

УДК 539.2

©1995

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМНО-ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ KCl

Ю.К.Тимошенко, В.А.Шунина, А.Н.Латышев

Воронежский государственный университет
(Поступила в Редакцию 31 мая 1994 г.)

Рассчитаны уровни поверхностных состояний (ПС) монокристалла KCl с атомарно-шероховатой поверхностью. Показано, что такая поверхность имеет обширную систему ПС с глубокими уровнями, способными играть активную роль в поверхностных электронных процессах. Исследовано влияние размерного эффекта на положение наиболее глубоких уровней ПС.

При теоретическом исследовании поверхностных электронных состояний обычно считают, что поверхность атомарно-гладкая. Максимальное отщепление уровней поверхностных состояний (ПС) в ионных кристаллах от границ зон составляет 0.1–0.2 eV [1–4]. Более глубокие уровни ПС связывают обычно с адсорбированными атомами. Между тем известно [5], что на реальной поверхности имеются ступеньки, изломы, террасы и т.п., т.е. чистая поверхность атомарно-шероховатая. Однако электронная структура атомарно-шероховатых поверхностей изучена довольно слабо.

Цель нашей работы — рассчитать уровни ПС, связанных с атомарно-шероховатой поверхностью микрокристалла (МК) KCl, и исследовать влияние размерного эффекта на положение этих уровней при росте МК вплоть до полубесконечного кристалла.

Электронная структура чистой атомарно-гладкой нерелаксированной поверхности (100) KCl была впервые рассчитана несамосогласованно методом функций Грина в приближении сильной связи с ортогонализированным набором базисных функций [1]. Матричные элементы гамильтониана находились с использованием параметров Слейтера-Костера [6] из работы [7]. Диагональные матричные элементы гамильтониана имели вид

$$H_{l\alpha, l\alpha} = H_{l\alpha, l\alpha}^0 + \Delta W_l^{NC} + \Delta W_l^C, \quad (1)$$

где l — номер иона, α — тип атомной орбитали (АО), $H_{l\alpha, l\alpha}^0$ — матричный элемент идеального бесконечного кристалла, ΔW_l^{NC} — короткодействующая поправка для поверхностных ионов, ΔW_l^C — разность полей Маделунга на ионе l в ограниченном и бесконечном кристаллах.

При рассмотрении дефектов всегда возникает вопрос о корректности несамосогласованных расчетов [4]. Для самосогласованного расчета электронной структуры МК модифицируем использованный в [1] метод сильной связи следующим образом. Поправкой ΔW_i^{NC} будем пренебрегать, как и в работах [2,3]. Поправку ΔW_i^C запишем в виде

$$\Delta W_i = W_i - W_i^0, \quad (2)$$

$$W_i = -e^2 \sum_{k \neq l} \frac{Q_k^{m-1}}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|}, \quad (3)$$

$$W_i^0 = \text{sign}(Q_i^0) \frac{C_m |Q_i^0| e^2}{r_0}. \quad (4)$$

Здесь W_i, W_i^0 — поле Маделунга на l -м ионе МК и бесконечного кристалла соответственно, e — заряд электрона, Q_i^m — эффективный заряд l -го иона на m -ой итерации в единицах $|e|$; C_m — объемная постоянная Маделунга; \mathbf{r}_l — позиция l -го иона; r_0 — межионное расстояние; $\text{sign}(Q_i^0)$ — знак заряда Q_i^0 ; значком «0» обозначены величины, относящиеся к идеальному бесконечному кристаллу. Эффективный заряд вычисляется по формуле

$$Q_i^m = Q_i^{\text{core}} - \sum_{\alpha \in l} \sum_i^{\text{occ}} n_i C_{l\alpha, i}^2, \quad (5)$$

где Q_i^{core} — заряд остова l -го иона, n_i — заселенность i -го уровня, $C_{l\alpha, i}$ — орбитальный коэффициент. Используя формулы (1)–(5), в настоящей работе были проведены расчеты электронной структуры с самосогласованием по заряду МК, ограниченных гладкими нерелаксированными гранями типа (100) и с размерами $6 \times n \times n$ ($n = 5, 7$; n — количество ионов на ребре параллелепипеда), а также МК $n \times n \times n$ ($n = 5, 7, 9$) с выступом из 3×3 ионов на одной из граней (будем обозначать « $n \times n \times n + 3 \times 3$ »). Гистограммы полных плотностей состояний некоторый МК приведены на рис. 1. Как следует из этого рисунка, МК с выступом на поверхности имеют уровни в области запрещенной зоны кристалла с максимальным удалением от ее краев на один и более электронвольт. Эффективные заряды и одноэлектронные уровни рассмотренных нейтральных нерелаксированных МК довольно слабо изменяются при самосогласовании по заряду. Так, максимальный сдвиг уровня после самосогласования не превосходил примерно 0.02 eV . Конечно, такое незначительное влияние самосогласования характерно лишь для данного варианта метода сильной связи. Расчеты, например, методом Малликена–Рюденберга приводят к на порядок большим сдвигам уровней [4]. Однако при рассмотрении глубоких уровней в KCl с отщеплением на величину $\geq 1 \text{ eV}$ ($E_g = 8.69 \text{ eV}$ [7]) сдвиг на 0.2 eV не имеет принципиального значения. Поэтому далее будем исследовать влияние размера МК на положение одноэлектронных наиболее глубоких уровней без учета самосогласования. Рассматривался МК $5 \times 5 \times 5$ с выступом 3×3 , окруженный $m^3 = 125$ точечными

