

УДК 544.032.6:538.97

**РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ФТОРИДОВ
С УЧЕТОМ МНОГОЧАСТИЧНЫХ ЭФФЕКТОВ****А.Б. Гордиенко, С.И. Филиппов***Кемеровский государственный университет, Россия*

E-mail: gordi@kemsu.ru

Статья поступила 14 июля 2014 г.

Новый подход к решению спектральных задач большой размерности, основанный на использовании метода моментов (КРМ), применяется для исследования многочастичных эффектов в ряду фторидов щелочных металлов. Анализируются электронная структура, спектры оптического поглощения, а также особенности распределения электронного заряда, вызванные образованием связанных электрон-дырочных состояний, и изменения в этих распределениях по ряду фторидов, обусловленные различиями в их электронном строении.

DOI: 10.15372/JSC20150401

Ключевые слова: экситоны, фториды, химическая связь, электрон-дырочное взаимодействие, оптика, поглощение, метод моментов, КРМ.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы LiF, KF и NaF обладают решеткой типа NaCl и характеризуются широкой запрещенной зоной — у всех рассматриваемых в данной работе соединений значение E_g превышает 10 эВ [1]. Из трех соединений у фторида лития самая широкая запрещенная зона (13,7 эВ [2]), благодаря чему он отличается высокой прозрачностью в области от инфракрасной до глубокого ультрафиолета и широко применяется при изготовлении специальных стекол для ультрафиолетовой оптики.

Оптические спектры фторидов уже детально изучены экспериментально [3—5], но несмотря на это из-за сложности точного теоретического описания оптических свойств данных соединений, а также диэлектриков и полупроводников в целом задача расчета оптических спектров остается актуальной и в настоящее время [6—9]. При этом фториды, в частности LiF, представляются оптимальным объектом для проверки точности и корректности результатов новых методов теоретического исследования ввиду наличия большого числа экспериментальных данных и особенностей спектров этих соединений.

Оптические спектры галогенидов щелочных металлов имеют резкие пики у границы области поглощения, которые традиционно объясняются экситонными возбуждениями [3]. Широкая запрещенная зона и относительная малая дисперсия зон обуславливают формирование сильносвязанных экситонных состояний с энергией порядка 1,5 эВ в случае кристалла LiF [10]. Экситоны в щелочно-галогидных кристаллах представляют собой промежуточный случай между простыми моделями экситонов Френкеля (связанные электрон-дырочные состояния малого радиуса) и Ванье—Мотта (экситоны большого радиуса) [11], структура которых изучена слабо [10].

Существующие одночастичные методы расчета несмотря на очевидный успех в описании многих свойств реальных кристаллов не позволяют получить приемлемое описание наблюдаемых экспериментально пиков и в целом спектральных характеристик кристаллов LiF, NaF и KF. Применение методов, учитывающих взаимодействия квазичастиц путем решения уравнений с эффективным гамильтонианом, ограничено относительно простыми реальными системами из-за быстрого роста размерности матрицы гамильтониана, которая определяется произведением числа принимаемых в расчет валентных состояний (N_v), числа зон проводимости (N_c) и, для периодических систем, числа точек \mathbf{k} -сетки (N_k).

В настоящей работе применяется подход к теоретическому описанию оптических спектров, предложенный в [12], через решение уравнения Бете—Солпитера (Bethe—Salpeter equation, BSE) с использованием метода моментов (kernel polynomial method, KPM [13]), который, как и другие итеративные методы [14, 15], позволяет избежать полной диагонализации матрицы эффективного гамильтониана. Но рекуррентные соотношения для полиномов Чебышева, применяемые в KPM, отличаются от упомянутых итеративных методов более высокой численной стабильностью [13, 16], что дает дополнительные возможности для более точной аппроксимации при малых вычислительных затратах.

Решение уравнения Бете—Солпитера позволяет исследовать перераспределение электронного заряда, обусловленное формированием связанных электрон-дырочных состояний (экситонов), которые могут быть одной из стадий фотохимических реакций и, безусловно, являются причиной локальных изменений характера химической связи, вызываемых оптическим поглощением. Для фторидов щелочных металлов расчеты экситонных карт к настоящему времени выполнялись только для LiF [10, 17], и в настоящей работе они были расширены результатами для фторидов натрия и калия, что позволило, кроме того, связать изменения распределений в указанном ряду соединений с изменениями в их электронном строении.

