

К ОДНОМЕРНОЙ ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ*

Э. А. КАСАМАНЯН

Предлагается удобный метод для исследования одномерных поверхностных состояний. Предварительно решается общая задача о нахождении волновых функций и энергетического спектра двух контактирующих одномерных подсистем. Решение выражается через функции Грина отдельных подсистем. В модели потенциального скачка для поверхности анализируются конкретные случаи и делается вывод о существовании поверхностного уровня без конкретизации периодического потенциала. Учитывается также нарушение от идеальности потенциала вблизи поверхности и доказываются возможность существования второго уровня в запрещенной зоне.

Начиная от пионерской работы Тамма до настоящего времени в теории поверхностных состояний достигнуты значительные успехи (см. обзор [1]). Наряду с этим следует все же признать, что здесь имеются еще немалые трудности. Оставляя в стороне необходимость трехмерной постановки задачи, существенно осложняющую и без того сложную ситуацию, укажем основные трудности, возникающие уже в одномерном подходе. В простейшей модели наличие поверхности учитывается в виде бесконечного (т. е. непроницаемого) потенциального барьера и по одну сторону от него берется строгий периодический потенциал кристалла. Улучшение модели делает необходимым учесть ряд важных факторов: конечную высоту барьера, адсорбированные на поверхности атомы, возможные дефекты и искажение периодичности потенциала решетки, диэлектрическую пленку окисных соединений, примыкающую к поверхности, и т. д. Даже в сравнительно простом случае собственных поверхностных состояний, зависящих лишь от высоты барьера и кристаллического поля решетки, нет единого критерия существования или отсутствия поверхностных состояний в запрещенной зоне. В случае несобственных состояний ситуация, естественно, еще сложнее.

Исследование поверхностных состояний с самого начала основывается на конкретной модели кристаллического поля. На основе модели δ -образных потенциалов уже приняты во внимание практически все отмеченные выше факторы (см., напр., [2, 3]). Эта модель привлекает внимание своей простотой, однако она не позволяет исчерпать всю проблему в целом. В настоящее время обсуждается вопрос о появлении особенностей плотности состояний в одной модели случайного поля [4—6], где использование δ -образных потенциалов позволяет получить точное решение. В действительности оказывается, что появление этих особенностей обусловлено спецификой модели [7] (см. также [8]), и возникает вопрос о модельной устойчивости задач как со случайным полем, так и поверхностных состояний.

*Работа доложена на 8-ом Советании по теории полупроводников, Киев, октябрь 1975 г. (см. тезисы докладов, стр. 89).

Строгая формулировка задачи с использованием полного набора собственных функций позволяет охватить широкий круг вопросов теории поверхностных состояний. Дальнейшие упрощения, необходимые для конкретных вычислений, желательно отложить до тех пор, пока основные качественные закономерности не будут выявлены. Но такая общая формулировка требует решения общей квантовомеханической задачи двух контактирующих подсистем. В настоящей работе на основе решения такой задачи рассматриваются различные аспекты одномерной теории как собственных, так и несобственных поверхностных состояний.

1. Общее решение контактной задачи

Рассмотрим одномерную систему, где в области $x < x_0$ имеется произвольный статический потенциал $V_1(x)$, а в области $x > x_0$ — соответственно $V_2(x)$. Наша цель заключается в решении такой контактной задачи; при этом допускается, что решения соответствующих задач с потенциалом $V_1(x)$ или $V_2(x)$ для неограниченной системы точно известны. Иначе говоря, мы считаем, что функции Грина $G_1(x, x')$ и $G_2(x, x')$ соответственно для потенциалов $V_1(x)$ и $V_2(x)$ известны, и пытаемся найти общее решение контактной задачи через функции G_1 и G_2 . Для этого примем во внимание, что в области $x < x_0$ ($x > x_0$) функция Грина G_1 (G_2) и волновая функция $\psi_1(x)$ ($\psi_2(x)$) удовлетворяют одному и тому же уравнению. Однако производная от функции Грина, например, по первой координатной переменной при совпадающих координатах имеет разрыв ($\hbar = 1$)

$$G'(x_0 \mp 0, x_0) \equiv \frac{\partial}{\partial x} G(x, x_0) \Big|_{x \rightarrow x_0 \mp 0} = \pm m_0 + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_0} G(x_0, x_0). \quad (1)$$

