

Лекція 12

Поверхневі явища, спричинені порушенням трансляційної інваріантності в реальних кристалах.

Подвійний шар і його вплив на роботу виходу. Контактна різниця потенціалів.

В реальних ситуаціях трансляційна інваріантність кристалів порушується з багатьох причин, зокрема внаслідок існування дефектів структури, коливань атомів решітки навколо рівноважних положень, полікристалічності зразків тощо. Сама поверхня також може вважатись одним з різновидів “дефектів”, що порушують ідеальну структуру кристала. Густина розподілу електронів не є чітко визначеною величиною, оскільки електрони можуть проникати за межі кристалічної решітки на деяку відстань. Ефект проникнення назовні залежить і від кінетичної енергії електронів, і від концентрації іонів у поверхневому шарі. Тому приповерхневий шар є неоднорідним і в ньому існує електричне поле, незважаючи на те, що сам кристал може бути незарядженим. Далі розглянемо вплив таких полів на роботу виходу електронів.

Роботою виходу називають роботу, яку необхідно виконати для переміщення електрона з кристала на велику відстань від поверхні. Підкреслимо, що ця робота повинна виконуватись термодинамічно зворотним чином. Вона є різною для різних металів. Навіть більше: якщо провідник є монокристалом, то робота виходу є різною і для різних граней. Остання обставина пов'язана з електричною структурою поверхневого шару. Щоб з'ясувати фізичну природу зв'язку роботи виходу з розподілом заряду в поверхневому шарі, знайдемо залежність потенціалу електричного поля $\varphi(z)$ від розподілу заряду $\rho(z)$.

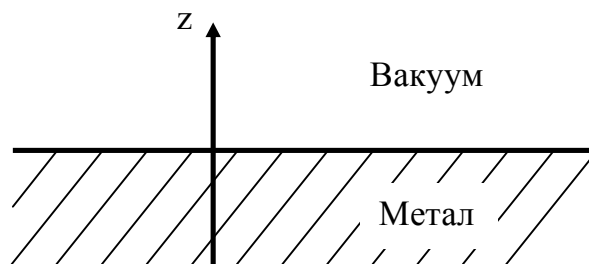


Рис. 1

Рівняння Пуассона у випадку плоскої поверхні має простий вигляд (див. рис. 1):

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = -4\pi\rho(z). \quad (1)$$

Інтегруючи (1) по Z , одержимо

$$\frac{d\varphi(z)}{dz} = -4\pi \int_{-\infty}^z dz' \rho(z'), \quad (2)$$

де ми поклали $\left. \frac{d\varphi}{dz} \right|_{z=-\infty} = 0$. Після ще одного інтегрування, яке здійснимо по частинах, одержимо

$$\varphi(z) - \varphi(-\infty) = -4\pi z \int_{-\infty}^z dz' \rho(z') + 4\pi \int_{-\infty}^z dz' z' \rho(z'). \quad (3)$$

Коли $z \rightarrow \infty$, перший інтеграл прямує до нуля, оскільки провідник вважається незарядженим. Тому

$$\varphi(+\infty) - \varphi(-\infty) = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} dz' z' \rho(z'). \quad (4)$$

Якщо кристал електронейтральний, то інтеграл у правій частині (4) є дипольним моментом зарядів, розташованих поблизу поверхні. Розподіл зарядів має характер подвійного шару, в якому заряди протилежних знаків розділені в просторі. Очевидно, що поверхні кристала, орієнтовані в нееквівалентних кристалографічних напрямках, мають різну густину поверхневих іонів. Внаслідок цього часткове проникнення вільних електронів за межі кристала також буде різним. Саме ця обставина визначає відмінності дипольних моментів, а значить, і індукованих диполями різниць потенціалів (заданих виразом (4)) при переході через дипольний шар. Тому роботи виходу з різних граней кристала є різними.

Описана вище фізична картина лежить в основі багатьох контактних явищ. Як приклад розглянемо контакт двох провідників (1,2), показаних на Рис. 2.

