

## К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА КВАНТОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

З. А. КАСАМАНЯН, В. М. ГАСПАРЯН, А. А. ВАРДАНИЯН

На основе метода функций Грина рассматриваются основные аспекты теории энергетического спектра тонких пленок. Сначала строится одномерная теория, а затем дается естественное обобщение на трехмерный случай при отсутствии разделения переменных для кристаллического потенциала. Такой подход позволяет провести качественное рассмотрение без конкретизации идеального периодического поля при вариации граничных условий в широких пределах. Далее анализируются недостатки модели скачка потенциала поверхности и указывается на необходимость учета реального, плавно меняющегося потенциала поверхности при рассмотрении почти заполненной зоны и состояний в запрещенной зоне. Выяснена принципиальная роль условий на поверхности в формировании энергетического спектра в запрещенной зоне.

При исследовании квантовых размерных эффектов в тонких пленках полупроводников и полуметаллов в последнее время выясняется важная роль условий на поверхности. Например, в работе [1] показано, что экспериментальные результаты для полуметаллической тонкой пленки существенно отличаются в обычных условиях и в условиях сверхвысокого вакуума. Для получения полного представления об энергетическом спектре электрона в тонкой пленке необходимо учитывать реальные условия на поверхности, периодическое поле внутри тонкой пленки, возможные отклонения потенциала решетки от идеальности вблизи границ и т. п. Эти факторы существенно сказываются на число и положения поверхностных подзон в запрещенной зоне в случае одной поверхности [2—5]. При этом одномерная постановка с использованием метода функций Грина (ФГ) позволяет варьировать граничные условия в широких пределах. В реальном трехмерном случае, вообще говоря, отсутствует разделение переменных для кристаллического поля, поэтому непосредственное использование выводов одномерной теории является необоснованным.

Между тем одномерный подход допускает естественное трехмерное обобщение в достаточно хорошем приближении без предположения с возможности разделения переменных для кристаллического поля. В теории поверхностных состояний такая программа осуществлена в [6]. Техника основана на использовании поверхностных или квазиодномерных ФГ; она предложена впервые в [7, 8] и развита в дальнейшем рядом авторов (см. обзор [9] и ссылки в нем). В случае же тонкой пленки необходимо рассмотреть две области энергий: область запрещенной зоны идеального кристалла, где могут возникнуть поверхностные состояния, и область разрешенной зоны, где энергетический спектр квантуется. При достаточно большой толщине пленки, когда она превышает радиус локального состояния, пленочные состояния в запрещенной зоне практически не отличаются от поверхностных. Поэтому чувствительная зависимость положения этих со-

стояний от граничных условий остается в силе, как в случае одной поверхности. В разрешенных зонах этот вопрос заслуживает отдельного рассмотрения. Отметим, что методом ФГ пленочные состояния рассматривались и в [8], однако в силу принятых в ней простых граничных условий это рассмотрение не является полным.

В настоящей работе на основе известных аналитических свойств одномерных и квазиодномерных ФГ исследуется энергетический спектр электрона в полупроводниковых и полуметаллических тонких пленках в общем качественном виде без конкретизации периодического поля внутри пленки при вариации граничных условий.

1. Мы начнем рассмотрение с одномерного случая. Энергетический спектр трехслойной структуры, определяемый полюсами ФГ двухконтактной задачи, можно записать в виде [10]

$$D(E) = 1 - \lambda r_{21} r_{23} = 0, \quad (1)$$

где  $r_{21}$  и  $r_{23}$  имеют смысл амплитуд отражения при переходе электрона из одной среды в другую, которые выражаются через отдельные слои.

