

ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

1. Δομή των επιφανειών

Για να περιγράψουμε μια επιφάνεια πρέπει να ξέρουμε σε ποιο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (hkl) αναφέρεται. Τότε φανταζόμαστε τον κρύσταλλο ως σειρά επιπέδων από άτομα παράλληλων προς τη συγκεκριμένη επιφάνεια. Το πρώτο ερώτημα που τίθεται είναι αν οι θέσεις ισορροπίας των ατόμων στην περιοχή της επιφάνειας είναι οι ίδιες όπως στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Πειραματικά αυτό εξετάζεται με τη μέθοδο περίθλασης ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (LEED: Low-Energy Electron Diffraction): μια δέσμη ηλεκτρονίων με συγκεκριμένη ενέργεια και ορμή προσκρούει στην επιφάνεια. Ένα ποσοστό των ηλεκτρονίων οπισθοσκεδάζεται ελαστικά σε ορισμένες διευθύνσεις δημιουργώντας περιθλώμενες δέσμες, η μελέτη των οποίων προσδιορίζει τις θέσεις των ατόμων στα επιφανειακά στρώματα. Εκτενείς μελέτες έδειξαν ότι η διάταξη των ατόμων στις επιφάνειες των περισσότερων μετάλλων δε διαφέρει πολύ απ' ότι στο εσωτερικό τους. Παρατηρείται μια διαφορά μικρότερη του 10% στις αποστάσεις ανάμεσα στα πρώτα επιφανειακά στρώματα σε σχέση με το εσωτερικό (επιφανειακή χαλάρωση), η οποία πρακτικά μηδενίζεται σε βάθος 2-3 στρωμάτων. Οι επιφάνειες των ημιαγωγών είναι λιγότερο ευσταθείς και συχνά εμφανίζεται σημαντική αναδόμηση της επιφάνειας. Τα επιφανειακά στρώματα διατηρούν συνήθως μια δισδιάστατη περιοδικότητα αλλά η επιφανειακή μοναδιαία κυψελίδα είναι μεγαλύτερη απ' ότι στη μη αναδομημένη επιφάνεια. Αυτό συμβαίνει γιατί το σύστημα επιχειρεί με τοπικές δομικές ανακατατάξεις να ελαχιστοποιήσει το ενεργειακό κόστος για το σπάσιμο των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών στη δημιουργία της επιφάνειας, κάτι που μπορεί να επιτύχει και με χημική προσρόφηση άλλων ατόμων που θα αδρανοποιήσουν τους ακόρεστους δεσμούς. Οι ιδανικές επιφάνειες κρυστάλλων ημιαγωγών δομής διαμαντιού έχουν υβριδικά τροχιακά sp^3 που αιωρούνται στο κενό. Κάθε τέτοιο τροχιακό είναι κατειλημμένο από ένα μόνο ηλεκτρόνιο (του ατόμου της επιφάνειας) εφόσον δεν υπάρχει άτομο εκτός του κρυστάλλου να συνεισφέρει το δεύτερο ηλεκτρόνιο για να κορεσθεί ο δεσμός. Για παράδειγμα, κάθε επιφανειακή κυψελίδα (111) έχει ένα αιωρούμενο τροχιακό, τα δύο άτομα της επιφανειακής κυψελίδας (110) έχουν το καθένα από ένα αιωρούμενο

τροχιακό, ενώ τα δύο αιωρούμενα τροχιακά στην επιφανειακή κυψελίδα (001) ανήκουν σε ένα άτομο. Η επιφανειακή πυκνότητα σπασμένων δεσμών είναι μεγαλύτερη ($4/a^2$) για την επιφάνεια (001), μικρότερη ($2\sqrt{2}/a^2$) για την επιφάνεια (110), και ακόμη μικρότερη ($4\sqrt{3}/3a^2$) για την (111). Γιαυτό και το επίπεδο (111) είναι το φυσικό επίπεδο εύκολης κοπής τόσο του πυριτίου όσο και του γερμανίου.

Αν αγνοήσουμε φαινόμενα αναδόμησης και χαλάρωσης των επιφανειών, ένα κομμάτι του κρυστάλλου αποτελείται από μια επαλληλία παράλληλων και ισαπεχόντων επιπέδων (τα θεωρούμε παράλληλα στο επίπεδο xy) από άτομα με την ίδια δισδιάστατη περιοδικότητα που ορίζεται από τα διανύσματα πλέγματος

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2, \quad (1)$$

όπου $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ είναι θεμελιώδη πλεγματικά διανύσματα και $n_1, n_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Το αντίστροφο πλέγμα που αντιστοιχεί σε αυτό της Εξ.(1) ορίζεται κατά τα γνωστά από τα διανύσματα

$$\mathbf{g} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2, \quad (2)$$

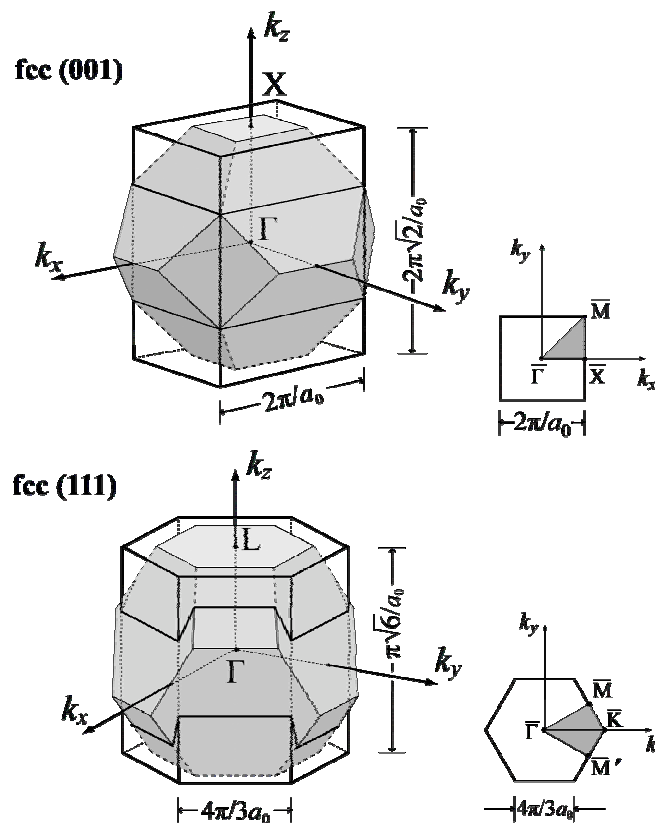
όπου $m_1, m_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ και τα $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ είναι τα θεμελιώδη διανύσματα του αντίστροφου δισδιάστατου πλέγματος που ορίζονται από τη σχέση

