

Розділ 2

Особливості електронної структури і електронних властивостей поверхні

Тема 2.1 Методи розрахунку електронної структури поверхні

Лекція 1. Одновимірна модель кристалу. Стани Тамма і Шоклі.

В цій лекції ми розглянемо електронні стани на ідеальній поверхні. Ідеальною поверхнею вважають площину, що обмежує кристал, на якій положення атомів (іонів) таке ж як і на відповідній кристалографічній площині в об'ємі. Розрізняють два типи електронних станів, що локалізовані на ідеальній поверхні.

Стани Тамма.

І.Є.Таммом розв'язана задача енергетичного спектру електронів у одновимірній моделі обмеженого кристалу з урахуванням ходу періодичного потенціалу в крайній елементарній комірці. Головним результатом теорії є висновок про суттєву відмінність енергетичного спектру нескінченного та обмеженого кристалів. Ця відмінність проявляється в виникненні при обриву кристалічної решітки дозволених енергетичних рівней всередині забороненої зони нескінченного кристалу. Ці стани є поверхневими, оскільки відповідні функції затухають по мірі віддалення від поверхні як в глибину кристалла, так і в сторону вакуума.

Причину виникнення поверхневих станів можна пояснити на наступному прикладі. Розглянемо одновимірний кристал і будемо враховувати взаємодію тільки між сусідніми атомами. При цьому принципові особливості енергетичного спектру зберігаються. Тоді для нескінченного кристалу отримаємо звичайну систему об'ємних

енергетичних зон (Рис.1а). Припустимо, що один з атомів відсутній. Такий структурний дефект, як і атом домішки може створити локальний рівень (або рівні) енергії E_t , що лежить в забороненій зоні (Рис.1б). З іншого боку, в наближенні близької взаємодії при відсутності (видаленні) атома нескінченний кристал розпадається на два невзаємодіючих кристала, що мають обмежуючу «поверхню». Тоді для кристалу, що має границю, ми приходимо до енергетичної схеми рис1.в, де окрім об'ємних зон існує поверхневий рівень E_s . Якщо рівень попадає в дозволену зону (E'_s), то він не відповідає локальному стану.

Задача про отримання енергії електронних станів E і хвильових функцій Ψ зводиться до вирішення одновимірного рівняння Шредінгера

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2}[E - U(x)]\Psi = 0 \quad (1)$$

де m_e – ефективна маса електрону; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h - постійна Планка; $U(x)$ – функція, що описує потенціальну енергію електрона, що рухається в кристалі. Якщо кристал є обмеженим при $x = 0$ і область $x > 0$ відповідає кристалу, а $x < 0$ вакууму, то при $x < 0$ $U = U_0 = \text{const}$, $m_e = m_0$, а при $x > 0$ $U(x) = U(x + a)$, де a - постійна решітки.

І.Є.Таммом була прийнята модель Кроніга-Пені, в якій періодичний потенціал розглядається у вигляді нескінченно тонких (прозорих

для електронів) та нескінченно високих потенційних бар'єрів, а на поверхні кристала хід потенціала спотворений (рис.2а).

Рішення рівняння (1) в області вакуума ($x < 0$) має вигляд

$$\Psi(x) = C \exp \frac{\sqrt{2m_0(U_0 - E)}}{\hbar} x \quad (2)$$

для $x > 0$ рішення має той же вигляд, що і для нескінченного кристалу.

$$\Psi(x) = C_1 u_k(x) \exp(ikx) + C_2 u_{-k}(x) \exp(-ikx) \quad (3)$$

Тут C , C_1 , та C_2 - постійні інтегрування, $u_k(x)$ – функції з періодом решітки, $k(E)$ – хвильове число.