Случай полного отражения от границ ( $r_{21} = r_{23} = 1$ ), который соответствует модели пленки с бесконечно высокими потенциальными стенками и толщина пленки считается кратной постоянной решетки, подробно исследован в [11]. Учет конечной величины высоты потенциальной стенки при достаточно большой его величине ( $V_0 \sim 5$  эВ) не приводит к заметному изменению положения уровней по сравнению со случаем  $V_0 \rightarrow \infty$ . Однако при учете деформации граничной ячейки положение уровня в запрещенной зоне меняется существенно. Поскольку в модели стенки для потенциала поверхности положение поверхностного уровня существенно зависит от его местоположения в пределах постоянной решетки, то необходимо отказаться от самой модели стенки и выбрать реалистический плавно меняющийся потенциал.

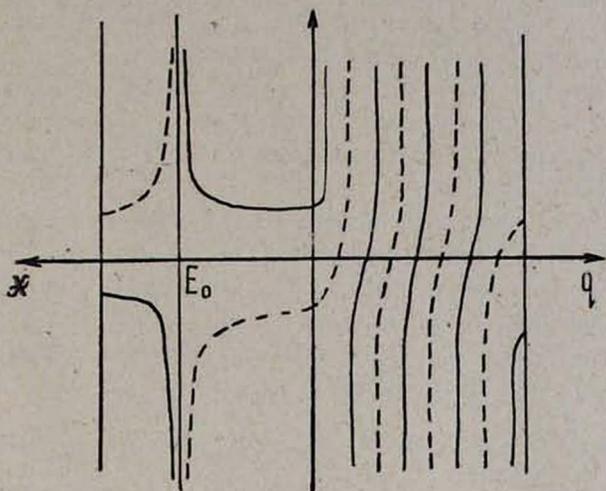
Для простоты считаем условия на границах симметричными, что соответствует равенству амплитуд отражения ( $r_{21} = r_{23}$ ). Тогда для определения энергетического спектра из (1) получаем уравнение ( $h = 2m_0 = 1$ ) (ср. с [7])

$$\frac{1 + G_1}{G_1} = \frac{G_2 - \left( \text{th} \frac{\chi d}{2} \right)^{\pm 1}}{G_2}, \quad (2)$$

где  $2\chi d = -\ln \lambda$ ,  $\pm 1$  соответствует четным и нечетным состояниям.

Таким образом, задача об определении пленочных уровней здесь сводится к нахождению правых частей уравнения (2) в зависимости от энергии и параметра  $\chi$ . Эти части целиком определяются идеальным периодическим потенциалом, так что они являются «объемным» свойством исходного кристалла. Пересечение этих кривых с соответствующими кривыми левых частей дает нам искомые уровни. Такая постановка позволяет варьировать граничные условия в широких пределах выбором функции  $G_1$ , что дает возможность однозначно определить пленочные уровни при заданных

граничных условиях и проследить за изменением спектра при их вариации. Поскольку общий ход левой части (2) в зависимости от энергии  $E$  и параметра  $x$ , в случае произвольного периодического потенциала известен [5], не представляет особого труда найти зависимость правых частей (2) как



Схематическое изображение правой части уравнения (2) при  $d=ma-2x_0$ . Пунктирные линии соответствуют случаю (+1), сплошные линии—случаю (-1).

в разрешенных, так и в запрещенных зонах. Для этого достаточно знать их значения вблизи краев зон и положение асимптот (см. рисунок). Положение  $E_0$  определяется условием  $G_2(x, x_1, E_0) = 0$ , а асимптоты в разрешенных зонах есть

$$xd = 2\pi n \quad \text{или} \quad xd = \pi(2n + 1), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3)$$

В общем случае параметр  $x$  отличается от квазиволнового числа, но при условии  $d=ma$  они совпадают. На первый взгляд значения кривых вблизи краев зон должны были бы определяться эффективными массами, поскольку принято считать, что это приближение является здесь достаточно хорошим. Однако в нашей задаче это все не так и требуется знание блоховских функций и вблизи краев зон.