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2. \quad (3)$$

Αν \mathbf{a}_3 είναι ένα διάνυσμα που συνδέει πλεγματικά σημεία διαδοχικών επιπέδων σε απόσταση d το ένα από το άλλο, τότε $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ είναι ένα σύνολο θεμελιωδών διανυσμάτων για τον τρισδιάστατο κρύσταλλο. Αντίστοιχα, ορίζουμε το τρίτο θεμελιώδες διάνυσμα του αντίστροφου πλέγματος για τον τρισδιάστατο κρύσταλλο ως

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \frac{2\pi}{d} \hat{\mathbf{z}}, \quad (4)$$

και είναι κάθετο στην επιφάνεια που θεωρήσαμε.



Σχήμα 1. Ανηγμένη ζώνη του \mathbf{k} για τις επιφάνειες (001) και (111) πλέγματος fcc (αριστερά) και οι αντίστοιχες επιφανειακές ζώνες Brillouin (δεξιά). Η συνηθισμένη 1^η ζώνη Brillouin του πλέγματος fcc (σκιασμένο δεκατετράεδρο) δείχνεται για σύγκριση. Με a_0 συμβολίζουμε την πλεγματική σταθερά του εκάστοτε δισδιάστατου πλέγματος

Στη μελέτη των επιφανειών πρέπει να λάβει κανείς υπ' όψη ότι ο κρύσταλλος τερματίζεται και επομένως δεν υφίσταται περιοδικότητα στις τρεις διαστάσεις. Μπορούμε να αξιοποιήσουμε μόνο τη δισδιάστατη περιοδικότητα, η οποία επιβάλλει ότι η συνιστώσα του κυματανύσματος παράλληλα στην επιφάνεια ανηγμένη σε μια θεμελιώδη κυψελίδα, $\mathbf{k}_{\parallel} = (k_x, k_y)$, είναι αναλλοίωτη. Θεωρούμε ως τέτοια κυψελίδα την επιφανειακή 1^η ζώνη Brillouin (SBZ: Surface Brillouin Zone) που ορίζεται κατά τα γνωστά ως η κυψελίδα Wigner-Seitz στο δισδιάστατο πλέγμα (2). Είναι επίσης βολικό να ορίσουμε στον τρισδιάστατο κρύσταλλο, αντί της συνηθισμένης 1^{ης} ζώνης Brillouin, μια πρισματική θεμελιώδη κυψελίδα με βάση την SBZ και ύψος $|\mathbf{b}_3| = 2\pi/d$, δηλαδή $\mathbf{k}_{\parallel} \in \text{SBZ}$, $-\pi/d < k_z \leq \pi/d$. Αυτή η ανηγμένη ζώνη του \mathbf{k} είναι εντελώς ισοδύναμη με τη συνηθισμένη 1^η ζώνη Brillouin, με την έννοια ότι σε κάθε σημείο της μιας κυψελίδας αντιστοιχεί ένα και μόνον ένα σημείο της άλλης που

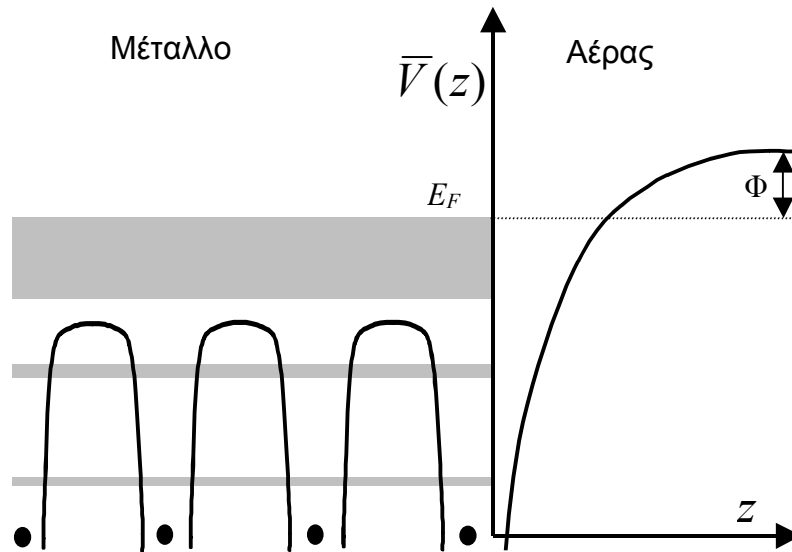
απέχει κατά ένα διάνυσμα αντίστροφου πλέγματος. Η συνηθισμένη 1^η ζώνη Brillouin έχει την πλήρη συμμετρία του τρισδιάστατου πλέγματος, ενώ η ανηγμένη ζώνη του \mathbf{k} που ορίσαμε έχει χαμηλότερη συμμετρία που περιγράφει μια συγκεκριμένη επιφάνεια (σχήμα 1).

