

## Об электронных состояниях, локализованных на межкристаллитных и двойниковых границах

Э. П. Фельдман, В. М. Юрченко

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,  
Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72  
E-mail: feldman@host.dipt.donetsk.ua*

Статья поступила в редакцию 9 марта 1998 г., после переработки 10 апреля 1998 г.

Утверждается, что электрон может оказаться в состоянии, локализованном на межкристаллитной, двойниковой границе, дефекте упаковки, независимо от конкретной структуры переходной области. Существенна лишь неперіодичність «в целом» кристалла, содержащего такую границу. Рассмотрена одномерная модель (две состыкованные решетки Кронига – Пенни), для которой определен спектр локализованных состояний. В спектре сложным образом чередуются зоны, содержащие один или два дискретных уровня.

Стверджується, що електрон може опинитися в стані, локалізованому на міжкристалітній, двійниковій межі, дефекті пакування, незалежно від конкретної структури перехідної області. Суттєвою є лише неперіодичність «у цілому» кристала, що вміщує таку межу. Розглянуто одновимірну модель (дві зістиковані решітки Кроніга – Пенні), для якої визначено спектр локалізованих станів. У спектрі складним чином чергуються зони, що вміщують один або два дискретних рівня.

PACS: 73.20.At, 73.20.Dx

1. В работе Тамма [1] было установлено, что электрон может связываться внешней поверхностью кристалла. Волновая функция электрона в таком локализованном вблизи поверхности состоянии убывает экспоненциально как внутрь кристалла, так и наружу. С внешней стороны электрон как бы запирается потенциальным барьером, а с внутренней — периодическим потенциальным рельефом. Таммом была предложена простая одномерная модель, позволяющая доказать возможность появления дискретных уровней, дать оценку их положения в зонной структуре, найти радиусы локализации соответствующих волновых функций. Существенно, что в модели Тамма наличие поверхности не сводится к локальному изменению потенциальной энергии. Соответствующая квантовомеханическая задача решается точно, а не в схеме теории возмущений.

В реальных кристаллах существенное влияние на электронный спектр могут оказать не только внешние поверхности, но и внутренние границы раздела. Речь идет прежде всего о межкристаллитных границах. Они разделяют

тождественные по своей структуре области, разориентированные и/или сдвинутые относительно друг друга. Вдоль двойниковых границ контактируют зеркально-симметричные кристаллиты.

Такого типа границы нарушают периодичность глобально, в макроскопических масштабах, так что поликристалл в целом отнюдь не является периодической структурой, несмотря на периодичность структуры отдельных кристаллитов. Эта особого рода неоднородность материала порождает качественно новые свойства, такие как появление зернограничных звуковых волн [2], дополнительные электро- и теплосоппротивление [3]. На зависимости энергии бикристалла от угла разориентации сопредельных кристаллитов появляются резкие минимумы при выделенных углах, отвечающих большой плотности совпадающих узлов, т.е. малому размеру решетки совпадающих узлов [4]. Вместе с тем указанные границы приносят в поликристалл локальные несовершенства, обусловленные структурой переходного слоя (толщина слоя обычно порядка межатомного

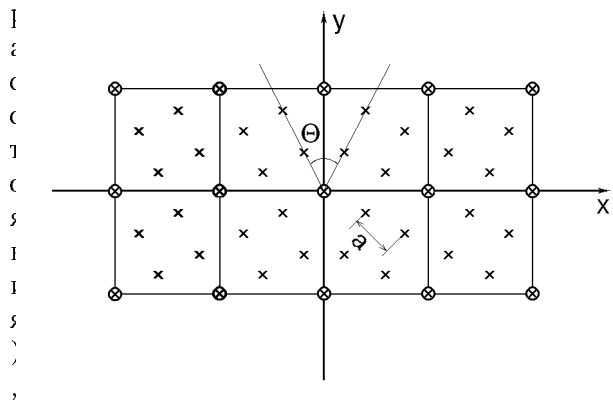


Рис. 1. Схематическое изображение симметричной границы наклона. Кружками выделена решетка совпадающих узлов.