В области разрешенных зон и в общем случае плавно меняющихся поверхностных потенциалов пленочные уровни определяются законом дисперсии с дискретными значениями квазиволнового числа  $k_n$ , определяемыми пересечением кривых левых и правых частей уравнения (2). Первые являются монотонно убывающими функциями, которые могут иметь асимптоты. Это дает основание заключить, что максимальное изменение  $k_n$  при вариации граничных условий не превышает  $\pi/d$ . Соответствующее изменение энергетического положения уровня вблизи краев зон можно уже определить в приближении эффективной массы. В итоге мы видим, что широкий круг моделей плавно меняющихся поверхностных потенциалов дает одну и ту же порядковую оценку для сдвига краев разрешенных зон, а мо-

дель бесконечно высоких стенок определяет максимальное значение. Однако число уровней в каждой разрешенной зоне зависит от граничных условий. Это обстоятельство не играет роли при рассмотрении почти пустой зоны проводимости в полупроводниках. Однако для почти заполненной зоны оно может стать существенным, ибо, как правило, приводит к понижению положения уровня Ферми. Соображения о наличии дополнительного уровня на краях зон [12] позволили удовлетворительно объяснить экспериментальные данные по увеличению концентрации носителей по мере уменьшения толщины пленки [1]. Простая модель [12] в нашем рассмотрении получает строгое обоснование.

2. Для получения количественных результатов, относящихся к конкретным кристаллам, необходимо вычислить соответствующую ФГ. Квантовые размерные эффекты сравнительно легко наблюдаются в полупроводниках с узкой запрещенной зоной. В таких кристаллах ФГ идеальной периодической системы можно вычислить в двухзонном приближении  $k$ -р-метода. Явное выражение ФГ здесь имеет вид

$$G_2(x, x', E) = \frac{a}{2\pi} \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 - E^2}} \left\{ \sin \left[ \frac{\pi}{a} |x - x'| + B \right] + \right. \\ \left. + \cos \frac{\pi}{a} (x + x') \right\} e^{-\alpha |x - x'|}, \quad (4)$$

где  $\Delta$  — полуширина одномерной запрещенной зоны, начало отсчета энергии  $E$  выбрано в середине запрещенной зоны,  $\sin B = \frac{E}{\Delta}$ ,  $\alpha = \frac{\sqrt{\Delta^2 - E^2}}{\Delta}$ .

Из уравнения (2) с учетом формулы (4) можно получить, что значения квазиволнового числа меняются в пределах

$$\frac{2}{d} \arccos \left[ \operatorname{tg} \varphi \cdot \sqrt{\frac{E - \Delta}{E + \Delta}} \right]^{\pm 1} + \frac{2\pi}{d} n \leq k_{n\pm} < \\ < \frac{2}{d} \arccos \left[ \operatorname{tg} \varphi \cdot \sqrt{\frac{E + \Delta}{E - \Delta}} \right]^{\pm 1} + \frac{2\pi}{d} n, \quad (5)$$

где фаза  $\varphi = \frac{G_1 + 1}{G_1}$  определяется исключительно граничными условиями.

При конкретной форме и длине падения потенциала поверхности интервал (5) сужается по мере увеличения энергии. Далее, при увеличении наклона потенциала поверхности этот интервал также сужается. В частности, в предельном случае модели бесконечно высокой потенциальной стенки значения  $k_n$  не зависят от энергии и даются выражениями (3).

3. Для перехода к трехмерному случаю будем считать, что границами пленки с вакуумом являются плоскости  $x = x_1$  и  $x = x_2$ . В области вакуума двумерное движение считаем свободным, а в перпендикулярном направлении, с целью учета плавного падения потенциала поверхностей, одномерные потенциалы  $V_1(x)$  и  $V_2(x)$  желательнее считать произвольными. В области тонкой пленки предполагаем наличие двумерной трансляционной