2. Δυναμικό κοντά σε επιφάνεια - έξοδος ηλεκτρονίων

Το δυναμικό πεδίο που αισθάνεται ένα ηλεκτρόνιο κοντά στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου είναι ασφαλώς διαφορετικό απ' ό,τι στο εσωτερικό του κρυστάλλου, ακόμη και για μη αναδομημένη επιφάνεια. Στο σχήμα 2 δείχνουμε, σχηματικά, τη μεταβολή του δυναμικού πεδίου σ' ένα μέταλλο που εκτείνεται από $z \rightarrow -\infty$ μέχρι $z \cong 0$. Η διαχωριστική επιφάνεια κρυστάλλου-αέρα θεωρήθηκε λίγο μετά το τελευταίο επίπεδο ατόμων. Η συνεχής γραμμή δείχνει τη μέση τιμή $\bar{V}(z)$ του δυναμικού $V(\mathbf{r})$ σε επίπεδα $z = \text{σταθερά}$. Βλέπουμε ότι στην πλευρά του αέρα ($z > 0$) το δυναμικό αυξάνεται μονότονα και τείνει σε μια σταθερή τιμή $E_F + \Phi$ σε απόσταση μερικών Å από την επιφάνεια. E_F είναι η ενέργεια Fermi του μετάλλου και Φ το έργο εξόδου ενός ηλεκτρονίου από την επιφάνεια. Σημειώνουμε ότι ύστερα από απόσταση μερικών Å από την επιφάνεια το δυναμικό γίνεται ανεξάρτητο των x και y και τείνει στην αναλυτική έκφραση που είναι συμβατή με τη γνωστή από την ηλεκτροστατική μέθοδο των ειδώλων

$$\bar{V}(z) \cong E_F + \Phi - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 z}. \quad (5)$$

Επομένως ένα ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να φύγει από ένα μέταλλο αν η ενέργειά του είναι μικρότερη από $E_F + \Phi$. Εφόσον όμως στο απόλυτο μηδέν η μεγαλύτερη ενέργεια που έχει ένα ηλεκτρόνιο είναι E_F , Φ είναι το ελάχιστο ποσό ενέργειας που χρειάζεται για να βγει ένα ηλεκτρόνιο έξω από ένα μέταλλο σε θερμοκρασία απολύτου μηδενός. Η ενέργεια αυτή κυμαίνεται συνήθως από 3 έως 5 eV. Ανάλογα ισχύουν και για επιφάνειες ημιαγωγών.



Σχήμα 2. Δυναμικό κοντά στην επιφάνεια μετάλλου

Πρέπει να σημειωθεί ότι το έργο εξόδου εξαρτάται από την επιφάνεια στην οποία αναφέρεται και κατά κανόνα αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την επιφανειακή πυκνότητα των ατόμων. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη διπολική ροπή που δημιουργείται στις επιφάνειες λόγω της διείσδυσης των ηλεκτρονίων εκτός του στερεού, η οποία συνεισφέρει στο ύψος του φραγμού δυναμικού στην επιφάνεια. Σε πυκνότερες επιφάνειες αναμένεται μεγαλύτερη διπολική ροπή.

Η πιο αξιόπιστη μέθοδος μέτρησης του έργου εξόδου είναι μέσω του δυναμικού επαφής. Όταν δυο μέταλλα με διαφορετικό έργο εξόδου συνδεθούν έχουμε μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου μέχρις ότου να εξισωθούν οι ενέργειες Fermi. Η μεταφορά φορτίου οδηγεί σε μια διαφορά δυναμικού που ισούται με $|(\Phi_1 - \Phi_2)/e|$. Εκτός από τη μέθοδο του δυναμικού επαφής υπάρχουν και οι μέθοδοι της θερμιονικής εκπομπής, της πεδιακής εκπομπής και της φωτοηλεκτρονιακής εκπομπής που προσδιορίζουν κατευθείαν το έργο εξόδου με μετρήσεις της πυκνότητας ρεύματος των εξερχόμενων ηλεκτρονίων.

Σε υψηλές θερμοκρασίες ($T \geq 1000$ K) η ουρά της κατανομής Fermi-Dirac εκτείνεται πάνω από $E_F + \Phi$ με συνέπεια ένα μικρό ποσοστό των ηλεκτρονίων που προσκρούει στην επιφάνεια από το εσωτερικό του κρυστάλλου να βγαίνει έξω από αυτόν. Το φαινόμενο είναι γνωστό ως θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων. Περιγράφοντας τα ηλεκτρόνια ενός μετάλλου με το πρότυπο jellium, και υποθέτοντας

ότι όλα τα ηλεκτρόνια που προσκρούουν στο φράγμα δυναμικού της επιφάνειας με ενέργεια $\hbar^2 k_z^2 / 2m > E_F + \Phi$ βγαίνουν έξω από τον κρύσταλλο, βρίσκουμε ότι η πυκνότητα ρεύματος της θερμοϊονικής εκπομπής, κάθετα στην επιφάνεια, δίδεται από τον τύπο

$$j = A_R T^2 \exp(-\Phi / k_B T), \quad (6)$$

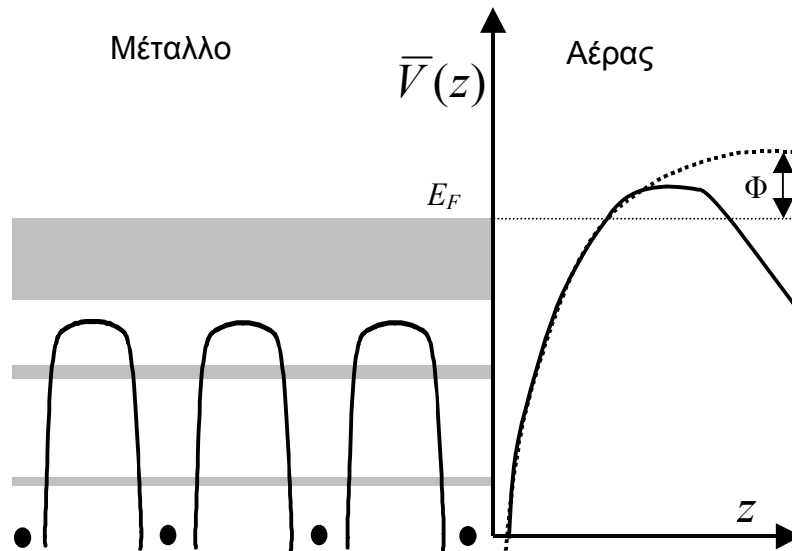
όπου $A_R = emk_B^2 / 2\pi^2 \hbar^3$. Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή ως εξίσωση των Richardson-Dushman και περιγράφει σωστά τη μεταβολή του ρεύματος με τη θερμοκρασία και με το έργο εξόδου. Η πειραματική τιμή της σταθεράς A_R είναι της ίδιας τάξης με τη θεωρητική τιμή αλλά μεταβάλλεται για διάφορες επιφάνειες, και αυτό αντανακλά τις λεπτομέρειες της ηλεκτρονικής δομής της κάθε επιφάνειας, κάτι που δε λαμβάνεται υπ' όψη με το πρότυπο jellium.

