

3.7. Поверхностная (проектированная) зона Бриллюэна

Для объема



Зонная теория

Одноэлектронные волновые функции

Функции Блоха



$$\psi_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{r}))$$

\mathbf{k} - трехмерный волновой вектор

$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ инвариантна относительно трансляции на любой вектор решетки \mathbf{R}_i :



$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i)$$

Дисперсионные зависимости $\varepsilon(\mathbf{k})$

Анализ $\varepsilon(\mathbf{k})$ проводят используя понятие зоны Бриллюэна

Зона Бриллюэна



Ячейка Вигнера-Зейтца в пространстве импульсов

Физические величины



Периодические функции по \mathbf{k} , период равен вектору обратной решетки \mathbf{G}



Состояния с \mathbf{k} и $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ физически эквивалентны

Нет однозначного соответствия между волновым вектором и энергией.

Можно анализировать зависимость $\epsilon(\mathbf{k})$ в пределах только первой зоны

Нет однозначного соответствия между волновым вектором и энергией.

Металл со свободными электронами, простая кубическая решетка

Зона Бриллюэна - куб с ребрами длиной $2\pi/a$

Ряд точек и направлений представляют наибольший интерес

Наличие у них элементов симметрии облегчает расчеты.

Нет однозначного соответствия между волновым вектором и энергией.

Приведенная зона Бриллюэн
а

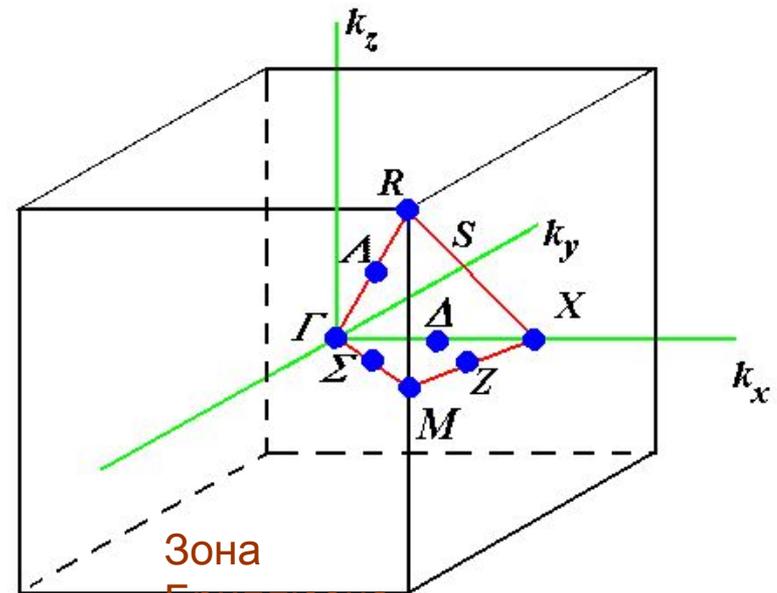
Металл со свободными электронами,



$$-\pi/a \leq k_i \leq \pi/a$$



Приведенная зона Бриллюэна



Зона Бриллюэна - куб с ребрами длиной $2\pi/a$

$\varepsilon(\mathbf{k})$ при изменении \mathbf{k} вдоль направления [001]
 (Δ) от точки Γ до X.

$\varepsilon(\mathbf{k})$ при изменении \mathbf{k} вдоль направления [001]
 (Δ) от точки Γ до X.



$$k_y = k_z = 0, \\ 0 \leq k_x \leq \pi/a$$

Уравнение Шредингера



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = \varepsilon \psi$$

$$\psi = \exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{G})r),$$

$$\mathbf{G} = 2\pi/a(n_1 \mathbf{i}_x + n_2 \mathbf{i}_y + n_3 \mathbf{i}_z)$$

$\mathbf{i}_x, \mathbf{i}_y, \mathbf{i}_z$ - единичные орты

n_i - любые целые числа

Будем измерять \mathbf{k} в величинах, кратных $2\pi/a$:

$$\mathbf{k} = 2\pi/a(\xi, \eta, \zeta) = 2\pi/a(\xi \mathbf{i}_x + \eta \mathbf{i}_y + \zeta \mathbf{i}_z),$$

Пределы изменения ξ, η, ζ - от 0 до 1/2.