орая сильно отличается от структуры примыкающих кристаллитов.

Такая природа границы определяет специфический вид потенциальной энергии электрона, движущегося в кристалле (используется одноэлектронное приближение). Для простоты рассмотрим бикристалл с границей раздела, совпадающей с плоскостью  $yz$ . Очевидно, что в общем случае потенциал электрона в бикристалле не может быть представлен в виде суммы периодического во всем пространстве потенциала и возмущения, локализованного вблизи  $x = 0$ . Такого рода представление игнорирует отсутствие глобальной периодичности и учитывает лишь изменения в структуре переходной области.

В частности, для симметричной границы наклона (см. рис. 1) или двойника потенциал правого кристаллита ( $x > 0$ ) является зеркальным отражением потенциала левого кристаллита,  $U(x) = U(-x)$ . Если граница — это дефект упаковки, то правый кристаллит сдвигается относительно левого на расстояние, отличное от периода решетки. В этих примерах структура бикристалла в целом неперiodична, причем локальные искажения в переходном слое практически отсутствуют.

В отличие от ситуации, рассмотренной Таммом, локализация состояний на межкристаллитных границах происходит вследствие запирания электрона между двумя потенциальными решетками. При этом энергия электрона может быть как больше, так и меньше высоты потенциального барьера, который может присутствовать, а может и отсутствовать в переходной области. Характеристики барьера сказываются лишь на деталях спектра (например, на конкретном расположении дискретных уровней в запрещенных зонах идеального

кристалла), но не на самом факте локализации и не на систематике состояний. Эта систематика определяется лишь потерей глобальной периодичности. Итак, при сколь угодно малом угле разориентации кристаллитов (в случае границы наклона) или сколь угодно малом относительном сдвиге кристаллитов (в случае дефекта упаковки или микротрещины) потенциальная энергия электрона не может быть представлена в виде суммы невозмущенного периодического потенциала и локального возмущения. Соответственно и некоторые существенные характеристики возникающего дискретного спектра (естественно, на фоне зонной структуры идеального кристалла) отличны от характеристик спектра, находимых, например, методом вырожденных локальных возмущений Лифшица (см., например, [5,6]). Так, в некоторых определенных запрещенных зонах могут появиться два дискретных уровня (при произвольном сдвиге решеток), в то время как теория локальных возмущений предписывает появление не более одного дискретного уровня в каждой такой зоне. Это отличие обусловлено поворотом всей макроскопической области, скажем, правого кристаллита относительно левого.

2. Строгое рассмотрение проблемы локализации в реальном трехмерном кристалле наталкивается на следующие основные трудности: а) атомы в приграничных слоях сдвигаются относительно своих позиций в идеальном кристалле; б) в трехмерном кристалле объемные энергетические зоны могут перекрываться; в) решение уравнения Шредингера, вообще говоря, не факторизуется в произведение функций, каждая из которых зависит лишь от одной координаты.

Но все-таки основные характеристики локализованных состояний (радиус локализации и энергию), а также систематику состояний можно получить путем обобщения результатов анализа одномерных моделей. Соответствующая аргументация (она приведена, например, в [1,10,11]) одинакова как для внешней поверхности, так и для внутренних границ и состоит, по существу, в том, что в блоховской функции определяющую роль играет модулирующий множитель  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ . Вместо одного (локализованного) состояния для одномерной модели в трехмерном случае имеется множество состояний, отличающихся проекцией квазиволнового вектора на плоскость границы. Остальные характеристики этих состояний

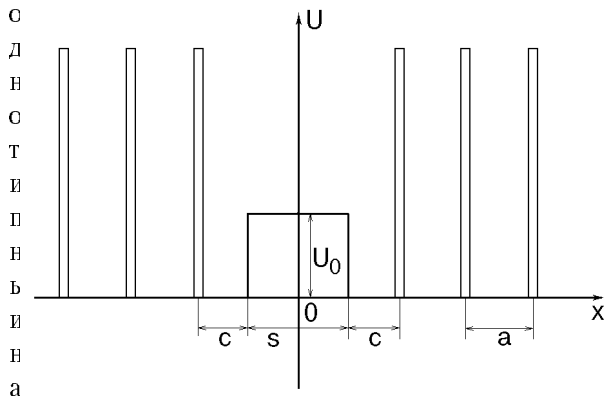


Рис. 2. Схематическое изображение потенциального рельефа.