инвариантности вдоль плоских границ. В перпендикулярном к  $x$  направлению как из-за наличия самих границ, так и из-за возможной перестройки поверхностной области потенциал не обладает периодичностью. Сделанные допущения достаточны для нахождения общего решения квантовомеханической задачи трехслойной системы через характеристики отдельных слоев, когда последние рассматриваются неограниченными. Энергетический спектр электрона в такой системе определяется из системы линейных однородных уравнений

$$\begin{aligned}
 0 = & - \sum_n A_{k+n} [G'_1(x_1 - 0, x_1; E - E_{k+n}) G_2^{k, k+n}(x_1, x_1) - \\
 & - G_1(x_1, x_1; E - E_{k+n}) G_2^{k, k+n}(x_1, x_1 + 0)] + \\
 & + \sum_n C_{k+n} [G'_3(x_2 + 0, x_2; E - E_{k+n}) G_2^{k, k+n}(x_1, x_2) - \\
 & - G_3(x_2, x_2; E - E_{k+n}) G_2^{k, k+n}(x_1, x_2 + 0)], \quad (6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 0 = & - \sum_n A_{k+n} [G'_1(x_1 - 0, x_1; E - E_{k+n}) G_2^{k, k+n}(x_1, x_1) - \\
 & - G_1(x_1, x_1; E - E_{k+n}) G_2^{k, k+n}(x_2, x_1 - 0)] + \\
 & + \sum_n C_{k+n} [G'_3(x_2 + 0, x_2; E - E_{k+n}) G_2^{k, k+n}(x_2, x_1) - \\
 & - G_3(x_2, x_1; E - E_{k+n}) G_2^{k, k+n}(x_2, x_2 - 0)].
 \end{aligned}$$

Здесь введены обозначения:  $\mathbf{r} = \{\rho, x\}$ ,  $\mathbf{k}$  — двумерный квазиволновой вектор вдоль плоскости,  $n = \{n_1, n_2\}$ ,  $n_1, n_2 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$  (в единицах основных векторов обратной решетки),  $G_1$  и  $G_3$  — одномерные ФГ в соответствующих областях, зависящие от конкретной формы потенциалов  $V_1(x)$  и  $V_3(x)$ ; ФГ с индексом  $k$  означает фурье-образ по двум направлениям от трехмерной ФГ, штрих означает производную по  $x_1$  или  $x_2$ . Наличие разрыва у производной ФГ при совпадающих  $x$  делает необходимым отличить односторонние производные; этот символ использован также для указания аргумента, по которому идет дифференцирование. Далее, появление одномерных ФГ  $G_1$  и  $G_3$  в трехмерной задаче связано с предположением о возможности разделения переменных вне тонкой пленки (вакуум), когда трехмерная ФГ выражается через одномерную:

$$G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}(\rho - \rho')} G(x, x'; E - E_{\mathbf{p}}) \quad (7)$$

( $\mathbf{p}$  — двумерный волновой вектор свободного движения,  $\mathbf{p} = \mathbf{k} + \mathbf{n}$ ).

Прежде чем перейти к приближенному решению системы (6) полезно рассмотреть модель кристалла с разделяющимися переменными вдоль плоскостей раздела и в перпендикулярном направлении. Отметим, что это допущение еще не равносильно сведению задачи к существенно одномерной, поскольку внутри тонкой пленки имеем двумерное движение с квази-

волновым вектором  $\mathbf{k}$ , а вне ее — с волновым вектором  $\mathbf{k} + \mathbf{n}$ . Тогда трехмерную ФГ кристалла также можно выразить через соответствующую одномерную, и для интересующей нас функции имеем выражение

$$G_2^{k, k+n}(x, x'; E) = \langle U_k \rangle \langle U_{k+n} \rangle G_2(x, x'; E - E_k), \quad (8)$$

где

$$\langle U_{k+n} \rangle = \int d\rho U_{k+n}(\rho) \equiv \int d\rho U_k(\rho) e^{i\mathbf{n}\rho}$$