Εκπομπή ηλεκτρονίων από μια μεταλλική επιφάνεια μπορούμε να έχουμε και σε χαμηλές θερμοκρασίες, αν εφαρμόσουμε ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο ($F \geq 3\text{V}/\text{\AA}$) στην επιφάνεια. Το ηλεκτρικό πεδίο, προσθέτοντας έναν όρο $-eFz$ στο δυναμικό πεδίο που δίδεται από την Εξ.(5), αλλάζει τη μορφή του φράγματος δυναμικού στην επιφάνεια, όπως δείχνουμε στο σχήμα 3. Τώρα είναι δυνατόν ηλεκτρόνια με ενέργεια μικρότερη της ενέργειας Fermi να βγουν έξω από τον κρύσταλλο με φαινόμενο σήραγγας. Το φαινόμενο είναι γνωστό ως πεδιακή εκπομπής ηλεκτρονίων. Περιγράφοντας τα ηλεκτρόνια ενός μετάλλου με το πρότυπο jellium, μπορούμε να υπολογίσουμε το συντελεστή διέλευσης ενός ηλεκτρονίου με ενέργεια $\hbar^2 k_z^2 / 2m$, οπότε καταλήγουμε στην ακόλουθη εξίσωση για την πυκνότητα ρεύματος σε θερμοκρασία απολύτου μηδενός

$$j \cong \frac{e^3 F^2}{16\pi^2 \hbar \Phi} \exp(-\sqrt{2m\Phi^3} / \hbar e F). \quad (7)$$

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή ως εξίσωση των Fowler-Nordheim, και περιγράφει σωστά την εξάρτηση του ρεύματος από το πεδίο και από το έργο εξόδου. Ο προεκθετικός παράγοντας όμως μεταβάλλεται για διάφορες επιφάνειες για τον ίδιο λόγο που αναφέραμε και στην περίπτωση της θερμοϊονικής εκπομπής. Αντίθετα τα μεγέθη που υπεισέρχονται στην εκθετική εξάρτηση δεν εξαρτώνται από λεπτομέρειες

της ηλεκτρονικής δομής αλλά από τη μορφή του φράγματος δυναμικού μακριά από την επιφάνεια.



Σχήμα 3. Αλλαγή του δυναμικού κοντά στην επιφάνεια μετάλλου με εφαρμογή ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου

Τέλος, αναφερόμενοι στη φωτοηλεκτρονική εκπομπή, ένα ηλεκτρόνιο μπορεί απορροφώντας ένα φωτόνιο να διεγερθεί σε μια κατάσταση με ενέργεια μεγαλύτερη από $E_F + \Phi$. Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο είναι δυνατόν να βγει έξω από τον κρύσταλλο με μια πιθανότητα που εξαρτάται από την ταχύτητα μεταφοράς και το χρόνο ζωής του διότι χάνει ενέργεια μέσω ανελαστικών σκεδάσεων, κυρίως με άλλα ηλεκτρόνια, πριν φθάσει στην επιφάνεια. Η πυκνότητα ρεύματος στη φωτοηλεκτρονική εκπομπή ακολουθεί την εξίσωση του Fowler

$$j = CT^2 \int_0^{\infty} \frac{dx x}{1 + \exp[(x - \hbar\omega + \Phi)/k_B T]}, \quad (8)$$

όπου C είναι περίπου σταθερά.

2. Δομή μιγαδικών ζωνών

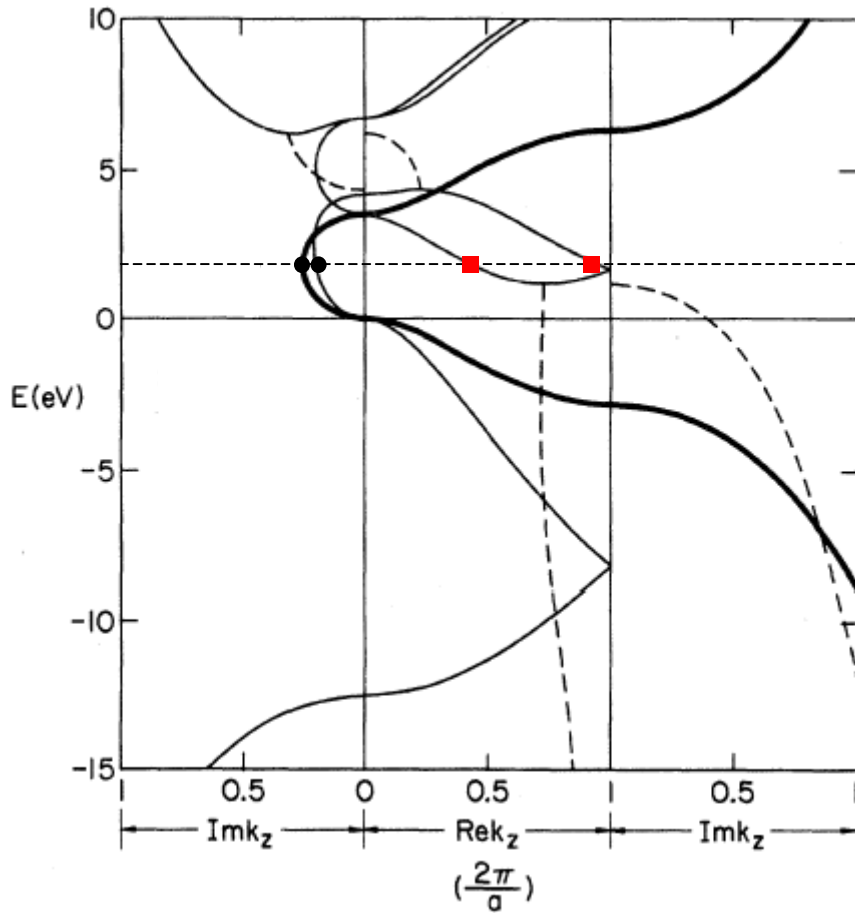
Ας θεωρήσουμε έναν άπειρο κρύσταλλο που εκτείνεται από $z \rightarrow -\infty$ έως $z \rightarrow \infty$, θέτοντας το επίπεδο xy παράλληλα σε μια συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική επιφάνεια. Οι ιδιοκαταστάσεις ενός ηλεκτρονίου στο περιοδικό κρυσταλλικό πεδίο

