Поверхностные электронные состояния на неровной границе раздела двух сред

© В.А. Погребняк, В.М. Яковенко, И.В Яковенко*

Институт радиофизики и электроники Академии наук Украины,
310085 Харьков, Украина
* Научно-исследовательский и проектный институт "Молния" при Харьковском политехническом университете,
310000 Харьков, Украина

(Поступила в Редакцию 21 марта 1997 г.)

Теоретически исследованы квантовые электронные состояния частицы, движение которой ограничено в одном направлении непроницаемой неровной стенкой. Показано, что как в случае периодической неровной поверхности, так и в случае шероховатой поверхности при определенных условиях возникают поверхностные состояния (обусловленные неровностями), волновые функции которых экспоненциально убывают с расстоянием при удалении от стенки.

Исследованию поверхностных электронных состояний посвящено большое количество работ [1–6]. Ранее основное внимание уделялось исследованию электронных состояний, возникающих на поверхности кристалла и обусловленных ограниченностью кристаллической решетки, или, другими словами, обрывом периодического потенциала. При этом в зависимости от выбора физической модели различают состояния Тамма, возникающие вследствие изменения хода потенциала на границе кристалл–вакуум, и состояния Шокли, обусловленные обрывом связей атомов на границе [1,2].

Однако упомянутые выше две модели не исчерпывают всех задач о поверхностных состояниях. Вызывает интерес другая ситуация, когда частица движется в поле постоянного, а не периодического потенциала, но ее движение ограничено в одном направлении неровной стенкой, представляющей собой бесконечно высокий потенциальный барьер.

Известно, что если стенка гладкая, то поверхностные состояния не возникают. В случае же неровной поверхности стенки вопрос о квантовых поверхностных состояниях изучен недостаточно полно. В работе [7] было показано, что вблизи границы, имеющей одномерные неровности, могут возникать поверхностные состояния. В настоящей работе исследуется случай двумерных неровностей.

1. Постановка задачи

Исследуем решения уравнения Шредингера в полупространстве $y > y_0(x,z)$ со следующим потенциальным рельефом:

$$U(x,y,z) = \begin{cases} 0, & y > y_0(x,z), \\ \infty, & y \leqslant y_0(x,z), \end{cases} \tag{1}$$

где функция $y_0(x,z)$ задает форму поверхности непроницаемой стенки — бесконечно высокого потенциального барьера.

Собственные волновые функции $\Psi(x,y,z)$ и собственные значения энергии электрона E находятся из решения трехмерного стационарного уравнения Шредингера

$$\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(x,y,z)]\Psi = 0 \tag{2}$$

совместно с граничными условиями на границе $y = y_0(x,z)$ и на бесконечности. На бесконечности волновая функция должна быть ограничена. Что касается условия на границе $y = y_0(x,z)$, то оно может быть двух типов [8]

$$\Psi[y_0(x,z)] = 0, \tag{3a}$$

$$\mathbf{n}\nabla\Psi|_{y=y_0(x,z)} = 0, \quad \nabla = \mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}, \tag{3b}$$

где $\mathbf{n}$ — нормаль к поверхности $y_0(x,z)$, причем

$$n_x = -\frac{\partial y_0/\partial x}{\sqrt{(\partial y_0/\partial x)^2 + (\partial y_0/\partial z)^2 + 1}},$$

$$n_y = \frac{1}{\sqrt{(\partial y_0/\partial x)^2 + (\partial y_0/\partial z)^2 + 1}},$$

$$n_z = -\frac{\partial y_0/\partial z}{\sqrt{(\partial y_0/\partial x)^2 + (\partial y_0/\partial z)^2 + 1}}. \tag{4}$$

Условие (3a) означает, что плотность частиц и плотность потока частиц на границе равны нулю, а (3b) — что в нуль обращается только плотность потока. В связи с тем, что задача с бесконечным потенциальным барьером является физической моделью, упрощающей реальную задачу с конечным барьером, оба граничных условия в этом случае являются приближенными. Поэтому для описания физического явления необходимо использовать решения, получаемые для обоих граничных условий [8].

Рассмотрим два вида неровностей на границе: 1) периодическая граница

$$y_0(x,z) = \xi_0 \cos(q_x x)\cos(q_z z),$$
$$q_x = 2\pi/a, \quad q_z = 2\pi/b, \tag{5}$$

где a и b — пространственные периоды границы в направлении осей x и z; 2) шероховатая граница

$$y_0(x,z) = \xi(\mathbf{r}), \tag{6}$$

где $\xi(\mathbf{r})$ — случайная функция, $\mathbf{r}$ — двумерный радиус-вектор в плоскости (x,z).