Постійні C , C_1 , та C_2 знаходять з умов рівності при $x = 0$ Ψ -функцій, що описуються (2) та (3) та їх похідних:

$$C_1 u_k(0) + C_2 u_{-k}(0) = C \quad (4)$$

$$C_1 [u'_k(0) + iku_k(0)] + C_2 [u'_{-k}(0) + iku_{-k}(0)] = C \frac{\sqrt{2m_0(U_0 - E)}}{\hbar}. \quad (5)$$

Для нескінченного кристалу при комплексному значенні числа k кінцевість хвильової функції забезпечується лише при $C_1 = C_2 = 0$. Таким чином, комплексні значення k у нескінченному кристалі заборонені, тобто відповідають зонам заборонених енергій. В обмеженому кристалі, як видно з (3), Ψ - функція при $x > 0$ може бути скінченою і при комплексних k . Для цього достатньо покласти C_1 або C_2 , в залежності від знаку уявної частини k , рівним нулю. Нехай для визначеності $k = \alpha + i\beta$. Тоді значення константи в зростаючому додатку в (3) покладаємо рівним нулю ($C_2 = 0$). Решту постійних інтегрування можна визначити з

умови рівності нулю детермінанта D^* системи однорідних рівнянь (4) та (5), тобто

$$D^* = 0. \quad (6)$$

Рівняння (6) визначає значення k і відповідно, E , які є дозволеними в обмеженому кристалі, тоді як в нескінченному вони були заборонені. Відповідні хвильові функції експоненціально затухають по мірі віддалення від границі кристалу в вакуум, що слідує з (2) і затухають, осцилюючи, при заглиблені в кристал, що видно з (3) при $C_2 = 0$ (Рис.3). Ці поверхневі електронні стани (ПЕС) і звуться таммовськими.

У кристалі, що є обмеженим з двох сторін, отримуємо такий самий результат, але відповідний рівень є двократно виродженим. Якщо вплив поверхонь розглядати як слабе збурення, то обмеження кристалу призводить до виникнення в забороненій зоні двох дискретних рівней.

Розвиток теорії ПЕС пов'язан з узагальненням задачі на тривимірний випадок, а також з розглядом інших типів періодичного потенціалу всередині кристалу. **Різні методи розрахунків таммовських станів (метод сильно зв'язаних електронів, одноелектронного та багатоелектронного наближення), а також різні конкретні моделі, що описують хід періодичного потенціалу всередині кристалу, призводять лише до різних видів рівняння (6) і до різних виразів критеріїв існування таммовських ПЕС. Можливість їх існування**

стверджується незалежно від вибору моделі, як це виходить з наведеного вище загального розгляду.

Концентрація таммовських рівней визначається концентрацією поверхневих атомів і складає величину порядку 10^{15} см^{-2} . Як наслідок перекриття хвильових функцій для різних електронних станів, яке можливо при таких високих концентраціях, можуть утворюватися поверхневі зони (Рис.4 а) (аналогічно домішковим зонам у об'ємі). **Якщо якась з поверхневих зон заповнена електронами лише частково, в принципі можлива електропровідність металевого типу вдовж самої поверхні.**

Поверхневі енергетичні зони можуть перекриватися друг з другом, а також і з об'ємними зонами. Тому більш правильно говорити про неперервний розподіл поверхневих рівней та описувати його густиною поверхневих рівней $\nu(E)$ (кількість рівней на одиницю поверхні та одиничний інтервал енергії). Приклад такого розподілу наведений на рис.4 б. При цьому поверхнева концентрація захоплених електронів (з точністю до теплової розмазки функції Фермі) виражається площиною, що обмежена відповідною ділянкою кривої $\nu(E)$ ($E < F$) та віссю E . Іноді при інтерпретації експериментальних даних виявляється можливим вважати, що розподіл $\nu(E)$ має один або декілька різких та вузьких максимумів (рис.4 в). В цих випадках говорять про квазідискретні (або просто дискретні) поверхневі рівні, в певній мірі аналогічним рівням одновимірних кристалів. Таке наближення часто застосовують при якісному (або напівякісному) аналізі явищ.

Стани Шоклі.