есть среднее по двумерной элементарной ячейке от периодической части функции Блоха, которое обладает свойством

$$\sum_n |\langle U_{k+n} \rangle|^2 = 1. \quad (9)$$

Наше допущение позволяет решить систему (6) точно. В частности, уравнение, определяющее энергетический спектр, имеет вид

$$1 - \lambda r_{21}^k r_{23}^k = 0, \quad (10)$$

где

$$\lambda = G_2(x_1, x_2; E - E_k) G_2(x_2, x_1; E - E_k) \times \\ \times [G_2(x_1, x_1; E - E_k) G_2(x_2, x_2; E - E_k)]^{-1},$$

$$r_{21}^k = \frac{\sum_n |\langle U_{k+n} \rangle|^2 \frac{1 + G_1'(x_1, x_1; E - E_{k+n})}{G_1(x_1, x_1; E - E_{k+n})} - \frac{1 + G_2'(x_1, x_1; E - E_k)}{G_2(x_1, x_1; E - E_k)}}{\sum_n |\langle U_{k+n} \rangle|^2 \frac{1 + G_1'(x_1, x_1; E - E_{k+n})}{G_1(x_1, x_1; E - E_{k+n})} - \frac{-1 + G_2'(x_1, x_1; E - E_k)}{G_2(x_1, x_1; E - E_k)}}, \quad (11)$$

$$r_{23}^k = \frac{\sum_n |\langle U_{k+n} \rangle|^2 \frac{-1 + G_3'(x_2, x_2; E - E_{k+n})}{G_3(x_2, x_2; E - E_{k+n})} - \frac{-1 + G_2'(x_2, x_2; E - E_k)}{G_2(x_2, x_2; E - E_k)}}{\sum_n |\langle U_{k+n} \rangle|^2 \frac{-1 + G_3'(x_2, x_2; E - E_{k+n})}{G_3(x_2, x_2; E - E_{k+n})} - \frac{1 + G_2'(x_2, x_2; E - E_k)}{G_2(x_2, x_2; E - E_k)}}.$$

Уравнение (10) напоминает соответствующее уравнение одномерной задачи (1), но имеется отличие. Функциям  $r_{21}^k$  и  $r_{23}^k$  и здесь можно придать смысл амплитуд отражения при переходе электрона из одной подсистемы в другую, однако они зависят от квазиволнового вектора  $\mathbf{k}$  как непрерывного параметра. Учитывая условие (9) и относительно быстрое убывание функции  $|\langle U_{k+n} \rangle|^2$  по мере увеличения  $n$ , в достаточно хорошем приближении при малых  $k$  можно ограничиться членом с  $n = \{0, 0\}$ . Это позволяет пользоваться результатами одномерной теории для каждого уровня при фиксированном значении  $\mathbf{k}$ , а его непрерывное изменение в пределах двумерной зоны Бриллюэна дает нам двумерную подзону.

В общем случае переменные для кристаллического потенциала не разделяются. Однако соображения, приводящие к основному вкладу от члена с  $n = \{0, 0\}$ , и здесь остаются в силе. Тогда в системе уравнений (6) в сумме по  $n$  можно оставить один единственный член, что приводит к уравнению (10). В обозначениях (11) необходимо в сумме по  $n$  оставить лишь первый член и заменить одномерные  $G_2$  на

$$G_2^{k, k'}(x, x'; E) = - \sum_{k_x} \frac{|\psi_{k, k_x}(x) \bar{\psi}_{k, k_x}(x')|}{E - E(k, k_x)}, \quad (12)$$

где  $\psi_{k, k_x}$  — фурье-образ по двум направлениям от волновой функции трехмерного кристалла. В случае, когда перестройка в приповерхностных областях не учитывается, последняя есть трехмерная функция Блоха.

Таким образом, полученное уравнение (10) для определения энергетического спектра электрона в тонкой пленке является достаточно общим и позволяет учитывать такие важные факторы, каковыми являются плавное падение потенциала поверхностей, перестройка атомов в приповерхностных областях. В одномерной теории эти факторы играют принципиальную роль при определении числа и энергетического положения уровней как в запрещенной, так и в почти заполненной зонах. Ситуация остается неизменной и в трехмерной теории, поскольку здесь необходимо рассмотреть непрерывное семейство одномерных уравнений, зависящих от квази-волнового вектора  $k$ , меняющегося в пределах двумерной зоны Бриллюэна. Как и в случае одной поверхности [6], здесь имеется возможность количественных вычислений для конкретных кристаллов, что позволяет исследовать структуру пленочных подзон в запрещенных зонах массивного кристалла.