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{4\pi}{a^2}\right) [(\xi - n_x)^2 + (\eta - n_y)^2 + (\zeta - n_z)^2] = \varepsilon$$

Введем безразмерную величину



$$\lambda = 2ma^2 \varepsilon / 4\pi \hbar^2$$

$$\lambda = (\xi - n_1)^2 + (\eta - n_2)^2 + (\zeta - n_3)^2$$

$$\lambda_{\Delta} = (n_1 - \xi)^2 + n_2^2 + n_3^2$$

$$\lambda = (\xi - n_1)^2 + (\eta - n_2)^2 + (\zeta - n_3)^2$$

Точка Γ $\implies \xi = \eta = \zeta = 0 \implies \lambda_{\Gamma} = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$

Минимальная энергия при $n = (0, 0, 0) \implies \lambda = 0$

Вдоль оси Δ . $\implies \eta = \zeta = 0 \rightarrow k_y = k_z = 0$

Направление $[100]$

Точка X

$$\lambda_X(n_1, n_2, n_3) = (n_1 - 1/2)^2 + n_2^2 + n_3^2$$

$$\lambda_{\Delta} = (n_1 - \xi)^2 + n_2^2 + n_3^2$$

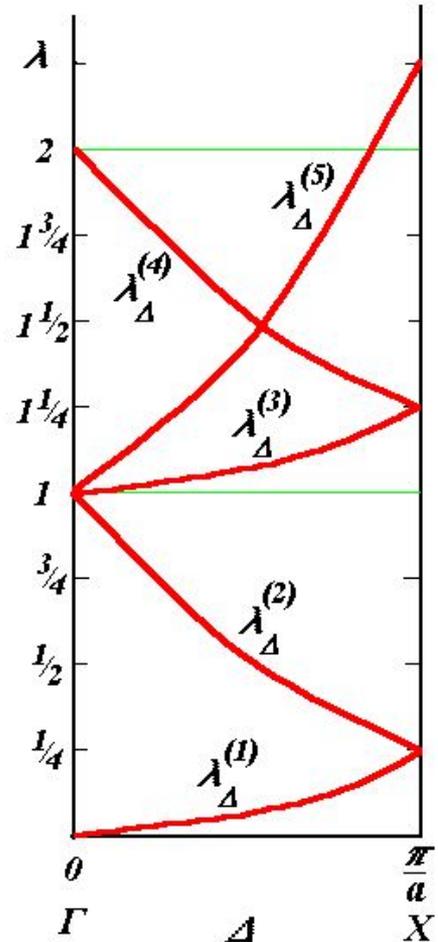
$n = (0, 0, 0) \implies \lambda_{\Delta}^{(1)}(0, 0, 0) = \xi^2$ и $\lambda_X(0, 0, 0) = 1/4$

$n = (1, 0, 0) \implies \lambda_X^{(2)}(1, 0, 0) = 1/4$ $\lambda_{\Gamma}^{(2)} = 1$ $\lambda_{\Delta}^{(2)} = (1 - \xi)^2$

$n = (0, 1, 0), (0, 0, 1), (0, \bar{1}, 0), (0, 0, \bar{1}) \implies \lambda_{\Delta}^{(3)} = \xi^2 + 1$

$\lambda_{\Delta}^{(3)}$ вырождена четырехкратно.

$n = (1, 1, 0) \implies \lambda_{\Delta}^{(4)} = (1 - \xi)^2 + 1$



Дисперсионные зависимости усложняются при учете периодического потенциала



- Появление энергетических щелей на границах зон Бриллюэна
- Понижение кратности вырождения
- Изменение формы дисперсионных зависимостей и т.д.

Кристалл, ограниченный поверхностью

Поверхность при $z = 0$

Трансляционная симметрия сохраняется по координатам x и y

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{u} + \mathbf{z})$$

$$\psi = \psi_{k_{\perp}}(z) \exp(i(\mathbf{k}_{\parallel}(\mathbf{x})\mathbf{u})),$$

\mathbf{u} - вектор двумерной поверхностной решетки

\mathbf{k}_{\parallel} - волновой вектор двумерной решетки, параллельной поверхности.

