

САМОСОГЛАСОВАННАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА CuCl *Н.И.Куликов, Е.С.Алексеев*

Проведен самосогласованный расчет зонной структуры хлорида меди, показавший отсутствие малой непрямой щели в электронном спектре этого диэлектрика.

Своеобразие зонной структуры хлорида меди, где потолок валентной зоны образован d -подобными состояниями, делает этот диэлектрик чрезвычайно интересным объектом с точки зрения электрон-дырочного спаривания и возможного образования биэкситона, т.е. экситонной молекулы. По экспериментальной оценке $m_e = -0,415m_0$, $m_h = 20m_0$ [1]. Сообщение об аномально высокой диамагнитной восприимчивости хлорида меди [2] также является сейчас предметом широкой дискуссии [3]. Важным, но нерешенным, вопросом оказывается наличие или отсутствие малой ($\sim 0,4$ эВ) непрямой щели в электронном спектре CuCl , существование которой необходимо для возможных объяснений этого аномально го диамагнетизма.

Проведенные ранее расчеты зонной структуры (см., например, [4]) не были самосогласованными по отношению к используемому кристаллическому потенциалу. Целью настоящей работы является получение самосогласованной зонной структуры CuCl в рамках локального (слетеровского) приближения для обмена и корреляции.

Потенциал нулевого приближения был получен из суперпозиции самосогласованных волновых функций свободных атомов Германа и Скиллмана. Для расчета зонной структуры по ходу самосогласования кристаллического потенциала использовался линейаризованный метод Корринги — Кона — Ростокера (модельный гамильтониан) [5]. В связи с тем, что кристаллическая решетка CuCl имеет структуру сфалерита, матрицы модельного гамильтониана становятся комплексными и их размерность в наших расчетах не могла быть больше, чем 20×20 . Поэтому на последнем этапе зонная структура была также рассчитана методом присо-

единенных плоских волн (ППВ). Усреднение электронной плотности при самосоогласовании проводилось по 10 представительным точкам [6] зоны Бриллюэна. Окончательный ППВ расчет был сделан для некоторых направлений высокой симметрии. Результаты этого расчета представлены на рис. 1.

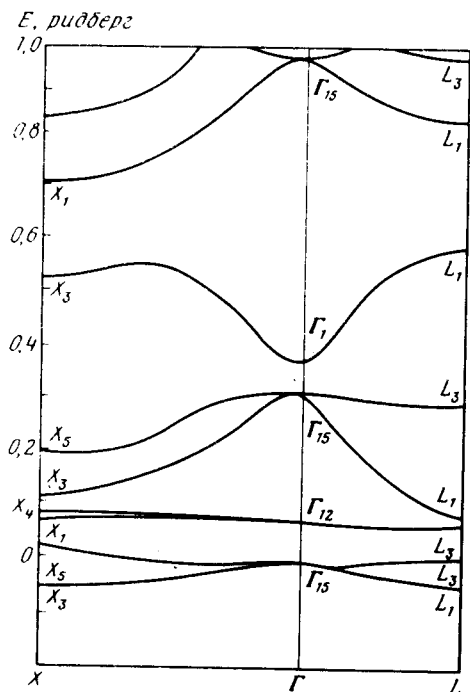


Рис. 1. Волновая структура CuCl в направлениях высокой симметрии ГЦК зоны Бриллюэна

Прежде всего отметим следующее. Хорошо известно, что несамосоогласованные расчеты, в которых потенциал конструируется описанным выше способом, дают качественно правильную картину зонной структуры. В случае хлорида меди мы впервые столкнулись с исключением из этого правила. В зонной структуре CuCl, полученной на потенциале нулевого приближения, 4s-зона проводимости расположена неверно относительно 3d-валентной зоны (см. рис. 1 в [4]). Было проверено, что этот результат не зависит от соотношения между радиусами сфер muffin-tin потенциала и способа усреднения потенциала между сферами. Положение зон меняется на правильное (рис. 1) уже после второго шага самосоогласования. Физической причиной такого поведения является сильная локализация волновых функций, узость валентных зон и большое перетекание заряда от меди к хлору при образовании соединения.

Обсудим теперь некоторые важные черты полученной зонной структуры. В валентной зоне из-за симметрии решетки имеет место сильная гибридизация между 3p-состояниями хлора и 3d-состояниями меди, так что в точке Γ верхнее и нижнее состояния Γ_{15} представляют собой гибридные p - d-состояния. При этом Γ_{15}^B примерно на 70% образовано из d-орбиталей, а Γ_{15}^H имеет более выраженный p-характер.

