рассчитанного на $\Delta E_0 = 1.75$ эВ; 2 — экспериментальный [21].

фундаментального поглощения становится более резким) с ее одновременным уменьшением в высокоэнергетической области при сохранении всех основных особенностей спектра.

Переходы начинаются в X-точке при энергии фотонов $\hbar\omega = 2.96$ эВ. Плечо при 4.1 эВ образовано началом переходов в Γ -точке. При 4.35 эВ основной вклад в поглощение вносят переходы $\Gamma_{15}-\Gamma'_{25}$, $\Lambda_3-\Lambda_1$, $\Sigma_4-\Sigma_1$ и $\Delta_5-\Delta'_2$ вблизи Γ -точки. Пик 5.85 эВ образован переходами $L_3-L'_2$, Q_1-Q_2 и другими вблизи L-точки. Пик 7.35 эВ сформирован переходами на плоскости $\Gamma X W K$. Структура в области 12 эВ соответствует переходам W_1-W_3 , $W_1-W'_2$, $\Delta_5-\Delta_5$ и $\Sigma_4-\Sigma_1$.

На рис. 4 представлены теоретический спектр, полученный сдвигом рассчитанного на $\Delta E_g = 1.75$ эВ, и экспериментальный спектр [21]. Сдвиг определялся из условия совпадения пиков 7.6 эВ. Энергетические положения остальных пиков также совпадают, провал при 13 эВ в теоретическом спектре находится на 1 эВ ниже по энергии, чем в экспериментальном. Отношение амплитуд в теоретическом спектре для пиков 5.8, 7.6 и 8.8 эВ составляет $5.30 : 6.34 : 5.76 = 0.84 : 1 : 0.91$, а в экспериментальном $5.5 : 5.4 : 5.4 - 1.02 : 1 : 1$. Для провалов между пиками такие же соотношения составляют $4.44 : 3.47 - 1.28 : 1$ и $3.5 : 3.0 - 1.2 : 1$.

Характерной особенностью теоретического спектра является завышение амплитуды пиков 7.6 и 8.8 эВ и занижение как амплитуды, так и ширины пика 5.8 эВ. Включение в расчет экситонных эффектов скорее всего приведет к увеличению площади под первым пиком (5.8 эВ) и уменьшению амплитуды второго и третьего пиков (7.6 и 8.8 эВ), так как по правилу сумм, вытекающему из основных положений квантовой механики, сумма сил осцилляторов равна единице и не может увеличиться при учете экситонных эффектов.

Итак, зонный расчет соединения CaS самосогласованным ЛППВ методом показал, что: 1) валентная зона образована p -состояниями серы; 2) зона проводимости образована s - и d -состояниями как кальция, так и серы; 3) ширина запрещенной зоны определяется разностью энергий Γ_{15} -состояния валентной зоны и X_3 -состояния зоны проводимости. На основании сравнения спектров ϵ_2 , рассчитанных с учетом и без учета матричного элемента оптического перехода, и экспериментального можно заключить, что: 1) учет матричного элемента оптического перехода существенно сказывается на спектре ϵ_2 ; 2) сдвиг рассчитанного спектра на ΔE_g позволяет приближенно учесть поправки к собственным значениям энергии ТФП и приводит его в хорошее согласие с экспериментальным спектром.

Л и т е р а т у р а

- [1] Соболев В. В. Зоны и экситоны соединений группы $A^{II}B^{VI}$. Кипшнев, 1980. 256 с.
- [2] Физика соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. А. Н. Георгобiani и М. К. Шеймкмана. М., 1986. 320 с.
- [3] Степанова Е. В., Степанюк В. С., Власов С. В. и др. // Изв. вузов. 1988. Т. 31, № 7. С. 82—86.
- [4] Ф. Бассани, Пастори Парравичини Дж. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. М., 1982. 392 с.
- [5] Janack J. F., Williams A. R., Moruzzi V. L. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 4. P. 1522—1536.
- [6] Petroff I., Viswanathan C. R. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. N 3. P. 799—816.
- [7] Rowe J. E., Smith N. V. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. N 8. P. 3207—3212.
- [8] Sagurton M., Shevchik N. J. // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. N 10. P. 3859—3866.
- [9] Shevchik N. J., Liebowitz D. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 4. P. 1618—1629.
- [10] Smith N. V. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 10. P. 5019—5027.
- [11] Рашкеев С. Н., Успенский Ю. А., Мазин И. И. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. С. 1687—1698.
- [12] Бельский А. Н. // Автореф. канд. дис. М., 1986. 158 с.
- [13] Фарберович О. В. // Автореф. докт. дис. Воронеж, 1984. 282 с.
- [14] Мазин И. И., Максимов Е. Г., Саврасов С. Ю., Успенский Ю. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9 С. 2629—2637.
- [15] Hybersten M. S., Louie S. G. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 8. P. 5390—5414.
- [16] Godby R. W., Schlüter M., Sham L. J. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. N 22. P. 2415—2418.
- [17] Godby R. W., Schlüter M., Sham L. J. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 8. P. 4170—4171.
- [18] Godby R. W., Schlüter M., Sham L. J. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 12. P. 6497—6500.
- [19] Alouani M., Brey L., Christensen N. E. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 3. P. 1167—1179.
- [20] Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М., 1978. 662 с.
- [21] Kaneko Y., Morimoto K., Koda T. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. N 12. P. 4385—4396.