

Т. САКС

ЛОКАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ  
НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА KCl

(Представил В. Хижняков)

При интерпретации явлений на поверхности кристалла и вблизи нее необходимо знать структуру поверхности и обусловленное ею изменение энергетического спектра кристалла. Однако электронная структура поверхности ионных кристаллов, в частности щелочногалоидных, в отличие от полупроводников пока изучена мало. Имеются только некоторые расчеты электронных уровней поверхностных состояний (ПС) в моделях, относящихся к конкретным кристаллам ионного типа [1-6], и нет работ, где выполнены расчеты одноэлектронного спектра по полной программе, т. е. вычисления расположения энергетических уровней ПС относительно зон кристалла-матрицы, волновых функций и связанных с ними характеристик.

В настоящей работе изучены пространственная локализация поверхностных и модификация объемных электронных состояний с помощью численных расчетов локальной плотности состояний (ЛПС) на поверхности (100) в двухзонной модели кристалла KCl (в базисе 3p-функции Cl<sup>-</sup> и 4s-функции K). Поверхностная электронная структура использованной здесь модели, рассчитанная методом функций Грина [1, 3], показывает, что уровни ПС появляются в запрещенной щели у валентной зоны (дырочные ПС) и зоны проводимости (электронные ПС), а также в запрещенных участках энергий внутри валентной зоны.

## Модификация электронных состояний непрерывного спектра

Для определения глубины проникновения возмущения, вносимого поверхностью кристалла, удобно пользоваться ЛПС [7], определенной выражением

$$\varrho_l^{\alpha}(E, \mathbf{k}_{\parallel}) = -\pi^{-1} \operatorname{Im} (G_{ll}^{\alpha\alpha}(E, \mathbf{k}_{\parallel})), \quad (1)$$

которую можно интерпретировать как плотность состояний типа  $\alpha$  в точке  $\mathbf{k}_{\parallel}$  двумерной зоны Бриллюэна (ДЗБ) для поверхности на атом в слое  $l$ . Здесь  $G_{ll}^{\alpha\beta}$  — коэффициенты разложения функций Грина полуограниченного кристалла в двумерный ряд Фурье. Эти функции связаны с Фурье-компонентами функций Грина бесконечной модели ( $g_{ll}^{\alpha\beta}$ ) уравнением Дайсона

$$G_{ll}^{\alpha\beta} = g_{ll}^{\alpha\beta} + \sum_{\substack{l'', l''' \\ \gamma, \delta}} g_{ll''}^{\alpha\gamma} v_{ll''}^{\gamma\delta} G_{l''l'''}^{\delta\beta}; \quad (2)$$

где  $v_{ll''}^{\alpha\beta}$  — матричные элементы потенциала возмущения, вносимого границей кристалла (которая в данном случае выбрана перпендикулярной оси  $x$ ). В потенциал  $v$  входят две группы элементов: 1) члены, моделирующие раскалывание кристалла, 2) члены, описывающие изменение