Волновую функцию общей системы ψ_1 в области $x < x_0$ и ψ_2 в области $x > x_0$ ищем в виде

$$\psi_1(x) = A_1[G_1^a(x, x_0) + B_1 G_1^r(x, x_0)], \quad (2)$$

$$\psi_2(x) = A_2[G_2^r(x, x_0) + B_2 G_2^a(x, x_0)],$$

где G^r и G^a — соответственно запаздывающая и опережающая функции Грина. Условия сшивания волновой функции и ее производной в контактной точке x_0 дают уравнения

$$A_1[G_1^a(x_0, x_0) + B_1 G_1^r(x_0, x_0)] = A_2[G_2^r(x_0, x_0) + B_2 G_2^a(x_0, x_0)], \quad (3)$$

$$A_1[G_1^{a'}(x_0-0, x_0) + B_1 G_1^{r'}(x_0-0, x_0)] = A_2[G_2^{r'}(x_0+0, x_0) + B_2 G_2^{a'}(x_0+0, x_0)].$$

Система уравнений (3) с учетом поведения волновой функции (2) при $x \rightarrow \pm \infty$ и условия ее нормировки определяют коэффициенты A_1, B_1, A_2, B_2 и энергетический спектр системы. Напомним, что функция Грина содержит энергетическую переменную E как свободный параметр, а разрешенные значения энергии определяются из совместности системы уравнений.

Конкретное осуществление программы нахождения коэффициентов и энергетического спектра системы существенно зависит от условий на бесконечности. Если ввести обозначения

$$\begin{aligned} G_1(x, x_0) &= G_1^a(x, x_0) + B_1 G_1^r(x, x_0), \\ G_2(x, x_0) &= G_2^a(x, x_0) + B_2 G_2^r(x, x_0), \end{aligned}$$

то дальнейшие результаты будут формально общими для всех случаев, но явный вид этих функций, естественно, будет зависеть от условий на бесконечности.

Учитывая это обстоятельство, запишем волновую функцию (2) в симметричном виде

$$\begin{aligned} \varphi_1(x) &= A G_2(x_0, x_0) G_1(x, x_0), \\ \varphi_2(x) &= A G_1(x_0, x_0) G_2(x, x_0), \end{aligned} \quad (4)$$

а уравнение для определения разрешенных значений энергии примет вид

$$\frac{G_1'(x_0 - 0, x_0)}{G_1(x_0, x_0)} = \frac{G_2'(x_0 + 0, x_0)}{G_2(x_0, x_0)}. \quad (5)$$

Полученное решение одномерной контактной задачи является точным, справедливым для произвольных контактирующих одномерных подсистем. Уравнение (5) определяет энергетический спектр общей системы независимо от того, какой областью энергий мы интересуемся. Эта область может быть как запрещенной, так и разрешенной для каждой подсистемы в отдельности.

В области непрерывного спектра одномерную функцию Грина можно представить в виде

$$G^r(x, x_0) = i\pi\rho(E) [\psi_k(x) \bar{\psi}_k(x_0) \theta(x - x_0) + \bar{\psi}_k(x) \psi_k(x_0) \theta(x_0 - x)],$$

где $\rho(E) = \frac{1}{\pi} \frac{dk}{dE}$ — одномерная плотность состояний, а $k = k(E)$ определяется зависимостью энергии E от непрерывного квантового числа k . Вообще говоря, энергия может характеризоваться еще дополнительным дискретным квантовым числом, например, номером зоны в случае периодического поля.

В области запрещенного участка спектра функцию Грина можно получить, если принять во внимание дисперсионное соотношение

$$\begin{aligned} G(x, x', E) &= \\ &= \sum_n \int dE' \frac{\rho_n(E') [\psi_{kn}(x) \bar{\psi}_{kn}(x') \theta(x - x') + \bar{\psi}_{kn}(x') \psi_{kn}(x) \theta(x' - x)]}{E' - E}, \end{aligned}$$

где n — отмеченное выше дискретное квантовое число.