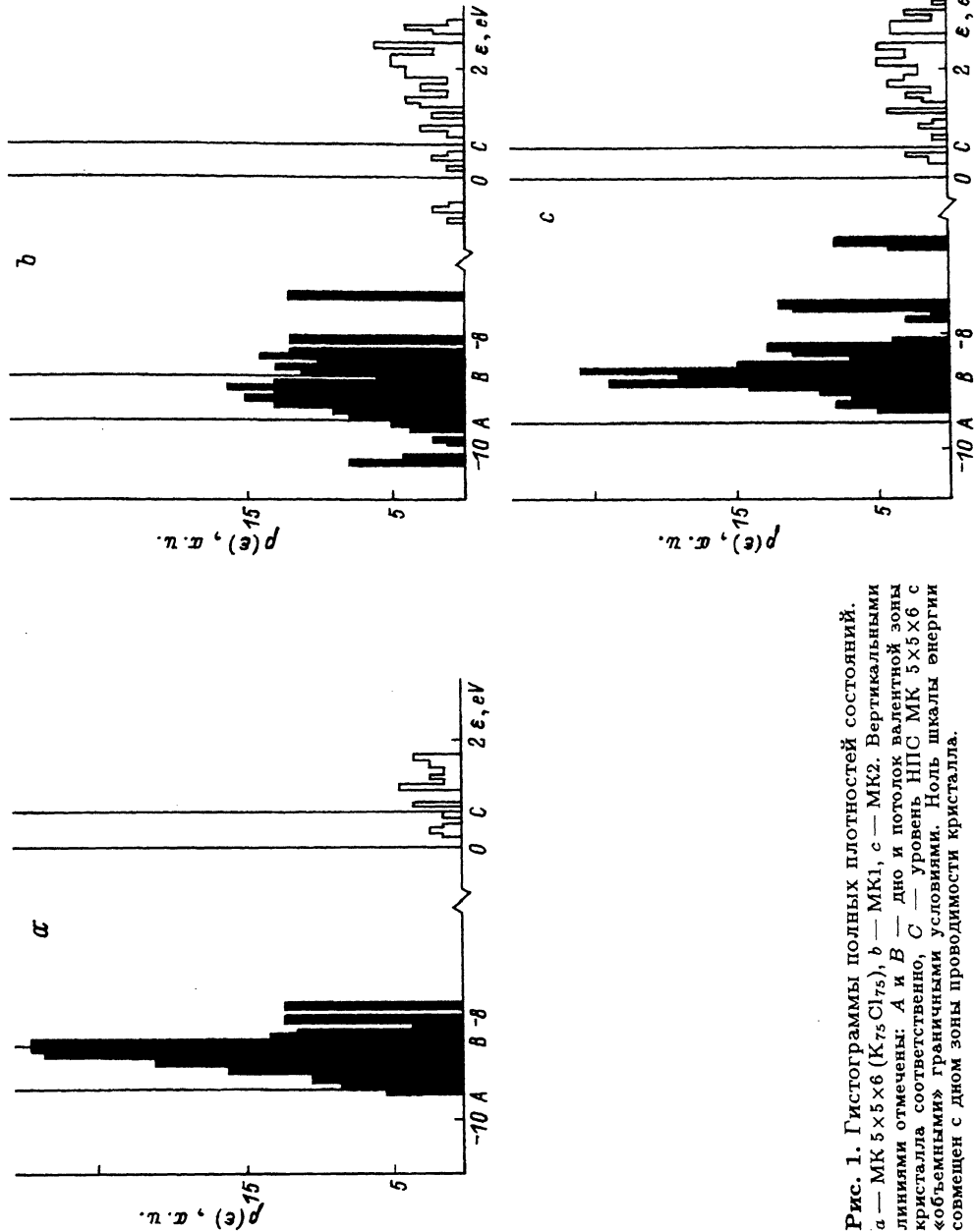


Рис. 1. Гистограммы полных плотностей состояний. *a* — МК $5 \times 5 \times 6$ ($K_{75}Cl_{75}$), *b* — МК1, *c* — МК2. Вертикальными линиями отмечены: *A* и *B* — дно и потолок валентной зоны кристалла соответственно, *C* — уровень НПС МК $5 \times 5 \times 6$ с «объемными» граничными условиями. Ноль шкалы энергии совмещен с дном зоны проводимости кристалла.