2. Локализация на периодически неровной границе

Исследуем решения уравнения Шредингера в случае периодически неровной границы. Вследствие периодичности потенциального рельефа на границе волновая функция частицы $\Psi(x, y, z)$ может быть представлена в виде

$$\Psi = \sum_n \sum_m a_{n,m} \exp\Big\{ i[(k_x + nq_x)x + (k_z + mq_z)z + k_y y] \Big\}. \tag{7}$$

Из уравнения Шредингера следует соотношение между E и $\mathbf{k}$

$$k^2_{y,nm} = \frac{2\pi E}{\hbar^2} - \big(k_x + nq_x\big)^2 - \big(k_z + mq_z\big)^2, \tag{8}$$

а граничное условие (3b) задает связь между величинами k_x, k_z и $k_{y,nm}$ и определяет тем самым закон дисперсии частицы $E(k_x, k_z)$.

Для нахождения решений уравнения Шредингера с граничным условием (3b) воспользуемся теорией возмущений, считая параметры $\xi_0 q_z$ и $\xi_0 q_z$ малыми, т. е. неровности пологими. Это позволяет, во-первых, граничное условие (3b) привести к плоскости $y = 0$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x}\frac{\partial y_0}{\partial x} + \frac{\partial \Psi}{\partial z}\frac{\partial y_0}{\partial z} - \frac{\partial \Psi}{\partial y} - y_0 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = 0 \tag{9}$$

и, во-вторых, ограничимся приближением первых гармоник: $a_{0,0}$, $a_{1,0}$, $a_{0,1}$, $a_{-1,0}$, $a_{0,-1}$, $a_{1,1}$, $a_{-1,-1}$, $a_{0,2}$ и т. д., пренебрегая гармониками $\sim \xi_0^2$.

Подставляя (7) в граничное условие (9), получим следующее дисперсионное уравнение (индекс y у волновых векторов $k_{y,mn}$ опустим):

$$\begin{aligned}
k_{0,0} = &-\left(\frac{\xi_0}{4}\right)^2 \left\{ \frac{(k^2_{-1,-1} + q^2 - \mathbf{kq})(k^2_{0,0} + \mathbf{kq})}{k_{-1,-1}} \right.\\
&+ \frac{(k^2_{0,0} - \mathbf{kq})(k^2_{1,1} + q^2 + \mathbf{kq})}{k_{1,1}}\\
&+ \frac{(k^2_{0,0} + \Delta)(k^2_{-1,1} + q^2 - \Delta)}{k_{-1,1}}\\
&+ \frac{(k^2_{0,0} - \Delta)(k^2_{1,-1} + q^2 + \Delta)}{k_{-1,1}} + \frac{k_{0,0}}{k_{0,-2}}\\
&\times \left[\frac{(k^2_{-1,-1} + q_x^2 - q_z^2 - \Delta)(k^2_{0,-2} + 2q_z^2 + \Delta)}{k_{-1,-1}} \right.\\
&\left. + \frac{(k^2_{1,1} + q_x^2 - q_z^2 + \Delta)(k^2_{0,2} + 2q_z^2 - \Delta)}{k_{1,1}} \right] + \frac{k_{0,0}}{k_{0,2}}\\
&\times \left[\frac{(k^2_{-1,1} + q_x^2 - q_z^2 - \mathbf{kq})(k^2_{0,2} + 2q_z^2 + \mathbf{kq})}{k_{-1,1}} \right.\\
&\left.\left. + \frac{(k^2_{1,-1} + q_x^2 - q_z^2 + \mathbf{kq})(k^2_{0,-2} + 2q_z^2 - \mathbf{kq})}{k_{1,-1}} \right] \right\},\\
&\mathbf{kq} = k_x q_x + k_z q_z, \quad \Delta = k_x q_x - k_z q_z.
\end{aligned} \tag{10}$$

Из дисперсионного уравнения (10) видно, что волновая функция будет содержать только четные (по $n + m$) гармоники. Такое селективное свойство границы обусловлено конкретным ее видом. Заданная иным образом периодическая граница, например в виде суммы косинусов

$$y_0(x, z) = \xi_0[\cos(q_x x) + \cos(q_z z) - 1], \tag{11}$$

не будет обладать таким свойством.