Сведение симметрии к двум измерениям равносильно тому, что элементарная ячейка кристалла простирается до бесконечности в направлении, перпендикулярном поверхности

Удобно использовать зону Бриллюэна

Удобно использовать зону Бриллюэна

Расширяем элементарную ячейку вдоль оси z



Длина грани по оси k_z ($2\pi/a_z$) в обратном пространстве уменьшается.

“Сплющиваем” зону Бриллюэна

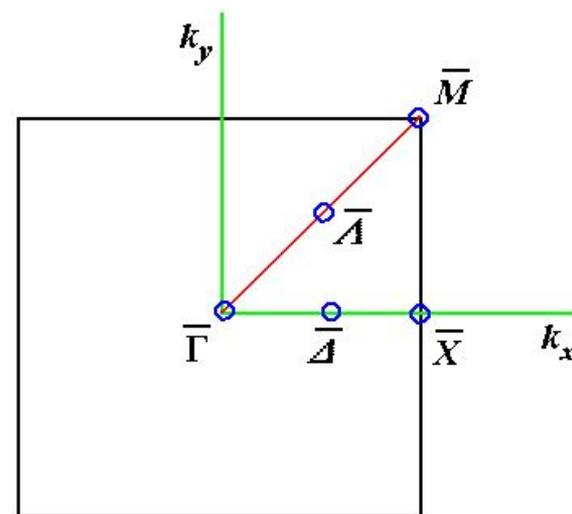
В пределе



ЗБ двумерна, что соответствует размерности “хорошего” квантового числа $k_{||}$



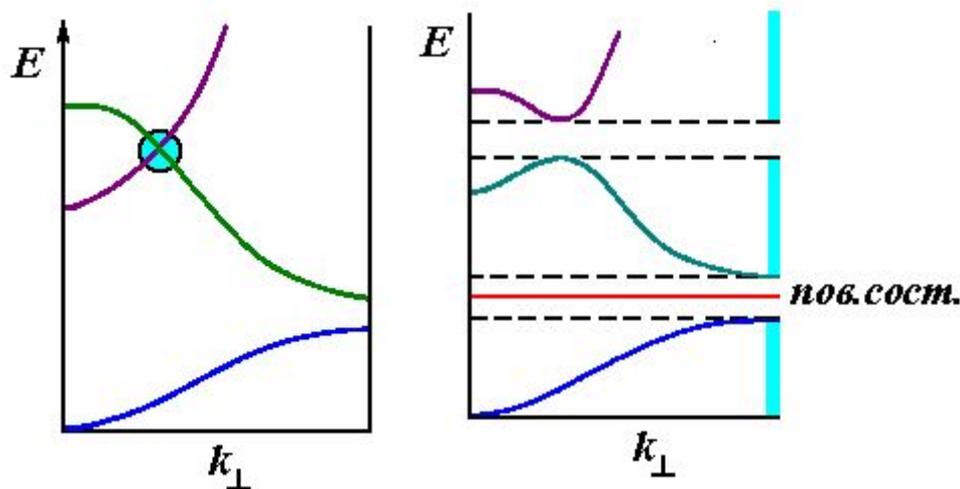
Поверхностная (“проектированная”) зона Бриллюэна



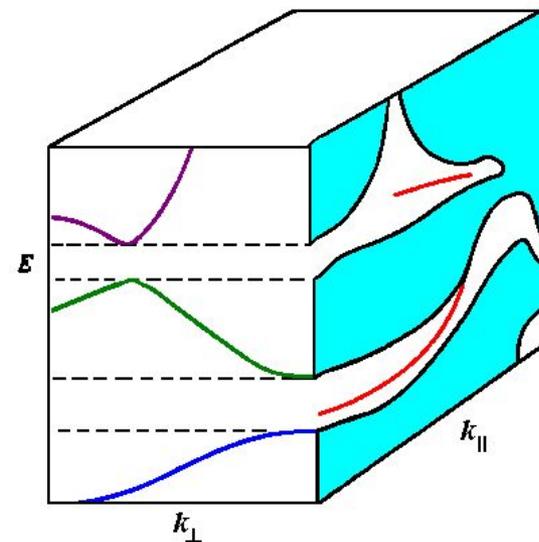
Над обозначениями точек и направлений ставится черта

“Сплющивание” не приводит к изменению спектра объемных собственных состояний с фиксированным k_{\parallel} и различными k_{\perp}

“Сплющивание” не приводит к изменению спектра объемных собственных состояний с фиксированным k_{\parallel} и различными k_{\perp}



Для фиксированного значения k_{\parallel} существует не одно дискретное собственное значение E , а некоторый континуум



Каждому из состояний, находящимся в голубой области может быть сопоставлено по меньшей мере одно объемное состояние.

