

УДК 539.374 : 54.84

ЛОКАЛЬНЫЕ ДИСЛОКАЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ УРОВНИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

А. А. Кусов, М. И. Клинггер, В. А. Закревский

На основе метода решеточных функций Грина, исходя из известной трехмерной конфигурации ионов в ядре дислокации для кристаллов NaCl, KCl, LiF, рассчитано электрическое возмущение, вызывающее отщепление $\Delta_{c, v}$ локальных дислокационных уровней от дна зоны проводимости и потолка валентной зоны.

Свойства реальных кристаллов во многом определяются дефектностью их структуры. В частности, сильное влияние на электронный спектр оказывают дислокации. К настоящему времени известен целый ряд работ, в которых изучалась электронная структура полупроводниковых кристаллов с дислокациями [1-3]. Меньшее внимание уделяется ионным кристаллам, в том числе щелочно-галогидным, хотя они находят широкое применение в ряде областей современной техники. Известно лишь несколько экспериментальных [4, 5] и теоретических [6, 7] работ, в которых предприняты попытки определить положение дислокационных уровней в энергетической щели. Согласно [4], локальный дислокационный уровень отщепляется от дна зоны проводимости кристалла NaCl на 0.7 эВ. Изучая деформационно-стимулированную люминесценцию облученных (окрашенных) щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК), авторы работы [5] на основе представлений об ионизации движущимися дислокациями электронных центров окраски пришли к выводу о том, что в кристалле KCl существует дислокационный уровень, отщепляющийся от дна зоны проводимости примерно на 2 эВ.

Представляется, однако, что в поле дислокации вблизи ядра происходит заметное смещение положения самого уровня точечного дефекта. Как следует из [8], в кристалле KCl при деформации решетки вблизи ядра $\varepsilon=0.06$ положение полосы поглощения F -центра изменяется примерно на 0.7 эВ. В работе [7] предложена полуэмпирическая схема расчета величины отщепления дислокационных уровней от потолка валентной зоны и дна зоны проводимости в некоторых ЩГК. Поскольку эта схема опирается на данные эксперимента [5], на нее также распространяется вышеприведенное замечание к работе [5]. В связи с этим значительный интерес представляет не зависящий от эксперимента расчет Δ_v (отщепление дислокационного уровня от потолка валентной зоны) и Δ_c (отщепление от дна зоны проводимости). Первый подобный расчет был сделан в работе [8] на основе метода решеточных функций Грина [9]. Получены оценочные величины $\Delta_v \sim 2 \div 7$ эВ. Потенциал возмущения в ядре по существу строго не рассчитывался из известной конфигурации ионов в ядре дислокации, но выбирался в виде $V_0 = e^2/a$ в рамках модели двумерного кристалла (a — половина постоянной решетки, e — заряд электрона). Модель двумерного кристалла, однако, не является адекватной для расчета энергии Маделунга трехмерного кристалла.

В настоящей работе проведен прямой расчет потенциала возмущения V_0 (а значит, и Δ_v, c) в более реалистической модели трехмерного кристалла,

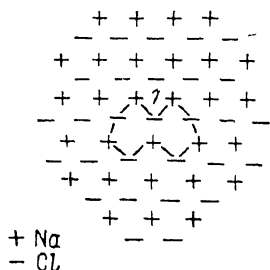
основываясь на численных данных о конфигурации ионов в ядре дислокации кристалла NaCl [10]. Роль возмущающего потенциала $V_0(r^*) = V_m - V_m(r^*)$, локализованного в ядре дислокации, играет разность потенциалов Маделунга в ядре $V_m(r^*)$ и в невозмущенной решетке V_m . За линию локализации возмущения принята линия, параллельная линии дислокации, на которой возмущение $V_0(r^*)$ достигает максимума. Вычисления показали, что для краевой дислокации эта линия проходит через ион с номером l перпендикулярно плоскости рисунка. В случае винтовой дислокации отсутствие рассчитанной конфигурации ионов в ядре дислокации сделало необходимым использовать приближение линейной теории упругости, что, конечно, несколько снижает точность расчета $\Delta_{v,c}$ по сравнению со случаем краевой дислокации.

Согласно теории одномерных возмущений [9], возмущение, вносимое ядром дислокации, вызывает отщепление электронных уровней, которое можно оценить посредством следующей формулы:

$$\Delta_{v,c} = \frac{B_{v,c}}{[\exp(B_{v,c}/V_0) - 1]} \quad (1)$$

Здесь B_v, B_c — ширины верхней валентной зоны v и нижней зоны проводимости c ; $V_0 = e^2(\alpha - \alpha^*)/a$ — возмущение, вносимое ядром дислокации; α^* имеет смысл величины «локального» коэффициента Маделунга для линии локализации возмущения ($\alpha^* < \alpha$). Поскольку $B_{v,c}$ известны из опыта с хорошей точностью [11], расчет $\Delta_{v,c}$ сводится к вычислению V_0 (или α^*).

Структура ядра краевой дислокации в плоскости залегания (110) в NaCl.



При этом использован стандартный прием [12] с мысленным разбиением всей решетки на совокупность линий знакопеременных ионов, параллельных ядру дислокации.