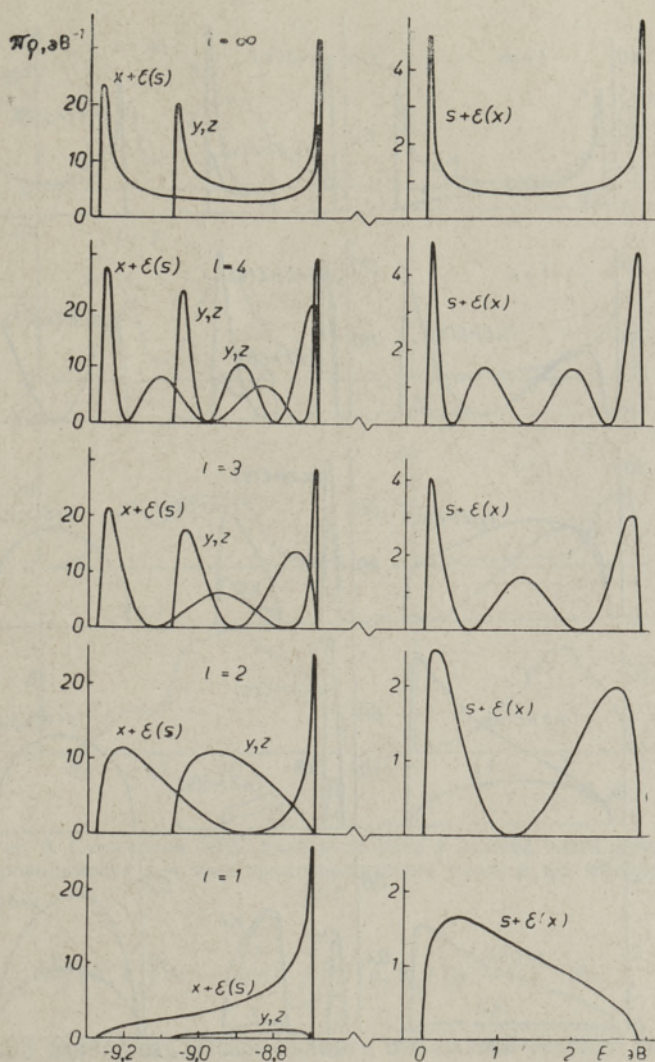


Рис. 1. ЛПС валентной зоны и нижней части зоны проводимости для четырех приповерхностных слоев и для объема КСІ в точке  $\bar{\Gamma}$  ДЗБ.

потенциала в поверхностном атомном слое [1]. При вычислении функций  $G_{ll'}^{\alpha\alpha}$  для одной из половин кристалла ( $l > 0$ ) удобно предварительно в формуле (2) матрицу  $[gv]$  подразделить на две части, соответствующие разным половинам кристалла.

Для вычисления функций  $g_{ll'}^{\alpha\beta}(E, k_{\parallel})$  в области непрерывного спектра объемных энергий выразим их в виде

$$g_{ll'}^{\alpha\beta}(E, k_{\parallel}) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} N_{\perp}^{-1} \sum_{n, k_x} b_{\alpha}(k, n) b_{\beta}^{*}(k, n) [E - E_n(k) + i\varepsilon]^{-1} \exp[iak_x(l - l')], \quad (3)$$

где  $E_n(k)$  и  $b_{\alpha}(k, n)$  — энергии и волновые функции бесконечной модели кристалла;  $N_{\perp}$  — число ионных слоев, параллельных плоскости разрыва (поверхности);  $a$  — расстояние между ближайшими слоями. Используя соотношение

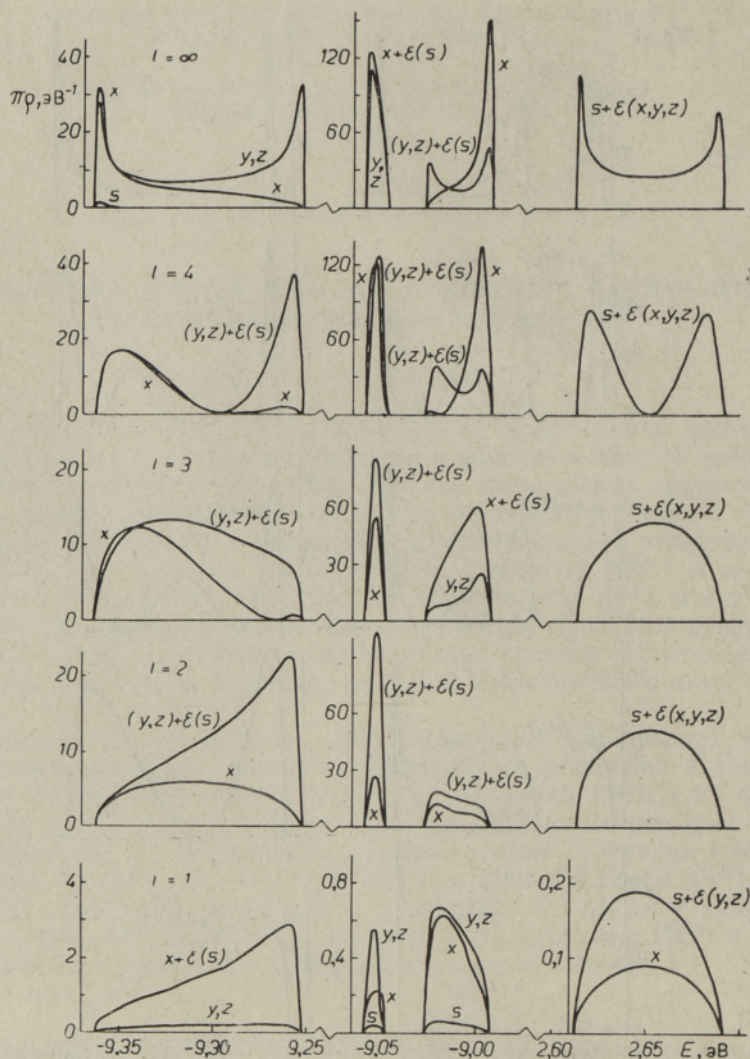


Рис. 2. ЛПС валентной зоны и нижней части зоны проводимости для четырех приповерхностных слоев и для объема KCl в точке  $\bar{\Gamma}$  ДЗБ.