Задача про енергетичний спектр електронів в одновимірному обмеженому ланцюжку атомів при умові, що на границі ланцюжка не відбувається зміни ходу потенціала (Рис.2б) була розглянута В.Шоклі. У такій моделі при сближенні атомів відбувається розщеплення дискретних енергетичних рівней у зони, а при певних значеннях параметру решітки a_1 верхня границя нижньої зони і нижня границя верхньої зони перетинаються, а с подальшим зменшенням параметру решітки розходяться, при цьому утворюються зони дозволених та заборонених енергій (Рис.5). При цьому як показав проведений Шоклі квантовомеханічний розрахунок, у забороненій зоні зв'яляються дозволени рівні. Це відбувається при значеннях параметра решітки $a < a_1$. Відповідні цим *станам* Шоклі хвильові функції затухають при віддаленні від поверхні (границі ланцюжку).

Таким чином, стани Шоклі виникають при строго періодичному потенціалі (включаючи крайню елементарну комірку) як наслідок перетину зон, тоді як стани Тамма є наслідком деформації потенціалу у крайніх елементарних комірках.

Можна наочно інтерпретувати стани Тамма та Шоклі у термінах атомних орбіталей. Як приклад такої інтерпретації візьмемо кристал германію. У ньому кожний атом в об'ємі має чотири орбіталі, що забезпечують зв'язок з сусідніми атомами. У поверхневого атому три орбіталі необхідні для того, щоб вбудувати його в кристал. Локалізована на поверхні четверта орбіталь і є

станом Шоклі. Тобто ці стани пов'язані із вільними валентностями на поверхні. Їх концентрація також визначається концентрацією поверхневих атомів. При цьому можливо утворення поверхневої зони (Рис.4). При такому підході зміна ходу потенціалу на поверхні, що є необхідною умовою виникнення таммовських рівней, може бути пов'язана з взаємним насиченням вільних валентностей, що відносяться до сусідніх атомів. **Сучасна теорія вважає недоцільним розділ ПЕС на таммовські та шоклівські.** Більш виправдана класифікація ПЕС по типам поверхневих решіток (іонні, ковалентні, металеві). Експериментально спостерігаєма перебудова поверхні може супроводжуватися зміною ходу періодичного потенціалу на границі з вакуумом і композиції валентних зв'язків, що діють між атомами. Це може вплинути на спектр ПЕС та природу рівней, що утворюють його.

Більшість розрахунків ПЕС мають квантовомеханічний характер. Для поверхні іонних кристалів цю задачу можна вирішити і полукласичним методом потенціала Маделунга. В цьому підході локальні рівні виникають в забороненій зоні кристалу завдяки відмінності констант Маделунга в об'ємі та на поверхні. На електрично нейтральних гранях відмінність відносно невелика. **Тому рівні існують парами (донорні та акцепторні) і розміщені біля країв забороненої зони.** Метод можна застосовувати і для випадку частково-іонного зв'язку.

Необхідно відмітити, що теорія ПЕС не дає відомостей про реалізацію розглянутих типів станів в конкретних кристалах, а тим більше про конкретні значення параметрів цих рівней. Теорія лише

вказує на принципову можливість існування таких рівней. Досягнуті в останні роки успіхи в дослідженні атомарно-чистої поверхні, що найбільш близька до ідеальної моделі, дозволили отримати експериментальні докази існування таммовських станів на германії та кремнії, а також визначити деякі їх характеристики.

Таммовські рівні з'являються в електронному спектрі нескінченного кристалу як наслідок обмеження його розмірів, тобто завдяки змінам, що вносить границя кристал – вакуум в хід періодичного потенціалу решітки та вид електронних Ψ функцій. **Тому таммовські ПЕС часто звать власними.** Адсорбовані атоми та структурні дефекти також можуть впливати на ці характеристики. Вони є причиною появи невластних ПЕС, параметри яких (концентрація, функція розподілу та ін.) визначаються природою пов'язаних з ними дефектів. На відміну від таммовських електронні стани цього типу не являються загальною характеристикою об'єкту, а скоріше відносяться до конкретних зразків, що розглядаються, і спотворюють вигляд спектра власних ПЕС.

