Локализованнные электронные состояния в сплошном спектре монослоя Cu (001)

© Г.В. Вольф, Ю.П. Чубурин

Физико-технический институт УрО РАН,
Ижевск, Россия

E-mail: wolf@otf.fti.udmurtia.su

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2010 г.
В окончательной редакции 12 мая 2010 г.)

Впервые представлены результаты расчета электронных зон связанных состояний (001) ГЦК-монослоя меди, пересекающих границу сплошного спектра. Вычисления проводились в локальном приближении для обмена и корреляции с помощью пленочного варианта метода функции Грина. Исследована симметрия электронных состояний в окрестности границы сплошного спектра. Найдено, что в напралении $\bar{\Sigma}$ двумерной зоны Бриллюэна в (001) Cu-монослое существуют связанные состояния, погруженные в континуум делокализованных состояний сплошного спектра. В направлениях $\bar{\Delta}$ и $\bar{Y}$ после пересечения границы сплошного спектра зоны связанных состояний превращаются в резонансные состояния.

1. Введение

Электронная структура ограниченных, в частности квантово-размерных, кристаллов, которая в свете современного развития нанотехнологий имеет не только чисто научное, но и прикладное значение, обладает рядом качественных отличий от электронной структуры объемного, неограниченного кристалла. Так, например, в электронном спектре планарно-ограниченного кристалла при энергиях выше границы сплошного спектра $E = \mathbf{k}^2$ ($\mathbf{k}$ — двухмерный, параллельный плоскости квазиимпульс) [1] существует континуум делокализованных состояний сплошного спектра.[1] Граница сплошного спектра (001) ГЦК-пленки показана на рис. 1 линией *1*.

Вопрос о структуре состояний сплошного спектра, его отличии от состояний в сильно упрощенной модели свободных электронов исследован сравнительно мало. Вместе с тем основанная на этих приближениях „фазовая“ модель [2,3] и ее полуэмпирические модификации [4–6] сегодня являются практически единственным средством интерпретации экспериментальных данных по структуре электронных состояний выше границы сплошного спектра.

На нетривиальный характер электронных состояний сплошного спектра ограниченных кристаллов указывалось еще в работах [1,7,8]. Значительный интерес представляет существование в планарно-ограниченных кристаллах зон резонансных состояний с энергиями выше границы сплошного спектра [1,9–13]. В приближении упругого рассеяния эти резонансные состояния отвечают комплексным „энергиям“ $E_R(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}) - i\Gamma(\mathbf{k})$, где $\mathbf{k}$ — двумерный квазиимпульс, а $\Gamma(\mathbf{k}) \geq 0$.

В работе [14] показано, что в пленках кубических кристаллов для электронных состояний определенной кристаллической симметрии, лежащих выше границы сплошного спектра, но ниже порога появления незеркального луча, $\Gamma(\mathbf{k}) = 0$. Таким образом, возможно существование локализованных в пленке состояний, погруженных в континуум делокализованных состояний.

