

## Тонкая структура спектра диэлектрической проницаемости кристалла флюорита

© В.В. Соболев, А.И. Калугин

Удмуртский государственный университет,  
426034 Ижевск, Россия

E-mail: sobolev@uni.udm.ru

(Поступила в окончательном виде 15 февраля 1999 г.)

Впервые методом диаграмм Арганда экспериментальная кривая диэлектрической функции флюорита разложена в области 10.5–18 eV (90 К) на 11 компонент и 10–35 eV (300 К) на 18 компонент. Для каждой из них определены три параметра (энергия максимума и полуширина полосы, сила осциллятора). Предложена схема природы компонент диэлектрической проницаемости флюорита.

Флюорит  $\text{CaF}_2$  является модельным кристаллом группы дифторидов [1]. Для него известны многочисленные расчеты зон, а также плотностей состояний и спектра  $\epsilon_2$  в приближении зон [1–7]. Однако до сих пор они противоречивы, неоднозначны даже в определении порядка чередования зон. Для сильно ионных кристаллов, в том числе  $\text{CaF}_2$ , характерны экситонные эффекты в широкой области энергии собственного поглощения. Теоретически они не рассмотрены. Поэтому максимумы спектров отражения и  $\epsilon_2$   $\text{CaF}_2$  обсуждаются упрощенно по качественным схемам комбинации экситонных и междозонных переходов [1,2,6–8]. В связи с этим особую актуальность имеют исследования энергии переходов и их вероятностей безотносительно к природе самих переходов.

Цель настоящего сообщения состоит в определении набора переходов, их энергии и сил осциллятора кристалла  $\text{CaF}_2$  в широкой области энергии собственного поглощения. Методом диаграмм Арганда [9,10] экспериментальная интегральная кривая диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$  флюорита работы [8] расположена нами на 18 элементарных лоренцевских компонент в области 10–18 eV при 300 К и на 11 компонент в области 10.5–18 eV при 90 К. В таблице для краткости приведены только три основных параметра каждой компоненты: энергия максимума полосы  $E_i$  и ее полуширина, а также сила осциллятора  $f_i$ . Следует подчеркнуть, что в общепринятом приближении представления интегральной диэлектрической проницаемости как суммы вкладов лоренцевских осцилляторов примененный нами метод диаграмм Арганда позволяет однозначно разложить интегральные спектры  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_1$  на минимальный набор полос без каких-либо подгоночных параметров. В каждой полосе суммированы переходы с близкими энергиями, но не обязательно близкой природы. Поэтому на основе теоретических моделей о возможной тонкой структуре полос они могут быть дополнительно разложены на несколько компонент каждая. В области 12–18 eV установлено восемь полос при 300 К. При понижении температуры до 90 К наблюдается триплетное (полоса № 3) и дублетное (полоса № 7) расщепления. Все эти полосы по температурному сдвигу можно разделить

на две группы: с большим ( $\sim + (0.15-0.25)$  eV полосы № 1, 2, 3''', 7') и очень малым смещением ( $\sim +0.01$  (№ 6, 8),  $-0.01$  (№ 5),  $-0.02$  eV (№ 4)). Значения  $f_i$  не зависят от температуры для полос № 1, 3, 7. Для решения вопроса о природе температурных аномалий  $f_i$  других полос необходимы специальные теоретические расчеты.