В случае полупроводника или диэлектрика на проекции объемных состояний должен иметься энергетический зазор по всей ПЗБ.

В случае полупроводника или диэлектрика на проекции объемных состояний должен иметься энергетический зазор по всей ПЗБ.

Поверхностные состояния могут существовать для некоторого интервала значений k_{\parallel}



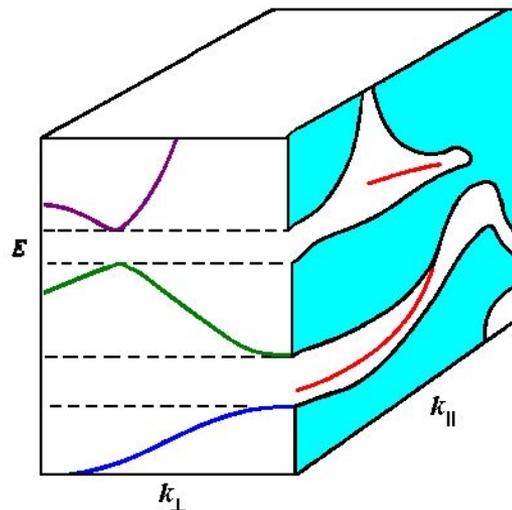
Зона поверхностных состояний.

Если в бесконечном кристалла в некотором интервале E нет разрешенных состояний той же симметрии ни при каком значении k_{\perp} , то электроны на ПС локализованы у поверхности

Их волновые функции экспоненциально затухают при удалении от поверхности как в сторону вакуума, так и в сторону объема



Связанные поверхностные состояния
Энергетические уровни -
- связанные поверхностные уровни
Связанная поверхностная зона



Возрастает амплитуда у поверхности. При удалении вглубь амплитуда убывает, однако значительно медленнее, чем экспоненциально

Если энергетический уровень ПС совпадает с собственными значениями бесконечного объемного кристалла



Имеется взаимодействие состояний, отвечающих одинаковой собственной энергии

Резонанс



Возрастает амплитуда у поверхности. При удалении вглубь амплитуда убывает, однако значительно медленнее, чем экспоненциально

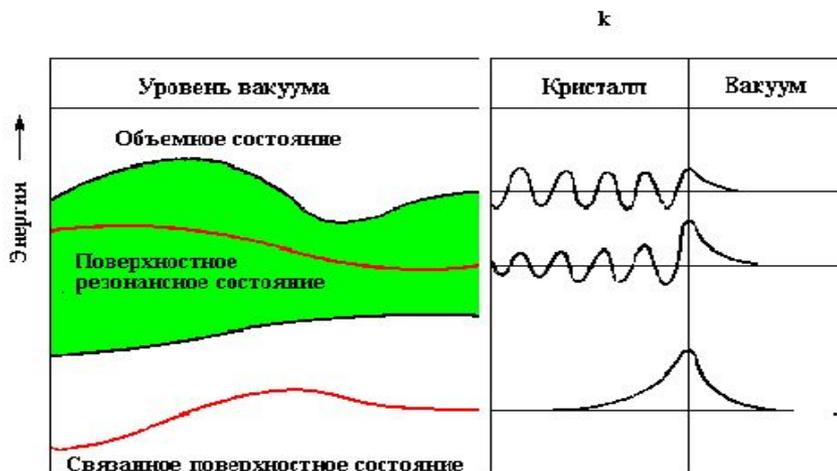


Резонансные поверхностные состояния

Если собственные значения энергии электронов кристалла с поверхностью совпадают с таковыми для бесконечного кристалла, то соответствующие им волновые функции распространяются в объем кристалла без затухания



Объемные уровни



Часто наблюдается реконструкция.
Размеры элементарной
ячейки изменяются.

Если симметрия поверхностного
слоя не отличается от
имеющейся в объеме



Проектирование не сложно

Однако Часто наблюдается
реконструкция.
Размеры элементарной
ячейки изменяются.



