

T. SAKS

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ В ОБЪЕМЕ И НА
ПОВЕРХНОСТИ KCl: TI⁺T. SAKS. KCl: TI⁺ ENERGIANIVOOD KRISTALLIS JA PINNALT. SAKS. BULK AND SURFACE STATES OF KCl: TI⁺*(Представил В. Хижняков)*

Одной из важнейших характеристик дефектов в кристаллах является расположение энергетических уровней относительно зонного спектра кристалла-основания. Во многих случаях эти уровни лежат в запрещенной щели близко к краям зон, и важно знать поведение системы в зависимости от деталей зонного спектра (дисперсии, ширины зон). Рассмотрим поверхностные состояния (ПС) и уровни основного состояния TI⁺-центров в энергетической области у валентной зоны (ВЗ) KCl. В расчетах [1, 2], где были получены численные значения энергии этих систем, использовалась модель KCl с шириной ВЗ 0,78 эВ. Последние экспериментальные данные [3] показывают, однако, что ВЗ щелочно-галогидных кристаллов несколько шире, чем думали раньше, и составляют 2—3 эВ. Поэтому, сохраняя методы расчета (методы сильной связи и функций Грина) модели поверхности типа (100) и TI⁺-центра из [1, 2], мы пересчитали все энергетические уровни исходя из моделей с более широкими ВЗ. Необходимые для вычисления функций Грина значения энергий и волновых функций бесконечной модели были получены с использованием интерполяционной процедуры [4], определяя необходимые параметры с помощью результатов расчета электронной зонной структуры KCl в некоторых симметричных точках зоны Бриллюэна [5] (самосогласованный расчет методом Хартри—Фока в смешанном базисе с учетом электронной корреляции), где ширина ВЗ ΔE=2,58 эВ (что наиболее точно соответствует эксперименту [3]). Поскольку ВЗ KCl образована в основном из 3p-функций Cl⁻, то новые значения были получены лишь для трех параметров:

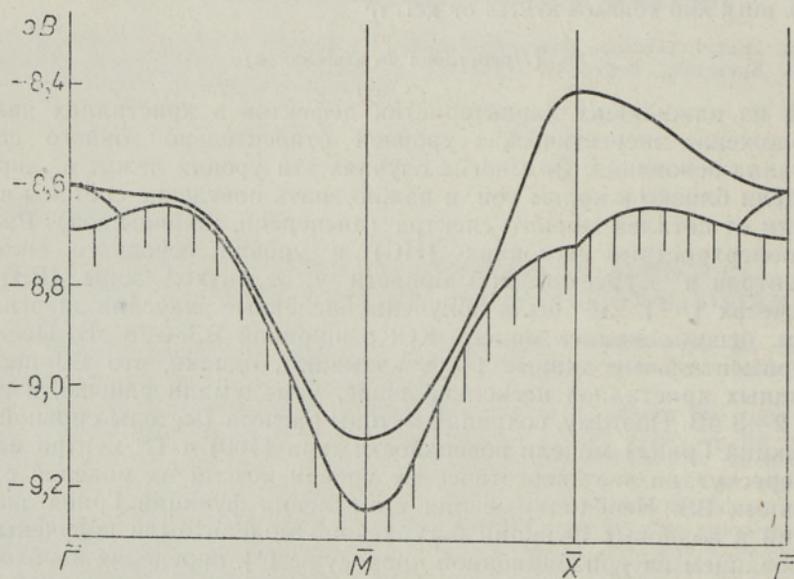
$$\varepsilon_1 = \int \varphi_x^*(\mathbf{r}) H \varphi_x(\mathbf{r}) d\tau = -9,496,$$

$$A = 2 \int \varphi_x^*(\mathbf{r}) H \varphi_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\tau = 0,265,$$

$$B = -2 \int \varphi_x^*(\mathbf{r}) H \varphi_y(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\tau = -0,392.$$

В этих интегралах H — гамильтониан, φ_α — ортонормированные, локализованные на ионе Cl^- функции типа α , $\mathbf{R} = a(1, 1, 0)$, где начало координат выбрано в анионном узле, a — расстояние анион—катион.