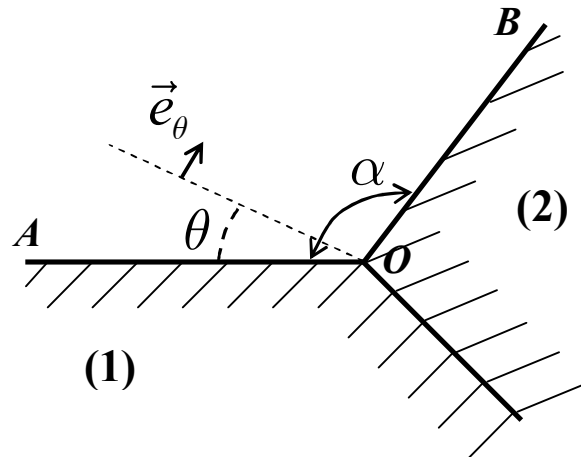


Рис. 2. Поперечний переріз двох прилеглих один до одного провідників 1 та 2.

Кут між вільними поверхнями AO та OB дорівнює α . Позначимо потенціали на цих поверхнях відповідно φ_1 та φ_2 . Контактна різниця потенціалів φ_{12}

визначається як $\varphi_2 - \varphi_1$. Можна легко встановити зв'язок між контактною різницею потенціалів та роботами виходу з металів 1 (U_1) та 2 (U_2). Для цього потрібно врахувати, що електронам для виходу з металу 1 потрібно виконати роботу $U_1 - e\varphi_1$. Наявність додаткової енергії $e\varphi_1$ зменшує роботу виходу, коли $e\varphi_1 > 0$, і збільшує, коли $e\varphi_1 < 0$ (вважаємо, що $\varphi_1 = 0$, коли другий метал відсутній). Після утворення контакту електронний потік від металу з меншим значенням U переважає потік у зворотному напрямку, і в металах 1 та 2 з'являться некомпенсовані позитивні та негативні заряди, які є джерелом електричного поля та різниці потенціалів $\varphi_2 - \varphi_1$ між поверхнями. Очевидно, що стаціонарний стан з'являється тоді, коли величини потоків в обох напрямках однакові. Умовою цього є рівність

$$U_1 - e\varphi_1 = U_2 - e\varphi_2. \quad (5)$$

Отже значення контактної різниці потенціалів можна записати у вигляді

$$\varphi_{12} = (U_2 - U_1) / e.$$

За наявності різниці потенціалів між двома провідниками у просторі між ними існує електричне поле \vec{E} . Якщо вважати область контакту плоскою (принаймні там, де провідники доторкаються один до одного), потенціал поля можна знайти з розв'язку рівняння Лапласа $\Delta\varphi = 0$, де

$$\Delta\varphi = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \theta^2} = 0, \quad (6)$$

(r, θ - полярні координати з початком у точці O). Розв'язки $\varphi(r, \theta)$ дорівнюють значенням φ_1 та φ_2 , коли $\theta = 0$ та α , відповідно. Якщо поблизу точки $r = 0$ розкласти $\varphi(r, \theta)$ в ряд по малих значеннях r , то основним членом розкладу є функція лише від θ ($\varphi = \varphi(\theta)$). Після підстановки цього значення φ в (6) одержимо розв'язок у вигляді

$$\varphi = \frac{\varphi_{12}}{\alpha} \theta, \quad (7)$$

де однією буквою φ позначена різниця $\varphi - \varphi_1$.

Як видно з (7), екіпотенціальними лініями є прямі, що виходять з точки O (зокрема, це пунктирна лінія на Рис. 2). Напруженість електричного поля є перпендикулярною до екіпотенціальних ліній (на рисунку її напрямок показано вектором \vec{e}_θ). Значення напруженості дорівнює

$$E = -\frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} = -\frac{\varphi_{12}}{\alpha} \frac{1}{r}. \quad (8)$$

Величина електричного поля обернено пропорційна відстані r . Отже, поле E в області біля ребра може бути досить великим. Для оцінки використаємо значення $|U_1 - U_2| \sim 0.2 \text{ eV}$, що часто зустрічається в літературі. Електричне поле на відстані $r = 2 \text{ nm}$ і при куті $\alpha \sim \pi$ досягає значення $\sim 3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$.

Наявність сильного поля може істотно впливати на динаміку та умови рівноваги наноструктур. Зокрема, такий вплив може бути значним при проходженні близько від зразка металізованого зондуючого елемента (cantilever) атомного силового мікроскопа.

Таммівські поверхневі стани електронів (одновимірна модель).