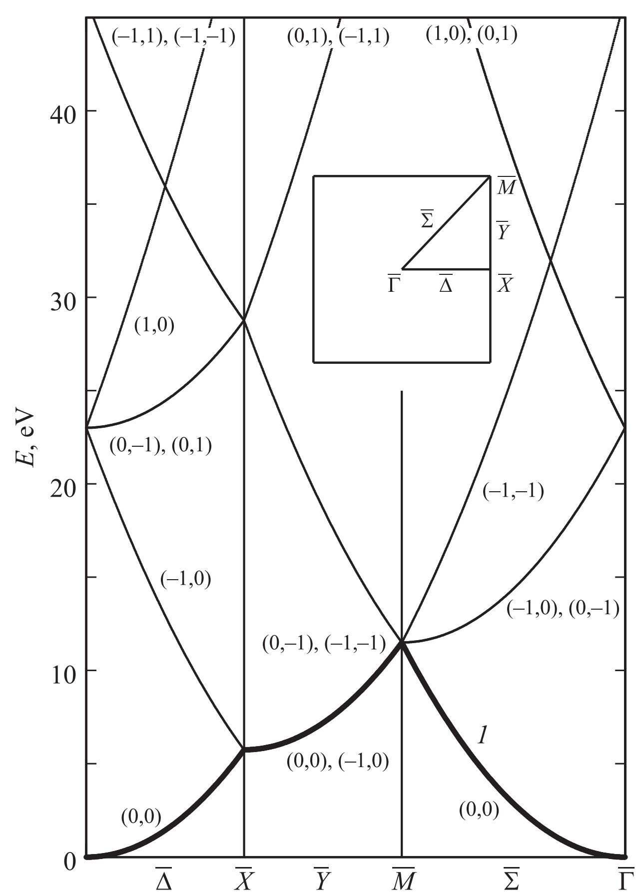

Рис. 1. Пороговые энергии (001) ГЦК-пленки. *1* — граница сплошного спектра $E = k^2$. На вставке приведена зона Бриллюэна рассматриваемой пленки с указанием направлений, в которых представлены пороговые энергии.

[1] В формулах использована атомная система единиц с энергией в Ry. Энергия отсчитана от значения кристаллического потенциала при бесконечном удалении от поверхности пленки в вакуум („вакуумный ноль“ кристаллического потенциала).

Интерференция этих связанных и распространяющихся состояний является причиной возникновения резонансов Фано [14,15]. Изучение Фано-резонансов, с одной стороны, дает важную информацию о геометрии и потенциале системы, влиянии пространственного конфайнмента электронов на характер возбужденных состояний, а с другой — открывает новые возможности в создании приборов квантовой электроники [16,17].

В настоящей работе в подходе теории функционала электронной плотности рассчитаны электронные состояния в окрестности границы сплошного спектра (001) ГЦК-монослоя меди. Анализ полученных результатов позволил выявить зоны связанных и резонансных состояний в континууме состояний сплошного спектра этой пленки.

2. Связанные состояния в сплошном спектре кристаллической пленки

В работе [14] показано, что вблизи границы сплошного спектра условием существования связанных, затухающих при удалении в вакуум электронных состояний является равенство нулю интеграла по элементарной ячейке пленки[2]:

$$\int\limits_{\Omega} \exp\bigl(i(\mathbf{k}, \pm k_z)\mathbf{r}\bigr) V(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}^{(j)}(\mathbf{r}, E) d\mathbf{r} = 0, \tag{1}$$

где E — энергия, $k_z = \sqrt{E - k^2}$, $V(\mathbf{r})$ — кристаллический потенциал, а $\Psi_{\mathbf{k}}^{(j)}(\mathbf{r}, E)$ — волновая функция однородного уравнения Липпмана–Швингера, преобразующаяся по j-му неприводимому представлению группы волнового вектора $\mathbf{k}$.

В силу инвариантности $V(\mathbf{r})$ — относительно преобразований симметрии рассматриваемой пленки условие (1) означает, что

$$\hat{P}_{\mathbf{k}}^{(j)} \left[\exp\bigl(i(\mathbf{k}, \pm k_z)\mathbf{r}\bigr)\right] = 0, \tag{2}$$

где $\hat{P}_{\mathbf{k}}^{(j)}$ — проекционный оператор для j-го неприводимого представления [18] группы волнового вектора $\mathbf{k}$. Так как далеко от поверхности, где $V(\mathbf{r}) = 0$, в разложении по векторам обратной решетки пленки функция $\Psi_{\mathbf{k}}^{(j)}(\mathbf{r}, E)$ имеет вид

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{(j)}(\mathbf{r}, E) = \hat{P}_{\mathbf{k}}^{(j)} \sum_{\mu} c_{\mu} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_{\mu}, \sqrt{E-(\mathbf{k}+\mathbf{K}_{\mu})^2})\mathbf{r}}, \tag{3}$$

условие (2) означает отсутствие в этом разложении слагаемого с $\mathbf{K}_{\mu} = 0$. Тогда при $k^2 < E < (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{\mu})^2$ $\Psi_{\mathbf{k}}^{(j)}(\mathbf{r}, E)$ экспоненциально убывает с ростом $|z|$, оставаясь функцией связанного по z состояния и выше границы сплошного спектра, задаваемой параболоидом $E = k^2$.