Висновки

- 1) Наближені розрахунки електронного спектру обмеженого кристалу на основі квантової механіки, передбачають поряд з зонами, що властиві для нескінченної решітки, також існування електронних станів, локалізованих на поверхні.
- 2) Особливості спектру ПЕС визначаються ходом періодичного потенціалу решітки на границі кристал-вакуум та видом електронних хвильових функцій, тобто структурою тонкого приповерхневого шару та типом хімічних зв'язків між атомами, що формують його.
- 3). Концентрація ПЕС по порядку величини відповідає числу поверхневих атомів, тобто 10^{15} см^{-2} , але їх енергетичне розміщення нерівномірно. Поверхневі рівні розміщуються як у забороненій зоні, так і на фоні дозволених зон об'єму.
- 4). У тривимірному випадку ПЕС створюють (формують) зони, енергії максимумів густини яких визначаються конкретним виглядом обірваних та направлених в об'єм валентних зв'язків кожного з поверхневих атомів, а також симетрією поверхневої решітки. По зонах ПЕС можлива двувимірна провідність. Електронні переходи між ними обумовлюють цілий ряд специфічних оптичних та фотоелектричних явищ на поверхні.
- 5). В інтервалі енергій, що відповідають забороненій зоні об'єму напівпровідника, ПЕС можна розглядати як ті що відщепилися від об'ємних станів. В залежності від походження ПЕС (від валентної зони чи зони провідності) вони можуть бути відповідно донорного або акцепторного типу (заповнені електронами або пусті в нейтральному стані).
- 6). Область локалізації Ψ - функції ПЕС визначається симетрією останньої та енергією стану якому вона відповідає і може змінюватися від декількох одиниць до сотен ангстрем. ПЕС, що лежать у забороненій зоні, локалізовані сильніше чим стани, що знаходяться на рівні дозволених зон.
- 7) Адсорбція чужеродних атомів та молекул, а також утворення дефектів призводять до зміни спектру ПЕС і появи нових рівней. Як результат на реальній поверхні утворюється нова єдина система електронних станів. В основі ПЕС реальної поверхні лежать комплекси, що складаються із структурних дефектів і адсорбованих атомів та молекул.

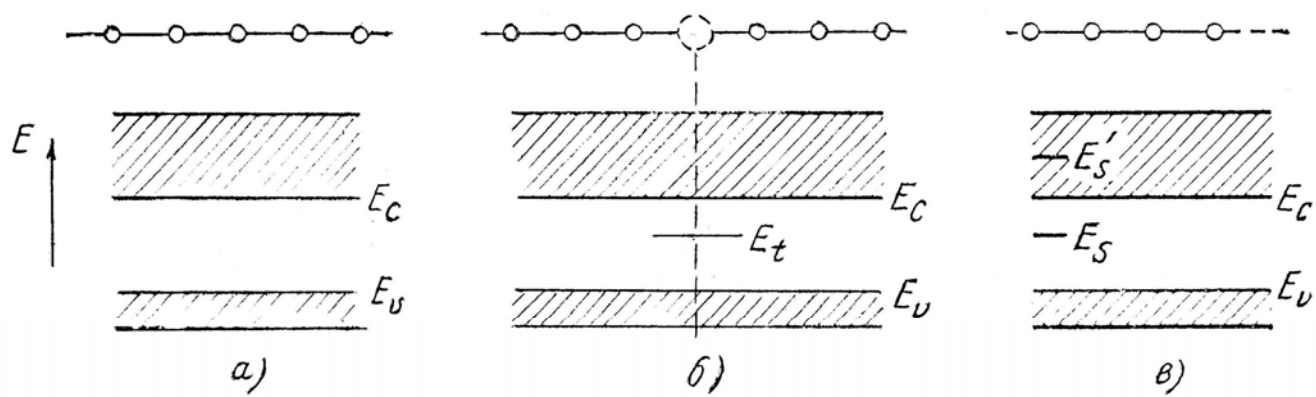


Рис. 1.