Щойно проаналізований нами колективний ефект, а саме – вплив неоднорідності розподілу заряду поблизу поверхні кристала на роботу виходу, не є єдиним поверхневим явищем. Ігорем Таммом у 1932 році були передбачені і теоретично досліджені зв’язані стани електронів на вільній поверхні кристала. Їх існування виявлено експериментально при вивченні контактних явищ. Далі проаналізуємо можливість утворення таких станів на прикладі одновимірної періодичної структури, обмеженої з одного боку (Рис. 3). Відповідну структуру потенціальної енергії можна використати як спрощену модель, на основі якої можна пояснити наявність розв’язків одноелектронного рівняння Шредінгера, які експоненціально затухають при віддаленні від поверхні в обох напрямках.

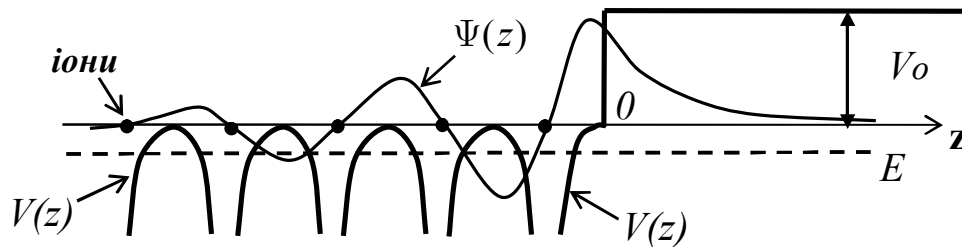


Рис. 3. В точці $z = 0$ закінчується періодична структура. Жирною лінією показано потенціальну енергію $V(z)$, яка зліва від поверхні ($z < 0$) є періодичною функцією, а справа ($z > 0$) - дорівнює V_0 . Пунктирною лінією показано енергію електрона, що відповідає стану $\Psi(z)$. Показано, що амплітуда хвильової функції затухає зі збільшенням відстані до поверхні. Це означає, що такий стан є локалізованим, тобто поверхневим станом.

Рівняння Шредінгера в одновимірному випадку має вигляд :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) \right] \Psi(z) = E \Psi(z), \quad (9) \text{ де}$$

m - маса електрона, $E < V_0$. Очевидно, що в області $z > 0$, де потенціальна енергія є постійною величиною, розв’язок для $\Psi(z)$, який повинен бути скінченним при $z \rightarrow \infty$, має вигляд

$$\Psi(z \geq 0) = \Psi_1(z) = A \exp \left\{ -\frac{z}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} \right\}, \quad (10)$$

де A - постійна, яка визначається з умов нормування усієї хвильової функції та “зшивки” з розв’язком в області $z < 0$. Останній запишемо у вигляді

$$\Psi(z \leq 0) = \Psi_2(z) = c_1 e^{ikz} u_k(z) + c_2 e^{-ikz} u_{-k}(z), \quad (11)$$

де $e^{\pm ikz} u_{\pm k}(z)$ є функціями Блоха, що розглянуті нами раніше. Очевидно, що розв’язки з дійсними значеннями хвильових векторів k повторять ті ж самі, що й знайдені для випадку нескінченного кристалу. Причиною такої ситуації є те, що і скінченний, і нескінченний кристали можна уявити як об’єкти, розміри яких прямують до нескінченності. Важливо підкреслити, що у випадку нескінченного кристала значення k не можуть бути комплексними, оскільки хвильова функція $\Psi(z)$ стає нескінченною хоча б на одному з напрямків, коли $|z| \rightarrow \infty$.

Ситуація стає іншою, коли врахувати обмеженість кристала. Припустимо існування комплексних значень $k = k' + ik''$. Нехай $k'' < 0$. Тоді у виразі (10) потрібно покласти $c_2 = 0$, оскільки експонента $e^{-ikz} \rightarrow \infty$, коли $z \rightarrow -\infty$. У цьому випадку умови “зшивки” хвильової функції та її похідної в точці $z = 0$ набувають вигляду:

$$\begin{aligned} c_1 u_k(0) &= A, \\ c_1 \left[iku_k(0) + u_k'(0) \right] &= -A \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Система двох однорідних рівнянь (12) має ненульовий розв’язок, коли

$$E = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left[k - i \frac{u_k'(0)}{u_k(0)} \right]^2. \quad (13)$$

В цьому можна легко пересвідчитись, підставивши значення A з першого рівняння (12) в друге і скоротивши останнє на c_1 . Для знаходження енергії рівня E необхідно: (i) врахувати, що k є комплексним числом; (ii) з розв’язку рівняння Шредінгера (9) знайти відношення $u_k'(0)/u_k(0)$. І. Тамм показав, що якщо потенціал $V(z)$ апроксимувати прямокутними виступами (модель Кроніга-Пенні), то за певних умов у кожній забороненій зоні енергії з’являється один поверхневий рівень. Хвильова функція електрона, що знаходиться на поверхневому рівні, експоненціально зменшується як у бік вакууму, так і всередину кристала (див. випадок $c_2 = 0$). В тривимірному кристалі внаслідок трансляційної симетрії в площині поверхні локалізований рівень перетворюється в поверхневу енергетичну зону. Локалізовані електрони можуть переміщатись вздовж поверхні, в результаті чого з’являється додаткова (поверхнева) провідність.

