

хин В. М., Никольский В. С. // ЖТФ. 1952. 22. С. 1599. [9] Васильев Е. И., Лопухин В. М., Никольский В. С. // Вестн. Моск. ун-та. 1953. Физ.-мат. науки. № 5. С. 45. [10] Лопухин В. М., Никольский В. С. // ЖТФ. 1953. 23. С. 2205. [11] Богданкевич Л. С., Рабинович М. С., Рухадзе А. А. // Изв. вузов. Физика. 1979. № 10. С. 47. [12] Рухадзе А. А., Богданкевич Л. С. и др. Физика сильнооточных релятивистских электронных пучков. М., 1980. [13] Кузелев М. В., Рухадзе А. А., Санадзе Г. В. // ЖЭТФ. 1985. 89, № 5(11). С. 1591. [14] Грановский В. Л. Электрический ток в газах. М., 1952.

Поступила в редакцию  
08.06.88  
После переработки  
25.11.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1989. Т. 30, № 5

## ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.33

### ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСИИ МАТРИЧНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШИРОКОЩЕЛЕВЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

А. А. Кацнельсон, В. С. Степанюк, А. В. Козлов, В. В. Михайлин,  
О. В. Фарберович

(кафедра физики твердого тела)

Изучается роль дисперсии матричного элемента при проведении из первых принципов расчетов оптических характеристик диэлектриков. Показано, что учет дисперсии матричного элемента необходим для получения корректных данных об оптических свойствах широкощелевых диэлектриков.

В большинстве широкощелевых диэлектриков зона проводимости и валентная зона образуются за счет состояний различных атомов [1]. Это обстоятельство приводит к некоторым специфическим особенностям формирования оптических спектров. В случае межзонных переходов спектр мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon_2$ ) рассчитывается по формуле [2]

$$\varepsilon_2(\omega) = (4\pi^2 e^2 / m^2 \omega^2) \sum_{\lambda, \lambda'} \int_{з.б.} \frac{dk}{(2\pi)^3} |eM_{\lambda\lambda'}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_{\lambda'}(\mathbf{k}) - E_{\lambda}(\mathbf{k}) - \hbar\omega), \quad (1)$$

где  $\omega$  — частота,  $e$  — заряд электрона,  $m$  — его масса,  $\lambda$  и  $\lambda'$  — индексы состояний валентной зоны и зоны проводимости соответственно, з. б. обозначает зону Бриллюэна,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор,  $\mathbf{e}$  — единичный вектор поляризации электромагнитной волны,

$$eM_{\lambda\lambda'}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k}\lambda | \hat{e}\mathbf{p} | \mathbf{k}\lambda' \rangle, \quad (2)$$

$|\mathbf{k}\lambda\rangle$ ,  $|\mathbf{k}\lambda'\rangle$  — состояния валентной зоны и зоны проводимости с энергиями  $E_{\lambda}(\mathbf{k})$  и  $E_{\lambda'}(\mathbf{k})$  соответственно,  $\hat{\mathbf{p}}$  — оператор импульса,  $\delta(x)$  —  $\delta$ -функция Дирака,  $\hbar$  — постоянная Планка.

При расчетах оптических характеристик обычно используется приближение, в котором матричный элемент (2) считается постоянным, не зависящим от  $\mathbf{k}$ . В этом приближении особенности спектра обусловлены только критическими точками Ван-Хова зонной структуры [3, 4]. Учет зависимости от  $\mathbf{k}$  матричного элемента в (1) должен привести к модификации спектра. Исследования влияния матричного элемента на оптические свойства металлов при численных расчетах из первых прин-

ципов показали необходимость его точного учета [5—11]. Для диэлектриков же подобных исследований не проводилось, большинство расчетов было сделано в приближении постоянного матричного элемента [1, 2]. Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния на спектр  $\varepsilon_2$  широкощелевых диэлектриков матричного элемента оптического перехода. Использован формализм метода сильной связи, численные расчеты на ЭВМ выполнены линейным методом присоединенных плоских волн (ЛППВ) [12].

