

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ В ОКСИСУЛЬФИДЕ ЛАНТАНА

Э.Т. Кулатов, Ж.А. Пухлий, С.В. Халилов

В формализме функционала локальной плотности с учетом всех релятивистских членов проведены расчеты электронного и оптического спектров в оксисульфиде лантана. Расчетные значения оптической ширины прямой зонной щели в электронном спектре находятся в согласии с экспериментальными значениями.

Среди обширного класса редкоземельных (РЗ) полупроводников оксисульфид лантана $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ представляет собой универсальную кристаллическую основу, уникальную по величине эффективности люминесценции РЗ активаторов в нем при всех известных видах возбуждения. При этом кристалл — матрица $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ практически полностью передает энергию возбуждения РЗ активатору. Высокими излучательными характеристиками в оксисульфиде лантана обладает неодим. Совокупность таких неожиданных свойств в системе лантан — кислород — сера обусловлена, по-видимому, типом химической связи и электронным строением $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, и до сих пор не имеет своего объяснения.

В данной работе выполнен самосогласованный расчет зонной структуры $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ линейным методом зонной теории ЛМТО [1] с учетом комбинированных поправочных членов. Оксисульфид лантана кристаллизуется в упорядоченной структуре типа La_2O_3 (пространственная группа $D_{3d}^3 - R\bar{3}m1$): атомы La в гексагональной примитивной ячейке занимают положения (2d): $\pm (1/3, 2/3, u_{\text{La}})$, кислород находится в позициях (2d): $\pm (1/3, 2/3, v_{\text{O}})$, а сера — в положении (1a): $(0, 0, 0)$ [2]. Для увеличения степени упаковки в базис кристалла были введены "пустые" сферы в позиции (1b): $(0, 0, 1/2)$ и (3f): $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$. Параметры элементарной ячейки a и c взяты равными $4,04 \text{ \AA}$ и $6,89 \text{ \AA}$ соответственно, параметры u_{La} и v_{O} приняты равными $0,279$ и $0,629$ [3] (в единицах c). Базисный набор в разложении волновых функций включал s -, p - и d -орбитали на атомах La и S, s - и p -орбитали на O и s -орбитали на "пустых" сферах.

Самосогласование электронной структуры проведено с помощью скалярно-релятивистской схемы ЛМТО на 64 k -точках в пределах $1/24$ неприводимой части гексагональной зоны Бриллюэна. Окончательный расчет электронной структуры $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ проводился на 125 k -точках в двух вариантах: скалярно-релятивистском и полностью релятивистском. Включение эффектов спин-орбитального взаимодействия (СОВ) осуществлялось посредством формализма Кона — Шэма — Фолди — Вугхайзена, что фактически соответствует LS схеме Рассела — Саундерса [4]. Полученный таким образом одночастичный спектр с блоховскими волновыми функциями применялся для расчета мнимой части тензора межзонной диэлектрической проницаемости. Отметим, что эффекты СОВ в целом не оказывают большого влияния на структуру валентной зоны и зоны проводимости, за исключением снятия вырождений для некоторых выделенных векторов k (в частности, вырождения снимаются на всей верхней грани АНЛ зоны Бриллюэна, кроме линии AL) и сглаживанию функции плотности электронных состояний.

Зонная структура $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ вдоль линий высокой симметрии показана на рис. 1 (21 k -точка на каждое направление, зоны ниже — $0,2 R_y$ опущены). Зона проводимости (состояния выше уровня Ферми) формируется главным образом d -состояниями La; около 10% вклада в эту зону вносят состояния d -S, p -S, p -O. Дно зоны проводимости (E_c) локализовано в K -точке зоны Бриллюэна, где волновые функции также имеют преимущественно характер d -симметрии La.

Ниже уровня Ферми имеется 2 группы зон (рис. 1):
 — верхняя группа образует p -зону серы со слабой примесью от состояний d -La, p -La и p -O. Ширина этой зоны составляет 2,3 эВ. Она отделена от зоны проводимости энергетическим зазором $E_g^I = E_c - E_v^I$ в 1,1 эВ, причем эта щель непрямая, так как максимум p -зоны серы (E_v^I) находится не в K -точке, а в точке A;
 — нижняя группа принадлежит гибридизованному комплексу зон шириной 2,2 эВ, сформированному в