дятся из анализа одномерной модели в направлении, перпендикулярном плоскости границы.

Для количественной и по возможности простой оценки локализации состояний, порождаемой внутренними границами, введем симметричный одномерный рельеф, изображенный на рис. 2. Этот рельеф при  $-s/2 < x < s/2$  представляет собой потенциальный барьер высотой  $U_0$ , а на интервалах  $-\infty < x < -s/2$  и  $s/2 < x < \infty$  — решетку Кронига—Пенни. Или, иначе, потенциальный рельеф рис. 2 строится из идеальной, бесконечной в обе стороны решетки Кронига—Пенни путем разрезания в точке  $x = 0$ , последующего смещения правой части относительно левой на величину  $2c + s - a$  ( $a$  — постоянная решетки) и вставки в образовавшийся просвет потенциального барьера. Подобная модель рассматривалась в [7] для энергий  $E < U_0$  и макроскопических  $s \gg a$ . Конечно, в этом пределе  $s \rightarrow \infty$  должны получаться таммовские поверхностные состояния. Нас будут интересовать состояния, локализованные вблизи начала координат. Соответствующие волновые функции должны экспоненциально убывать в обе стороны от границы (т.е. как при  $x \rightarrow \infty$ , так и при  $x \rightarrow -\infty$ ). При  $x > s/2$  искомая волновая функция будет иметь блоховский вид  $\psi(x) = e^{i\alpha x} u_\alpha(x)$ , причем комплексный показатель  $\alpha$  должен иметь положительную мнимую часть (такая функция соответствует состояниям в запрещенной зоне идеальной решетки). Поскольку потенциал симметричен, волновые функции будут либо симметричными, либо

антисимметричными. Если правая «полурешетка» сдвинута относительно левой на микроскопическое расстояние,  $|2c + s - a| \sim a$ , то имеет смысл изучать локализованные состояния не только (и даже не столько) с энергиями  $E < U_0$ , но и с энергиями, превышающими высоту барьера,  $E > U_0$ .

Нахождение волновых функций локализованных состояний и соответствующих энергетических уровней дискретного спектра в рассматриваемой одномерной модели представляет собой стандартную квантовомеханическую задачу. Поэтому нет необходимости приводить здесь детали расчета. Следует, однако, выделить ряд моментов и привести необходимые формулы.

Расчет производится в рамках точно решаемой модели. Связь между декрементом  $\alpha$  и энергией  $E$  электрона в модели Кронига—Пенни имеет хорошо известный вид [1]:

$$\cos(\alpha a) = P \frac{\sin \xi}{\xi} + \cos \xi \equiv S(\xi). \quad (1)$$

Здесь  $P$  — безразмерная мощность потенциала;  $\xi \equiv (\sqrt{2mE}/\hbar)a$ .