Запишем базисные волновые функции, используемые в методе сильной связи,  $|s, l\rangle$ , где  $s$  — тип атома в элементарной ячейке, а  $l$  — набор квантовых чисел для атомных волновых функций:

$$|s, l\rangle = (\sqrt{1/N}) \sum_{\mathbf{R}_v} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_v) |s, l, \mathbf{R}_v + \boldsymbol{\tau}_s\rangle,$$

где  $N$  — число атомов в основной области кристалла,  $\mathbf{R}_v$  — вектор трансляции решетки,  $|s, l, \mathbf{R}_v + \boldsymbol{\tau}_s\rangle$  — атомная волновая функция, центрированная на атоме в положении  $\mathbf{R}_v + \boldsymbol{\tau}_s$  ( $\boldsymbol{\tau}_s$  — положение атома  $s$ -типа в элементарной ячейке) и характеризующаяся набором квантовых чисел  $l$ . В этом случае матричный элемент между волновыми функциями кристалла выражается через матричные элементы между базисными волновыми функциями:

$$\langle \mathbf{k}\lambda | \widehat{\mathbf{e}}\mathbf{r} | \mathbf{k}\lambda' \rangle = \sum_{sl, s'l'} (a_{sl}^\lambda(\mathbf{k}) a_{s'l'}^{\lambda'}(\mathbf{k}) \langle s, l | \widehat{\mathbf{e}}\mathbf{r} | s', l' \rangle),$$

$$\langle \mathbf{k}\lambda | \widehat{\mathbf{e}}\mathbf{p} | \mathbf{k}\lambda' \rangle = i m \omega_{\lambda\lambda'}(\mathbf{k}) \langle \mathbf{k}\lambda | \widehat{\mathbf{e}}\mathbf{r} | \mathbf{k}\lambda' \rangle,$$

здесь  $\widehat{\mathbf{r}}$  — оператор координаты,  $a_{sl}^\lambda(\mathbf{k})$  — решение секулярного уравнения в методе сильной связи:

$$\sum_{s,l} [(s, l | \widehat{\mathcal{H}} | s', l') - E_\lambda(\mathbf{k}) \delta_{ss'} \delta_{ll'}] a_{sl}^\lambda(\mathbf{k}) = 0,$$

$\widehat{\mathcal{H}}$  — гамильтониан,  $E_\lambda(\mathbf{k})$  — собственное значение энергии состояния  $|\mathbf{k}\lambda\rangle$ ,  $\delta_{ss'}$  и  $\delta_{ll'}$  — символы Кронекера,  $\omega_{\lambda\lambda'}(\mathbf{k})$  — частота оптического перехода  $\lambda - \lambda'$ :  $\hbar\omega_{\lambda\lambda'}(\mathbf{k}) = E_{\lambda'}(\mathbf{k}) - E_\lambda(\mathbf{k})$ .

Большинство широкощелевых диэлектриков близко к ионным соединениям и имеет структуру NaCl [1]. Валентная зона этих соединений образована  $p$ -состояниями аниона, а зона проводимости — в основном  $s$ - и  $d$ -состояниями катиона [13—15]. Обозначим блоховские суммы  $p$ -состояний аниона через  $|x\rangle$ ,  $|y\rangle$ ,  $|z\rangle$ , где символами  $x$ ,  $y$  и  $z$  указываются угловые зависимости атомных волновых функций, а блоховские суммы  $s$ - и  $d$ -состояний катиона через  $|s\rangle$ ,  $|xz\rangle$ ,  $|yz\rangle$ ,  $|xy\rangle$ ,  $|3z^2 - r^2\rangle$ ,  $|x^2 - y^2\rangle$  и введем величину, равную матричному элементу перехода между отдельными атомными функциями:

$$P_{sl, s'l'}(q_x q_y q_z) = \langle s, l, 0 | \widehat{z} | s', l' \rangle, \quad q_x a x_0 + q_y a y_0 + q_z a z_0,$$