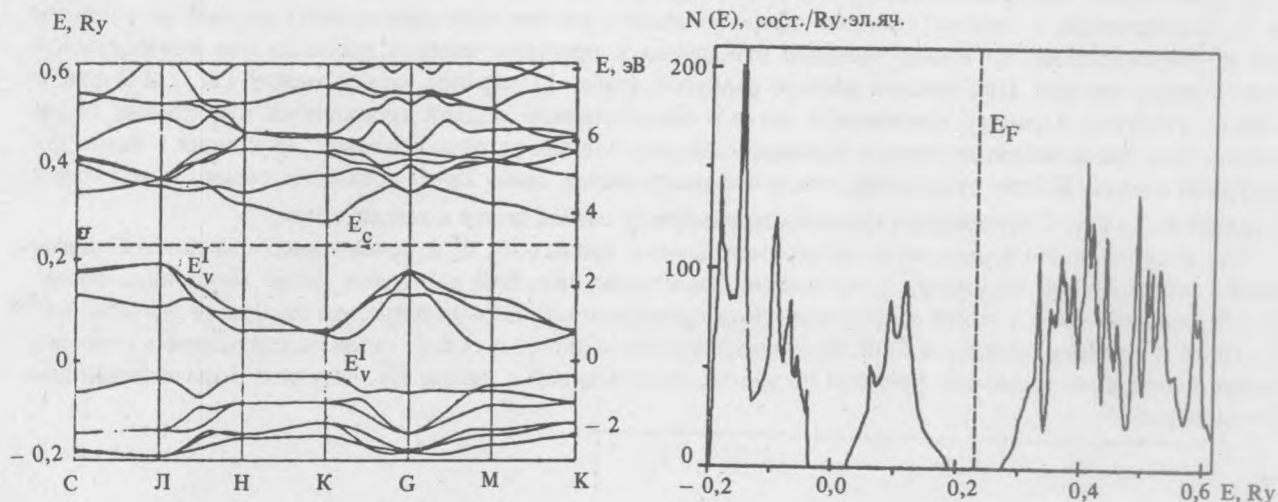


Рис. 1. Зонная структура $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ вдоль линий высокой симметрии (без учета СОВ): E_F – уровень Ферми, (E_v^I, E_v^{II}, E_c) – экстремумы валентной зоны и зоны проводимости.

Рис. 2. Плотность электронных состояний в $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. Складно-релятивистский расчет с шагом по энергии 0,002 Ry.

основном р-состояниями кислорода и d-состояниями лантана. Верхний край комплекса (E_v^{II}) – это чрезвычайно плоская зона с практически нулевым градиентом на линии К–Н. Прямая щель $E_g^{II} = E_c - E_v^{II}$ шириной 4,2 эВ соответствует разности энергетических экстремумов в точке К.

Не показанные на рис. 1 зоны ниже $-0,2$ Ry принадлежат s-состояниям O и S и расположены соответственно при $-1,1$ и $-0,58$ Ry. Ширина этих зон составляет 0,22 эВ. До 20% вклада в первый пик ПЭС вносят р-состояния La.

Плотность электронных состояний (ПЭС) рассчитывалась на сетке из 125 k-точек в $1/24$ части гексагональной плотноупакованной зоны Бриллюэна. На рис. 2 изображена функция ПЭС, из него видно, что уровень Ферми (E_F), соответствующий заполнению валентной зоны до 24 электронов, расположен внутри непрямоугольной щели E_g^I . Проведенный выше анализ зонных состояний по симметриям основан на расчете локальных парциальных ПЭС.

Таблица 1

Зонные параметры оксисульфида лантана

	Числа заполнения			Радиус сфер S, а. е.	Заряд сфер $\Delta q/ e ^*$
	n_s	n_p	n_d		
La	0,379	0,680	1,880	3,606	+ 0,062
O	1,678	4,302	–	2,164	+ 0,020
S	1,836	4,088	0,048	3,125	+ 0,028
E1	0,037	–	–	1,923	– 0,037
E2	0,051	–	–	1,202	– 0,051

* e – заряд электрона

Вопрос о типе химической связи в $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ заслуживает особого внимания. В табл. 1 приведены данные о заселенностях и зарядах атомных сфер. Очевидно, что эти величины зависят от выбора радиусов сфер и, следовательно, не имеют прямого отношения к проблеме степени ионности или ковалентности оксисульфида лантана. При данном выборе радиусов (табл. 1) перенос заряда между La, O и S фактически отсутствует. Характер химической связи в одночастичной модели проявляется как степень гибридизации, или смешивания, волновых функций, центрированных на разных атомах, входящих в базис элементарной ячейки. В этом отношении, как показывает расчет, связь La—O преимущественно ковалентная, а в связях S—La и S—O преобладает ионная компонента со слабой долей ковалентности.