Учитывая вышеприведенное представление функции Грина, легко проверить, что в области непрерывного спектра использованный здесь подход решения контактной задачи полностью эквивалентен стандартному методу

сшивания волновых функций. В запрещенных участках энергии отдельных подсистем наше рассмотрение имеет важное преимущество. Оно является точным и включает полный набор собственных функций с известными коэффициентами. С другой стороны, интегральное представление дает возможность получить некоторые точные выводы и развить соответствующую теорию применительно к конкретной системе.

2. Собственные поверхностные состояния

Для исследования поверхностных уровней, образующихся в запрещенной зоне идеальной периодической системы из-за наличия поверхности, выберем модель потенциальной ступеньки. Мы полагаем, что в области $x < x_0$ имеется постоянный потенциал V_0 , а в области $x > x_0$ — строгий одномерный периодический потенциал. Тогда $G_1(x, x_0)$ есть одномерная функция Грина для свободного движения:

$$G_1(x, x_0) = \frac{m_0}{\sqrt{2m_0(V_0 - E)}} \exp \left\{ -\sqrt{2m_0(V_0 - E)} |x - x_0| \right\} \text{ при } E < V_0, \quad (6)$$

а $G_2(x, x_0)$ есть функция Грина в рассматриваемом периодическом поле.

В области запрещенных зон одномерного кристалла и $E < V_0$ мы имеем общий запрещенный участок спектра для двух подсистем. Тогда функции Грина $G_1(x, x_0)$ и $G_2(x, x_0)$ экспоненциально падают соответственно при $x \rightarrow -\infty$ и $x \rightarrow +\infty$, а уравнение (5) принимает вид

$$\frac{G_2(x_0, x_0)}{-2m_0 + \frac{\partial}{\partial x_0} G_2(x_0, x_0)} = \frac{1}{2\sqrt{2m_0(V_0 - E)}}. \quad (7)$$

Для анализа уравнения (7) необходимо иметь общее представление о поведении функции Грина $G_2(x_0, x_0; E)$. Прежде всего, эта функция является действительной в пределах запрещенных зон; при фиксированном значении x_0 она является монотонно возрастающей в каждой запрещенной зоне как функция энергии E . На краях зон эта функция, вообще говоря, имеет особенности типа $E^{-1/2}$, а ее значения простираются от $-\infty$ до $+\infty$. Следовательно, в пределах каждой запрещенной зоны (исключая лишь нижележащую) функция $G_2(x_0, x_0; E)$ обращается в нуль при некотором значении энергии. Положение нуля функции Грина, естественно, зависит от выбора параметра x_0 , причем могут быть и такие значения x_0 , когда она обращается в нуль на одном из краев запрещенной зоны.

Рассматривая теперь поведение функции Грина $G_2(x_0, x_0; E)$ как функции переменной x_0 при фиксированном значении E , легко видеть, что она периодична по x_0 с периодом, равным постоянной решетки. Из непрерывности функции следует, что в пределах постоянной решетки она имеет хотя бы одну экстремальную точку. Далее, из соображений симметрии можно заключить, что при $x_0 = a/2$ должна существовать экстремальная точка, если периодический потенциал симметричен относительно узлов решетки. Очевидно также, что в этом случае экстремальной точкой является и зна-

чение $x_0 = 0$. Таким образом, следует ожидать наличия двух, четырех и т. д. экстремальных точек в пределах постоянной решетки. Отметим, однако, что последнее свойство может нарушаться, если потенциал имеет бесконечный скачок и функция $\frac{\partial}{\partial x_0} G_2(x_0, x_0; E)$ имеет разрыв. В качестве примера укажем модель Кронига-Пенни с δ -образными потенциалами.

Рассмотренные общие свойства функции Грина позволяют упростить уравнение (7) при $x_0 = 0$ и $x_0 = a/2$:

$$G_2(x_0, x_0; E) = -m_0 [2m_0 (V_0 - E)]^{-\frac{1}{2}}. \quad (8)$$

Можно показать, что левая часть уравнения (8) обращается в нуль на одном из краев запрещенной зоны (ср. с [9]). Если функция Грина обращается в нуль на верхнем крае данной запрещенной зоны, то при $V_0 > E$ здесь всегда возникает уровень. В случае же обращения ее в нуль на нижнем крае уравнение (8) не имеет решения в пределах этой зоны. Частным примером последнего является случай, когда параметр стенки поверхности x_0 совпадает с максимумом периодического потенциала, рассмотренный еще в [10].