Значения энергии, для которых  $|S(\xi)| < 1$ , соответствуют разрешенным зонам; если же  $|S(\xi)| > 1$ , то имеем дело с запрещенными зонами. В одномерных моделях периодических структур, как известно, запрещенные зоны чередуются с разрешенными, т.е. нет наложения зон. В модели Кронига—Пенни верхние края разрешенных зон (т.е. нижние края запрещенных зон) находятся в точках  $\xi_n = n\pi$  ( $n = 1, 2, \dots$ ). На каждом энергетическом интервале  $n\pi < \xi < (n+1)\pi$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) расположены одна запрещенная зона (снизу) и одна разрешенная зона (сверху). В соответствии с таким расположением удобно перенумеровать запрещенные зоны — нулевая, первая, вторая и т.д. Внутри  $n$ -й запрещенной зоны соблюдается неравенство  $n\pi < \xi < (n + \gamma_n)\pi$ , причем величина  $\gamma_n$ , определяющая положение верхнего края этой зоны, меньше единицы,  $\gamma_n < 1$ . Асимптотически, при больших  $n$ , когда  $n \gg P$ ,  $\gamma_n \sim 2P/(n\pi)$ . Еще одна, помимо (1), связь между  $\alpha$  и  $E$  следует из условия сшивки волновых функций и их производных в точках  $x = \pm s/2$ . Если энергия электрона больше высоты барьера, то для четных волновых функций имеем

$$e^{i\alpha a} = \frac{2P \sin \xi}{\xi} + \cos \xi - \sin \xi \frac{\cos(\epsilon\sqrt{\xi^2 - q^2}) \sin \delta \xi + \sqrt{1 - (q^2/\xi^2)} \sin(\epsilon\sqrt{\xi^2 - q^2}) \cos \delta \xi}{\cos(\epsilon\sqrt{\xi^2 - q^2}) \cos \delta \xi + \sqrt{1 - (q^2/\xi^2)} \sin(\epsilon\sqrt{\xi^2 - q^2}) \sin \delta \xi}, \quad (2)$$

где введены обозначения:  $q^2 \equiv 2ma^2U_0/\hbar^2$ ;  $\varepsilon \equiv s/2a$ ;  $\delta \equiv c/a$ .

Подобная (2) связь получена и для нечетных волновых функций, но мы ее здесь не выписываем. Для энергий, меньших высоты барьера, уравнение (2) трансформируется путем аналитического продолжения. Уравнения (1) и (2) составляют систему, решения которой дают энергетические уровни и радиусы локализации волновых функций. Еще раз подчеркнем, что локализованным состояниям отвечают только те решения, для которых  $\alpha$  — комплексная величина с положительной мнимой частью,  $\text{Im } \alpha > 0$ ,  $\text{Re } \alpha = n\pi/a$ ,  $n$  — произвольное целое число. Исключение  $\alpha$  из (1) и (2) приводит к следующему уравнению для искомых энергетических уровней:

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\xi \sin \xi}{P} - \cos \xi \right) \left[ 1 - \frac{q^2}{2\xi^2} \pm \frac{q^2}{2\xi^2} \cos(2\varepsilon\sqrt{\xi^2 - q^2}) \right] = \\ & = \pm \cos[\xi(1-2\delta)] \left[ \left( 1 - \frac{q^2}{2\xi^2} \right) \cos(2\varepsilon\sqrt{\xi^2 - q^2}) \pm \frac{q^2}{2\xi^2} \right] \pm \\ & \pm \left( 1 - \frac{q^2}{\xi^2} \right)^{1/2} \sin[\xi(1-2\delta)] \sin(2\varepsilon\sqrt{\xi^2 - q^2}). \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь знаки «+» и «-» относятся соответственно к четным и нечетным волновым функциям. Непосредственно уравнение (3) отвечает «надбарьерным» состояниям, когда  $\xi^2 > q^2$ . Однако путем аналитического продолжения оно элементарно переписывается и для «подбарьерных» состояний. При этом соответствующие тригонометрические функции трансформируются в гиперболические.

В трансцендентное уравнение (3) входят несколько параметров, поэтому в общем случае его анализ затруднителен, да и вряд ли необходим. Поэтому мы остановимся на двух наиболее интересных случаях.