МЕТОД РАСЧЕТА

Уравнение BSE для двухчастичной корреляционной функции [18] после преобразования Фурье, использования ряда приближений [18, 19] может быть записано в виде:

$$\sum_{v'c'k'} H_{vc k, v'c'k'}^{2p} A_{v'c'k'}^\lambda = E^\lambda A_{vc k}^\lambda, \quad (1)$$

где $H_{vc k, v'c'k'}^{2p}$ — матричные элементы эффективного двухчастичного гамильтониана

$$H_{vc k, v'c'k'}^{2p} = (E_{ck} - E_{vk})\delta_{cc'}\delta_{vv'}\delta_{kk'} + 2\bar{v}_{vc k, v'c'k'} - W_{vc k, v'c'k'}. \quad (2)$$

Диагональная часть матрицы гамильтониана соответствует образованию невзаимодействующих электрон-дырочных пар, тогда как второе и третье слагаемые описывают обменное и статически экранированное кулоновское взаимодействие:

$$\bar{v}_{vc k, v'c'k'} = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} M_{vk}^{ck}(\mathbf{G}) [M_{v'k'}^{c'k'}(\mathbf{G})]^*, \quad (3)$$

$$W_{vc k, v'c'k'} = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \varepsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \frac{M_{ck}^{c'k'}(\mathbf{G}) [M_{v'k'}^{v'k'}(\mathbf{G}')]^*}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{G}| |\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{G}'|}, \quad (4)$$

$$M_{n'k'}^{nk}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} \psi_{nk}^*(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'+\mathbf{G})\mathbf{r}} \psi_{n'k'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5)$$

Решение уравнения (1) позволяет рассчитать спектр мнимой части диэлектрической проницаемости в виде:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2}{\Omega} \sum_{\lambda} \left| \sum_{vc k} A_{vc k}^\lambda \frac{\langle v\mathbf{k} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | c\mathbf{k} \rangle}{E_{ck} - E_{vk}} \right|^2 \delta(E^\lambda - \omega), \quad (6)$$

где $(A_{vc k}^\lambda, E^\lambda)$ — собственные векторы и собственные значения задачи (1); \mathbf{e} — вектор поляризации волны; \mathbf{p} — оператор импульса; E_{nk} — энергия одночастичного состояния $|n\mathbf{k}\rangle$.

На практике решение уравнений (1)–(4) с использованием процедуры диагонализации затруднено быстрым ростом числа матричных элементов гамильтониана \mathbf{H}^{2p} в двухчастичном базисе $|\mathbf{cvk}\rangle$, равного, как уже отмечалось, произведению $N_c N_v N_k$, где N_c и N_v — число занятых и свободных зон; N_k — размерность \mathbf{k} -сетки.

В настоящей работе для преодоления указанной проблемы использовали новый итерационный метод, предложенный в [12], в основе которого лежит метод моментов (КРМ [13]), успешно применяемый для решения различных спектральных задач [13, 16]. Использование рекуррентных соотношений для полиномиальных моментов позволяет избежать необходимости полной диагонализации матрицы гамильтониана и существенно сокращает время расчета спектра поглощения, который определяется выражением (6).

Как показано в [12], применение метода моментов позволяет представить (6) в виде

$$\varepsilon_2(\bar{\omega}) \approx \frac{1}{\pi\sqrt{1-\bar{\omega}^2}} \left[g_0 + 2 \sum_{n=1}^{M_{\max}} g_n \mu_n T_n(\bar{\omega}) \right], \quad (7)$$

где $\bar{\omega}$ — значение ω , приведенное к интервалу $[-1; 1]$ с помощью преобразования

$$\bar{\omega} = \frac{\omega - b}{a}, \quad a = \frac{\omega_{\max} - \omega_{\min}}{2 - \eta}, \quad b = \frac{\omega_{\max} + \omega_{\min}}{2}; \quad (8)$$

$T_n(x)$ — полиномы Чебышева первого рода

$$T_0(x) = 1, \quad T_1(x) = x, \quad T_{n+1}(x) = 2xT_n(x) - T_{n-1}(x); \quad (9)$$

