

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА U-ЦЕНТРА ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛЕ KCl НА ОСНОВЕ МЕТОДА РАСПИРЕННОЙ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Р. А. Эварестов и В. А. Ловчиков

В [1] мы сопоставили результаты расчетов оптических уровней примесного иона Tl^+ в катионной подрешетке кристалла KCl, полученные на основе трех различных моделей: молекулярного кластера, расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) и функций Грина (ФГ). Было показано, что в рамках модели РЭЯ удается проследить, из каких состояний совершенного кристалла возникают локальные уровни, и оценить искажение зонных состояний, вносимое локальным центром, в хорошем согласии с результатами, полученными на основе метода ФГ в базе ЛКАО [2].

В настоящей работе на основе модели РЭЯ рассматривается электронная структура примесного центра в анионной подрешетке — U-центра в кристалле KCl (ион Cl^- в анионной вакансии). Оптические спектры U-центра достаточно хорошо изучены экспериментально [3]; расчеты электронной структуры U-центра на основе модели точечной решетки [4] подтвердили принятую модель и позволили в хорошем согласии с экспериментом получить энергии оптических переходов.

Однако в имеющихся расчетах U-центра, как правило, не удается оценить такую существенную характеристику локального центра, как положение оптических уровней в зонной схеме совершенного кристалла, так как последний не рассматривается вообще. Исключением являются расчеты U-центра на основе кластерной модели [5, 6] для кристалла LiF.

В кластерной модели центров малого радиуса в ионных кристаллах абсолютные энергии локальных уровней и энергии оптических переходов получаются достаточно хорошо. Однако в рамках кластерной модели, строго говоря, невозможно связать зонные состояния с состояниями моделирующего совершенный кристалл кластера.

В настоящей работе сообщаются результаты расчета U-центра в модели РЭЯ. Используется метод МО ЛКАО в приближении МВГ с самосоогласованием по заряду и анализом заселенностей по Лёвдину. Подробное описание метода и все необходимые формулы приведены в [1].

Совершенный кристалл KCl моделируется РЭЯ K_8Cl_8 , которой соответствуют векторы трансляции, увеличенные вдвое по сравнению с векторами основных трансляций гтк решетки кристалла KCl. Для оценки положения локальных уровней в зоне существенно, что указанная РЭЯ, моделирующая совершенный кристалл, позволяет воспроизвести энергии на краях верхней валентной зоны (точки Γ и L) см. [1]. Мы включали в атомный базис при расчете РЭЯ K_8Cl_8 $4s$ -функции калия и $3p$ -функции хлора. При этом дно зоны проводимости получается слишком низким по энергии (оно моделируется $4s$ -состояниями калия, которые, по-видимому, сильно искажаются в кристалле, так что соответствующие атомные функции должны быть модифицированы). Поскольку учесть искажение атомных функций в кристалле довольно сложно, в наших расчетах положение локальных уровней U-центра отсчитывалось от вершины валентной зоны (p -зоны хлора), для которой в наших полуэмпирических расчетах получается значение -10.4 эВ, близкое к данным неэмпирического расчета по методу ЛКАО [7], где эта величина равна -10.7 эВ.

В модели РЭЯ совершенный кристалл и кристалл с локальным центром рассматривают в рамках одного и того же приближенного варианта метода МО ЛКАО, рассчитывая электронную структуру двух циклических систем, т. е. фрагментов кристалла, для которых введены циклические граничные условия. Одной из циклических систем является основная область совершенного кристалла, а в качестве другой берется аналогичная область кристалла, в которой имеются периодически расположенные локальные центры. Суперрешетка, образованная центрами, соответствует кристаллу с элементарной ячейкой, расширенной по сравнению с ячейкой кристалла-матрицы. При увеличении РЭЯ, т. е. периода суперрешетки, получающиеся результаты будут сходиться к тем, которые соответствуют изолированному локальному центру, обычно рассматриваемому в теории примесных кристаллов. Примесные энергетические зоны, возникающие вследствие искусственно введенной периодичности дефекта, сужаются в локальные уровни при увеличении РЭЯ. Такая модель, будучи сложнее в реализации, чем кластерная, позволяет, однако, правильно передать симметрию как совершенного, так и примесного кристаллов.

Для локальных центров в ковалентных кристаллах, существенно искажающих структуру матрицы, в модели РЭЯ приходится рассматривать довольно большие ячейки (это принципиально возможно, но не всегда практически осуществимо). Например, для вакансии в кремнии, даже при периоде суперрешетки, соответствующем шести межатомным расстояниям, ширина «зоны» дефекта остается около 1 эВ [8], т. е. практически равна всей ширине запрещенной зоны в кристалле кремния.

Более удобными объектами для применения модели РЭЯ являются глубокие локальные центры в ионных кристаллах, к которым относится и рассматриваемый здесь U-центр. Как следует из результатов [1], для таких центров сходимость результатов при увеличении РЭЯ оказывается довольно быстрой.

