

T. SAKS

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ В ОБЪЕМЕ И НА  
ПОВЕРХНОСТИ KCl: Ti<sup>+</sup>T. SAKS. KCl: Ti<sup>+</sup> ENERGIANIVOOD KRISTALLIS JA PINNALT. SAKS. BULK AND SURFACE STATES OF KCl: Ti<sup>+</sup>

(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<sup>+</sup>-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<sup>+</sup>-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  $\Delta E = 2,58$  эВ (что наиболее точно соответствует эксперименту [3]). Поскольку ВЗ KCl образована в основном из 3p-функций Cl<sup>-</sup>, то новые значения были получены лишь для трех параметров:

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

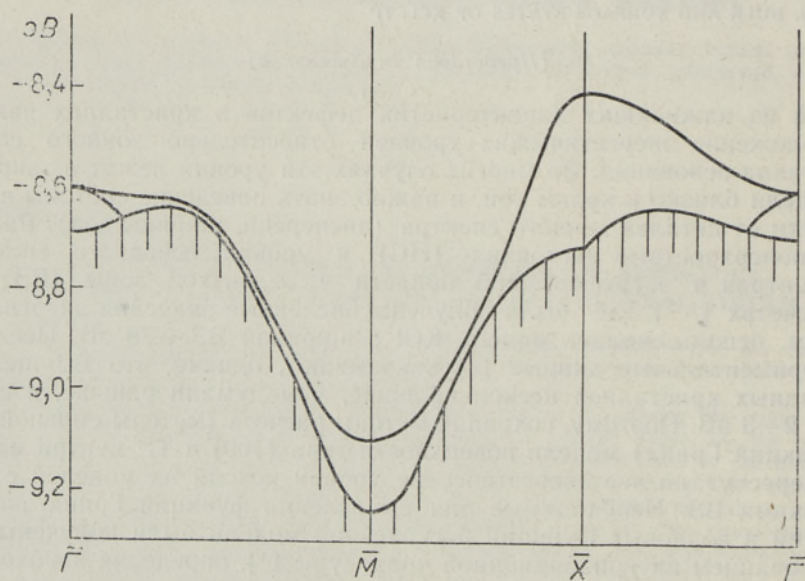
$$A = 2 \int \varphi_x^*(\mathbf{r}) H \varphi_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\tau = 0,265,$$

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



В этих интегралах  $H$  — гамильтониан,  $\varphi_\alpha$  — ортонормированные, локализованные на ионе  $\text{Cl}^-$  функции типа  $\alpha$ ,  $\mathbf{R} = a(1, 1, 0)$ , 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. Хоулендом [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  $\Delta E$  (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) KCl.

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  $\text{Ti}^+$ -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 KCl 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