είναι κύματα Bloch που χαρακτηρίζονται από ένα κυματόνισμα $\mathbf{k} = (\mathbf{k}_{\parallel}, k_z)$, το οποίο θεωρούμε μέσα στην ανηγμένη ζώνη του \mathbf{k} , και ένα δείκτη ζώνης ν . Μπορούμε λοιπόν να παραστήσουμε τη σχέση διασποράς, $\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z)$, για δεδομένο $\mathbf{k}_{\parallel} \in \text{SBZ}$ συναρτήσει του k_z ($-\pi/d < k_z \leq \pi/d$). Λόγω συμμετρίας αρκεί να υπολογίσει κανείς τις ενεργειακές ζώνες μόνο για σημεία \mathbf{k}_{\parallel} στο μη αναγωγίσιμο τμήμα τις SBZ που φαίνεται σκιασμένο στο σχήμα 1, και αυτές είναι ίδιες για σημεία εκτός του μη αναγωγίσιμου τμήματος που λαμβάνονται με ένα μετασχηματισμό συμμετρίας. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι όταν υπάρχει επίπεδο κατοπτρικής συμμετρίας παράλληλο με την υπό μελέτη κρυσταλλογραφική επιφάνεια, αν για δεδομένα $\mathbf{k}_{\parallel}, \nu$ έχουμε μια κατάσταση Bloch που οδεύει προς μια κατεύθυνση του άξονα z , υπάρχει και η αντίστοιχη κατάσταση Bloch με την ίδια ενέργεια και αντίθετο k_z που οδεύει προς την αντίθετη κατεύθυνση. Αυτό ισχύει και γενικότερα, αρκεί να υπάρχει μετασχηματισμός συμμετρίας του κρυστάλλου που φέρνει το σημείο $(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z)$ στο $(\mathbf{k}_{\parallel}, -k_z)$.

Η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου κοντά σε μια κρυσταλλική επιφάνεια μπορεί να προσδιορισθεί συνδέοντας με συνεχή τρόπο τις αντίστοιχες επιτρεπτές λύσεις στις περιοχές του χώρου και από τις δυο πλευρές της. Για να εξασφαλίσουμε όμως τη συνέχεια σε κάθε σημείο της επιφάνειας, πρέπει να γνωρίζουμε όλες τις λύσεις της εξίσωσης Schrödinger στον κρύσταλλο για δεδομένη ενέργεια και \mathbf{k}_{\parallel} , και αυτές συμπεριλαμβάνουν λύσεις για μιγαδικές τιμές του k_z . Με αυτήν την προοπτική, υπολογίζουμε και σχεδιάζουμε τη σχέση διασποράς της ενέργειας για δεδομένο $\mathbf{k}_{\parallel} \in \text{SBZ}$ συναρτήσει του μιγαδικού k_z , οπότε έχουμε τη δομή μιγαδικών ζωνών για τη συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική επιφάνεια.

Στο σχήμα 4 δείχνουμε τη δομή μιγαδικών ζωνών για την επιφάνεια (001) του πυριτίου. Οι πραγματικές ζώνες φαίνονται με συνεχείς γραμμές στο μεσαίο διάγραμμα. Οι μιγαδικές ζώνες είναι δύο ειδών (i): αυτές που έχουν $\text{Re}k_z = 0$ ή $\text{Re}k_z = \pi/d (= 2\pi/a)$ και φαίνονται με συνεχείς γραμμές στο αριστερό και στο δεξιό διάγραμμα, αντίστοιχα, (ii): αυτές που έχουν $\text{Re}k_z \neq 0, 2\pi/a$ και φαίνονται με διακεκομμένες γραμμές στο μεσαίο και στο πλησιέστερο ακραίο διάγραμμα. Θυμίζουμε ότι οι συγκεκριμένες σχέσεις διασποράς είναι συμμετρικές ως προς αντιστροφή του k_z , γι' αυτό και δείχνονται μόνο για θετικές τιμές του k_z .

Παρατηρούμε ότι στην περιοχή του χάσματος (από 0 έως 1.1 eV) δεν υπάρχουν πραγματικές ζώνες.



Σχήμα 4. Η δομή μιγαδικών ζωνών κρυστάλλου πυριτίου κάθετα στην επιφάνεια (001)

3. Καταστάσεις ηλεκτρονίων σε ημιάπειρο κρύσταλλο

Ξεκινώντας από μια κατάσταση Bloch του άπειρου κρυστάλλου που οδεύει προς τη θετική κατεύθυνση z , $\psi_{k_z; \mathbf{k}_{\parallel}}^+(\mathbf{r})$, μπορούμε να κατασκευάσουμε την αντίστοιχη ιδιοκατάσταση του ημιάπειρου κρυστάλλου που εκτείνεται από $z=0$ στο $z \rightarrow -\infty$, αν θεωρήσουμε τη σκέδαση στην επιφάνεια. Η σκέδαση θα δημιουργήσει μέσα στον κρύσταλλο εν γένει μια σειρά από ανακλώμενα κύματα Bloch, $\psi_{k'_z; \mathbf{k}_{\parallel}}^-(\mathbf{r})$, με k'_z πραγματικά, καθώς και φθίνοντα κύματα, $\phi_{k'_z; \mathbf{k}_{\parallel}}^-(\mathbf{r})$, με k'_z μιγαδικά, της ίδιας ενέργειας και του ίδιου \mathbf{k}_{\parallel} . Έξω από τον κρύσταλλο, εφόσον η ενέργεια είναι μικρότερη από $E_F + \Phi$, έχουμε μια σειρά από φθίνουσες περιθλώμενες δέσμες της