1. Ширина барьера  $s$  стремится к бесконечности,  $c = a$ , и  $q^2 > \xi^2$ . При этом уравнение (3) преобразуется в классическое уравнение Тамма [1] для поверхностных уровней:

$$\xi \operatorname{ctg} \xi = \frac{q^2}{2P} - \sqrt{q^2 - \xi^2}. \quad (4)$$

При больших, но конечных  $s$ , когда  $s/a \gg 1$ , каждый таммовский уровень расщепляется на два уровня, а величина расщепления экспоненциально мала ( $\sim e^{-s/a}$ ). Этот результат следует непосредственно из (3) (см. также [7]).

2. Пусть теперь высота барьера равна нулю ( $q = 0$ ). Это означает, что мы пренебрегаем изменением структуры в переходном слое и граница формируется только путем относительного сдвига правой и левой «полурешеток» на величину  $2c + s - a \equiv b$ . Тот же результат, что и сдвиг, дает отражение структуры относительно точки, находящейся на расстоянии  $(a+b)/2$  от узла идеальной решетки.

В рассматриваемой ситуации уравнение (3) сильно упрощается:

$$G(\xi) \equiv \frac{\xi \sin \xi}{P} - \cos \xi = \pm \cos \frac{b}{a} \xi. \quad (5)$$

Отметим, что функция  $G(\xi)$  по модулю меньше единицы как раз в запрещенных зонах. Рассмотрение графиков функций в левой и правой частях уравнения (5) показывает, что во всех зонах, кроме, быть может, нулевой, имеются два решения этого уравнения (для определенности считаем  $b/a < 1$ ). Локализованным приграничным (зернограничным) состояниям отвечают только те решения (5), энергия которых уменьшается с ростом  $b$ . Это понятно как из простых физических соображений, поскольку с ростом  $b$  уменьшается средний потенциал электрона в рассматриваемой структуре, так и подтверждается анализом системы (1), (2) после подстановки в (1) и (2) решений уравнения (5). Основной результат этого анализа состоит в том, что, как правило, при взятой наугад величине  $b/a$  спектр зернограничных состояний имеет сложное нерегулярное устройство типа «чертовой лестницы» и не сводится к спектру периодической системы с локальным возмущением. Именно, если найдутся такие целые положительные числа  $m$  и  $n$ , что выполняется неравенство

$$n < m \frac{a}{b} < n + \gamma_n, \quad (6)$$

то в  $n$ -й зоне будут находиться два уровня; в зонах, не удовлетворяющих неравенству (6), будет по одному уровню. Поскольку  $\gamma_n \lesssim 1$ , то по крайней мере не слишком больших  $n$  легко привести примеры, когда неравенство (6) удовлетворяется для большого числа зон. Так, если отношение  $a/b$  равно целому числу  $M$  плюс малая добавка  $\mu \ll 1$ , т.е. период решетки  $a$  почти кратен сдвигу  $b$ , то неравенство (6) выполняется для зон с номерами  $n = M, 2M, 3M$

и т.д., пока  $m\mu$  не превзойдет  $\gamma_n$ . А так как  $\mu$  может быть сколь угодно малой величиной, то в пределе каждая  $M$ -я зона будет содержать два дискретных уровня, а остальные — по одному. В действительности при конечных  $\mu$  чередование зон с двумя и одним уровнем будет носить чрезвычайно сложный и запутанный характер, определяемый как сдвигом  $b$ , так и «мощностью» потенциала  $P$ , в меру зависимости  $\gamma_n(P)$ .

Если сдвиг почти совпадает с периодом решетки, то почти во всех зонах будут расположены два уровня. Если равенство выполняется точно, то половина локализованных состояний исчезает (делокализуется, «въезжает» в разрешенные зоны), так что в каждой запрещенной зоне остается строго по одному уровню. Другими словами, при  $b \rightarrow a$  спектр радикально перестраивается. Это последнее утверждение соответствует физической картине, поскольку в случае  $b = a$ , в отличие от случая  $b \neq a$ , потенциальная энергия электрона представляется в виде суммы невозмущенного периодического потенциала и локального возмущения. Но в таком случае, как показано в работах Лифшица и Косевича [5,6], в каждой зоне должен быть именно один уровень, соответственно именно одно локализованное состояние (ранг оператора возмущения равен единице). Грубая оценка радиусов локализации зернограничных состояний дает  $r_{loc} \sim a^2/Pb$  и слабо зависит от номера зоны.