где  $q_x$ ,  $q_y$ ,  $q_z$  — целые или полуцелые числа (в применении к решетке NaCl),  $\widehat{z}$  — оператор проекции на ось  $z$ ,  $a$  — период решетки,  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$  — базисные векторы. Проводя вычисления по аналогии с [16], находим, что если учитывать перекрытие волновых функций лишь ближай-

ших аниона и катиона, то  $z$ -компонента отлична от нуля лишь для пяти пар состояний:

$$\begin{aligned}
 \langle z | \widehat{z} | s \rangle &= 2P_{z,s} \left( 00 \frac{1}{2} \right) \cos \frac{\xi}{2} + 2P_{z,s} \left( \frac{1}{2} 00 \right) \left( \cos \frac{\xi}{2} + \cos \frac{\eta}{2} \right), \\
 \langle x | \widehat{z} | xz \rangle &= 2P_{x,xz} \left( \frac{1}{2} 00 \right) \left( \cos \frac{\xi}{2} + \cos \frac{\zeta}{2} \right) + 2P_{y,yz} \left( \frac{1}{2} 00 \right) \cdot \cos \frac{\eta}{2}, \\
 \langle y | \widehat{z} | yz \rangle &= 2P_{y,yz} \left( \frac{1}{2} 00 \right) \cdot \cos \frac{\xi}{2} + 2P_{x,xz} \left( \frac{1}{2} 00 \right) \left( \cos \frac{\eta}{2} + \cos \frac{\zeta}{2} \right), \\
 \langle z | \widehat{z} | 3z^2 - r^2 \rangle &= 2P_{z,3z^2-r^2} \left( \frac{1}{2} 00 \right) \left( \cos \frac{\xi}{2} + \cos \frac{\eta}{2} \right) + \\
 &+ 2P_{z,3z^2-r^2} \left( 00 \frac{1}{2} \right) \cdot \cos \frac{\zeta}{2}, \\
 \langle z | \widehat{z} | x^2 - y^2 \rangle &= 2P_{z,x^2-y^2} \left( \frac{1}{2} 00 \right) \left( \cos \frac{\xi}{2} + \cos \frac{\eta}{2} \right), \quad (3)
 \end{aligned}$$

где  $\xi = k_x a$ ,  $\eta = k_y a$ ,  $\zeta = k_z a$ . Остальные компоненты можно получить циклической перестановкой  $x$ ,  $y$  и  $z$ . При выводе (3) использовались свойства пространственной симметрии решетки и атомных волновых функций [16].

Более подробный анализ выражения (3) показывает, что сильная зависимость матричного элемента от волнового вектора обусловлена тем, что состояния катиона и аниона центрированы в различных точках пространства. Исходя из этого можно утверждать, что такая же сильная зависимость от волнового вектора будет иметь место также в соединениях типа цинковой обманки и вюрцита. Учитывая (3), можно также предсказать, что вероятности оптических переходов в  $L$ -точке зоны Бриллюэна должны быть малы.

Соотношения (3) получены при допущении, что атомные волновые функции являются сильно локализованными, что, строго говоря, неверно. Нами были рассчитаны зависимости матричного элемента от волнового вектора в соединениях CaS, CaO, SrS и MgO самосогласованным ЛППВ-методом. Расчет проводился в рамках теории функционала плотности, методика расчета изложена в работах [12, 14, 17]. На рис. 1 в качестве примера приведен зонный спектр соединения CaS, характерные особенности которого следующие: максимум валентной зоны, образованной  $3p$ -состояниями серы, расположен в центре зоны Бриллюэна; дно зоны проводимости, образованной  $s$ - и  $d$ -состояниями как кальция, так и серы, находится в точке  $X$ . Таким образом, в этом соединении наименьшим по энергии является непрямой переход  $\Gamma_{15}-X_3$ . Отметим, что во всех рассчитанных соединениях состояние  $\Delta_5$  зоны проводимости почти полностью образовано  $d$ -состояниями катиона. Это позволяет для матричных элементов переходов на оси  $(0, 0, k_z)$  между состояниями  $\Delta_1$  и  $\Delta_5$  валентной зоны и  $\Delta_5$  зоны проводимости получить следующие выражения:

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_{\Delta_1} | \widehat{r} | \Psi_{\Delta_5}^1 \rangle &= \langle z | \widehat{x} | xz \rangle x_0 = \\
 &= 2 \left[ P_{x,xz} \left( \frac{1}{2} 00 \right) \left( 1 + \cos \frac{\xi}{2} \right) + P_{y,yz} \left( \frac{1}{2} 00 \right) \right] x_0,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\Delta_1} | \hat{\mathbf{r}} | \psi_{\Delta_6}^2 \rangle &= \langle z | \hat{y} | yz \rangle \mathbf{y}_0 = \\ &= 2 \left[ P_{x,xz} \left( \frac{1}{2} 00 \right) \left( 1 + \cos \frac{\xi}{2} \right) + P_{y,yz} \left( \frac{1}{2} 00 \right) \right] \mathbf{y}_0, \end{aligned}$$

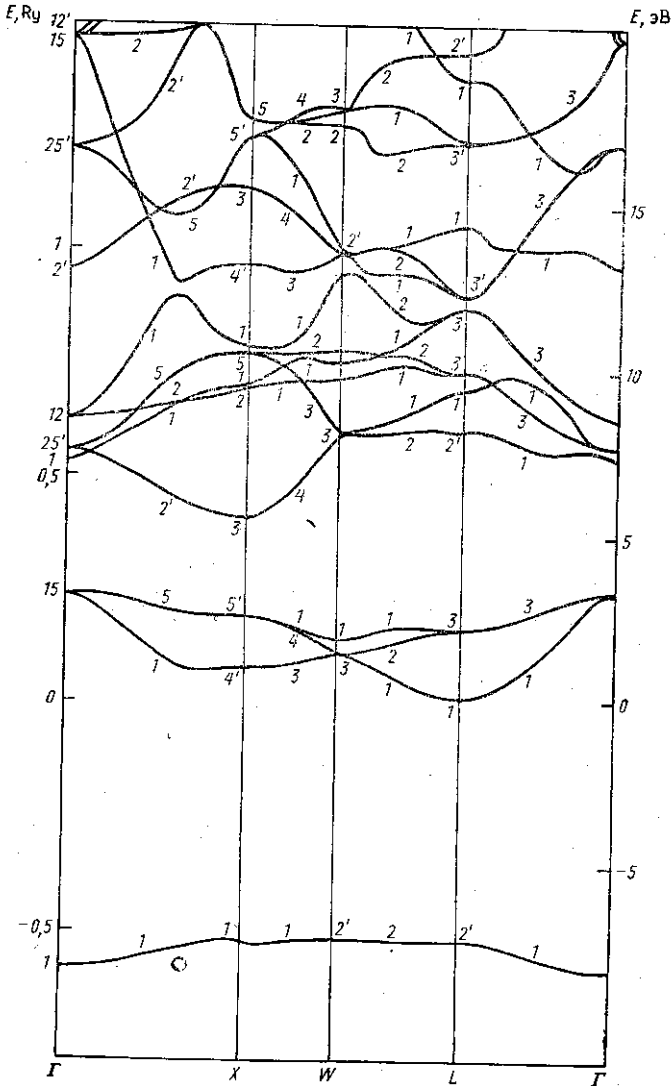


Рис. 1

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\Delta_5}^1 | \hat{\mathbf{r}} | \psi_{\Delta_6}^1 \rangle &= \langle x | \hat{z} | xz \rangle \mathbf{z}_0 = \\ &= 2 \left[ P_{x,xz} \left( \frac{1}{2} 00 \right) \left( \cos \frac{\xi}{2} + 1 \right) + P_{y,yz} \left( \frac{1}{2} 00 \right) \right] \mathbf{z}_0, \\ \langle \psi_{\Delta_6}^1 | \hat{\mathbf{r}} | \psi_{\Delta_6}^2 \rangle &= 0, \end{aligned}$$

$$\langle \Psi_{v\Delta_5}^2 | \hat{r} | \Psi_{c\Delta_5}^1 \rangle = 0,$$

$$\langle \Psi_{v\Delta_5}^2 | \hat{r} | \Psi_{c\Delta_5}^2 \rangle = \langle y | z | yz \rangle z_0 =$$