Кількість поверхневих станів оцінюється відношенням S/s_0 , де S, s_0 - площі поверхні та двовимірної примітивної комірки, відповідно. Для типових металів густина таких станів є величиною порядку 10^{15} cm^{-2} .

Екранування поля поверхневим зарядом.

Якщо металевий зразок знаходиться в постійному електричному полі, то воно майже не проникає в його об'єм. Це відбувається тому, що зовнішнє поле індукує поверхневий заряд, поле якого в об'ємі металу спрямоване протилежно до прикладеного поля і повністю компенсує останнє, тобто екранує його. Розглянемо детальніше це явище.

Електрони провідності металу будемо описувати моделлю “желе”. Їх густина у фазовому просторі (\vec{r}, \vec{p}) - просторі задається функцією розподілу $f(\vec{r}, \vec{p})$, яка повинна задовольняти кінетичне рівняння. У стаціонарному випадку це рівняння має вигляд

$$\left(\vec{v} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + e\vec{E} \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \right) f(\vec{r}, \vec{p}) = -\hat{\nu}\{f\}, \quad (14)$$

де $\vec{v} = \frac{\partial \varepsilon_{\vec{p}}}{\partial \vec{p}}$ - швидкість електрона, $\varepsilon_{\vec{p}}$ - його енергія, \vec{E} - стаціонарне

електричне поле, $\hat{\nu}\{f\}$ - інтеграл зіткнень, який описує вплив процесів взаємодії електронів з домішками, фононами та міжелектронної взаємодії.

В об'ємі металу поле \vec{E} задовольняє рівняння Пуассона

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi\rho, \quad (15)$$

де ρ - густина заряду. Якщо вважати іони металу “закріпленими” у вузлах решітки (тобто вважаємо, що прикладене електричне поле не впливає на розташування іонів), то значення ρ визначатиметься лише електронним розподілом:

$$\rho = e \sum_{\vec{p}, s} f(\vec{r}, \vec{p}), \quad (16)$$

де знак “s” означає спінову змінну.

У випадку слабких полів у рівнянні (14) можна замінити $e\vec{E} \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{p})}{\partial \vec{p}}$

на $e\vec{E} \frac{\partial f_{eq}}{\partial \vec{p}}$, де $f_{eq} \equiv f_{eq}(\varepsilon_{\vec{p}} - \varepsilon_F)$ - рівноважна функція розподілу Фермі-

Дірака, ε_F - енергія Фермі. Тоді, враховуючи, що

$(\partial f_{eq} / \partial \vec{p}) = -\vec{v} (\partial f_{eq} / \partial \varepsilon_F)$, рівняння (14) зводиться до

$$\vec{v} \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{p})}{\partial \vec{r}} = e\vec{v}\vec{E} \frac{\partial f_{eq}}{\partial \varepsilon_F} - \hat{v}\{f\}. \quad (17)$$

Будемо вважати, що характерна довжина неоднорідності функції розподілу, спричиненої зовнішнім полем, значно менша довжини вільного пробігу електронів. Тоді інтегралом зіткнень у правій частині (17) можна знехтувати і ми одержимо

$$\vec{v} \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{p})}{\partial \vec{r}} = e\vec{v}\vec{E} \frac{\partial f_{eq}}{\partial \varepsilon_F}. \quad (18)$$

Для з'ясування фізичної картини розглянемо найпростіший випадок напівнескінченного кристала з плоскою поверхнею, перпендикулярно до якої

