

В. В. НЕМОШКАЛЕНКО, А. И. СЕНКЕВИЧ, В. Г. АЛЕШИН

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЗОННАЯ СТРУКТУРА ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 14 X 1971)

1. Нами проводилось исследование фотоэлектронных спектров щелочно-галогидных кристаллов. Эксперимент был выполнен на электронном спектрометре ИЕЕ-15. Разрешающая способность спектрометра 1,0 эв; давление в камере для образцов $1 \cdot 10^{-7}$ тор. В качестве источника фотонов использовалась K_{α} -линия алюминия.

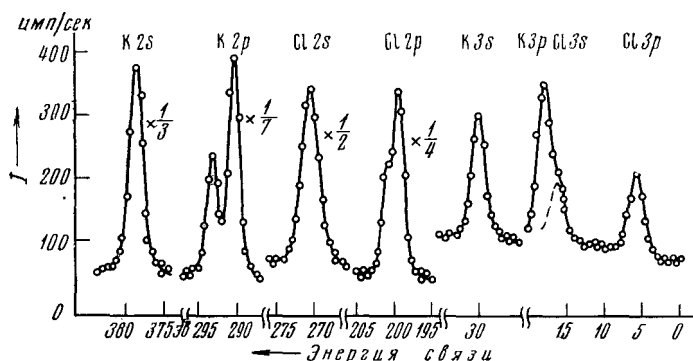


Рис. 1

2. Спектры фотоэлектронов от кристалла KCl приведены на рис. 1. Для разных соединений они весьма сходны и поэтому на рис. 2 приведены для соединений NaCl, LiF, LiCl, NaF, NaJ, KF, KCl, KBr, KJ, CsJ только спектры валентных фотоэлектронов. Данные об энергетическом положении мак-

Таблица 1

Энергетическое положение максимумов в спектрах (эв)

		$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{5/2}$	$3d_{3/2}$	Валентная полоса
LiF	Li ⁺	58,8									
	F ⁻	688,0	32,7								11,1
LiCl	Li ⁺	57,4									
	Cl ⁻		270,7	201,2	199,6	17,5					6,4
NaF	Na ⁺	1074,2	66,2		31,4						10,3
	F ⁻	687,3	33,2								
NaCl	Na ⁺	1072,2	64,1		31,3						6,5
	Cl ⁻		270,3	201,0	199,3	17,3					
KF	K ⁺		378,7	296,7	294,0	34,1		17,9			7,7
	F ⁻	684,5	28,8								
KCl	K ⁺		378,7	293,0	290,2	29,8		17,7			5,8
	Cl ⁻		270,3	200,6	199,2	15,9					
KBr	K ⁺		378,8	297,2	294,4	30,1		17,8			5,0
	Br ⁻					257,0	190,0	183,4	71,3	70,0	

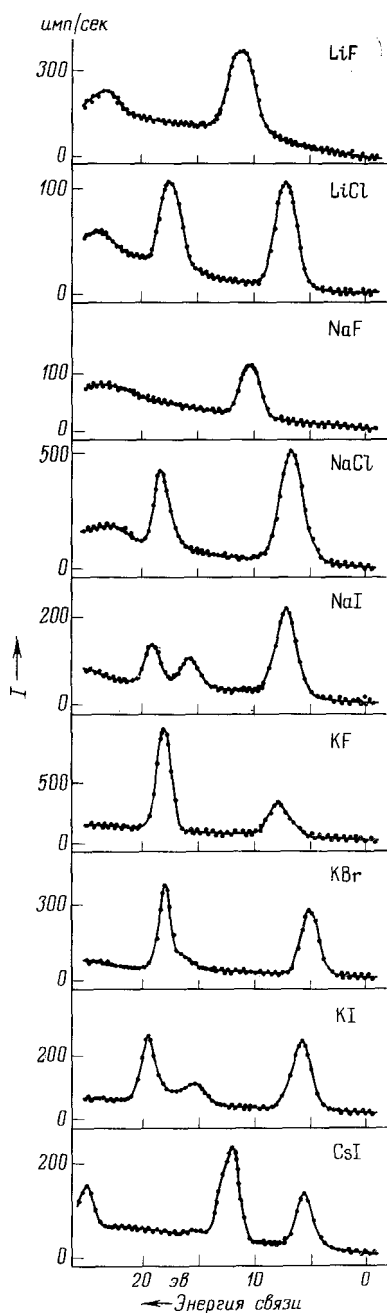


Рис. 2

са. Величина их, например, для случая атомарного иода близка к 30 эв для $3s$ электронов и к 1,6 эв для $5s$ ⁽⁹⁾. Несколько лучшее согласие с экспериментом, достигнутое Кунцем, возможно, объясняется тем, что неучет в расчете поправок Купмана частично компенсируется неучетом корреляционных эффектов. Для кристаллов LiCl и NaCl, рассчитанных с учетом обмена по Хартри — Фоку, наблюдается значительное расхождение в энергетическом положении состояний, происшедших из $3s$ -состояний Cl^- . Так, в LiCl, как видно из табл. 3, расхождение между теорией и эксперимен-

симумов в спектрах приведены в табл. 1 и 2.