Верхняя валентная полоса  $\text{CaF}_2$  обусловлена состоянием  $2p$  иона фтора, а нижняя зона проводимости — состояниями  $3d$ ,  $4s$  и  $4p$  иона кальция [2–7]. Качественно в схеме уровней энергии одноэлектронного приближения установленные нами компоненты  $\epsilon_2$  кристалла  $\text{CaF}_2$  связаны с переходами из  $2p$   $\text{F}^-$  в  $3d$   $\text{Ca}^{+2}$  (№ 1–3),  $4s$   $\text{Ca}^{+2}$  (№ 4–6),  $4s$ ,  $4p$   $\text{Ca}^{+2}$  (№ 7, 8),  $4p$   $\text{Ca}^{+2}$  (№ 9–11) и из  $3p$   $\text{Ca}^{+2}$  в  $3d$   $\text{Ca}^{+2}$ ,  $4s$   $\text{Ca}^{+2}$  (№ 12–18). Особенности

Энергии (eV) максимумов  $E_i$  и полуширин  $H_i$  (eV), силы осцилляторов  $f_i$  флюорита

№	$E_i$		$H_i$		$f_i$	
	300 К	90 К	300 К	90 К	300 К	90 К
1	12.38	12.59	0.79	0.56	0.46	0.43
2	12.94	13.13	1.11	0.45	0.75	0.37
3'	–	13.575	–	0.53	–	0.15
3''	–	13.71	–	0.27	–	0.05
3'''	13.77	13.92	0.58	0.46	0.54	0.38
4	14.21	14.19	0.48	0.46	0.10	0.05
5	14.57	14.56	0.41	0.63	0.05	0.17
6	15.36	15.37	0.99	0.70	0.37	0.27
7'	–	15.78	–	0.46	–	0.04
7	15.99	16.24	1.03	0.84	0.16	0.13
8	16.99	17.00	1.31	0.81	0.16	0.09
9	19.29	–	1.03	–	0.04	–
10	20.72	–	1.59	–	0.13	–
11	23.14	–	1.71	–	0.10	–
12	25.13	–	1.75	–	0.24	–
13	25.68	–	2.86	–	0.08	–
14	27.87	–	0.63	–	0.05	–
15	29.25	–	1.37	–	0.07	–
16	30.64	–	1.04	–	0.07	–
17	32.65	–	1.75	–	0.24	–
18	34.34	–	0.63	–	0.05	–

большинства этих компонент спектра  $\varepsilon_2$  флюорита легче объяснить в модели метастабильных экситонов. Для детального обсуждения природы компонент  $\varepsilon_2$  необходимы расчеты зон и экситонов в широкой области энергии фундаментального поглощения. Можно надеяться, что результаты настоящей работы дают принципиально новую основу для существенно более точных и полных расчетов электронной структуры  $\text{CaF}_2$ .

Авторы благодарны Н.В. Старостину, Р.А. Эварестову и W.Y. Ching за отписки работ.

Работа выполнена при поддержке Центра фундаментальных исследований (С.-Петербургский университет).

## Список литературы

- [1] В.В. Соболев. Зоны и экситоны галогенидов металлов. Штиинца, Кишинев. (1987). 263 с.
- [2] В.А. Ганин, М.Г. Карин, В.К. Сидорин, К.К. Сидорин, Н.В. Старостин, Г.П. Старцев, М.П. Шепилов. ФТТ **16**, 3554 (1974).
- [3] Н.В. Старостин, М.П. Шепилов. ФТТ **17**, 822 (1975).
- [4] Р.А. Эварестов, И.В. Мулин, А.В. Петров. ФТТ **30**, 292 (1988).
- [5] Л.К. Ермаков, П.А. Родный, Н.В. Старостин. ФТТ **33**, 2542 (1991).
- [6] N.C. Amaral, V. Maffeo, D. Guenzburger. Phys. Stat. Sol. (b), **117**, 141 (1983).
- [7] F. Gan, Y.-N. Xu, M.-Z. Huang, W.Y. Ching, J.G. Harrison. Phys. Rev. **B45**, 8248 (1992).
- [8] J. Barth, R.L. Johnson, M. Cardona, D. Fuchs, A.M. Bradshaw. Phys. Rev. **B41**, 3291 (1990).
- [9] В.В. Соболев, В. Вал. Соболев. ФТТ **36**, 2570 (1994).
- [10] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Наук. думка, Киев (1988). 422 с.