Перейдем к анализу дисперсионного уравнения (10). Решение его будем искать методом последовательных приближений по ξ_0, т. е. $k_{0,0} = k^0_{0,0} + \delta k_{0,0} + \ldots$. При $\xi_0 = 0$ из (11) имеем $k^0_{0,0} = 0$ и

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad k^2 = k_x^2 + k_z^2. \tag{12}$$

В следующем приближении, при $\xi_0 \neq 0$, получим искомую величину $\delta k_{0,0}$, которая принимает наиболее простой вид в предельных случаях: длинноволновом ($kq \ll 1$), резонансном ($k \sim q$) и коротковолновом ($kq \gg 1$).

В длинноволновом приближении решение уравнения (10) имеет вид

$$\delta k_{0,0} = i\frac{(\xi_0 k)^2}{4q}\left(q_x^2 \cos^2\theta + q_z^2 \sin^2\theta\right), \tag{13}$$

где θ — угол между вектором $\mathbf{k}$ и осью x, $q^2 = q_x^2 + q_z^2$.

В случае симметричной поверхности, т. е. при $q_x = q_z = q_0$, $\delta k_{0,0}$ от угла не зависит

$$\delta k_{0,0} = i\frac{(\xi_o k)^2}{4\sqrt{2}} q_0. \tag{14}$$

Решение (13) описывает локализованные вблизи поверхности электронные состояния с энергией

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\left\{1 - \frac{\xi_0^4 k^2}{16q^2}\big(q_x^2\cos^2\theta + q_z^2\sin^2\theta\big)^2\right\}. \tag{15}$$

Как видно из формулы (15), закон дисперсии частицы, локализованной вблизи границы, является неквадратичным и анизотропным. Однако для симметричной поверхности, т. е. при $q_x = q_z$, закон дисперсии становится изотропным, несмотря на наличие на границе периодического рельефа, не обладающего симметрией от угла θ.

Длина пространственной локализации волновой функции электрона $L = i/\delta k_{0,0}$, например, в случае симметричной поверхности (см. (14)) принимает вид

$$L = \frac{4\sqrt{2}}{(\xi_0 k)^2 q_0}. \tag{16}$$

Как видно из этой формулы, уменьшение периода неровной поверхности приводит к более сильной локализации. К тому же эффекту приводят уменьшение длины волны де Бройля электрона (увеличение k) и увеличение амплитуды неровностей.

Естественно, наиболее эффективно периодическая поверхность влияет на электронные состояния, волновые векторы которых удовлетворяют условию отражения Брэгга

$$2\mathbf{kq} = q^2. \tag{17}$$

Аналогичные три соотношения можно написать для трех других, эквивалентных по симметрии, направлений вектора $\mathbf{q}$ в обратной решетке, построенной на периодах q_x и q_z. Волновые векторы $\mathbf{q}$, удовлетворяющие условию (17), как известно [9], образуют границу второй зоны Бриллюэна. Для этих векторов $\delta k_{0,0} = \delta k_{-1,-1} = \delta k_{1,-1} = \delta k_{1,1}$ и принимает максимальное значение

$$\delta k_{0,0} = i\frac{\xi_0}{8}q^2, \tag{18}$$

что соответствует предельно локализованному состоянию с энергией

$$E = \frac{\hbar^2 k_{\mathrm{B}}^2}{2m}\left(1 - \frac{\xi_0^2 q^4}{8^2 k_{\mathrm{B}}^2}\right), \tag{19}$$

где k_{B} — модуль волнового вектора, описывающего границу второй зоны Бриллюэна.

При $k \gg q$ чисто поверхностные состояния не возникают. В этом случае $\delta k_{0,0}$ и E принимают комплексные значения

$$\delta k_{0,0} = \frac{-1+i}{\sqrt{2}}\left(\frac{\xi_0}{4}\right)^2\left(|\mathbf{kq}|^{3/2} + |\Delta|^{3/2}\right). \tag{20}$$

Это означает, что квантовые состояния являются квазистационарными, т. е. $\Psi \sim e^{-t/\tau}$, со временем жизни

$$\tau = \frac{32m}{\hbar\xi_0^4\left(|\mathbf{kq}|^{3/2} + |\Delta|^{3/2}\right)^2}. \tag{21}$$

Как видно из формул (20) и (21), в коротковолновом случае, так же как и ранее, параметры квантовых состояний зависят от угла ориентации $\mathbf{k}$ относительно осей периодической структуры.