μορφής $\chi_{\mathbf{g}}^+(z) \exp[i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}]$, όπου η κυματοσυνάρτηση $\chi_{\mathbf{g}}^+(z)$ συμπεριφέρεται ασυμπτωτικά ως $\exp\{-[2m(E_F - E + \Phi)/\hbar^2 + (\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g})^2]^{1/2} z\}$ για $z \gg 0$. Έτσι λοιπόν οι κυματοσυναρτήσεις του ημιάπειρου κρυστάλλου γράφονται στη μορφή

$$\psi_{k_z, \mathbf{k}_{\parallel} \nu}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \psi_{k_z, \mathbf{k}_{\parallel} \nu}^+(\mathbf{r}) + \sum_{k'_z, \nu'} a(k'_z, \nu') \psi_{k'_z, \mathbf{k}_{\parallel} \nu'}^-(\mathbf{r}) + \sum_{k'_z, \nu'} b(k'_z, \nu') \phi_{k'_z, \mathbf{k}_{\parallel} \nu'}^-(\mathbf{r}), & z < 0 \\ \sum_{\mathbf{g}} c_{\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{g}}^+(z) \exp[i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}] & , \quad z > 0 \end{cases} \quad (9)$$

Οι συναρτήσεις που υπεισέρχονται στην Εξ.(9) είναι γνωστές λύσεις στον άπειρο κρύσταλλο και στον αέρα. Για παράδειγμα, αναφερόμενοι στην επιφάνεια (001) του πυριτίου και στην ενέργεια που δείχνει η διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα 4, το προσπίπτον κύμα Bloch μπορεί να αντιστοιχεί στην κατοπτρική (αντίθετο k_z , ταχύτητα προς τη θετική κατεύθυνση z) μίας από τις δύο καταστάσεις που σημειώνουμε με κόκκινο τετράγωνο. Σε κάθε περίπτωση θα έχουμε δύο ανακλώμενα κύματα Bloch που αντιστοιχούν στις καταστάσεις που σημειώνουμε με κόκκινο τετράγωνο και, κατ' αρχή, μια απειρία από φθίνοντα κύματα εντός του κρυστάλλου. Στο σχήμα 4 σημειώνουμε δύο από αυτά με μαύρους κύκλους, αλλά υπάρχει μια απειρία από μιγαδικές ζώνες που δεν σχεδιάζονται στο σχήμα. Κατά κανόνα ένας σχετικά περιορισμένος αριθμός από φθίνοντα κύματα (αυτά με το φανταστικό μέρος του k_z σχετικά μικρό) αρκεί για να επιτύχουμε σύγκλιση.

Οι συντελεστές $a, b, c_{\mathbf{g}}$ στο ανάπτυγμα (9) προσδιορίζονται από την απαίτηση η κυματοσυνάρτηση και η παράγωγός της ως προς z να είναι συνεχείς σε κάθε σημείο της επιφάνειας. Μπορεί κανείς εύκολα να δει την αναλογία με το αντίστοιχο μονοδιάστατο πρόβλημα: Στη μία διάσταση έχουμε μόνον ένα ανακλώμενο κύμα από ένα φραγμό δυναμικού και μόνον ένα κύμα που φθίνει εκθετικά μέσα στο φραγμό (στον αέρα). Έτσι οι συντελεστές αυτών των δύο κυμάτων προσδιορίζονται από τη συνέχεια της κυματοσυνάρτησης και της παραγώγου της στο σημείο $z = 0$. Στις τρεις διαστάσεις έχουμε ένα σχετικά μικρό αριθμό διαδιδόμενων ανακλώμενων κυμάτων και έναν κατ' αρχή άπειρο αριθμό από φθίνοντα κύματα εντός του κρυστάλλου, ενώ έχουμε επίσης, αντί για ένα, άπειρα φθίνοντα κύματα μέσα στο φραγμό (στον αέρα). Συνεπώς έχουμε έναν άπειρο αριθμό από συντελεστές αλλά ταυτόχρονα και άπειρες συνοριακές συνθήκες για να τους προσδιορίσουμε: η κυματοσυνάρτηση και η

παράγωγός της ως προς z πρέπει να είναι συνεχείς σε κάθε σημείο της επιφάνειας $z = 0$. Στην πράξη βέβαια, όπως προαναφέραμε, κρατάμε ένα πεπερασμένο πλήθος όρων στο ανάπτυγμα (9).

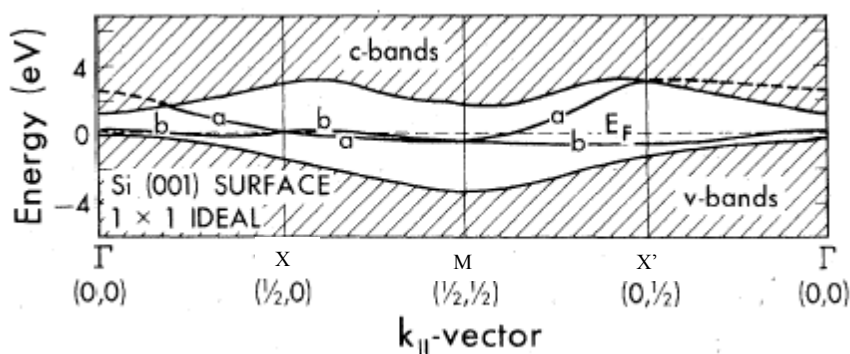
Εκτός από τις καταστάσεις χώρου του ημιάπειρου κρυστάλλου που συζητήσαμε πιο πάνω, υπάρχουν και καταστάσεις εντοπισμένες στην επιφάνεια που δεν προκύπτουν από καταστάσεις Bloch του άπειρου κρυστάλλου με τον τρόπο που περιγράψαμε. Για παράδειγμα, στην περιοχή ενός χάσματος για κάποιο συγκεκριμένο \mathbf{k}_{\parallel} , όπου δεν υπάρχουν εκτεταμένες καταστάσεις Bloch στον άπειρο κρύσταλλο, μπορούμε να έχουμε μια λύση της μορφής

$$\psi_{\mathbf{k}_{\parallel}\alpha}^{\text{surf}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{k'_z, \nu'} b(k'_z, \nu') \phi_{k'_z; \mathbf{k}_{\parallel}\nu'}^-(\mathbf{r}) & , z < 0 \\ \sum_{\mathbf{g}} c_{\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{g}}^+(z) \exp[i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}] & , z > 0 \end{cases} \quad (10)$$