[2] Полагаем, что поверхности пленки параллельны плоскости $z = 0$.

Неприводмые представления групп волновых векторов $\mathbf{k}$, лежащих вдоль направлений $\bar{\Delta}$, $\bar{\Sigma}$ и $\bar{Y}$; $\hat{E}$ — тождественное преобразование, $\hat{C}_2^{(100)}$, $\hat{C}_2^{(110)}$ и $\hat{C}_2^{(010)}$ — повороты на угол π вокруг осевой [100], [110] и [010] соответственно; $\hat{\sigma}_z$, $\hat{\sigma}_{x=y}$ и $\hat{\sigma}_x$ — отражения в плоскостях $z = 0$, $x = y$ и $x = 0$

$\bar{\Delta}$ $\bar{\Sigma}$ $\bar{Y}$	$\hat{E}$ $\hat{E}$ $\hat{E}$	$\hat{C}_2^{(100)}$ $\hat{C}_2^{(110)}$ $\hat{C}_2^{(010)}$	$\hat{\sigma}_z$ $\hat{\sigma}_z$ $\hat{\sigma}_z$	$\hat{\sigma}_y$ $\hat{\sigma}_{x=y}$ $\hat{\sigma}_x$
$\bar{\Delta}_1, \bar{\Sigma}_1, \bar{Y}_1$	1	1	1	1
$\bar{\Delta}_2, \bar{\Sigma}_2, \bar{Y}_2$	1	−1	−1	1
$\bar{\Delta}_3, \bar{\Sigma}_3, \bar{Y}_3$	1	1	−1	−1
$\bar{\Delta}_4, \bar{\Sigma}_4, \bar{Y}_4$	1	−1	1	−1

2.1. Симметрия электронных состояний (001) ГЦК-пленки. Зона Бриллюэна и пороговые энергии $E_{\mu} = (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{\mu})^2$ для (001) ГЦК-пленки приведены на рис. 1. Заметим, что в направлении $\bar{Y}$ граница сплошного спектра вырождена: $E_1 = k^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{(\bar{1},0)})^2$. Как следует из дальнейшего рассмотрения, это ведет к невозможности пересечения указанного участка границы зоной связанных состояний. Группы волновых векторов направлений $\bar{\Delta}, \bar{\Sigma}$ и $\bar{Y}$ изоморфны группе C_{2v} [19]. Неприводимые представления этой группы приведены в таблице. Проекционный оператор в рассматриваемом случае имеет вид

$$\hat{P}_{\mathbf{k}}^{(j)} = \frac{1}{4} \sum_{\hat{\alpha}_i} d^j(\hat{\alpha}_i)\hat{\alpha}_i, \tag{4}$$

где $\hat{\alpha}_i$ — преобразование данной группы, а $d^j(\hat{\alpha}_i)$ — матричный элемент ее j-го неприводимого представления (см. таблицу). Для векторов $\mathbf{k}$, лежащих в направлении $\bar{\Delta}$,

$$\hat{P}_{\mathbf{k}}^{(\hat{\Delta}_3)} e^{i(\mathbf{k},\mathbf{k_z})\mathbf{r}} = 0, \tag{5}$$

$$\hat{P}_{\mathbf{k}}^{(\hat{\Delta}_4)} e^{i(\mathbf{k},\mathbf{k_z})\mathbf{r}} = 0. \tag{6}$$