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (x + i\varepsilon)^{-1} = -i\pi\delta(x) + P(1/x), \quad (4)$$

можно функции (3) представить в виде суммы

$$g_{ll'}^{\alpha\beta} = f_{ll'}^{\alpha\beta} + h_{ll'}^{\beta\alpha}, \quad (5)$$

где

$$f_{ll'}^{\alpha\beta}(E, k_{\parallel}) = -(i/2) \sum_n \int_{-\pi/a}^{\pi/a} b_{\alpha}(k, n) b_{\beta}^*(k, n) \delta(E - E_n(k)) \exp[iak_x(l - l')] dk_x. \quad (6)$$

Второе слагаемое в сумме (5) удобно записать с помощью дисперсионного соотношения



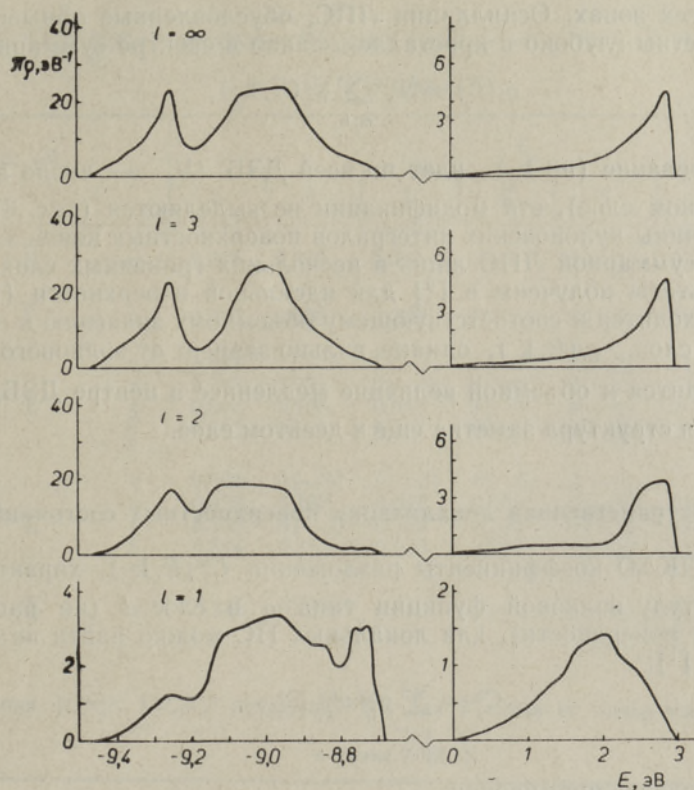


Рис. 3. Суммарная ЛПС валентной зоны и нижней части зоны проводимости для трех приповерхностных слоев и для объема KCl.

$$h_{ll'}^{\alpha\beta}(E, k_{\parallel}) = -(i/\pi) \int_{-\infty}^{\infty} f_{ll'}^{\alpha\beta}(\mu, k_{\parallel}) (\mu - E)^{-1} d\mu. \quad (7)$$

Численные значения ЛПС в области объемных энергий вычислялись для четырех слоев от поверхности ( $l = 1, 2, 3, 4$ ) и для объема кристалла ( $l = \infty$ ) в 201 точке ДЗБ. ЛПС валентной зоны образована в основном из  $x, y, z$ -компонентов ( $p$ -состояний), а в зоне проводимости — из  $s$ -компонента (см. рис. 1 и 2, где представлены результаты для точек  $\bar{\Gamma}(0, 0)$  и  $\bar{Y}(3\pi/4a, \pi/4a)$  ДЗБ, обозначение  $\alpha + \varepsilon(\beta)$  относится к  $q^{\alpha}$ -компоненте с небольшой (менее 0,01) добавкой  $q^{\beta}$ ). Исключением может быть лишь поверхностный слой, где в некоторых точках ДЗБ эти разные группы компонентов сравнимы (например, в точке  $\bar{Y}$  в зоне проводимости  $q_1^x \approx 0,5 q_1^s$ ). Общие закономерности поведения  $q_l^{\alpha}(E, k_{\parallel})$  те же, что и в одномерном случае (ЛПС полуограниченной линейной цепочки ионного кристалла вычислена в [8]). Заметен осциллирующий характер, особенно явно в точке  $\bar{\Gamma}$ . Если образуются локальные ПС, то ЛПС соответствующей подзоны на поверхностном атоме заметно уменьшается. В точке  $\bar{\Gamma}$  это видно в  $y$ - и  $z$ -подзонах, тогда как  $x$ -подзона лишь модифицирована с появлением псевдолокального (резонансного) ПС на границе зоны. Последнее можно сказать и о зоне проводимости в точке  $\bar{\Gamma}$ , где, однако, резонанс менее выражен. В точке  $\bar{Y}$  образуются все возможные локальные ПС и поэтому там ЛПС на поверхности сильно умень-