В [9] подробно рассмотрен вопрос о построении РЭЯ, имеющей наименьшие размеры и вместе с тем позволяющей воспроизвести наиболее важные (как правило, симметричные) точки зоны Бриллюэна. В частности, для гцк решетки симметричной РЭЯ наименьшего размера является куб, содержащий четыре элементарные ячейки (инвариантный параллелепипед Браве гцк решетки). В вершинах этого куба в идеальном кристалле находятся четыре катиона и четыре аниона (ячейка K_4Cl_4), а в кристалле с U-центром один из атомов хлора заменяется атомом водорода (K_4Cl_3H , ячейка 1). Введение примесного атома в ячейку K_8Cl_8 приводит для кристалла с U-центром к ячейке K_8Cl_7H (ячейка 2), т. е. в этом случае период суперрешетки из примесных ионов равен $a\sqrt{2}$; в первом случае он был равен постоянной решетки a . Дальнейшее увеличение периода примеси при сохранении для суперрешетки симметрии основной решетки можно осуществить трансляцией куба K_4Cl_4 вдоль трех направлений (100) в кристалле и заменой одного из атомов хлора на примесный. Полученная РЭЯ $K_{32}Cl_{31}H$ (ячейка 3) соответствует периоду суперрешетки $2a$. Наконец, для РЭЯ $K_{27}Cl_{26}H$ (полученной растяжением втрое векторов основных трансляций гцк решетки кристалла KCl) период дефекта еще больше и равен $3\sqrt{2}/2a$ (ячейка 4).

Рассчитав электронную структуру ячеек 1—4 примесного кристалла, можно оценить по ширине примесной зоны, достаточно ли этого для моделирования изолированного дефекта.

Однако для оценки локальных уровней изолированного U-центра можно и не рассматривать слишком большие ячейки 3 и 4, а воспользоваться простой моделью Слетера—Костера [8, 10]. В этой модели (простейший вариант метода сильной связи) используется приближение ближайших соседей, а параметрами теории являются диагональные (энергии не взаимодействующих атомов) и недиагональные матричные элементы гамильтониана (резонансные интегралы взаимодействия ближайших соседей). В простейшем случае одноатомного кристалла в модели Слетера—Костера удается получить простые формулы, связывающие энергии в симметричных точках зоны Бриллюэна и упомянутые параметры. Применим эту модель для U-центра, имеющего в качестве основного s -состояние.

Суперрешетка, образованная ионами H^- , является простой кубической при расчете с ячейкой 1 и гцк решеткой при расчете с ячейкой 2. Приближение ближайших соседей в суперрешетке, по-видимому, оправдано, так как оно равносильно учету взаимодействий четырех сфер соседей (ячейка 1) и шестнадцати сфер (ячейка 2) для исходного совершенного кристалла.

В модели Слетера—Костера для кубических одноатомных решеток из атомов в s -состоянии получаются соотношения:

а) простая кубическая решетка

$$E_{\Gamma} = E_0 + 6B, \quad E_X = E_0 + 2B; \quad (1)$$

б) гранецентрированная кубическая решетка

$$E_{\Gamma} = E_0 + 12B, \quad E_L = E_{\Gamma}. \quad (2)$$

В (1), (2) E_{Γ} , E_X , E_L — одноэлектронные энергии в различных точках соответствующих зон Бриллюэна, E_0 — энергия изолированного атома в s -состоянии, B — резонансный интеграл взаимодействия ближайших соседей. Для энергии E_0 (в нашем расчете она соответствует энергии изолированного U-центра) из (1), (2) получаются соотношения $E_0 = (3E_X - E_{\Gamma})/2$ (при расчете с ячейкой 1) и $E_0 = E_L$ (при расчете с ячейкой 2). Энергии E_X , E_L мы вычислили, расширив суперрешетку вдоль одного из векторов трансляции вдвое. Для оценки E_X при этом необходимо рассчитать ячейку $K_8Cl_6H_2$ (ячейка 5), для оценки E_L — ячейку $K_{16}Cl_{14}H_2$ (ячейка 6). Ячейки 5 и 6 существенно меньше ячеек 3 и 4, так что модель Слетера—Костера позволяет существенно уменьшить объем вычислений.

В таблице приведены одноэлектронные энергии двух уровней симметрии a_1 U-центра (анализ соответствующих МО показывает, что основной вклад в них вносят s -функции водорода, так что их можно рассматривать как локальные уровни) для расчетов с ячейками 1 и 2. Приводятся также энергии E_0 , полученные в модели Слетера—Костера на основе расчетов ячеек 5 и 6. Для всех уровней приведено также их расстояние до вершины валентной зоны, полученной с помощью ячейки K_8Cl_8 .