μ_n — полиномиальные моменты, которые в этом случае, как показано в [12], определяются следующим образом

$$\mu_n = \langle P | T_n(\bar{\mathbf{H}}^{2p}) | P \rangle, \quad (10)$$

где, в свою очередь, компоненты вектора $|P\rangle$ есть силы осцилляторов соответствующего перехода

$$\langle \mathbf{cvk} | P \rangle = \frac{\langle \mathbf{vk} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \mathbf{ck} \rangle}{E_{\mathbf{ck}} - E_{\mathbf{vk}}}. \quad (11)$$

Расчеты основного состояния кристаллов были выполнены в рамках теории функционала плотности [20] с использованием базиса псевдоатомных функций [21, 22]. Одночастичные функции и энергии вычислялись на смещенной \mathbf{k} -сетке $8 \times 8 \times 8$. Коррекцию ширины запрещенной зоны выполняли путем жесткого сдвига зон проводимости на 5,7, 5,8 и 6,3 эВ для LiF, KF и NaF соответственно, относительно расчета в LDA-приближении. Число валентных зон, учитываемых при расчете спектра всех трех кристаллов, $N_v = 4$, число зон проводимости $N_c = 3$. Число моментов M_{\max} в (7) определяли для каждого кристалла исходя из требуемой разрешающей способности метода.

Описанный метод расчета был реализован в новой версии программы, ранее созданной и использованной в работах [22, 23].

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены спектры мнимой части диэлектрической проницаемости ε_2 фторидов, рассчитанные новым методом [12] (сплошные линии), совмещенные с результатами расчетов по методу G_0W_1 из [6] (пунктирные линии) и экспериментальными данными (точки). Для LiF на левом графике также приведен результат расчета в приближении невзаимодействующих электронов и дырок (IPA, штрих-пунктирная линия). Очевидно, что результат приближения IPA принципиально отличается на всем интервале энергий и в особенности в области края оптического поглощения, где в этом случае предсказывается достаточно плавный рост поглощения с увеличением энергии фотона, начиная от 15 эВ. Для других соединений наблюдается аналогичное расхождение, поэтому для удобства сравнения с другими графиками на остальных изображениях результат в приближении IPA не приводится. Кривые, построенные по результатам расчетов, учитывающих эффекты электрон-дырочного взаимодействия, не только

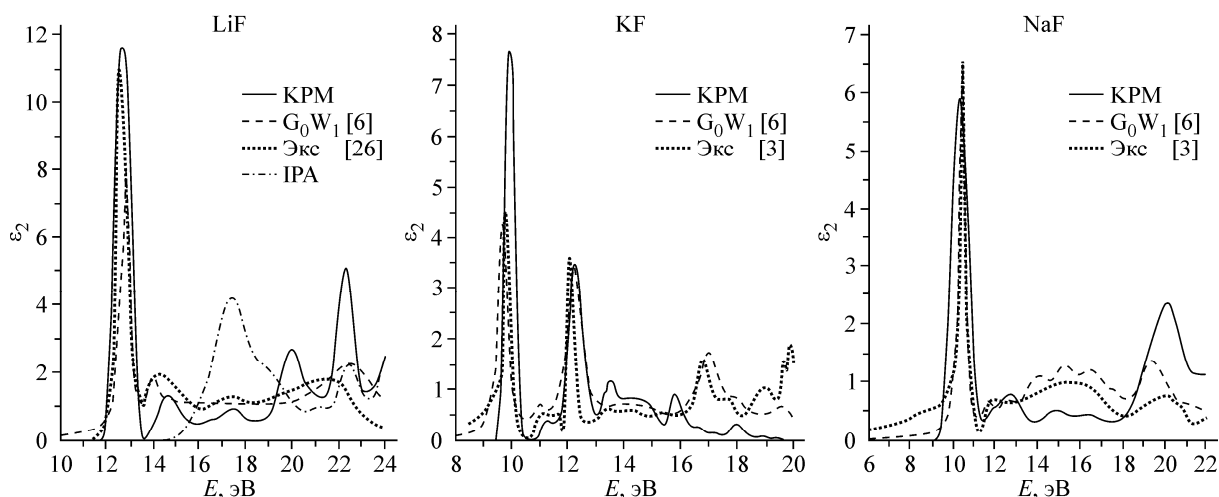


Рис. 1. Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости фторидов.
Сплошные и пунктирные линии — расчетные, точки — эксперимент

качественно воспроизводят общую структуру оптического поглощения всех рассматриваемых соединений, но также находятся в весьма хорошем количественном согласии с экспериментальными данными. При этом между теоретическими результатами по ряду кристаллов наблюдается ряд отличий.