αν για κάποιες τιμές της ενέργειας μέσα στο χάσμα, $\varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k}_{\parallel})$, $\alpha = 1, 2, \dots$ είναι δυνατόν να προσδιορίσουμε τους συντελεστές a και $c_{\mathbf{g}}$ στο ανάπτυγμα (10) ώστε η κυματοσυνάρτηση και η παράγωγός της να είναι συνεχής σε κάθε σημείο της επιφάνειας. Τέτοιες επιφανειακές καταστάσεις είναι εκτεταμένες καταστάσεις Bloch παράλληλα προς την επιφάνεια αλλά εντοπισμένες κοντά στην επιφάνεια κατά την κάθετη προς αυτή διεύθυνση.

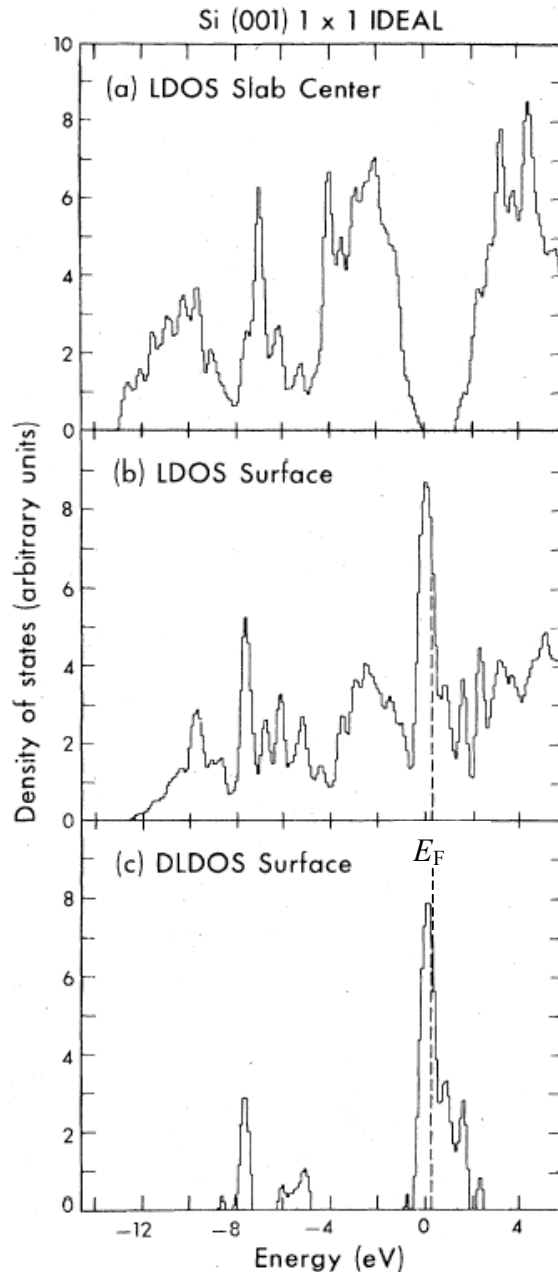
Προφανώς, ένα ενεργειακό χάσμα μεταβάλλεται με συνεχή τρόπο συναρτήσει του \mathbf{k}_{\parallel} (στα μέταλλα θυμίζουμε ότι τα χάσματα εκτείνονται σε περιορισμένες περιοχές της SBZ). Επομένως, αν υπάρχουν μια ή περισσότερες επιφανειακές καταστάσεις σ' ένα χάσμα, οι ενεργειακές τους στάθμες θα μεταβάλλονται επίσης με συνεχή τρόπο συναρτήσει του \mathbf{k}_{\parallel} . Έτσι λαμβάνουμε ζώνες επιφανειακών καταστάσεων $\varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k}_{\parallel})$, $\alpha = 1, 2, \dots$ σε περιοχές της SBZ όπου τέτοια χάσματα υπάρχουν. Συνήθως μια επιφανειακή κατάσταση δεν μπορεί να συνυπάρχει με μια κατάσταση χώρου στην ίδια ενέργεια και \mathbf{k}_{\parallel} , διότι η αλληλεπίδραση μεταξύ τους θα έδινε εκτεταμένες καταστάσεις. Πολλές φορές όμως έχουμε επέκταση επιφανειακών καταστάσεων σε περιοχές της ενέργειας και του \mathbf{k}_{\parallel} όπου υπάρχουν καταστάσεις χώρου, και η αλληλεπίδρασή τους οδηγεί στην εμφάνιση επιφανειακών συντονισμών. Οι καταστάσεις αυτές έχουν μεγάλο πλάτος κοντά στην επιφάνεια και πολύ

μικρότερο (αλλά αμείωτο) πλάτος στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Η ύπαρξη επιφανειακών καταστάσεων και συντονισμών σε επιφάνειες μετάλλων και ημιαγωγών έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά σε πολλές περιπτώσεις. Είναι επίσης γεγονός ότι οι καταστάσεις αυτές παίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλά φυσικά και χημικά φαινόμενα, για παράδειγμα σε χημικές αντιδράσεις σε επιφάνειες.