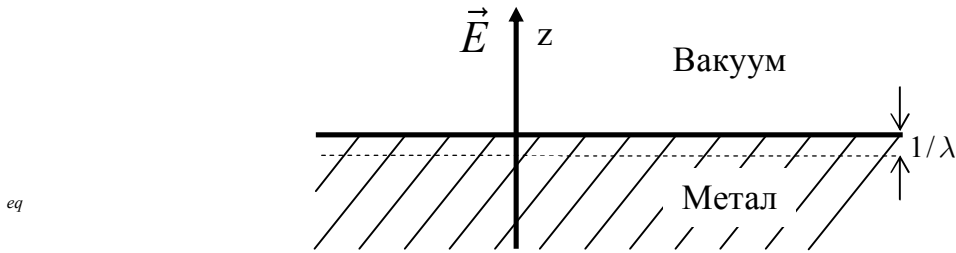


Рис.4. Область індукованого заряду знаходиться в поверхневому шарі, товщина якого $1/\lambda$.

направлене зовнішнє поле. Враховуючи симетрію системи, можна вважати, що $f(\vec{r}, \vec{p}) = f(z, \vec{p})$. Тоді $\vec{v} \frac{\partial f(z, \vec{p})}{\partial \vec{r}} = v_z \frac{\partial f(z, \vec{p})}{\partial z}$, $\vec{v}\vec{E} = v_z E$. Тоді обидві частини рівняння (18) можна поділити на v_z і воно перепишеться у вигляді

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{p})}{\partial z} = eE \frac{\partial f_e}{\partial \varepsilon_F}. \quad (19)$$

Помножимо обидві частини (19) на e , потім просумуємо по усіх одноелектронних станах і візьмемо похідні від обох частин такого рівняння. В результаті одержимо

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} = e^2 \frac{\partial E}{\partial z} \frac{\partial n_e}{\partial \varepsilon_F}, \quad (20)$$

де n_e - концентрація електронів. З рівн. (15) видно, що у нашому випадку

$$\frac{\partial E}{\partial z} = 4\pi\rho. \quad \text{Тоді рівн. (20) зводиться до}$$

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} = \lambda^2 \rho, \quad (21)$$

де $\lambda^2 = 4\pi e^2 \frac{\partial n_e}{\partial \varepsilon_F}$. З одержаного рівняння та геометрії задачі випливає, що

густина заряду в металі залежить від z як $\rho \sim e^{z\lambda}$. Такою ж буде залежність поля від відстані до поверхні. Для виродженого електронного газу металу $n_e \sim \varepsilon_F^{3/2}$ і тоді

$$\lambda^2 = 6\pi e^2 \frac{n_e}{\varepsilon_F}. \quad (27)$$

Величина λ^{-1} є радіусом екранування, тобто відстанню, на якій поле зменшується в e раз. Для типових металів можна покласти $n_e \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $\varepsilon_F \sim 5eV$. Тоді $\lambda^{-1} \sim 0.6A^\circ$. Як бачимо, радіус екранування на порядок менший постійної ґратки. Ця обставина вказує на те, що екранування істотно зменшує ефективність міжелектронної взаємодії та взаємодії електронів провідності з іонними остовами.

Повертаючись до рис. 1, можемо стверджувати, що екрануючий заряд локалізується в дуже тонкому поверхневому шарі, товщина якого $\sim 0.6A^\circ$. При практичних розрахунках часто можна нехтувати товщиною шару, вважаючи екрануючий заряд поверхневим зарядом.

Зміни кристалічної структури поблизу металічної поверхні.

На атоми, що знаходяться біля поверхні, діють дещо інші сили з боку основного масиву, ніж на віддалені атоми. Тому рівноважна структура приповерхневих шарів дещо інша, ніж у об'ємних. Іншими можуть бути не лише відстані між шарами, але і симетрія двовимірних поверхневих структур. Зазвичай, відстань між поверхневими шарами зменшується.

Зміни кристалічної структури поблизу металічної поверхні.

На атоми, що знаходяться біля поверхні, діють дещо інші сили з боку основного масиву, ніж на віддалені атоми. Тому рівноважна структура приповерхневих шарів дещо інша, ніж у об'ємних. Іншими можуть бути не лише відстані між шарами, але і симетрія двовимірних поверхневих структур. Зазвичай, відстань між поверхневими шарами зменшується.