шена во всех зонах. Осцилляции ЛПС, обусловленные обрывом кристалла, заметны глубоко в кристалле, однако в спектре суммарной ЛПС

$$Q_l(E) = N_{\parallel}^{-1} \sum_{\alpha, k_{\parallel}} Q_l^{\alpha}(E, k_{\parallel}), \quad (8)$$

где суммирование (по  $k_{\parallel}$ ) идет по всей ДЗБ ( $N_{\parallel}$  — число атомов в поверхностном слое), эти модификации не выделяются (рис. 3). Изменение величины кулоновских интегралов поверхностных ионов влияет на структуру суммарной ЛПС лишь в нескольких граничных слоях. Сходные результаты получены в [9] для идеальной поверхности (100) Ge, где  $Q_l(E)$  сходится к соответствующему объемному значению в пределах четвертого слоя.  $Q_l(E, k_{\parallel})$ , однако, сильно зависит от волнового вектора  $k_{\parallel}$  и сходится к объемной величине медленнее в центре ДЗБ, где поверхностная структура заметна еще в десятом слое.

### Пространственная локализация поверхностных состояний

В методе ЛКАО коэффициенты разложения  $C_l^{\alpha}(E, k_{\parallel})$ , характеризующие амплитуду волновой функции типа  $\alpha$  в слое  $l$  (на расстоянии  $(l-1)a$  от поверхности), для локальных ПС можно найти из системы уравнений [1]:

$$C_l^{\alpha} = \sum_{\substack{l', l'' \\ \beta, \gamma}} g_{ll'}^{\alpha\beta} v_{l'l''}^{\beta\gamma} C_{l''}^{\gamma}, \quad (9)$$

учитывая условие нормировки

$$\sum_{\alpha, l} |C_l^{\alpha}|^2 = 1. \quad (10)$$

Для этого систему (9) надо умножить на  $(C_l^{\alpha})^*$ , просуммировать по  $\alpha, l$  и использовать соотношение

$$\sum_{\alpha, l} g_{ll'}^{\alpha\beta} g_{ll''}^{\alpha\beta'} = - \frac{\partial}{\partial E} g_{l'l''}^{\beta\beta'}. \quad (11)$$

Коэффициенты  $C_l^{\alpha}$  в дефектной области (здесь для  $l = 0; 1$ ) определим тогда из полученного соотношения нормировки и уравнений (9) (при  $l = 0; 1$ ). После этого с помощью системы (9) можно найти все остальные функции  $C_l^{\alpha}$  [10].

Для численных расчетов систему (9) удобно подразделить на две ( $l > 0$  и  $l \leq 0$ ) и в дальнейшем рассматривать только одну половину. С учетом того, что при суммировании коэффициентов волновой функции ПС в условии нормировки (10) по одной половине кристалла достаточно брать лишь 10 слоев, была использована следующая схема расчета  $C_l^{\alpha}$ . При предварительно вычисленных энергиях ПС рассчитывались функции  $g_{ll'}^{\alpha\beta}(k_{\parallel})$  для  $l = 1 \div 10$ . Затем из системы (9) определялись отношения  $C_1^{\alpha}/C_1^{\beta}$  и выбиралась  $\beta'$ , при которой эти отношения были наименьшими. Далее, после вычисления  $C_1^{\alpha}/C_1^{\beta'}$ , с помощью условия нормировки были найдены  $|C_1^{\beta'}|^2$ , а затем модули всех остальных коэффициентов. Результаты расчетов для 7 слоев от поверхности в точках  $\bar{\Gamma}, \bar{\Sigma}(\pi/2a, 0), \bar{Y}$  ДЗБ приведены в табл. 1 и 2, где цифры в скобках означают степень десяти. Значения  $|C_l^{\alpha}|^2$ , меньшие чем  $5 \cdot 10^{-8}$ , не приведены. Величины  $\sum_{\alpha} |C_l^{\alpha}|^2$  для ПС (номера ПС в табл. 1 и 2 соответствуют номерам в [3]), энергетические уровни которых лежат выше валентной зоны,