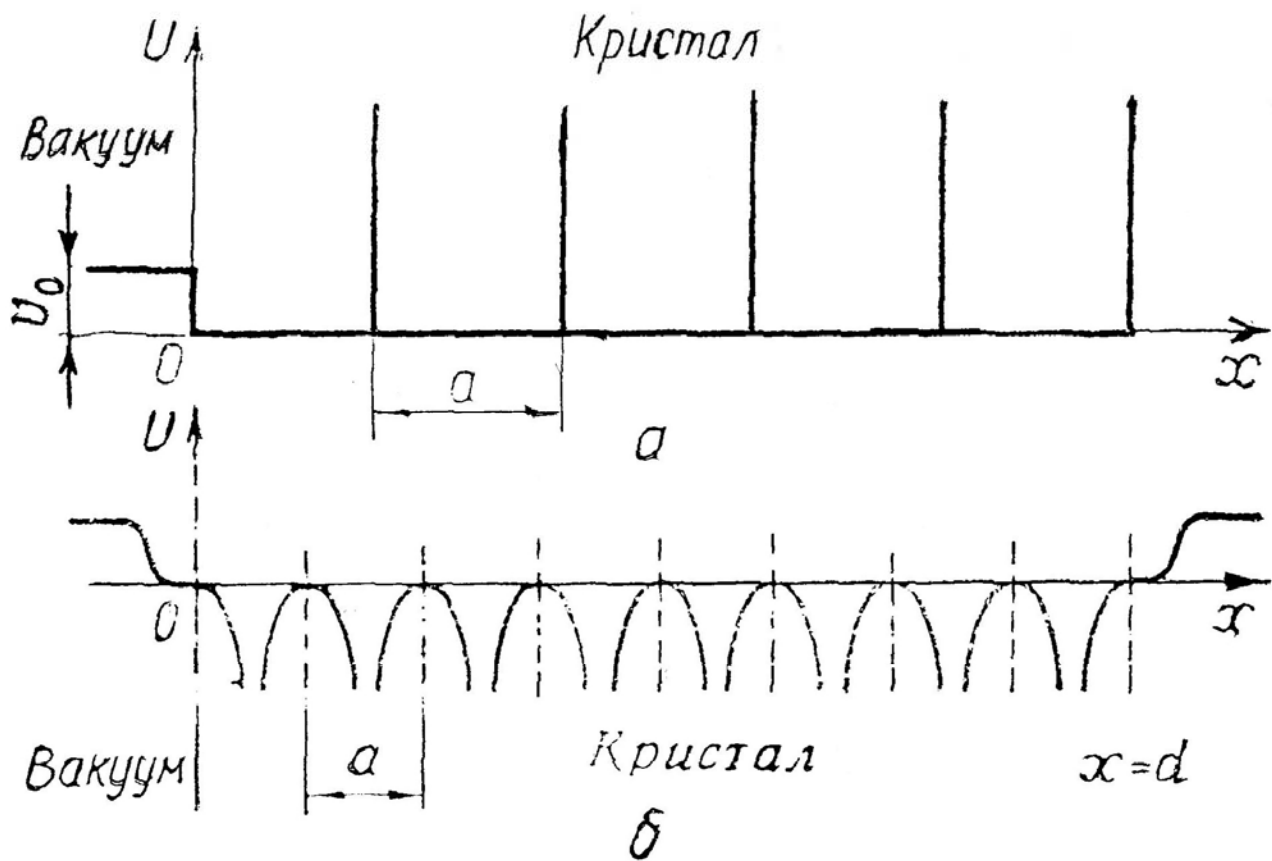


Рис. 2.

Хід потенціалу в одновимірному кристалі, що обмежений поверхнею:
 а- модель Тамма, б- модель Шоклі.