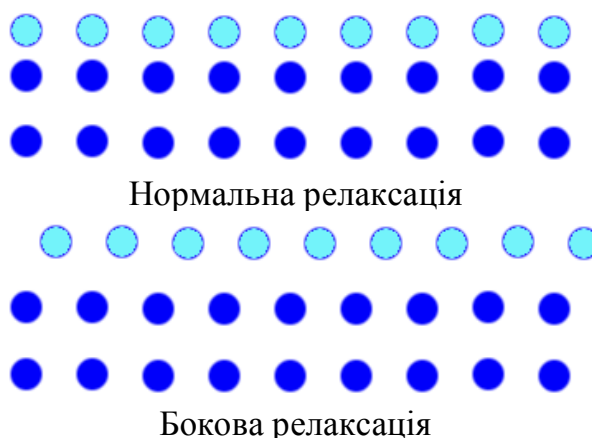


Рис. 5. На верхній частині рисунка показана звичайна релаксація; на нижній - зсунута релаксація.

Коли зміщення окремих атомів відбувається у перпендикулярному до поверхні напрямку, таке явище називається простою поверхневою релаксацією (normal relaxation). Інколи поверхневі шари зазнають ще й бокового зсуву. Таке явище називається зсунутою релаксацією (lateral relaxation).

Явище релаксації поверхні було відкрите методом дифракції повільних електронів (LEED –low-energy electron diffraction). На експерименті було помічено зміщення верхнього шару на 1-10%. При цьому структура поверхні (симетрія) могла залишатись незмінною. Менша релаксація спостерігалась на щільно-упакованих гранях. Те ж саме було у випадку шорстких поверхонь.

Коли змінюється симетрія чи структура поверхневого шару, то таке явище називається реконструкцією поверхні (surface reconstruction). На рис. 6 схематично показано, що внаслідок реконструкції відстані між атомами поверхневого шару збільшилися.

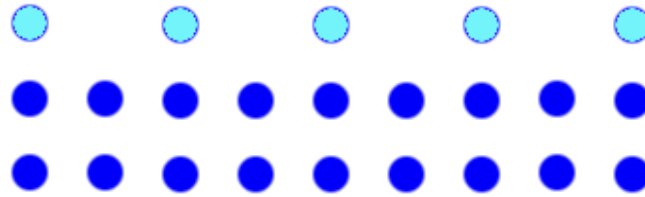


Рис. 6. Приклад реконструкції поверхні: у верхньому шарі відстані між атомами збільшилась вдвоє.

Інколи в кристалах спостерігається явище сегрегації, коли атоми одного типу (наприклад, в твердих розчинах чи сплавах) дифундують до поверхні, звільняючи своє місце для атомів іншого типу. Внизу на рисунку червоним кольором показано розчинені в кристалі домішки (ліва частина). За наявності енергетично вигідних для них станів на поверхні вони дифундують у напрямку поверхні і з часом займають ці стани, як показано на правій частині рисю 7.

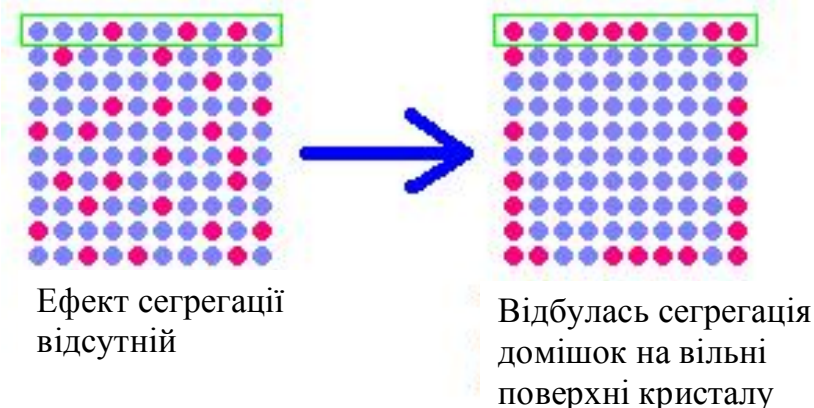


Рис. 7. Результатом сегрегації є переміщення розчинених у кристалі домішок до поверхні.

Коли система релаксує до рівноважного стану, тоді встановлюється стаціонарний розподіл частинок, який відповідає мінімуму вільної енергії. Процес сегрегації можна прискорюватись створенням напружень кристала (нерівноважна сегрегація). Такий спосіб впливу на кристал використовують на практиці (кування металу).

Литература

1. Э. Зенгуил, **Физика поверхности**, Москва, “Мир”, 1990 (536 с).
Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, **Электродинамика сплошных сред**, Москва, “Наука”, 1982 (620 с).
2. А.И. Ансельм, **Введение в теорию полупроводников**, Москва, “Наука”, 1978 (615 с).