Край оптического поглощения кристалла LiF на графике, полученном в данной работе при помощи метода КРМ, отличается резкой границей с интенсивным пиком в области 12,7 эВ, тогда как в расчете с использованием приближения G_0W_1 [6] предсказывается постепенный рост поглощения с увеличением энергии возбуждения. Даже при 10 эВ кривая G_0W_1 не касается оси энергий, при том что, согласно экспериментальным данным из [24], область поглощения в кристалле LiF начинается только с 11,7 эВ. Положение максимума по оси энергий и интенсивность основного пика по нашим вычислениям также находятся в лучшем согласии с [24]. Структура правее пика до 14 эВ лучше воспроизведена в [6], но ширина полосы при 14,6 эВ в той работе сильно занижена и далее до 19 эВ нет ряда слабых структур с минимумами при 16 и 18,3 эВ и максимумом при 17,5 эВ, присутствующих на графике КРМ и экспериментальной кривой. С 19 до 22 эВ в спектре наблюдается широкое плечо, которое полностью не воспроизводится ни на одной из теоретических кривых, но в целом в коротковолновой области поглощения приближение G_0W_1 находится в лучшем согласии с экспериментом.

Примечательно, что авторы [6] для всех трех соединений в качестве ориентира использовали результаты измерений из работы [3], в которой сами экспериментаторы отмечают существенные отличия своих измерений от работ других авторов, что также обсуждается в [11, с. 78, 79]. Среди возможных причин искажения экспериментальных данных, особенно в длинноволновой области, отмечаются различные примеси, водные и масляные пленки на поверхности, несовершенства механической обработки и скалывания, дефекты, возникающие при облучении светом из области собственного поглощения. Для LiF в других работах наблюдали резкий край поглощения [5, 25], так же как и для NaF (для него в [24] измеренные значения приведены только до 12,28 эВ), и KF [4]. Кроме того, так как для всех трех кристаллов измерения в [3] проводили одним и тем же методом, то для всех них, вероятно, свойственно занижение интенсивности резких экситонных пиков, причем для LiF главный пик может быть занижен примерно в 1,5 раза [11, с. 80]. Таким образом, более пологий подъем в области края поглощения и меньшая интенсивность пиков на всех графиках из [6] не могут быть однозначно подтверждены экспериментальными данными.

Из основных различий между теоретическими графиками для KF можно выделить завышение первого пика в области 9,9 эВ в методе КРМ и занижение в работе [6], отсутствие уча-