$$= 2 \left[ P_{x,xz} \left( \frac{1}{2} 00 \right) \left( \cos \frac{\xi}{2} + 1 \right) + P_{y,yz} \left( \frac{1}{2} 00 \right) \right] z_0,$$

где  $v$  и  $c$  обозначают валентную зону и зону проводимости соответственно,  $\Delta_1$  и  $\Delta_5$  — неприводимое представление, а верхний индекс — строку неприводимого представления. При этом для вероятностей переходов получаются соотношения

$$W_{\Delta_1-\Delta_5} \approx W_{\Delta_5-\Delta_5} \sim \left| A + B \cos \frac{\xi}{2} \right|^2,$$

$$A = P_{x,xz} \left( \frac{1}{2} 00 \right) + P_{y,yz} \left( \frac{1}{2} 00 \right),$$

$$B = P_{x,xz} \left( \frac{1}{2} 00 \right).$$

(4)

На рис. 2 приведены рассчитанные нами зависимости квадрата матричного элемента импульса от волнового вектора вдоль оси  $\Delta$  для CaS. Эти зависимости несколько отличаются от полученных по формуле (4)

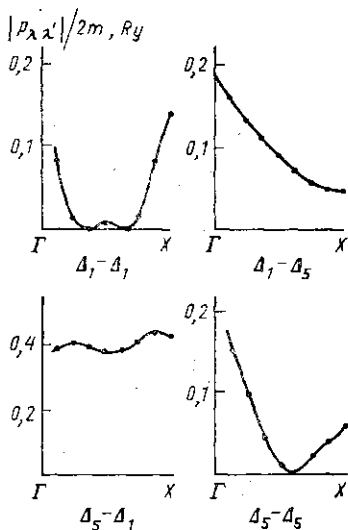


Рис. 2

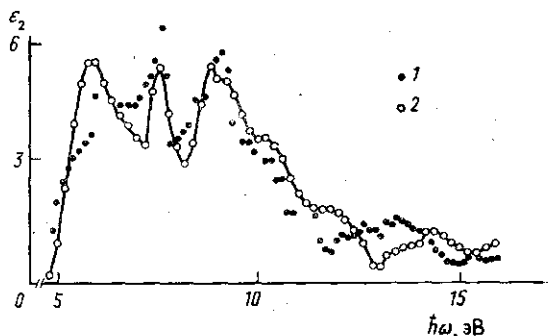


Рис. 3

вследствие допущенных приближений, а именно: не учитывалось перекрывание волновых функций дальних соседей и пренебрегалось гибридизацией волновых функций. Видно уменьшение вероятностей переходов с ростом волнового вектора. Аналогичные зависимости имеют место и для других рассчитанных соединений [13—15]. Из (3) следует, что вероятности переходов должны уменьшаться при удалении от точки  $\Gamma$  и вдоль других направлений, что также подтверждается расчетами [15].