Таблица 1

Значения  $|C_l\alpha|^2$ ,  $\sum_\alpha |C_l\alpha|^2$  локальных ПС для 7 слоев от поверхности (100) КСІ в точках $\bar{\Gamma}$  и  $\bar{\Sigma}$  ДЗБ

Энергия, эВ; номер ПС	$\alpha$	$l$						
		1	2	3	4	5	6	7
-8,547 1 $\bar{\Gamma}$	$y$	0,900	0,090	0,009	9(-4)	9(-5)	9(-6)	9(-7)
-8,547 2 $\bar{\Gamma}$	$z$	0,900	0,090	0,009	9(-4)	9(-5)	9(-6)	9(-7)
-8,841 3 $\bar{\Sigma}$	$s$	0,001	7(-5)	7(-7)	1(-7)	2(-7)	1(-7)	
	$x$	0,747	0,035	7(-6)	0,002	7(-4)	1(-4)	1(-5)
	$y$	0,096	0,106	0,011	3(-4)	8(-5)	9(-5)	3(-5)
	$\Sigma$	0,845	0,141	0,011	0,002	8(-4)	2(-4)	3(-5)
	$\alpha$							
-8,768 2 $\bar{\Sigma}$	$s$	0,004	6(-5)	5(-5)	6(-6)	3(-7)		
	$x$	0,056	0,153	0,021	0,002	5(-5)	2(-7)	1(-7)
	$y$	0,755	5(-4)	0,009	0,002	2(-4)	1(-5)	1(-7)
	$\Sigma$	0,814	0,153	0,030	0,004	2(-4)	1(-5)	3(-7)
	$\alpha$							
-8,706 1 $\bar{\Sigma}$	$z$	0,943	0,054	0,003	2(-4)	1(-5)	6(-7)	

Таблица 2

Значения  $|C_l\alpha|^2$ ,  $\sum_\alpha |C_l\alpha|^2$  локальных ПС для 7 слоев от поверхности (100) КСІв точке  $\bar{\Gamma}$  ДЗБ

Энергия, эВ; номер ПС	$\alpha$	$l$						
		1	2	3	4	5	6	7
-9,111 5	$s$	0,005		7(-6)		4(-6)		2(-7)
	$x$		0,519		0,027		5(-4)	
	$y, z$	0,095	0,082	0,031	0,015	0,001	5(-4)	1(-5)
	$\sum_\alpha$	0,195	0,682	0,061	0,057	0,002	0,001	3(-5)
-9,032 4	$s$		6(-5)		2(-4)		6(-5)	
	$x$	2(-4)		0,152		0,028		0,019
	$y, z$	0,003	0,045	0,241	0,003	0,043	0,003	0,030
	$\sum_\alpha$	0,006	0,089	0,634	0,006	0,113	0,007	0,079
-8,890 3	$s$		4(-4)		7(-7)			
	$x$	0,926		4(-4)		9(-6)		
	$y, z$	0,002	0,033	0,002	1(-6)		3(-7)	
	$\sum_\alpha$	0,930	0,067	0,004	3(-6)	9(-6)	7(-7)	
-8,880 2	$s$	0,003		1(-4)				
	$x$	4(-6)	0,178	1(-7)	2(-6)		1(-6)	
	$y, z$	0,391	0,013	0,004	2(-4)	4(-6)	1(-7)	
	$\sum_\alpha$	0,786	0,205	0,009	4(-4)	7(-6)	2(-6)	
-8,744 1	$s$	1(-7)	2(-5)		3(-7)			
	$x$	0,002	7(-7)	4(-4)		2(-7)		
	$y, z$	0,495	0,004	4(-5)	5(-6)	1(-7)		
	$\sum_\alpha$	0,992	0,007	5(-4)	1(-5)	3(-7)		
2,331	$s$	0,987		0,004		1(-5)		1(-7)
	$x$		0,002		6(-6)			
	$y, z$	0,004		1(-5)		1(-7)		
	$\sum_\alpha$	0,995	0,002	0,004	6(-6)	1(-5)		1(-7)



имеют максимумы на поверхности и быстро спадают при увеличении  $L$ . ПС в запрещенных участках валентной зоны локализованы в подповерхностных слоях. Например, ПС с энергетическим уровнем 5 имеет максимальную амплитуду во втором, а с уровнем 4 — в третьем слое от поверхности. Коэффициенты волновой функции последнего ПС осциллируют по слоям, уменьшаясь по величине при удалении от поверхности.