Формулы (13)–(21) получены при $q_x > 0$ и $q_z > 0$. Обращение в нуль одного из этих параметров, например q_z, соответствует переходу к одномерной периодической границе. Решение уравнения (10) показывает, что параметры волновой функции при $q_z \to 0$ изменяются скачком. Величины в правых частях формул (13), (14), (18) и (20) становятся в 2 раза больше, а вычитаемые в выражениях для энергии (15) и (19) соответственно в 4 раза больше при $q_z = 0$. Полученные таким образом выражения совпадают с аналогичными формулами в одномерном случае.

Причиной такого своеобразного топологического перехода является отмеченная выше особенность формы границы, приводящей к образованию спектра только с четными гармониками. Физическое содержание обсуждаемого топологического различия между поверхностью с одномерными неровностями и поверхностью (5), а также (11) наиболее полно отражено в формулах резонансного рассеяния. Для исследуемой границы (5) условие Брэгга выполняется для волновых векторов второй зоны Бриллюэна (17). В одномерном же случае, так же как и для поверхности (11), условие Брэгга удовлетворяется для первой зоны Бриллюэна. В связи с этим переход к одномерному случаю для поверхности (11) осуществляется непрерывным образом, в то время как для поверхности (5) при $q_z \to 0$ происходит переход от второй зоны Бриллюэна к первой, что и приводит к резкому изменению параметров квантового состояния.

3. Шероховатая граница

Рассмотрим теперь стенку со случайными неровностями. Пусть форма границы задается случайной функцией двух переменных $y_0(x,z) = \xi(x,z) \equiv \xi(\mathbf{r})$. Будем считать, что $\xi(\mathbf{r})$ стационарный однородный процесс со средним $\xi(\mathbf{r}) = 0$, а его статистические свойства описываются корреляционной функцией

$$\overline{\xi(\mathbf{r})\xi(\mathbf{r}')} = \overline{\xi_0^2}w(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \tag{22}$$

Как и ранее, предположим, что амплитуда отклонений случайной функции $\xi(\mathbf{r})$ от среднего значения мала, т. е. неровности пологие $\partial\xi/\partial x \ll 1$ и $\partial\xi/\partial z \ll 1$. Тогда для решения уравнения Шредингера с граничным условием (3b) можно использовать стандартную процедуру определения поля над статистически неровной поверхностью [10]. Проводя необходимые расчеты, получим соотношение, определяющее спектр частиц,

$$k_y = -\overline{\xi_0^2}\int \frac{d\boldsymbol{\varkappa}(\mathbf{k}\varkappa - k^2 - k_y^2)^2}{\sqrt{k^2 + k_y^2 - \boldsymbol{\varkappa}^2}}W(\mathbf{k} - \varkappa), \tag{23}$$

где $\mathbf{k} = (k_x, k_z)$, $\boldsymbol{\varkappa} = (\varkappa_x, \varkappa_z)$, $W(\mathbf{k})$ — Фурье-преобразование корреляционной функции $w(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, которое в дальнейшем, будем считать, имеет гауссов вид

$$W(\mathbf{k} - \boldsymbol{\varkappa}) = \frac{l^2}{2\pi}e^{-\frac{(\mathbf{k} - \boldsymbol{\varkappa})^2 l^2}{2}}. \tag{24}$$

Здесь l — корреляционная длина. При выводе формулы (23) было учтено, что спектральные амплитуды однородного процесса являются δ-коррелированными

$$\overline{\xi(\mathbf{k})\xi^*(\mathbf{k}')} = \overline{\xi_0^2}W(\mathbf{k})\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}').$$

Из (23) следует, что при $\xi_0 = 0$ имеем $k_y = 0$. Подставляя далее в правую часть (23) $k_y = 0$ и проводя интегрирование по углам, получим δk_y в следующем приближении

$$\delta k_y = -\overline{\xi_0^2}l^2k^5e^{-\frac{\beta^2}{2}}\int\limits_0^\infty \frac{dxx}{\sqrt{1-x^2}}\Big(x^2 I_0''(\beta^2 x)$$

$$- 2xI_0'(\beta^2 x) + I_0(\beta^2 x)\Big)e^{-\frac{\beta^2 x^2}{2}}, \tag{25}$$

где $\beta = kl$, $I_0(x)$, $I_0'(x)$, $I_0''(x)$ — модифицированная функция Бесселя нулевого порядка, ее первая и вторая производные соответственно.

Решение (25) можно представить в аналитическом виде при $\beta \ll 1$ и $\beta \gg 1$.