Рассчитанная электронная структура в нижней части зоны проводимости почти совпадает с полученной в [1]. ВЗ, однако, имеет ширину 2,63 эВ, и дисперсия в верхней ее части существенно различается. Максимум зоны сдвинут от центра зоны Бриллюэна на расстояние примерно $0,4 \pi/a$, а по энергии — на 0,05 эВ. Подобный максимум (он получен также Л. П. Хоулэндом [6]) образуется при определенных соотношениях A/V . Проекция верхней части ВЗ в трех направлениях двумерной зоны Бриллюэна, соответствующей поверхности (100), и ветви дырочных ПС приведены на рисунке. Полностью вне непрерывного спектра находится лишь одна ветвь ПС, причем отщепление ее от потолка ВЗ наибольшее в точке \bar{X} и составляет 0,23 эВ, а в точке $\bar{\Gamma}$ — 0,09 эВ от непрерывного спектра (в [1] максимум поверхностной дырочной зоны образовался в точке $\bar{\Gamma}$ на расстоянии 0,14 эВ от континуума). Третья ветвь ПС от непрерывного спектра не отщепляется. Эти расчеты показывают, что возмущение, необходимое для отщепления ПС от энергетических зон со сложной дисперсией, не пропорционально ΔE (в отличие от одномерных моделей или трехмерных зон s -типа), а возможны даже случаи, когда в моделях с более широкими зонами энергии связи некоторых из ПС больше.



Энергетические уровни в верхней части валентной зоны на поверхности (100) КСl.

Далее, из уравнения Дайсона с последующим суммированием по всей двумерной зоне Бриллюэна были вычислены функции Грина полубесконечного кристалла, необходимые для рассмотрения дефектов в поверхностной области. Вычисленные значения энергетических уровней основного состояния Tl^+ -центров, расположенных в первых трех поверхностных слоях ($n=1, 2, 3$) и в объеме ($n=\infty$), для двух моделей кристалла-основания с узкой ВЗ (I) [2] и с шириной ее $\Delta E=2,63$ эВ (II) показывают (таблица), что все уровни объемного центра первой модели

Значения энергий основного состояния Tl^+ -центров в КС1 относительно границ ВЗ (I при $-8,69$ и $-9,47$ эВ; II при $-8,64$ и $-11,27$ эВ), эВ

	$n=\infty$		$n=3$		$n=2$		$n=1$			
	I	II	I	II	I	II		I	II	
$a_{1g}^{(1)}$	2,047	1,391	$a_1^{(1)}$	2,047	1,392	2,068	1,398	$a_1^{(1')}$	1,942	1,306
$a_{1g}^{(2)}$	-2,049	-0,800	$a_1^{(2)}$	-2,049	-0,798	-2,039	-0,776	$a_1^{(2')}$	-1,965	-0,572
			$a_1^{(4)}$	0,430	0,422	0,541	0,419			
e_g	0,428	0,414	b_1	0,428	0,415	0,431	0,418	b_1	0,726	0,684
			$a_1^{(3)}$	0,399	—	0,414	—	$a_1^{(3')}$	0,469	0,354
t_{1u}	0,396	0,198	e	0,396	—	0,402	—	e	0,687	0,428

остаются локализованными и в кристалле-матрице с более широкой ВЗ (в отличие от результатов [7], где вне зоны получены лишь два уровня a_{1g}). Больше всего (на 1,25 эВ) приближается к ВЗ расположенный ниже ее уровень a_{1g} . Почти не меняется энергия связи уровня e_g , что можно объяснить отличным от первой модели значением отношения A/B , компенсирующим влияние, связанное с уширением ВЗ. Индуцированный уровень t_{1u} , однако, попадает в область поверхностной дырочной зоны, и лишь для поверхностного центра уровни отщепляются от ПС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Завт Г. С., Сакс Т. Я. Физ. твердого тела, 14, № 10, 2897—2901 (1972).
2. Сакс Т. Я., Завт Г. С. Поверхность, № 12, 25—30 (1983).
3. Poole, R. T., Jenkin, J. G., Liesegang, J., Leckey, R. C. G. Phys. Rev. B, 11, № 12, 5179—5189 (1975); Poole, R. T., Liesegang, L., Leckey, R. C. G., Jenkin, J. G. Phys. Rev. B, 11, № 12, 5190—5196 (1975).
4. Slater, J. G., Koster, G. F. Phys. Rev., 94, № 6, 1498—1524 (1954).
5. Lipari, N. O., Kunz, A. B. Phys. Rev. B, 4, № 12, 4639—4640 (1971).
6. Howland, L. P. Phys. Rev., 109, № 6, 1927—1943 (1958).
7. Ermoshkin, A. N., Kotomin, E. A., Evarestov, R. A. Phys. status solidi (b), 103, № 2, 581—587 (1981).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
7/IX 1984