Ереванский государственный  
университет

Институт радиофизики и  
электроники АН АрмССР

Поступила 20.X.1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. N. Garcia, Y. N. Kao, M. Strongin. Phys. Rev., B5, 2029 (1972).
2. B. Velicky, I. Bartos. J. Phys., C4, 104 (1971).
3. F. Flores, E. Louis, J. Rubio. J. Phys., C5, 3496 (1972).
4. Э. А. Касаманян. Изв. АН АрмССР, Физика, 11, 436 (1976).
5. А. А. Варданян, Э. А. Касаманян. Изв. АН АрмССР, Физика, 12, 129 (1977).
6. В. М. Гаспарян, Э. А. Касаманян. Тезисы докл. VI Всесоюзного совещания по физике поверхностных явлений в полупроводниках, Киев, 1977, т. 1, стр. 73.
7. F. Garcia—Moliner, J. Rubio. J. Phys., C2, 1978 (1969).
8. F. Garcia—Moliner, J. Rubio. Proc. Roy. Soc., A324, 257 (1971).
9. F. Garcia—Moliner. Ann. Phys., 2, 179 (1977).
10. Э. А. Касаманян, Э. С. Юзбашян. Ученые записки ЕрГУ, 3, 43 (1977).
11. Э. А. Касаманян. Изв. вузов, Физика, 5, 7 (1977).
12. A. Paskin, A. Singh. Phys. Rev., 140, 1965 (1965).

ԲԱՐԱԿ ՔՎԱՆՏԱՑՎԱԾ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ  
ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՍՊԵԿՏՐԻ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ձ. Ձ. ԿԱՍԱՄԱՆՅԱՆ, Վ. Մ. ԴԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ա. Չ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Գրիչի ֆունկցիաների մեթոդի օգնությամբ քննարկվում են բարակ թաղանթներում էլեկտրոնային էներգիայի սպեկտրի տեսության հիմնական հարցերը, սկզբում կառուցվում է միաչափ տեսությունը, ապա տրվում է խնդրի բնական եռաչափ ընդհանրացումը, երբ բյուրեղի պոտեն-

ցիալները շին անշատում: Այդպիսի մոտեցումը հնարավորություն է տալիս հարցերը լուսաբանել որակապես, առանց կոնկրետացնելու իդեալական պարբերական դաշտի տեսքը, սահմանային պայմանների լայն տիրույթում փոփոխության ժամանակ և այլն: Այնուհետև քննարկված են մակերևութային կտրուկ փոփոխվող պոտենցիալի մոդելի թերությունները և ցույց է տրված իրական, դանդաղ փոփոխվող մակերևութային պոտենցիալի հաշվառման անհրաժեշտությունը համարյա զբաղված դոտիների և արգելված գոտում առաջացած վիճակների ուսումնասիրության ժամանակ: Պարզաբանված է մակերևութի վրա դրված սահմանային պայմանների սկզբունքային դերը արգելված գոտում էներգիայի սպեկտրի ձևավորման վրա:

## ON THE THEORY OF ELECTRONIC ENERGY SPECTRUM OF THIN QUANTIZED FILMS

Z. H. KASAMANYAN, V. M. GASPARYAN, A. H. VARDANYAN

The main aspects of the theory of electronic energy spectrum of thin films are considered using the Green functions method. At first the one-dimensional theory is constructed, which is then generalized to the three-dimensional case in the absence of a separation of variables for the crystal potential. Such an approach allows to perform a qualitative analyses without the specification of the ideal periodic field at the variation of boundary conditions in broad range. Further, the deficiencies of the surface potential jump model are analysed and the necessity of the allowance for real smoothly varying surface potential is pointed out when considering an almost occupied zone and the states in the forbidden gap. The essential influence of surface conditions on the energys pectrum formation in the forbidden gap is established.