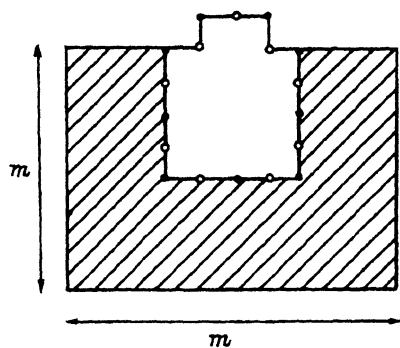


Рис. 2. Микрокристалл $K_{67}Cl_{67}$.

МК1: темные кружки — K^+ , светлые кружки — Cl^- ; МК2: темные кружки — Cl^- , светлые кружки — K^+ .

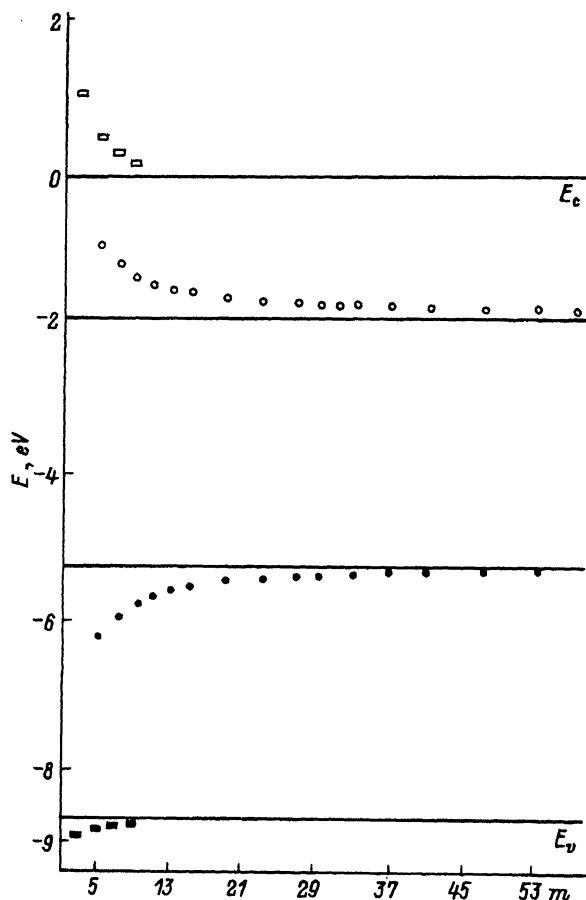


Рис. 3. Зависимость верхнего заполненного (темные кружки) и нижнего пустого (светлые кружки) состояний от размера МК.

Темные и светлые квадраты — уровни верхнего заполненного и нижнего пустого состояний кластеров $n \times n \times n$ ($n = 3, 5, 7, 9$).

зарядами (рис. 2). Область изменения m от 5 до 55. Интересно отметить, что величины наиболее глубоких уровней МК $9 \times 9 \times 9 + 3 \times 3$ и МК $5 \times 5 \times 5 + 3 \times 3$ в поле $9^3 - 125$ ионов совпадают с точностью до 0.005 eV для МК1 и 0.013 eV для МК2. Следовательно, при расчетах глубоких уровней замена периферийной области МК на точечные ионы достаточно корректна. На рис. 3 приведены зависимости уровней нижнего пустого состояния (НПС) МК1 и верхнего заполненного состояния (ВЗС) МК2, локализованных на угловых ионах выступа. Для сравнения приведены уровни ВЗС и НПС кластеров $n \times n \times n$ ($n = 3, 5, 7, 9$) в поле Маделунга кристаллического остатка бесконечного кристалла. Из рис. 3 видно, что при увеличении размеров МК уровень НПС МК1 довольно сильно сдвигается вглубь запрещенной щели, однако энергетический зазор между этим уровнем и соответствующим краем «объемных» состояний изменяется существенно более слабо. Качественно аналогично ведет себя уровень ВЗС МК2. Следует учесть, что понятие «объемного» состояния для небольших МК весьма условно ввиду значительной доли поверхностных ионов в МК. Так, в МК1 $5 \times 5 \times 5 + 3 \times 3$ незанятые состояния локализованы на ионах выступа, ребер и граней по крайней мере до энергии 1.5 eV . В силу этого следует ожидать значительную модификацию спектров поглощения при увеличении размеров МК.

Таким образом, в настоящей работе получено, что атомарно-шероховатая поверхность КС1 имеет обширную систему ПС с глубокими уровнями, которые наряду с состояниями адатомов, способны играть активную роль в фотохимических поверхностных процессах, катализе и т.п.

Список литературы

- [1] Завт Г.С., Сакс Т.Я. ФТТ 14, 10, 2897 (1972).
- [2] Сакс Т.Я., Завт Г.С. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем. 27, 2, 174 (1978).
- [3] Сакс Т.Я. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем. 29, 1, 55 (1980).
- [4] Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига (1983), 287 с.
- [5] Бехштедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников. М. (1990), 484 с.
- [6] Slater J.C., Koster G.F. Phys. Rev. 94, 6, 1498 (1954).
- [7] Завт Г.С., Кристофель Н.Н., Шуличенко Б.В., Хаин С.Э. Препринт ИФА АН ЭССР FAI-4. Тарту (1970), 28 с.