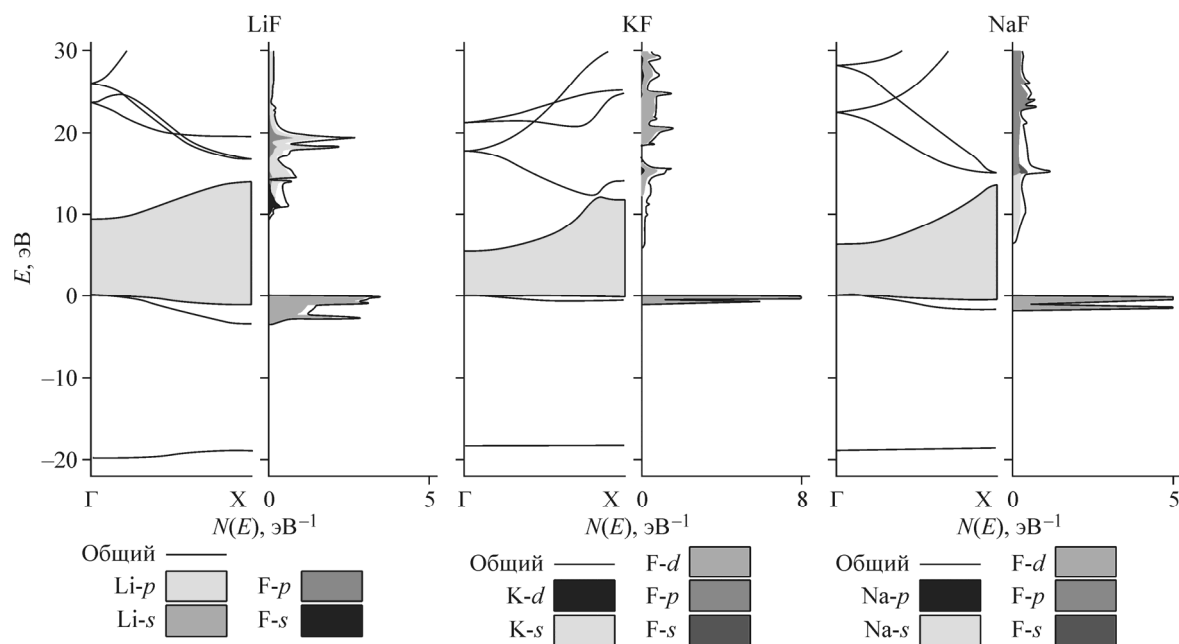


Рис. 2. Зонная структура и плотность состояний LiF, KF и NaF

стка с околонулевым поглощением в области от 10,3 до 10,6 эВ и завышенное расстояние между основными пиками в методе G_0W_1 . С увеличением энергии, как и в случае LiF, метод G_0W_1 дает лучшее согласие с экспериментом, но также не воспроизводит слабые структуры, которые наблюдаются экспериментально и в расчете методом КРМ в области 13 эВ. Для NaF в расчетных графиках к заметным отличиям относятся форма левого края, ширина экситонного пика и разная интенсивность широких полос и ступеньки около 15 и 20 эВ. В целом для NaF метод G_0W_1 дает результат более близкий к наблюдаемому экспериментально, за исключением относительно плавного роста ϵ_2 от 6 эВ.

Зонная структура и парциальная плотность состояний рассматриваемых соединений изображена на рис. 2. Валентная зона в каждом из кристаллов характеризуется слабой дисперсией и формируется s (нижняя) и p (верхняя) состояниями фтора. Верхняя валентная зона всех трех кристаллов является трехкратно вырожденной в точке Γ и двукратно в остальных точках отрезка Γ — X . Зоны проводимости, учитываемые при расчете оптических спектров, в рассматриваемых кристаллах имеют смешанный характер. В случае LiF наблюдается гибридизация преимущественно s - и p -орбиталей лития для верхних зон и заметный вклад s -состояния фтора в формирование дна зоны проводимости. В верхних зонах проводимости KF и NaF преобладают d -состояния фтора при существенном вкладе s -состояний металлов ниже по оси энергий. На графике KF в области 15 эВ присутствует вклад d -состояний калия.

На рис. 3 изображены распределения электронной плотности связанных состояний с наименьшими энергиями во фторидах. Каждое распределение представляет собой модуль суперпозиции двухчастичных функций $|\Psi(\mathbf{r}_h, \mathbf{r}_e)|$, соответствующих вырожденным состояниям с энергиями (эВ) 12,7 для LiF, 9,9 для KF и 10,3 для NaF при $\mathbf{r}_h = 0$ (дырка на всех графиках помещена на центральный атом фтора в начале координат).

На всех трех графиках наблюдается выраженная пространственная локализация экситона. Основная часть электронной плотности сосредоточена в пределах окружности радиуса 1,5 постоянной решетки, что соответствует приблизительно 6 \AA для LiF, 8 \AA для KF и 7 \AA для NaF. В работе [10] авторы оценили средний радиус экситона с минимальной энергией возбуждения в LiF в одну постоянную решетки (чуть более 4 \AA), отметив, что тем не менее он существенно больше, чем в модели Френкеля (более чем вдвое для данных соединений, согласно [11, с. 82—90]), что подтверждается результатами настоящих расчетов.