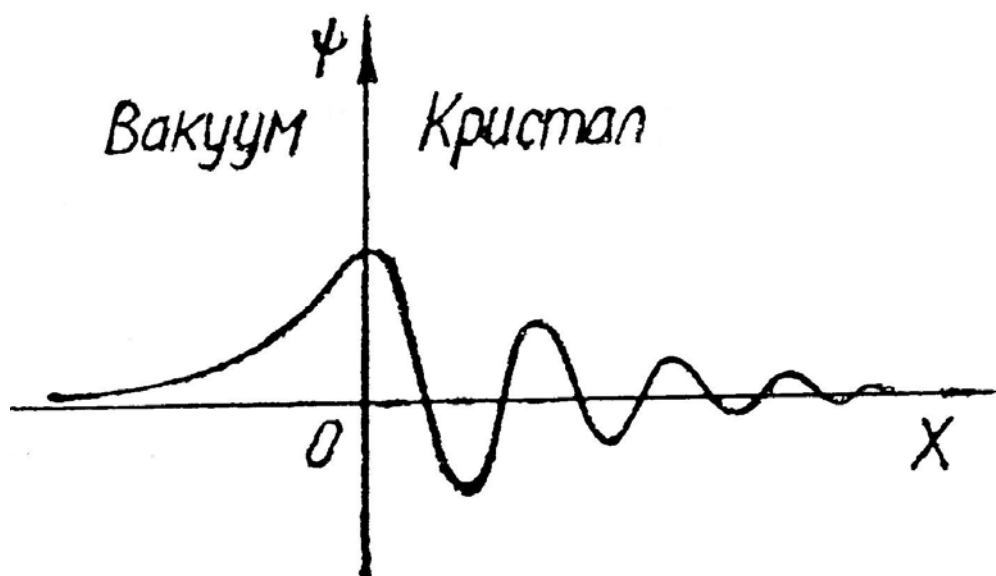


Рис. 3.
Хвильова функція ПЕС.