Автор благодарен Г. Завту за ценные советы и обсуждение.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Завт Г. С., Сакс Т. Я. Физ. твердого тела, 14, вып. 10, 2897—2901 (1972).
2. Bertoni, C. M., Calandra, C. Phys. status solidi (b), 50, № 2, 527—536 (1972).
3. Сакс Т. Я., Завт Г. С. Физ. твердого тела, 19, вып. 6, 1856—1858 (1977).
4. Lee, V.-C., Wong, H.-S. J. Phys. Soc. Jap., 45, № 3, 895—898 (1978); Satoko, C., Tsukada, M., Adachi, H. J. Phys. Soc. Jap., 45, № 4, 1333—1340 (1978).
5. Сакс Т., Завт Г. Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 27, № 2, 174—183 (1978); Сакс Т. Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 29, № 1, 55—65 (1980).
6. Ermoshkin, A. N., Kotomin, E. A., Shluger, A. L. J. Phys. C: Solid State Phys., 15, № 4, 847—861 (1982).
7. Kalkstein, D., Soven, P. Surface Sci., 26, № 1, 85—99 (1971).
8. Bose, S. M., Foo, E.-N. Phys. Rev. B: Solid State, 10, № 8, 3534—3539 (1974).
9. Pollmann, J., Pantelides, S. T. Phys. Rev. B: Solid State, 20, № 4, 1740—1742 (1979).
10. Завт Г. Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 24, № 1, 92—106, (1975).

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
18/II 1983

T. SAKS

## KCI KRISTALLI PINNA ELEKTRONOLEKUTE LOKAALNE TIHEDUS

Numbriliste arvutuste põhjal on uuritud KCl energiatsoonide elektronolekute modifikatsiooni ja elektronpinnaolekute lokaliseerimise kristalli pinnal (100) valentsisoonis ja juhtivustsooni alumises osas. Dispersioonseoste ja Dysoni valemi abil on arvatud poollõpmatu kristalli Greeni funktsioonid ja pideva spektri olekute lokaalne tihedus neljas pinna ioonikihis ja kristalli sees, ning lokaalsete pinnaolekute lainefunktsioonide amplituudid seitsmes pinnakihis. On näidatud, et olekute lokaalse tiheduse spektri erinevate alamtsioonide osakaalude väärtused pinnal võivad märgatavalt erineda vastavatest väärtustest kristalli sees. Iseloomulikud tiheduse ostsillatsioonid, mis on jälgitavad sügaval kristallis, ei avaldu olekute lokaalse tiheduse summaarses spektris, mis läheneb ruumilisele juba kolmandas pinnakihis. Keelutsoonis lokaliseeruvad elektronolekud pinnal 1—2 võrekonstandi piires, valentsisooni keelupiludes aga 5—9 ioonikihi piires maksimumiga 2.—3. pinnakihis.

T. SAKS

## LOCAL DENSITY OF ELECTRONIC STATES AT THE SURFACE OF KCl CRYSTAL

Modification of the bulk states and localization of electronic surface states at the (100) surface in the regions of valence band and lower part of conduction band for KCl have been computed. By the use of dispersion relations and Dyson equation, the Green functions for the semiinfinite crystal and the local density of states (LDS) for the continuous spectrum in the four planes from surface and in the bulk of crystal, as well as the wave functions amplitudes of the local surface states for the seven planes from surface, have been calculated. It is shown that at the surface the values and the ratios of separate subbands contributions in the LDS may be considerably different from the bulk ones. The characteristic oscillations of LDS may be found deep in the crystal, but the sum of LDS taken over two-dimensional Brillouin zone resembles the one of an infinite crystal already in the third plane from the surface. In the band gap surface states are localized at the surface in the range of 1—2 lattice constants, whereas in the gaps of valence band they are localized in the interior planes of the surface.