Расчет спектров  $\epsilon_2$  соединений CaS, CaO, SrS, MgO [13—15] показал, что учет матричного элемента приводит к сильному изменению амплитуды и формы пиков, а также к увеличению интенсивности поглощения в низкоэнергетичной области с одновременным ее уменьшением в высокоэнергетичной области.

На рис. 3 приведены спектры  $\epsilon_2$  для CaS: экспериментальный [18] (2) и теоретический (1), который получен сдвигом спектра, рассчитанного с учетом матричного элемента, на  $\Delta E_g = 1,75 \text{ эВ}$ . Сдвиг определялся из условия совпадения пиков 7,6 эВ. Операция сдвига проводилась для того, чтобы приближенно учесть поправки к собственным значениям энергии, полученным в рамках теории функционала плотности [19], которые слабо зависят от энергии вне запрещенной зоны [20—24]. Хорошее согласие с экспериментальными данными получено и в других соединениях [13, 14].

Полученные результаты дают объяснение сильной зависимости матричного элемента от волнового вектора и указывают на принципиальную необходимость его точного учета при расчетах оптических свойств широкощелевых диэлектриков.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М., 1973.  
[2] Бассани Ф., Пастори Парравичини Дж. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. М., 1982. [3] Van Hove L. //Phys. Rev. 1953. 89, N 6. P. 1189. [4] Phillips J. C. //Phys. Rev. 1956. 104, N 5. P. 1263. [5] Jannack J. F., Williams A. R., Moruzzi V. L. //Phys. Rev. 1975. B11, N 4. P. 1522. [6] Petroff I., Viswanathan C. R. //Phys. Rev. 1971. B4, N 3. P. 799. [7] Rowe J. E., Smith N. V. //Phys. Rev. 1974. B10, N 8. P. 3207. [8] Sagurton M., Shevchik N. J. //Phys. Rev. 1978. B17, N 10. P. 3859. [9] Shevchik N. J., Liebowitz D. //Phys. Rev. 1978. B18, N 4. P. 1618. [10] Smith N. V. //Phys. Rev. 1979. B19, N 10. P. 5019. [11] Рашкеев С. Н., Успенский Ю. А., Мазин И. И. //ЖЭТФ. 1985. 88, № 5. С. 1687. [12] Немошкаленко В. В., Антонов В. Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов. Киев, 1985. [13] Григоренко А. А. Электронная структура и оптические свойства соединений SrS и MgO: Дипл. работа. М. (МГУ), 1988. [14] Степанюк В. С. и др. //ФТТ. 1988. 30, № 8. С. 2303. [15] Козлов А. В. Теоретическое исследование электронной структуры и оптических свойств соединения CaS: Дипл. работа. М. (МГУ), 1988. [16] Slater J. C., Koster G. F. //Phys. Rev. 1954. 94, N 6. P. 1498. [17] Фарберович О. В. Электронная структура и физические свойства соединений d- и f-металлов: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Воронеж (ВГУ), 1984. [18] Капекко Y., Morimoto K., Koda T. J. //J. Phys. Soc. Japan. 1983. 52, N 12. P. 4385. [19] Мазин И. И., Максимов Е. Г., Саврасов С. Ю., Успенский Ю. А. //ФТТ. 1987. 29, № 9. С. 2629. [20] Hybersten M. S., Louie S. G. //Phys. Rev. 1986. B34, N 8. P. 5390. [21] Godby R. W., Schlüter M., Sham L. J. //Phys. Rev. Lett. 1986. 56, N 22. P. 2415. [22] Godby R. W., Schlüter M., Sham L. J. //Phys. Rev. 1987. B35, N 8. P. 4170. [23] Godby R. W., Schlüter M., Sham L. J. //Phys. Rev. 1987. B36, N 12. P. 6497. [24] Alouani M., Brey L., Christensen N. E. //Phys. Rev. 1988. B37, N 3. P. 1167.

Поступила в редакцию  
13.06.88