3. Сравним полученные нами значения энергий связи электронов в соединениях NaI, KJ и LiCl с расчетами, выполненными Кунцем ⁽¹⁻³⁾. Мы приняли энергию связи электрона на дне зоны проводимости равной нулю, поэтому экспериментальные значения энергии связи сдвинуты таким образом, чтобы дно зоны проводимости имело нулевую энергию. Мы располагали данными по спектрам поглощения, полученными для KJ в ⁽⁴⁾ ($N_{IV, \nu}$ -спектр J^- в KJ), для NaI в ⁽⁵⁾ ($L_{II, III}$ -спектр Na^+ в NaI) и для LiCl в ⁽⁶⁾ (K -спектр Li^+ в LiCl). Начало поглощения в этих соединениях для указанных спектров было при 52,5; 32,2 и 59,4 эв соответственно. Как показано в работах ^(1-4, 7), состояния, лежащие на самом дне зоны проводимости, имеют симметрию Γ_1 для широкого класса щелочно-галогидных кристаллов. Несмотря на то, что переходы в точку Γ_1 запрещены правилами отбора (в дипольном приближении), в K - и $N_{IV, \nu}$ -спектрах выбор начала отсчета с помощью рентгеновских спектров не приведет к заметному увеличению энергии связи, так как в работах ^(3, 4) показано, что плотность состояний в зоне проводимости рассматриваемых кристаллов быстро возрастает, начиная от энергии, соответствующей состоянию Γ_1 , а переходы в окрестность точки Γ_1 правилами отбора разрешены.

Как видно из табл. 3, между результатами эксперимента и расчета имеется удовлетворительное согласие. Рассмотрим возможные причины расхождений. В расчетах NaI и KJ Кунцем ^(1, 2) использовалось слэйтеровское приближение к обменному потенциалу, а в этом случае, как показал Линдгрэн ⁽⁸⁾, собственные значения оператора энергии не совпадают со значениями энергий связи. Поправки, учитывающие отклонение собственных значений от энергии связи, носят название поправок Купмана-

Таблица 2

Энергетическое положение максимумов в спектрах (эВ)

		$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	$4s_{1/2}$	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$	$5s_{1/2}$	Валентная полоса
KJ	K^+ J^+		378,5	296,8	294,0	27,4	19,3										
NaJ	Na^+ J^-	1074,4	62,5	33,4		1073,2	931,6	875,6	631,7	620,1	187,2		123,1	51,8	50,3	15,0	5,6
CsJ	Cs^+ J^-					1074,4	933,1	877,0	633,1	621,5	188,7		124,3	53,5	51,9	15,8	6,3
						1073,3	1067,5	999,4	740,1	726,0	231,7	171,6	160,6	79,1	76,9	24,8	12,2
							932,8	875,3	632,4	623,1	187,5		123,3	51,9	50,3	16,1	5,5

Таблица 3

Энергии связи электронов (эВ)

		$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	$4s_{1/2}$	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$	$5s_{1/2}$	Валентная полоса
KJ	$K^+_{\text{эксп}}$ $K^+_{\text{теор}}$ $J^-_{\text{эксп}}$ $J^-_{\text{теор}}$		330,7 368,6	299,0 299,3	296,2 295,9	29,6 36,6	21,5 19,6										
						1075,4	933,8	877,8	633,9	622,3	189,5		125,3	54,0	52,5	17,2	7,8
						1052,4	935,3	883,9	683,6	671,3	187,1	142,2	135,5	59,0	57,1	17,1	5,5
NaJ	$Na^+_{\text{эксп}}$ $Na^+_{\text{теор}}$ $J^-_{\text{эксп}}$ $J^-_{\text{теор}}$	1073,2 1060,0	61,3 61,4	32,2 33,7	33,5												
						1073,2	931,9	875,8	631,9	620,3	187,5		123,1	52,3	50,7	14,6	5,1
						1051,8	934,8	883,1	655,9	643,6	186,6	144,4	133,5	59,7	57,8	17,5	5,9
LiCl	$Li^+_{\text{эксп}}$ $Li^+_{\text{теор}}$ $Cl^+_{\text{эксп}}$ $Cl^+_{\text{теор}}$	59,4 69,9															
			272,7	203,2	201,6	19,5											8,1
			290,5	221,5		35,1											10,8