Изменяются величины
векторов обратной решетки,
размеры зоны Бриллюэна

$Si(111)$

Идеальная
структура (1×1)

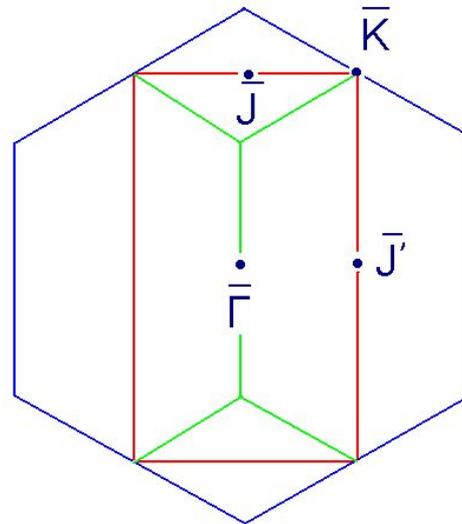


ПЗБ - шестиугольник

Структура (2×1)



ПЗБ - прямоугольник,
вписанный в шестиугольник



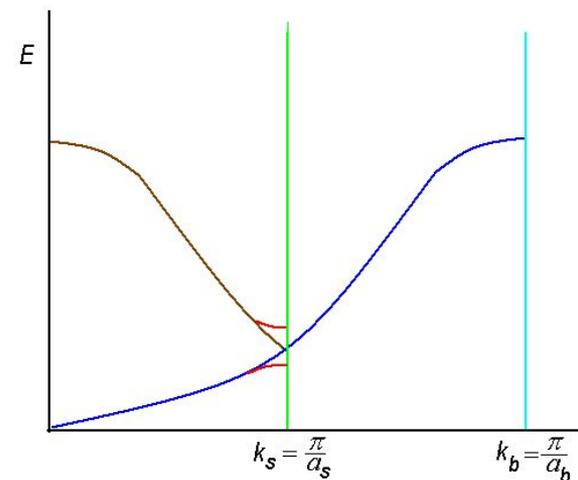
Некоторые области ПЗБ дважды или большее число раз покрыты проекциями точек объемной ЗБ.

Может быть не достаточно простого сдвига “выступающих” частей дисперсионной кривой

На границе зоны
вырождение



Расщепление электронных состояний, появление запрещенного энергетического интервала



В результате



Некоторые области ПЗБ дважды или большее число раз покрыты проекциями точек объемной ЗБ.