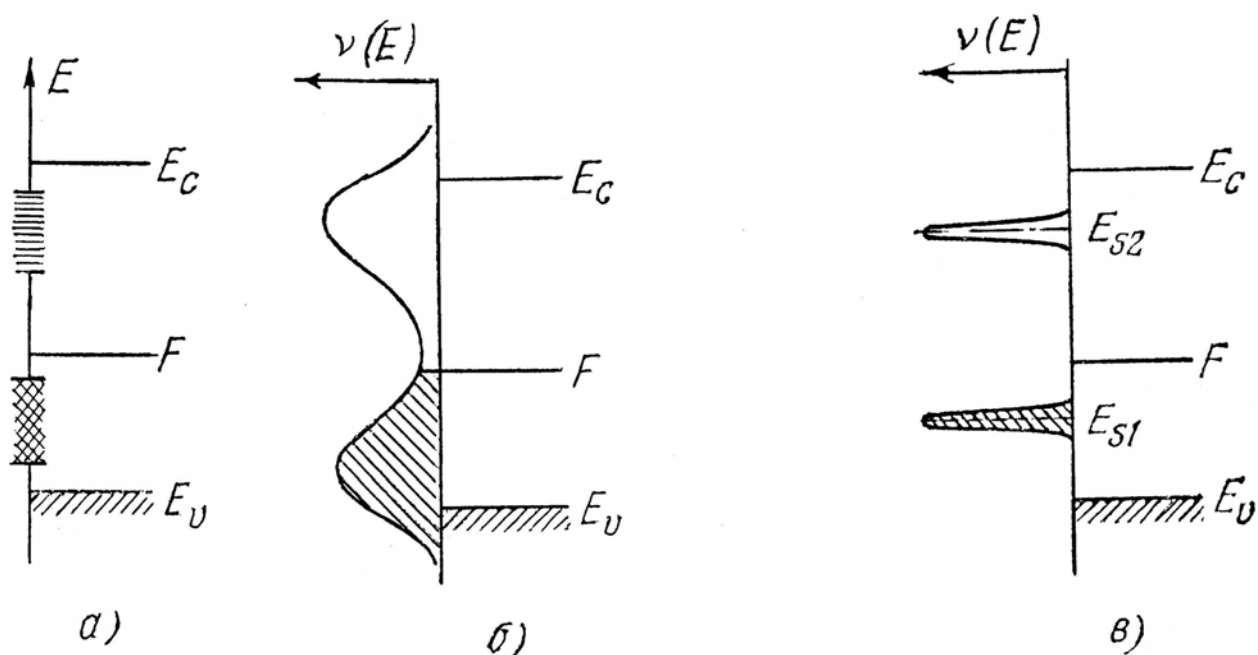


Рис. 4.
а- поверхневі енергетичні зони. б) неперервний розподіл поверхневих рівнів. в) квазидискретні поверхневі рівні.

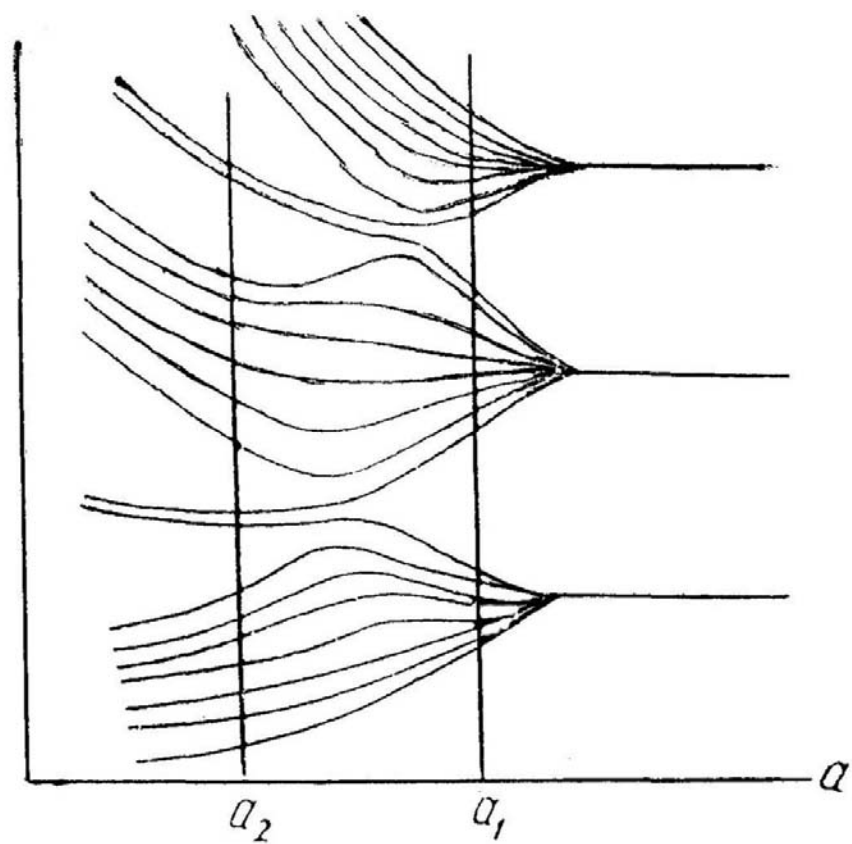
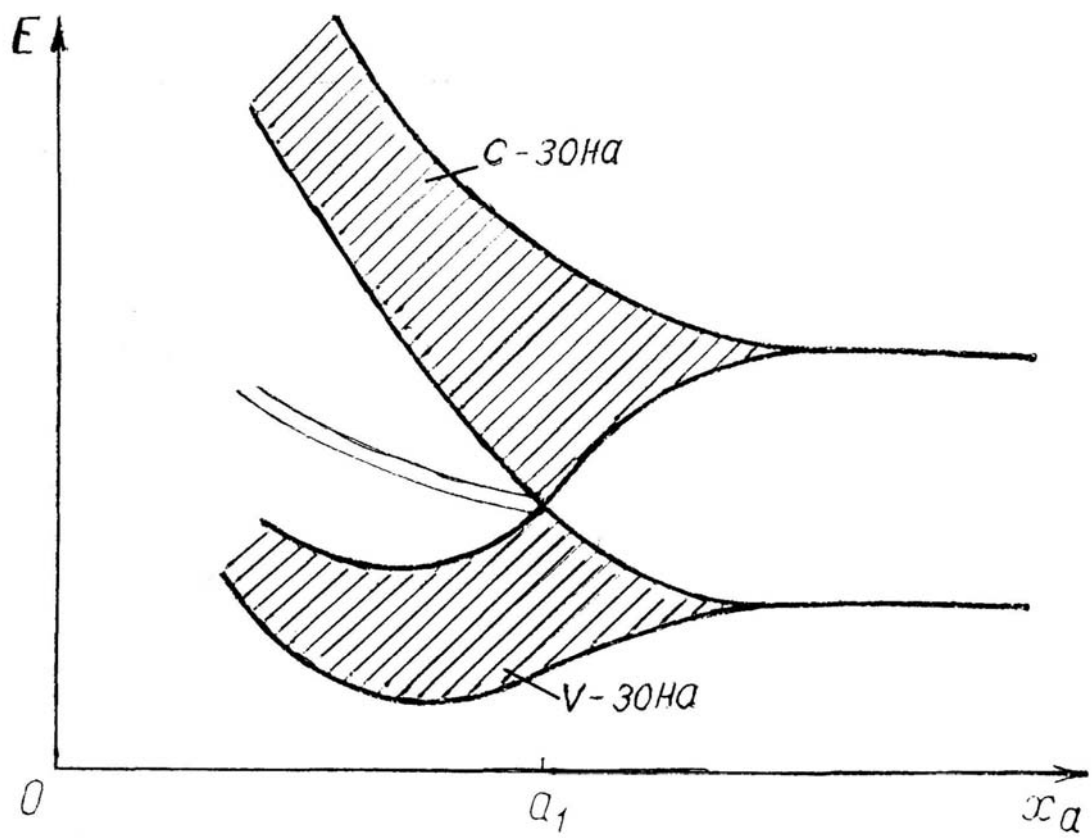