Для интерпретации имеющихся экспериментальных данных [5, 6] и поиска закономерностей, связывающих электронную структуру и оптические характеристики, был выполнен расчет межзонной составляющей мнимой части тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_2^i(\omega)$ в широком интервале энергий $\hbar\omega = 0-20$ эВ и с учетом эффектов СОВ. Матричные элементы дипольных переходов рассчитывались непосредственно с помощью волновых функций по методике, описанной в работе [7]. Результаты вычислений приведены на рис. 3.

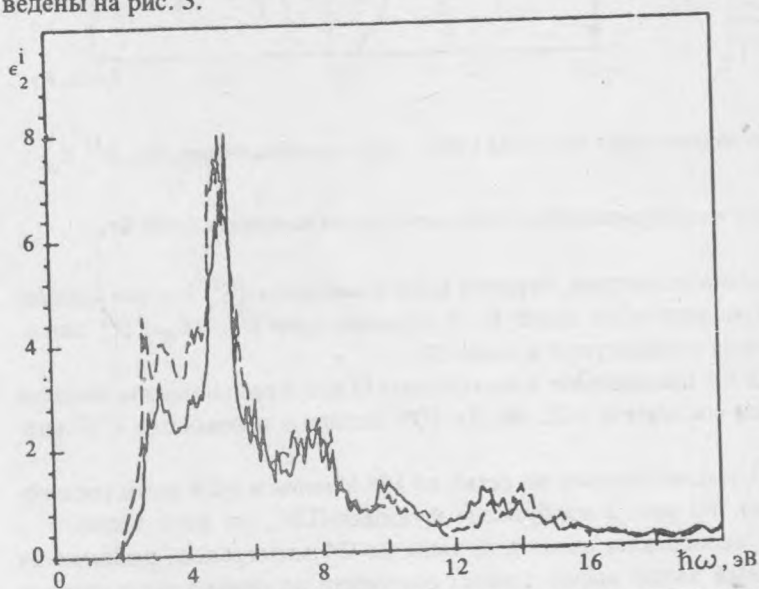


Рис. 3. Межзонная составляющая мнимой части тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_2^i(\omega)$. Сплошная линия — $(1/2)(\epsilon_{2,xx} + \epsilon_{2,yy}) = \epsilon_i$; штриховая линия — $\epsilon_{2,zz} = \epsilon_{ii}$.

Главными особенностями спектра являются два пика поглощения излучения при энергиях 4,9 и 5,1 эВ для ϵ_{ii} и ϵ_i соответственно. Эти пики обусловлены межзонами переходами $p\text{-O} \rightarrow d\text{-La}$ через прямую щель E_g^{II} , а некоторое различие в положении по энергии связано с анизотропией гексагональной плотноупакованной кристаллической решетки. Отметим, что анизотропия оптического поглощения (дихроизм) наблюдалась в эксперименте [5, 6]. Для этих пиков левый край (начало поглощения) расположен примерно на 4,7 эВ. Экспериментальное значение оптической ширины запрещенной зоны составляет 4,4 — 4,5 эВ при 80 К, а учитывая температурный коэффициент $dE_g^{\text{opt}}/dT = -(4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ эВ/К [6], можно заключить, что согласие между расчетной $E_g^{\text{opt}} \approx E_g^{\text{II}}$ и экспериментальными величинами удовлетворительное. В низкоэнергетической области (0—3 эВ) промежуточный пик при 2,7 эВ, связанный с переходами $p\text{-S} \rightarrow d\text{-La}$ через непрямую щель E_g^{I} , определяет расчетный край поглощения, а порог межзонных переходов находится при энергии $\sim 1,8$ эВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Andersen O. K. Phys. Rev., B12, 3060 (1975); Skriver H. L. The LMTO Method, Springer, New York, 1984.
2. Wyckoff R. W. G. Crystal Structures, vol. 2, Intersci. Publ., New York—London—Sydney, 1964.
3. Супоницкий Ю. Л., Кузьмичева Г. М., Елисеев А. А. Успехи химии, 57, 367 (1988).
4. Ицксон К., Зюбер Ж.-Б. Квантовая теория поля, М., Мир, 1984, т. 1, с. 90.
5. Бородуленко Г. П. и др. ФТТ, 29, 888 (1987).
6. Кириллович А. А. Кандидатская диссертация, М., МИФИ, 1988.
7. Мазин И. И. и др. Труды ФИАН, 190, 4 (1988).

Институт общей физики АН СССР