Ширина Δ запрещенной зоны для различных кристаллов

Кристалл	Метод определения			Кристалл	Метод определения		
	р.ф.с.	о.с., у.-ф	о.с.		р.ф.с.	о.с., у.-ф	о.с.
LiF	12,5	13,6	11,5 ⁽¹⁰⁾	NaCl	8,2	8,2	7,5 ⁽¹²⁾
LiCl	8,1	9,2	8,6 ⁽¹¹⁾	KCl	6,8	8,1	7,4 ⁽¹³⁾
NaF	10,9	11,5	9,5 ⁽¹⁰⁾	KJ	6,3	5,9	5,4 ⁽¹⁴⁾

том составляет 15,6 эв, что недопустимо много в подобного рода расчетах.

Если воспользоваться данными работы (7) для кристалла NaCl, то отличие в энергетическом положении зон Γ_1 ($3s$ Cl⁻) и Γ_{15} (преимущественно $3p$ Cl⁻) также заметно. Теория дает расстояние между этими зонами

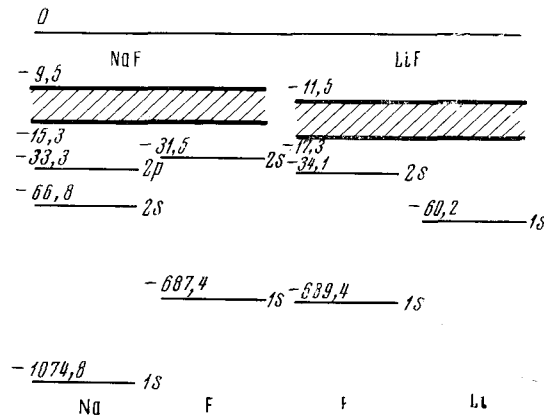


Рис. 3

18,4 эв, тогда как эксперимент 10,8 эв. Для улучшения согласия теории с экспериментом необходимо производить учет релаксационных, корреляционных и поляризационных эффектов (9).

Р.ф.с. (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) дает возможность производить оценку ширины запрещенной зоны (табл. 4).

Совместное использование р.ф.с. и р.с. позволяет строить единые энергетические схемы кристаллов. Рассмотрим это на примере соединений LiF и NaF. Для соединений LiF и NaF эмиссионные рентгеновские спектры фтора получены Фишером (15). С учетом того, что K -поглощение Li⁺ в LiF начинается при 60,2 эв, а $L_{II, III}$ -спектр Na⁺ в NaF при 32,0 эв, получаем энергетические схемы кристаллов, приведенные на рис. 3 (ширина валентных зон определена по эмиссионным спектрам).

Институт металлофизики
Академии наук УССР
Киев

Поступило
10 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. B. Kunz, Phys. Rev., **180**, 934 (1969). ² A. B. Kunz, J. Phys. Chem. Solids, **31**, 265 (1970). ³ A. B. Kunz, Phys. Rev., **B2**, 5015 (1970). ⁴ F. C. Brown, C. Gähwiler et al., Phys. Rev., **B2**, 2126 (1970). ⁵ R. Haensel, C. Kunz et al., Phys. Rev. Lett., **18**, 1436 (1968). ⁶ R. Haensel, C. Kunz, B. Sonntag, Phys. Rev. Lett., **24**, 262 (1968). ⁷ N. O. Lipari, A. B. Kunz, Phys. Rev., **B3**, 491 (1971). ⁸ I. Lindgren, Phys. Lett., **19**, 382 (1965). ⁹ I. Lindgren, Phys. Rev., **176**, 114 (1968). ¹⁰ D. M. Roessler, W. C. Walker, J. Phys. Chem. Solids, **28**, 1507 (1967). ¹¹ K. Teegarden, G. Baldini, Phys. Rev., **155**, 896 (1967). ¹² T. Miyota, T. Tomiki, J. Phys. Soc. Japan, **24**, 1286 (1968). ¹³ T. Tomiki, J. Phys. Soc. Japan, **22**, 463 (1967). ¹⁴ J. J. Hopfield, J. M. Worlock, Phys. Rev., **137**, A1455 (1965). ¹⁵ D. Fischer, J. Chem. Phys., **42**, 3814 (1965).