В общем случае произвольных значений параметра x_0 ($0 < x_0 < a$) уравнение (7) в каждой запрещенной зоне может иметь не более одного решения. Для простоты покажем это в модели бесконечно высокой стенки. Как мы видели, функция Грина в пределах одной запрещенной зоны может обратиться в нуль лишь при одной энергии. С другой стороны, в произвольном периодическом поле, как можно показать, имеет место равенство

$$\left| \frac{\partial}{\partial x_0} G(x_0, x_0; E) \right| = 2m_0 \quad \text{при} \quad G(x_0, x_0; E) = 0 \quad (9)$$

при любых значениях параметра x_0 . Поэтому из условия обращения функции Грина в нуль находим положение поверхностного уровня, если $\frac{\partial}{\partial x_0} G(x_0, x_0) < 0$; в противном случае уровень отсутствует.

Таким образом, если факт существования поверхностного уровня следует лишь из общих свойств функции Грина, то для определения его положения требуется конкретизация периодического поля и выбор какой-нибудь модели для расчета явного вида функции Грина. Однако даже в самых простых моделях она имеет довольно сложный вид, а уравнение (7) можно решить численно или графически. Другое, и пожалуй главное, обстоятельство заключается в довольно чувствительной зависимости положения поверхностного уровня от выбора параметра стенки поверхности x_0 . Если рассмотреть запрещенную зону, находящуюся, например, между первой и второй разрешенными зонами, то поверхностный уровень в приближении бесконечной стенки меняется от нижнего до верхнего краев запрещенной зоны (при $0 < x_0 < \frac{a}{2}$), а при остальных x_0 здесь уровень вообще не возникает.

Общее выражение для волновых функций поверхностных состояний (4) через функции Грина дает наглядное представление об их поведении. Действительно, огибающая функции Грина в периодическом поле экспоненциально падает с увеличением расстояния $|x-x_0|$, но в пределах постоянной решетки имеется сложная осцилляционная зависимость. Последняя входит также в уравнение (7), определяющее положение поверхностного уровня, что обуславливает чувствительную зависимость результатов от положения стенки поверхности. Довольно очевидно, что реальный потенциал поверхности имеет конечный наклон, а указанная чувствительная зависимость есть следствие модели потенциальной стенки, нуждающейся в улучшении.

3. Учет искажения потенциала решетки вблизи поверхности

Рассмотренная в разделе 2 модель собственных поверхностных состояний не учитывает перестройки атомов решетки вблизи поверхности. Как мы убедились, в каждой запрещенной зоне может возникнуть один уровень. Качественные оценки показывают, что в полупроводниках этот уровень иногда возникает в верхней половине запрещенной зоны. Такие поверхностные состояния, действительно, наблюдаются у атомарно чистой поверхности некоторых кристаллов [1]. Вместе с тем для кристаллов германия и кремния наблюдаются акцепторно-донорные пары уровней. Установлено также, что вблизи поверхности этих кристаллов имеет место перестройка атомов решетки [1]. Это обстоятельство мы можем учитывать в виде дополнительного потенциала, наложенного на периодический потенциал решетки. В соответствии с результатами раздела 1 нам необходимо знать функцию Грина в неограниченной решетке с учетом дополнительного неперiodического потенциала. Нарушение периодичности потенциала вблизи поверхности в простейшем случае можно свести к возникновению отталкивающего потенциала для электрона. Тогда в каждой запрещенной зоне неограниченной системы возникает, как правило, один уровень и находится он в ее нижней части.

Представим теперь соответствующую функцию Грина в виде билинейного разложения

$$G_2(x_0, x_0) = - \sum_n \left[\frac{|\psi_{on}(x_0 - x_1)|^2}{E - E'_{on}} + \sum_l \frac{|\psi_{ln}(x_0 - x_1)|^2}{E - E_{ln}} \right], \quad (10)$$

где E'_{on} — положение уровня нарушения, $\psi_{on}(x-x_1)$ — его волновая функция, x_1 — положение нарушения в пространстве, l — непрерывное квантовое число (n — зонный индекс). Волновые функции непрерывного спектра $\psi_{ln}(x)$ вблизи поверхности, разумеется, отличаются от блоховского вида. Это обстоятельство, однако, не принципиально, важно лишь, что сумма по l обладает общими свойствами монотонности и знакопеременности по мере увеличения энергии E в пределах запрещенных зон.