Из (2), (5) и (6) и таблицы следует, что в направлении $\bar{\Delta}$ зоны четных по z состояний, преобразующиеся по представлению $\bar{\Delta}_4$, при пересечении границы сплошного спектра остаются зонами связанных по z состояний. Такая же ситуация имеет место для нечетных по z состояний, преобразующихся по представлению $\bar{\Delta}_3$. Если зоны, достигающие границы сплошного спектра, отвечают симметрии $\bar{\Delta}_1$ или $\bar{\Delta}_2$, то после пересечения границы они превращаются в резонансные состояния с конечным временем жизни ($\Gamma \neq 0$). Аналогичный анализ для направления $\bar{\Sigma}$ показывает, что зоны, отстающиеся зонами связанных состояний после пересечения границы сплошного спектра, отвечают представлениям $\bar{\Sigma}_3$ и $\bar{\Sigma}_4$. В направлении $\bar{Y}$ из-за наличия операций $\hat{\alpha}_i$ таких, что $\hat{\alpha}_i\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{K}_{(\bar{1},0)}$, для всех представлений

$$\hat{P}_{\mathbf{k}}^{(\bar{Y}_j)} e^{i(\mathbf{k},\mathbf{k_z})\mathbf{r}} \neq 0, \tag{7}$$

и, следовательно, любая зона, пересекающая границу сплошного спектра, превращается в зону резонансных состояний.

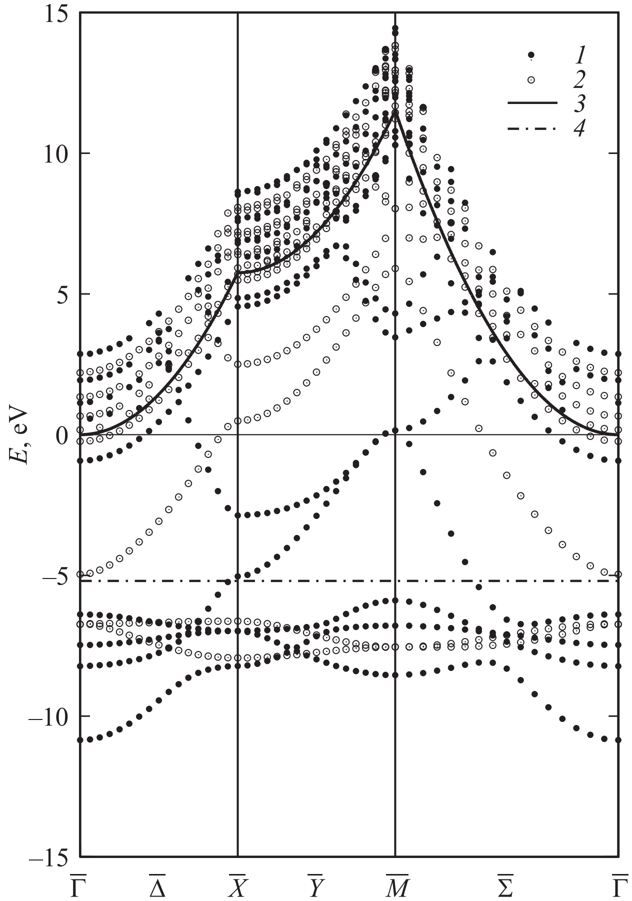

Рис. 2. Энергетический спектр (001) ГЦК-монослоя меди. *1* — зоны четных по z состояний, *2* — зоны нечетных по z состояний, *3* — граница сплошного спектра, *4* — энергия Ферми.

2.2. Связанные и резонансные состояния (001) монослоя меди. Энергетический спектр электронов (001) ГЦК-монослоя меди рассчитывался в подходе теории функционала электронной плотности методом KKS (Kohn [20], Kar, Soven [21]), являющимся модификацией метода функции Грина (KKR [22]) для случая кристаллической пленки. В отличие от широко используемых линейных методов зонной теории в нем нет проблем, связанных с выбором центров линеаризации, зависящих от рассматриваемого энергетического интервала.