Рис. 5.
Виникнення енергетичного спектру ланцюжка атомів із зменшенням постійної решітки a .

Питання в білетах до лекції №2.-1.

Білет № 12

1. Типи і природа поверхневих електронних станів.

Білет № 11

1. Поверхневі електронні стани тама і Шоклі. Хвильові функції електронів, обумовлені наявністю поверхневих електронних станів.

Білет № 10

1. Одномірна модель поверхні кристалу. Рівняння Шредінгера. Розподіл потенціалу.

Білет № 13

1. Розподіл поверхневих станів.

Білет № 17

1. Моделі власних поверхневих станів.
- Література до лекції № 1

Література до лекції 1. *Одновимірна модель кристалу. Стани Тамма і Шоклі.*

1).

Г.П.Пека

Физические явления на поверхности полупроводников.

Киев. «Вища школа», 1984. (С.15-22)

2)

В.И. Ляшенко, В.Г.Литовченко, И.И.Степко, В.И.Стриха, Л.В.Ляшенко

Электронные явления на поверхности полупроводников

«Наукова Думка», 1968. (С.9-18)

3)

Ф.Бехштедт, Р.Эндерлайн

Поверхности раздела полупроводников

«Мир», 1990. (С.111-140)

4)

К.Зеегер

Физика полупроводников

«Мир», 1977 (С.540-544).

5).

Б.А.Нестеренко, О.В. Снитко

Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников

Киев, «Наукова Думка», 1983. (С.103-109).

6).

Э.Зегнуил

Физика поверхности

«Мир», 1990 (С.79-84).

7)

В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г.Калашников

Физика полупроводников «Наука» М., 1977. (С.317-321).

8).

Г.П.Пека

Физика поверхности полупроводников

И-во Киевского университета, 1967. (9-13).