Длинноволновый предел ($\beta \ll 1$): разлагая подынтегральное выражение по малому параметру, получим решение

$$\delta k_y = i\frac{\sqrt{\pi}\overline{\xi_0^2}k^2}{2\sqrt{2}l}, \tag{26}$$

отвечающее локализованному у поверхности состоянию с энергией

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\left(1 - \frac{\pi\overline{\xi_0^4}k^2}{8l^2}\right). \tag{27}$$

Таким образом, решение уравнения (23) в длинноволновом пределе показывает, что вблизи шероховатой стенки возникают поверхностные состояния, обладающие неквадратичным законом дисперсии. Волновая функция поверхностного состояния изотропна в плоскости границы в связи с тем, что случайный процесс $\xi(\mathbf{r})$, описывающий неровности границы, был выбран изотропным.

Коротковолновый предел ($\beta \gg 1$): в этом случае решение (25) принимает вид

$$\delta k_y = \frac{(-1+i)\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)}{2^{7/4}\sqrt{2\pi}}\frac{\overline{\xi_0^2}k^3}{(kl)^{3/2}}, \tag{28}$$

где $\Gamma(x)$ — гамма-функция. Решение (28) описывает квазистационарное локализованное вблизи поверхности состояние с характерным временем жизни

$$\tau = \frac{2^{7/2}\pi}{\Gamma^2\left(\frac{1}{4}\right)}\frac{ml^3}{\hbar k^3\overline{\xi_0^4}}. \tag{29}$$

Как видно, из формулы, описывающие локализованные состояния вблизи шероховатой границы, аналогичны тем, которые были получены для периодически неровной поверхности (ср., например, (26) и (14), (28) и (20) и т.д.). Только в случае шероховатой стенки характерным размером является корреляционная длина, так как основной вклад в волновую функцию вносят когерентные составляющие, отраженные от площадки с радиусом, равным корреляционной длине.

Полученные выше результаты указывают на то, что неровности границы раздела двух сред приводят к возникновению поверхностных электронных состояний, волновая функция которых экспоненциально убывает с расстоянием при удалении от границы. Следует отметить, что по своей сути задача о рассматриваемых поверхностных состояниях является трехмерной, ей нельзя сопоставить одномерный аналог.

Экспериментальное наблюдение указанных эффектов может быть осуществлено, например, на границе полупроводник–диэлектрик. Граница может иметь естественную шероховатость или периодическую структуру в виде дислокаций несоответствия, или же можно создать искусственный периодический рельеф. Согласно полученным результатам, электроны будут локализоваться вблизи границы в слое толщиной L, поскольку $\Psi \sim e^{-y/L}$. Если взять период поверхности a равным величине 10^{-5} cm, доступной при литографическом способе изготовления структуры, а соотношение между амплитудой неровностей ξ_0 и длиной волны ($\lambda = 1/k$) $\xi_0 k \approx 0.1$, то в резонансном случае электроны будут локализоваться в слое толщиной $L \approx 10^{-4}$ cm, а в длинноволновом пределе — в слое толщиной на порядок больше.

Следует отметить, что в предельных случаях (длинноволновом и коротковолновом) L имеет одинаковые порядки величин как для периодической поверхности, так и для случайной (ср. (14) и (26), (20) и (28)). В этих предельных случаях свойства поверхности слабо проявляются на длине волны. Наиболее эффективное взаимодействие возникает, когда длина волны де Бройля электрона сравнима с характерым размером неоднородности (выражение (18)) и выполняется условие отражения Брэгга.

Список литературы

[1] И.Е. Тамм. ЖЭТФ **3**, *1*, 34 (1933).
[2] W. Shockley. Phys. Rev. **56**, *2*, 317 (1939).
[3] С.Г. Дэвисон, Д.Д. Левин. Поверхностные (таммовские) состояния. М. (1973). 185 с.
[4] Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. Д. Грина. М. (1972). 321 с.
[5] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. Поверхности и границы раздела полупроводников. М. (1990). 488 с.
[6] М.В. Бутырка, В.М. Яковенко, И.В. Яковенко. ФНТ **21**, *6*, 628 (1995).
[7] V.A. Pogrebnyak, V.M. Yakovenko, I.V. Yakovenko. Phys. Lett. **A 209**, *3*, 103 (1995).
[8] A.O. Animaly. Phil. Mag. **21**, *169*, 137 (1970).
[9] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. М. (1978). 616 с.
[10] Ф.Г. Басс, И.М. Фукс. Рассеяние волн на статистически неровной поверхности. М. (1972). 424 с.