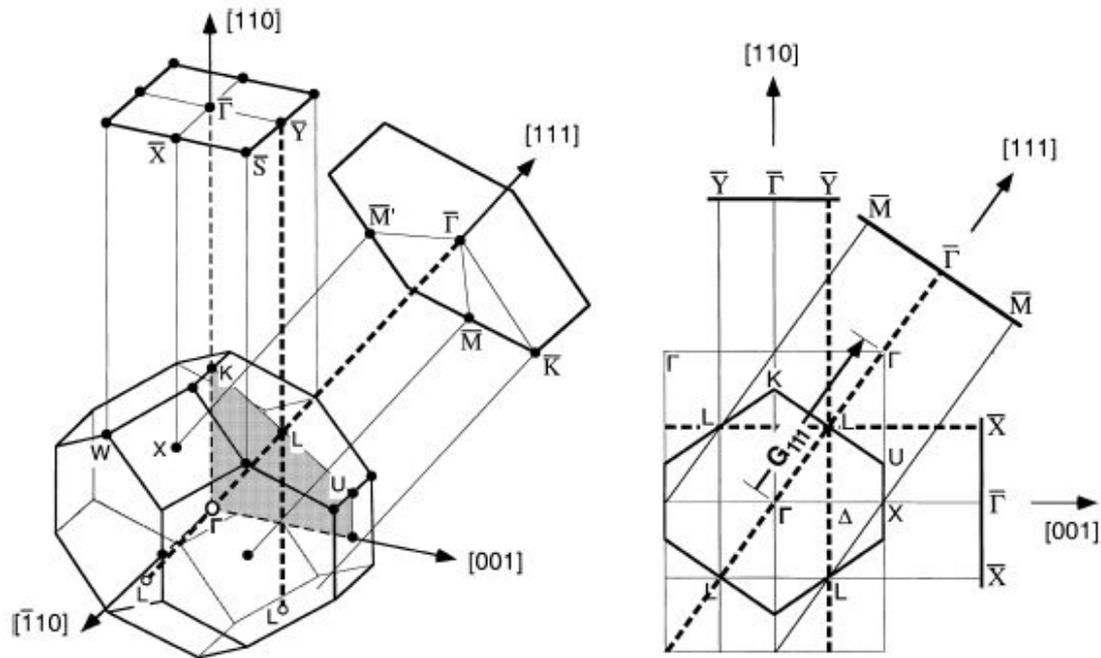
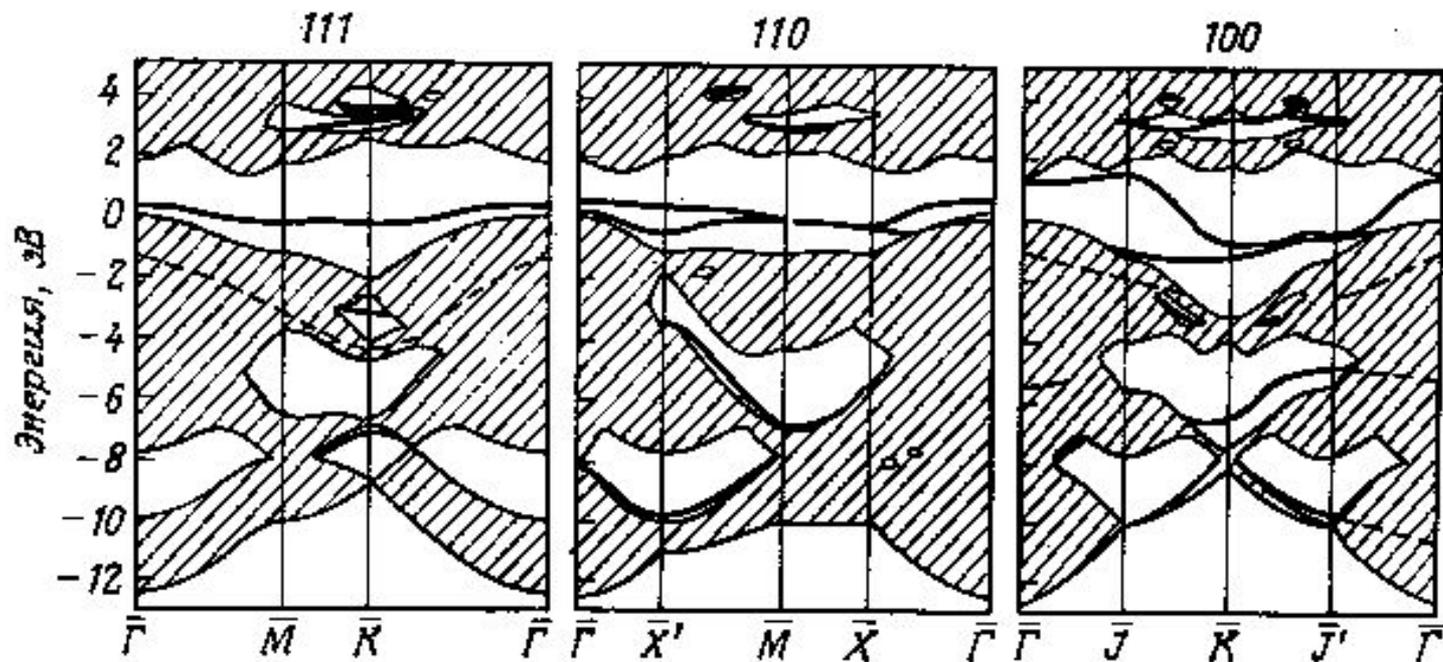


Fig. 5 Bulk Brillouin zone of fcc crystals and the associated surface Brillouin zones of (1 1 1) and (1 1 0) surfaces. Left: 3D view. Right: 2D cut in the Γ KLU plane. Thick dashed lines indicate the lines in k -space for the projection of the bulk band structure at fcc(1 1 1) $\bar{\Gamma}$, fcc(1 1 0) \bar{Y} and fcc(0 0 1) \bar{X} , respectively. The arrow indicates the reciprocal lattice vector g associated with the bulk band gap at the L-point.



Проекция объемных зон (заштриховано), поверхностные состояния (сплошные кривые) и резонансы (штриховые кривые) для трех идеальных поверхностей кремния