**3.** Итак, одно из определяющих свойств поликристалла — отсутствие глобальной периодичности, упорядоченности «в целом», — само по себе, вне связи с конкретной структурой переходных слоев, порождает электронные состояния, локализованные на межкристаллитных границах, приводя, вообще говоря, к сложной и запутанной последовательности линий в спектре. Однако для границ специального типа спектр вновь приобретает регулярный характер. По-видимому, можно (пусть в какой-то мере условно) сопоставить соизмеримость сдвига с параметром решетки в рассмотренной выше одномерной модели с возникновением решетки совпадающих узлов (см., например, [8]) при определенных углах разориентации трехмерных кристаллитов (см. рис. 1). Известно [4,9], что для этих углов энергия межкристаллитных границ обладает резкими минимумами по отношению к соседним углам. Этот факт можно соотнести с «внезапным» упорядочением спектра состояний, локализованных на таких границах.

Конечно, следует иметь в виду, что в реальном трехмерном кристалле речь идет не о дискретных уровнях, а о поверхностных зонах, отвечающих состояниям, локализованным вблизи границ. Число этих состояний порядка числа атомов на границе, т.е. порядка  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Плотность поверхностных состояний в расчете на единичный энергетический интервал имеет вид ступени, которая «наброшена» на объемную плотность состояний [10]. Поэтому перестройка спектра, о которой шла речь выше, состоит в появлении или исчезновении ступенек на кривой спектральной плотности.

В заключение отметим, что зернограничные состояния могут играть заметную роль в формировании ряда свойств (например, проводимости) прежде всего полупроводников. Эта роль может быть сравнимой или даже более существенной, чем роль внешней поверхности [10], поскольку суммарная площадь внутренних поверхностей раздела, как правило, много больше площади внешней поверхности.

Для авторов весьма стимулирующим фактором было и есть общение с Арнольдом Марковичем Косевичем, изучение его работ, освоение его идей и методов получения результатов.

1. I. Tamm, *Phys. Z. Sowjet Union* **1**, 733 (1932).
2. В. П. Набережных, Э. П. Фельдман, Б. И. Селяков, В. М. Юрченко, *Поверхность. Физика. Химия. Механика* **5**, 21 (1986).
3. В. П. Набережных, В. В. Синолицкий, Э. П. Фельдман, *ЖЭТФ* **78**, 165 (1980).
4. В. П. Набережных, Э. П. Фельдман, В. М. Юрченко, *ФТТ* **24**, 187 (1982).
5. И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **17**, 1076 (1947).
6. И. М. Лифшиц, А. М. Косевич, в кн: *И. М. Лифшиц, Избранные труды, Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем*, Наука, Москва (1987) с. 142.
7. А. А. Sokolov, *Z. Phys.* **90**, 520 (1934).
8. M. L. Kronberg and F. N. Wilson, *J. Metals* **1**, 501 (1949).
9. T. Schober and R. W. Ballufi, *Philos. Mag.* **21**, 109 (1970).
10. С. Дэвисон, Дж. Левин, *Поверхностные (таммовские) состояния*, Мир, Москва (1973).
11. С. И. Пекар, И. М. Лифшиц, *УФН* **56**, 531 (1955).

#### On electron states localized at intercrystalline and twin boundaries

E. P. Feldman and V. M. Yurchenko

It is stated that an electron may find itself in a state localized at an intercrystal or twin interface or a package defect notwithstanding a particular structure of the transition region. Just the non-periodicity of the crystal as a whole is essential when the crystal contains such an interface. A one-

---

dimension model is considered (two blended Kronig-Penni lattices) and the spectrum of localized states

is determined. The spectrum displays complexly alternating bands containing one or two discrete levels.