Измерение фотоэлектронных спектров поглощения с различными энергиями возбуждения дает возможность изучить парциальные плотности состояний для электронов валентной зоны. На рис. 2 представлены фотоэлектронные спектры с $\hbar\omega = 21,2$ эВ и $\hbar\omega = 40,8$ эВ, полученные в [7]. Первый из них характеризует плотность состояний электронов с p -симметрией, а второй с d -симметрией. Видна сильная гибридизация p - и d -состояний. Положение основных пиков, в частности высокого пика d -подобных состояний, принадлежащих узкой негибридизованной Γ_{12} зоне, разумно согласуется с теоретическим расчетом на рис. 1. Отметим, что наш расчет дает лучшее согласие между теорией и экспериментом, чем недавний хартри-фоковский расчет [8] с нелокальным обменным потенциалом. Вместе с тем видно, что верхняя Γ_{15} зона несколько шире экспериментальной, а нижняя Γ_{15} зона значительно уже.

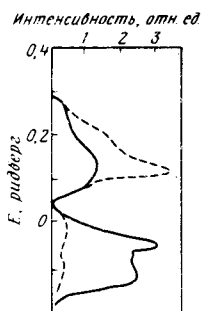


Рис. 2. Кривые распределения энергии фотоэлектронов для CuCl при энергиях возбуждения $\hbar\omega = 21,2$ эВ и $\hbar\omega = 40,8$ эВ (пунктир), взятые из работы Голдмана и др. [7]

Из рентгеновских эмиссионных спектров [7] можно определить положение низко лежащей атомоподобной $3s$ -валентной зоны хлора, не показанной на рис. 1. Для CuCl экспериментальное значение расстояния от края поглощения до этой зоны составляет 15,8 эВ. В нашем расчете это расстояние оказалось равным 14,7 эВ. Отметим, что в [8] положение этой зоны оказывается много более глубоким (~ 25 эВ).

Однако, расчет с локальным обменным потенциалом очевидно всегда дает сильно заниженные значения для энергетической щели между валентными состояниями и состояниями зоны проводимости. В нашем расчете получена прямая щель в точке Γ , величина которой составляет всего лишь 0,7 эВ. Экспериментальное значение этой щели есть 3,4 эВ. В расчете с нелокальным обменным потенциалом и корреляционными поправками в собственно-энергетической части [8] получено более близкое к эксперименту значение 4 эВ. Такая ситуация не является уникальной, свойственной только CuCl , а отражает общую тенденцию. Для примера сошлемся на расчеты LiN [9, 10]. Однако общая структура валентных зон и зон проводимости в обоих расчетах оказывается совершенно идентичной и в частности показывает отсутствие какой-либо непрямой щели меньшей чем прямая.

Таким образом самосогласованные зонные расчеты не подтверждают модели зонной структуры CuCl , в которой существует малая непрямая щель. С другой стороны, полученные в нашем расчете величины эффективных масс электронов и дырок вблизи точки Γ дают отношение $m_h/m_l = 15$, что близко к экспериментальной оценке и не противоречит модели рождения биэкситонов в этом веществе.

Авторы выражают свою искреннюю признательность Э.И.Рашба за интерес к работе и полезные замечания, а также Р.Г.Архипову и С.В.Половой за плодотворные обсуждения.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
21 октября 1979 г.

Литература

- [1] S.Nikitine, J.Ringeissen, M.Certier, C.Wecker, S.Lewonczuk, J.C.Merle, C.Jung. Proc. 10-th Int. Conf. Semicond., p. 196, 1970.
 - [2] Н.Б.Брандт, С.В.Кувшинников, А.П.Русаков, В.М.Семенов. Письма в ЖЭТФ, 27, 33, 1978.
 - [3] J. Less-Common Metals, 62, 447, 451, 457, 463, 1978.
 - [4] Н.И.Куликов, В.Н.Борзунов. Фазовые переходы металл – диэлектрик, Москва – Львов, 1977, стр. 246.
 - [5] Н.И.Куликов. Изв. высш. уч. зав., сер. черн. мет., №7, 128, 1975.
 - [6] D.Chadi, M.Cohen. Phys. Rev., B 8, 5747, 1973.
 - [7] A.Goldman, J.Tejada, N.J.Shevchik, M.Cardona. Phys. Rev., B 10, 4388, 1974.
 - [8] A.V.Kunz, R.S.Weidman. J. Phys., C 12, L371, 1979.
 - [9] Н.И.Куликов. ФТТ, 20, 2027, 1978.
 - [10] A.V.Kunz, D.J.Mickish. Phys. Rev., B 11, 1700, 1975.
-