Энергия взаимодействия пробного иона $l W_i$ с i -й линией знакопеременных ионов (проходящей через ион с номером l ; см. рисунок) определяется известным выражением [10, 12]

$$W_i = \frac{4e^2}{a} \sum_{l=1}^{\infty} K_0 \left[\frac{\pi(2l-1)x_i}{a} \right] \text{sign}(q_i), \quad (2)$$

где $K_0(z)$ — модифицированная функция Бесселя, q_i — заряд i -го иона, l — целое число. Воспользовавшись этой формулой и записав полную энергию

$$W = \sum_{i=2}^N W_i - \frac{e^2}{a} 2 \ln 2$$

в виде суммы энергий от всех линий (число N которых конечно), получим формулу для расчета α^*

$$\alpha^* = 2 \ln 2 - 4 \sum_{i=2}^N K_0 \left[\frac{\pi x_i}{a} \right] \text{sign}(q_i). \quad (3)$$

Здесь член $2 \ln 2$ описывает энергию взаимодействия иона l с ионами линии, к которым он сам принадлежит. Расчет α для идеальной решетки дает по этой формуле $\alpha = 1.7447$ для приближения трех ближайших сфер, что с точностью 10^{-3} близко к истинному коэффициенту Маделунга $\alpha = 1.7476$. В рамках того же самого приближения, исходя из известной конфигурации атомов ядра (рис. 1 из работы [10]), мы получим следующую величину возмущения: $V_0 = 0.123 e^2/a$ ($\alpha - \alpha^* = 0.123$) для краевой дислокации.

Если сравнить это возмущение с возмущением $V_0 = e^2/a$ из [6], то видно, что приближение двумерного кристалла [6] чересчур грубо и дает величину возмущения, почти на порядок превышающую истинную величину. Для винтовой дислокации вместо (3) следует использовать формулу

$$\alpha^* = 2 \ln 2 - 4 \sum_{i=2}^N K_0 \left(\frac{\pi x_i}{a} \right) \cos \frac{\pi z}{a} \operatorname{sign}(q_i), \quad (4)$$

где $z = 6\theta/2\pi$; θ — угол между вектором x_i и осью x ; b — вектор Бюргера. Рассчитанное возмущение $V_0 = 0.3e^2/a$ оказалось в этом случае несколько выше, чем для случая краевой дислокации.

Отщепление локальных дислокационных уровней в некоторых ШГК

| Кристалл | E_g | B_v | B_c | Δ_v^k | Δ_c^k | Δ_v^B | Δ_c^B |
|----------|-------|-------|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | эВ | | | | | | |
| NaCl | 8.8 | 4.1 | 5.3 | 0.01 | 0.027 | 0.4 | 0.24 |
| LiF | 14.2 | 6.1 | 4.4 | 0.01 | 0.043 | 0.46 | 0.76 |
| KCl | 8.7 | 2.7 | 2.45 | 0.038 | 0.05 | 0.55 | 0.61 |

Примечание. E_g — ширина запрещенной зоны, B_v — ширина верхней валентной зоны, B_c — ширина нижней зоны проводимости, Δ_v^k, B — отщепление электронного уровня от потолка валентной зоны для краевой и винтовой дислокаций соответственно, Δ_c^k, B — отщепление электронного уровня от дна нижней зоны проводимости для краевой и винтовой дислокаций соответственно.

В таблице приведены результаты расчета $\Delta_{v,c}$ по формуле (1), исходя из вычисленного выше возмущения и известным из литературы ширинам зон проводимости B_c и валентной зоны B_v для трех кристаллов: NaCl, LiF и KCl. Из этой таблицы видно, что даже в случае винтовых дислокаций $\Delta_{v,c} < 1$ эВ. В случае краевой дислокации отщепление и вовсе составляет величину, меньшую 0.1 эВ. Порядок вычисленных нами $\Delta_{v,c}$ представляется вполне разумным, так как он коррелирует с $\Delta_{v,c} \sim 0.1 \div 0.3$ эВ для дислокаций в полупроводниках. Близость отщеплений в кристаллах разных типов обусловлена, очевидно, тем, что их величина определяется ширинами соответствующих зон, а не шириной щели.

Сравнительно слабое отщепление электронных уровней потребует, по-видимому, и пересмотра существующих механизмов [7] электронных переходов при пересечении дислокаций, обнаруженных на эксперименте [13].

Список литературы

- [1] Dislocations in solids. N. Y., 1980. V. 5. 420 p.
- [2] Claesson A. // Phys. St. Sol. 1974. V. 61. N 2. P. 599—606.
- [3] Шикин В. Б., Шикина Н. И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1297—1304.
- [4] Ермаков Г. А., Надгорный Э. М. // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 14. № 1. С. 45—47.
- [5] Шмурак С. З., Сенчуков Ф. Д. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 10. С. 2976—2982.
- [6] Губанов А. И. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 3. С. 730—734.
- [7] Молоцкий М. И. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1153—1161.
- [8] Wood R. F., Orlik U. // Phys. Rev. 1969. V. 199. N 3. P. 783—796.
- [9] Brown R. A. // Phys. Rev. 1967. V. 156. N 3. P. 889—902.
- [10] Eisenblatter J. // Phys. St. Sol. 1969. V. 31. N 1. P. 71—85.
- [11] Poole R. T. et al. // Phys. Rev. (B). 1975. V. 11. N 12. P. 5179—5188.
- [12] Madelung E. // Phys. Z. 1918. V. 19. N 19. P. 524—530.
- [13] Закревский В. А., Шульдинер В. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3042—3046.