Σχήμα 5. Προβολή των ενεργειακών ζωνών κρυστάλλου πυριτίου στην SBZ της μη αναδομημένης επιφάνειας (001) κατά μήκος διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας. Οι μαύρες γραμμές δείχνουν επιφανειακές καταστάσεις

Στο σχήμα 5 δείχνουμε την προβολή των ενεργειακών ζωνών κρυστάλλου πυριτίου στην SBZ της επιφάνειας (001) κατά μήκος διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας. Οι γκριζες περιοχές εκτείνονται στις πραγματικές ενεργειακές ζώνες: για κάθε ενέργεια, εντός της γκριζας περιοχής, για δεδομένο \mathbf{k}_{\parallel} υπάρχει τουλάχιστον μία κατάσταση Bloch στον άπειρο κρύσταλλο. Οι λευκές περιοχές αντιστοιχούν σε ενεργειακά χάσματα. Όπως φαίνεται υπάρχει ένα απόλυτο χάσμα από 0 έως 1.1 eV. Όταν δημιουργηθεί η επιφάνεια και σπάσουν οι δεσμοί (δύο δεσμοί ανά άτομο της επιφάνειας), η ενεργειακές στάθμες των αιωρούμενων ατομικών τροχιακών sp^3 επανέρχονται στην αρχική τους θέση πριν το σχηματισμό μοριακών δεσμών, δηλαδή μέσα στο χάσμα (σχήμα 4.14). Οι καταστάσεις αυτές σχηματίζουν δύο ζώνες επιφανειακών καταστάσεων μέσα στο απόλυτο χάσμα του πυριτίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 5. Οι ζώνες αυτές αλληλεπικαλύπτονται και είναι γεμάτες κατά το ήμισυ εφόσον καταλαμβάνονται από τα ηλεκτρόνια των αιωρούμενων τροχιακών (δύο ηλεκτρόνια ανά άτομο της επιφανειακής κυψελίδας). Δηλαδή η μη αναδομημένη επιφάνεια (001) του πυριτίου έχει «μεταλλικό» χαρακτήρα. Αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχήμα 6

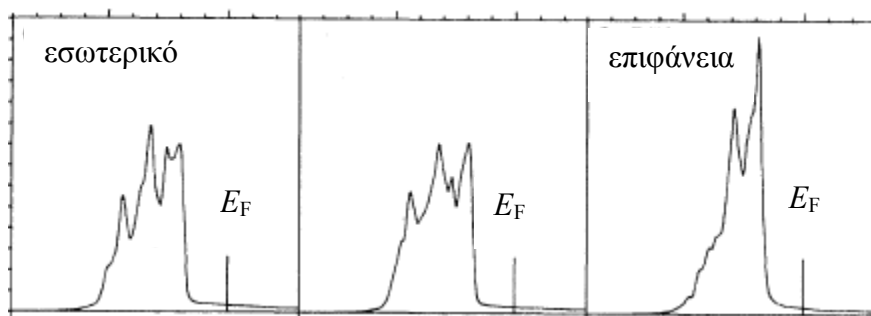


Σχήμα 6. Πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων του πυριτίου σε επίπεδα παράλληλα στην επιφάνεια (001). (a): εσωτερικό, (b): μη αναδομημένη επιφάνεια, (c): διαφορά της επιφάνειας από το εσωτερικό

Η μη αναδομημένη επιφάνεια όμως δεν αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση του συστήματος. Ενεργειακά προτιμητέα είναι η αναδόμηση της επιφάνειας ώστε να συζευχθούν τα άτομα ανά δύο σχηματίζοντας διμερή. Το ένα άτομο κάθε διμερούς βγαίνει λίγο έξω από την επιφάνεια και το άλλο μετατοπίζεται προς τα μέσα, έτσι ώστε κάθε έξω άτομο να σχηματίζει τρεις δεσμούς με μεταξύ τους γωνία περίπου 90° και κάθε μέσα άτομο να σχηματίζει τρεις δεσμούς που βρίσκονται σχεδόν στο ίδιο

επίπεδο. Είναι προφανές ότι τα υβριδικά τροχιακά sp^3 δε βολεύουν σ' αυτόν το σχηματισμό. Έτσι, κάθε έξω άτομο αξιοποιεί τα τρία τροχιακά p για τους δεσμούς του και το μονήρες ηλεκτρόνιο του καταλαμβάνει το τροχιακό s , ενώ κάθε μέσα άτομο σχηματίζει τρία υβριδικά τροχιακά sp^2 , παρόμοια με αυτά του γραφίτη, για να δημιουργήσει τους δεσμούς με τους ομοεπίπεδους γείτονές του και το μονήρες ηλεκτρόνιο του καταλαμβάνει το κάθετο στο επίπεδο των δεσμών τροχιακό p . Οι δεσμικές καταστάσεις των διμερών βρίσκονται στη ζώνη σθένους, ενώ οι δυο καταστάσεις s και p με τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια βρίσκονται μέσα στο χάσμα, με τις καταστάσεις s να είναι ενεργειακά χαμηλότερα. Έτσι σχηματίζονται δύο ζώνες επιφανειακών καταστάσεων μέσα στο χάσμα, σαφώς διαχωρισμένες η μια από την άλλη. Τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν πλήρως τη χαμηλότερη ζώνη (s) και έτσι η αναδομημένη επιφάνεια (001) του πυριτίου έχει «ημιαγώγιμο» χαρακτήρα.

Επιφανειακές καταστάσεις και συντονισμούς έχουμε επίσης και σε επιφάνειες μετάλλων. Ένα επί πλέον χαρακτηριστικό που παρατηρούμε σε μεταλλικές επιφάνειες είναι το στένεμα ζωνών εντοπισμένων καταστάσεων. Για παράδειγμα, η ηλεκτρονική δομή μεταβατικών μετάλλων χαρακτηρίζεται από σχετικά στενές ζώνες που προέρχονται από την αλληλεπίδραση εντοπισμένων ατομικών καταστάσεων d . Ένα άτομο κοντά στην επιφάνεια έχει λιγότερους γείτονες απ' ό,τι στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Επομένως η αλληλεπίδραση είναι ασθενέστερη και συνεπώς η ζώνη των καταστάσεων d στενότερη, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.



Σχήμα 7. Πυκνότητα καταστάσεων ηλεκτρονίων d του χαλκού σε επίπεδα παράλληλα στην επιφάνεια (111)