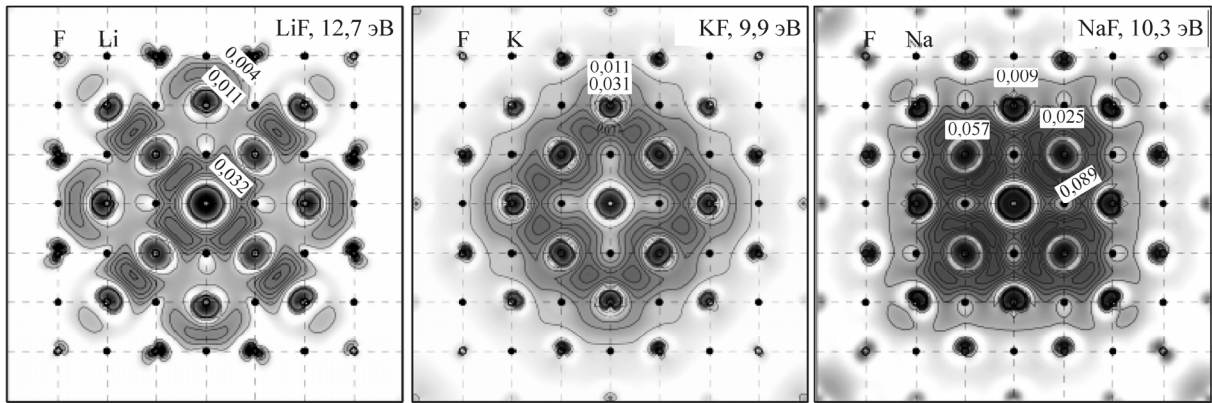


Рис. 3. Пространственное распределение электронной плотности экситонов в плоскости (001) при локализации дырки на центральном атоме фтора

Необходимо отметить, что применяемый в данной работе метод приводит к распределению электрон-дырочной плотности экситона LiF, хорошо согласующемуся с расчетами в работах [10, 17] по ряду характерных особенностей. Так, авторы [10] подчеркивают крайне низкую электронную плотность на атомах лития, что также наблюдается на рис. 3: около ближайших к центральному атому фтора катионов образуются разреженные области малого радиуса (порядка $0,5 \text{ \AA}$), а вокруг катионов из второй координационной сферы распределение электронной плотности деформируется, не образуя замкнутых контуров. Несмотря на качественную близкую картину между нашими расчетами и результатами из [10] есть и различия, например, степень поляризации распределения заряда между соседними атомами фтора — вдоль плоскости (110) в [10] отмечается преимущественная концентрация заряда вокруг центрального атома, тогда как по результатам наших расчетов хоть максимум также достигается вблизи центрального атома, между ним и ближайшими соседними атомами фтора концентрация заряда даже чуть меньше, чем между атомами, формирующими первое и второе катионное окружение.

Электронный заряд, сосредоточенный непосредственно вблизи атомов F, имеет пространственное распределение, близкое к сферическому, в то время как заряд из промежуточных областей формирует также относительно изолированные островки, но неправильной формы, вытянутой к ближайшим катионам и сжатой в направлении между анионами. Внешний замкнутый контур, образованный изолинией со значением $|\Psi(0, \mathbf{r}_e)| = 0,004$, представляет собой линию сложной формы, охватывающую атомы из первых четырех координационных сфер.

В [10] авторы отмечают, что огибающая распределения плотности электрона в экситоне напоминает s -оболочку, с оговоркой про анизотропию кубического кристалла. Очевидно, что для KF и NaF (см. рис. 3 в центре и справа) распределения имеют характер еще более похожий на атомную s -орбиталь и оказались очень близкими между собой. В случае кристалла KF вокруг анионов, как и ранее, формируются области с максимальным скоплением заряда и формой, близкой к сферической. Но от атомов калия, в отличие от лития, отток электронной плотности не столь выражен и вместо изолированных замкнутых контуров вокруг атомов K в центральной части изображения можно наблюдать серию изолиний крестообразной формы, охватывающих центральный атом фтора и сразу четыре катиона. Более удаленные от начала координат атомы K также не образуют замкнутых областей с разреженной электронной плотностью, лишь несущественно искажая внешнюю границу экситона, придавая ей волнообразную форму.

Распределение электронной плотности экситона в NaF во многом представляет собой промежуточный случай между LiF и KF. Наблюдается такое же сосредоточение заряда на анионах, но первые соседи центрального атома одновременно и находятся в изолированных областях овальной формы с уменьшенной плотностью заряда, и охватываются общими изолиниями крестообразной формы, как в случае фторида калия. Отличительной особенностью для фторида

натрия является близкая к сферической форма внешней изоповерхности со значением $|\Psi| = 0,009$, которая существенно деформируется только угловыми атомами F, отстоящими от центрального на расстоянии порядка $6,5 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование оптических свойств фторидов показало, что зачастую различия между расчетом с использованием метода моментов КРМ и намного более вычислительно затратным расчетом с использованием метода GW оказываются меньше, чем различия между экспериментальными данными, также полученными с применением разных методик. В области малых энергий возбуждения наблюдали не только качественное, но и вполне хорошее количественное согласие как с результатами измерений [3, 5, 25], так и с расчетами других авторов [6, 10, 25].