Из полученных результатов видно, что ячейка 1 еще недостаточна для моделирования локальных уровней изолированного центра: хотя дисперсия примесной «зоны» и мала (ее величина определяется различием энергий во 2-м и 4-м столбцах таблицы), дальнейшее увеличение ячейки изменяет положение уровней заметно, особенно верхнего. Из сопоставления 3-го и 5-го столбцов таблицы следует, что с помощью ячейки 2 нижний локальный уровень воспроизводится практически так же, как для изолированного центра (модель Слетера—Костера), однако верхний (вакантный) еще отличается от соответствующего изолированному центру. Это объясняется, во-первых, тем, что само положение вакантных уровней в самосогласованных расчетах получается менее точно, чем положение занятых, а во-вторых, верхний уровень сильнее «чувствует» дальний порядок в кристалле, т. е. период дефекта. Этот уровень, как показывают наши результаты, отщепляется от зоны проводимости, а соответствующая функция содержит существенную примесь $4s$ -состояний катиона. Нижний, занятый уровень — практи-

Энергии локальных уровней U-центра в кристалле KCl
и заряды на атоме водорода (энергии в эВ)

Уровни	Ячейка 1	Ячейка 2	Модель Слетера—Костера	
			ячейка 5	ячейка 6
1	2	3	4	5
$1a_1$	-9.93	-9.47	-9.83	-9.40
$2a_1$	-5.24	-5.60	-5.90	-3.95
ΔE_v { $1a_1$	0.44	0.90	0.54	0.97
{ $2a_1$	5.13	4.77	4.47	6.42
Заряд на атоме H	-0.78	-0.87	-0.94	-0.88

Примечание. ΔE_v — расстояние от локального уровня до вершины валентной зоны (эВ).

чески водородный, в МО имеется малая примесь p -состояний аниона, этот уровень отщепляется от валентной зоны. Для центра KCl (Tl) оба полученных в [4] локальных уровня заняты электронами, поэтому и сходимость результатов при увеличении ячейки для них обоих оказывается хорошей.

Из таблицы можно заключить, что оба полученные нами локальных уровня расположены в запрещенной зоне кристалла. Нижний, занятый, расположен выше вершины валентной зоны на 0.9—1.0 эВ, а верхний, вакантный, получается недалеко от дна зоны проводимости, так как энергетическая щель по экспериментальным оценкам равна в кристалле KCl 8.7 эВ, а дно зоны проводимости ниже уровня вакуума примерно на 0.6—0.8 эВ. С учетом этого верхний локальный уровень получается в наших расчетах на расстоянии 1.5—2.0 эВ от дна зоны проводимости.

Приведенные в таблице заряды на атоме водорода, полученные нами, близки для различных ячеек и составляют 0.8—0.9 e . Это согласуется с принятой в качестве исходной моделью U-центра (ион H^- в анионном узле), а отличие заряда от единицы обусловлено некоторой его размазанностью по кристаллу.

Насколько нам известно, экспериментальных оценок положения оптических уровней U-центра относительно зон кристалла до сих пор не существует, а в теоретических расчетах на основе кластерной модели границы зон совершенного кристалла получаются не точно. Тем не менее имеется качественное согласие между нашими результатами и результатами [6], полученными в рамках кластерной модели для U-центра в кристалле LiF. Как и в наших расчетах, в запрещенной зоне совершенного кристалла в [5] получены два уровня, один из которых расположен вблизи края валентной зоны (верхнего уровня кластера, моделирующего совершенный кристалл), а другой — вблизи дна зоны проводимости (первого свободного уровня в кластере совершенного кристалла). Такое согласие результатов модели РЭЯ и кластерной обусловлено применением последней к ионным кристаллам с локальными центрами малого радиуса.

Полученные здесь результаты являются первой, достаточно последовательной теоретической оценкой положения уровней U-центра в зонной структуре кристалла KCl. Дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования позволят судить о том, насколько эта оценка является достоверной.

Литература

- [1] Р. А. Эварестов, А. Н. Ермошкин, В. А. Ловчиков. Опт. и спектр., 40, 291, 1976.
- [2] Г. С. Завт, Н. Н. Кристофель. УФЖ, 19, 203, 1974.
- [3] J. H. Beaumont. J. Physics C3, L153, 1970.
- [4] H. Bennett. J. Res. Nat. B. Standards, 77A, 659, 1973.
- [5] M. Hauns. Phys. Rev., B5, 697, 1972.
- [6] M. Hauns, L. Dissado. Theor. Chim. Acta, 37, 147, 1975.
- [7] L. Howland. Phys. Rev., 109, 1927, 1958.
- [8] S. Louie, M. Schlüter, J. Chelikowsky, M. Cohen. Phys. Rev. B13, 1654, 1976.
- [9] М. И. Петрашень, Р. А. Эварестов, Е. М. Ледовская. Вестн. ЛГУ, № 22, 33, 1975.
- [10] J. Slater, F. Koster. Phys. Rev., 94, 1498, 1954.

Поступило в Редакцию 10 декабря 1976 г.