Для простоты примем здесь модель бесконечно высокой стенки для поверхности, когда поверхностные уровни определяются нулями функции Грина (10). Тогда легко проверить, что в каждой запрещенной зоне (исклю-

чая первую) могут возникнуть два уровня. Положения этих уровней существенно зависят от расстояния $|x_0 - x_1|$. В частности, если оно превышает радиус локального состояния, то эти уровни есть $E_1 = E_0'$ и $E_2 = E_0$. В теории поверхностных состояний существенны малые расстояния $|x_1 - x_0|$, когда нарушение находится на расстоянии, близком к постоянной решетки. В этом случае возникающие уровни E_1 и E_2 отличаются от E_0' и E_0 , причем верхний уровень поднимается, а нижний — опускается.

Таким образом, качественная картина возникновения двух поверхностных уровней при учете искажения периодичности потенциала вблизи поверхности становится ясной исходя лишь из общих свойств функции Грина. Количественная оценка положения этих уровней требует привлечения модельных представлений.

В заключение кратко остановимся на случае несобственных поверхностных состояний, возникающих благодаря наличию адсорбированных атомов на поверхности. В рамках одномерной постановки задачи их можно рассматривать по рецепту этого пункта при $x_1 = x_0$. Не представляет труда рассмотреть также контактные уровни, возникающие на границе между кристаллом и диэлектрической пленкой, примыкающей к поверхности. В принципе можно учитывать также нарушения и в самой диэлектрической пленке.

Ереванский государственный
университет

Поступила 20.XII.1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Дэвисон, Дж. Левин. Поверхностные (таммовские) состояния. Изд. Мир, М., 1973.
2. E. Aerts. Physica, 26, 1047, 1057, 1063 (1960).
3. P. Phariseau. Physica, 26, 1192 (1960).
4. Ю. А. Бычков. Письма ЖЭТФ, 17, 226 (1973).
5. T. Hirota, K. Ishii. Prog. Theor. Phys., 45, 1713 (1971). K. Ishii. Prog. Theor. Phys. Suppl., 53, 77 (1973).
6. А. А. Овчинников. Письма ЖЭТФ, 18, 145 (1973).
7. З. А. Касаманян. ЖЭТФ, 69, 281 (1975).
8. И. Э. Костадинов. Письма ЖЭТФ, 21, 105 (1975).
9. A.A. Cotter. J. Phys., C6, 2446 (1973).
10. W. Shockley. Phys. Rev., 56, 317 (1939).

ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿՆԵՐԻ ՄԻԱԶԱՓ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Զ. Հ. ԿԱՍԱՄԱՆՅԱՆ

Առաջարկվում է հարմար մեթոդ մակերևութային միաչափ վիճակների ուսումնասիրության համար: Նախապես լուծված է կոնտակտի մեջ գտնվող երկու ենթասխստեմների ավելի քան ֆունկցիաների և էներգիայի սպեկտրի որոշման ընդհանուր խնդիրը: Լուծումը արտահայտվում է առանձին ենթասխստեմների Գրինի ֆունկցիաների միջոցով: Մակերևութի համար, թիվը ավելի քան մակերևութային մակարդակի գոյության վերաբերյալ՝ առանց կոնկրետացնելու պարբերական պոտենցիալը: Հաշվի է առնված նաև մակերևութի մոտ պոտենցիալի շեղումը իզոլացիոնային լայնության և ապացուցված է արգելված գոտում երկրորդ մակարդակի գոյության հնարավորությունը:

ON THE ONE-DIMENSIONAL THEORY OF SURFACE STATES

Z. H. KASAMANYAN

A convenient method for the investigation of one-dimensional surface states is proposed. The general problem concerning the wave functions and energy spectrum of two one-dimensional systems in contact with each other is solved. The solution is expressed in terms of Green functions for the individual systems. Within the model of the surface potential jump some specific cases are analyzed and the conclusion concerning the existence of a surface level is made without the definition of the periodical potential itself. The deviation from the ideal periodicity near the surface is also considered and the possibility for the existence of a second level in the forbidden band is established.