В настоящей работе также были вычислены пространственные распределения электронной плотности экситонов. Результаты, полученные новым методом для LiF, оказались очень близкими к [10] и [17]. Аналогичные распределения для кристаллов KF и NaF были получены и проанализированы впервые.

Работа выполнена при поддержке государственного задания № 3.235.2014К.

Для вычислений были задействованы ресурсы центра коллективного пользования "Высокопроизводительные параллельные вычисления" КемГУ [26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kunz A.B. // Phys. Rev. B. – 1982. – **26**. – P. 2056 – 2069.
2. Solé J., Bausá L., Jaque D. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. – J. Wiley, 2005. – P. 129 – 130. – ISBN: 9780470868850.
3. Rao K.K., Moravec T.J., Rife J.C., Dexter R.N. // Phys. Rev. B. – 1975. – **12**. – P. 5937 – 5950.
4. Roessler D.M., Lempka H.J. // Br. J. Appl. Phys. – 1966. – **17**, N 12. – P. 1553 – 1558.
5. Roessler D.M., Walker W.C. // J. Phys. Chem. Solids. – 1967. – **28**, N 8. – P. 1507 – 1515.
6. Sommer C., Krüger P., Pollmann J. // Phys. Rev. B. – 2012. – **86**. – P. 155212.
7. Marini A., Del Sole R., Rubio A. // Phys. Rev. Lett. – 2003. – **91**. – P. 256402.
8. Rohlfing M., Louie S.G. // Phys. Rev. Lett. – 1998. – **81**. – P. 2312 – 2315.
9. Benedict L.X., Shirley E.L., Bohn R.B. // Phys. Rev. Lett. – 1998. – **80**. – P. 4514 – 4517.
10. Rohlfing M., Louie S.G. // Phys. Rev. B. – 2000. – **62**. – P. 4927 – 4944.
11. Соболев В.В. Экситоны и зоны щелочно-галогидных кристаллов. – Кишинев: Штиинца, 1984.
12. Gordienko A.B., Filippov S.I. // Phys. Status Solidi (b). – 2014. – **251**, N 3. – P. 628 – 632.
13. Weiße A., Wellein G., Alvermann A., Fehske H. // Rev. Mod. Phys. – 2006. – **78**. – P. 275 – 306.
14. Haydock R. // Comput. Phys. Commun. – 1980. – **20**, N 1. – P. 11 – 16.
15. Schmidt W.G., Glutsch S., Hahn P.H., Bechstedt F. // Phys. Rev. B. – 2003. – **67**. – P. 085307.
16. Гордиенко А.Б., Филиппов С.И. // Изв. вузов. Физ. – 2009. – **7**. – С. 16 – 20.
17. Puschniig P., Ambrosch-Draxl C. // Phys. Rev. B. – 2002. – **66**. – P. 165105.
18. Strinati G. // Phys. Rev. B. – 1984. – **29**. – P. 5718 – 5726.
19. Layzer A.J. // Phys. Rev. – 1963. – **129**. – P. 897 – 907.
20. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B. – 1964. – **136**. – P. 864 – 871.
21. Jansen R.W., Sankey O.F. // Phys. Rev. B. – 1987. – **36**. – P. 6520 – 6531.
22. Гордиенко А.Б., Поплавной А.С. // Изв. вузов. Физ. – 1997. – **40**, № 1. – С. 54 – 58.
23. Gordienko A.B., Poplavnoi A.S. // Phys. Status Solidi (b). – 1997. – **202**, N 2. – P. 941 – 949.
24. Palik E. Handbook of Optical Constants of Solids. Academic Press handbook series. – Elsevier Science, 1998. – ISBN: 9780080533780.
25. Vinson J., Rehr J.J., Kas J.J., Shirley E.L. // Phys. Rev. B. – 2011. – **83**. – P. 115106.
26. Информационно-вычислительный портал КемГУ. ЦКП по ВПВ. – 2010. – URL: <http://icp.kem-su.ru/СКР/> (дата обращения: 03.05.2014).