При решении уравнений Кона-Шема использовалась пленочная постановка задачи[3]

$$\big(-\Delta + V(\mathbf{r})\big)\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{8}$$

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m^{(c)}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_m^{(c)}}\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{9}$$

$$\frac{\partial\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m^{(c)})}{\partial\mathbf{n}} = -e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_m^{(c)}}\,\frac{\partial\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{n}}, \tag{10}$$

$$\lim_{|z|\to\infty}\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0. \tag{11}$$

Здесь $\mathbf{R}_m^{(c)}$ — вектор трансляции, соединяющий сопряженные точки поверхности элементарной ячейки пленки, $\mathbf{n}$ — внешняя нормаль к ее боковой поверхности, $V(\mathbf{r}) = V_{\mathrm{coul}}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})$, где $V_{\mathrm{coul}}(\mathbf{r})$ — кулоновский, а $V_{xc}(\mathbf{r})$ — обменно-корреляционный вклады в эффективный потенциал $V(\mathbf{r})$. Кулоновский вклад находился с помощью решения уравнения Пуассона способом, описанным в работе [23]. Обменно-корреляционный потенциал в приближении локальной плотности вычислялся с помощью интерполяционной формулы Вигнера, справедливой и в случае малых плотностей [24]. Электронная плотность пленки меди строилась на основе суперпозиции атомных плотностей [25] с помощью вариации чисел заполнения $3d$- и $4s$-орбиталей. В приведенном расчете $n_{4s} = 1.171$, $n_{3d} = 9.829$. Постоянная плоской решетки $A' = A/\sqrt{2}$, где $A = 6.8309$ a.u. — постоянная решетки объемной меди.

В работе [9] предложен способ „открытия“ вещественной части энергии резонансных уровней вблизи

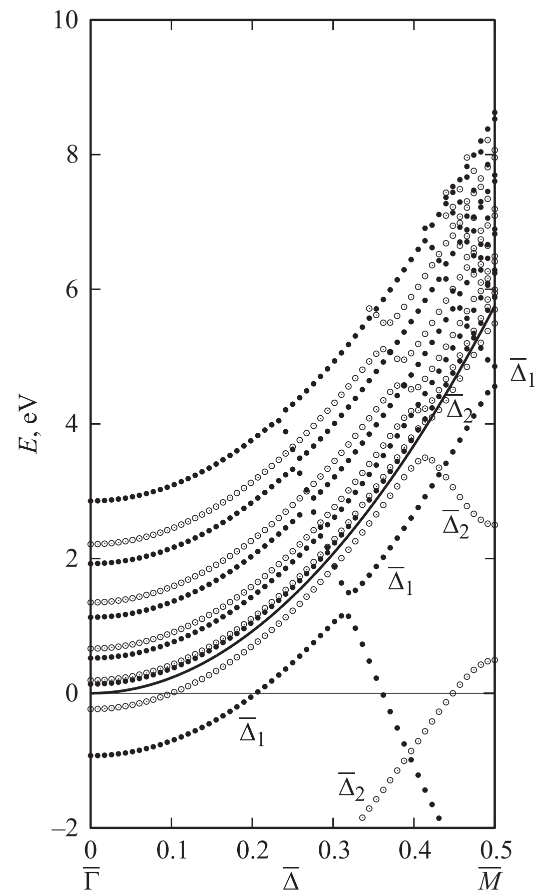

Рис. 3. Энергетические зоны в окрестности границы сплошного спектра (001) монослоя меди. Направление $\bar{\Delta}$. $k = \frac{2\pi}{A}(\xi, 0)$, $0 < \xi < 1/2$. Темные кружки отвечают четным по z состояниям, светлые — нечетным по z состояниям.

[3] Заметим, что в часто используемой для расчетов электронных состояний пленок модели периодически повторяющихся пленок сплошного спектра нет.

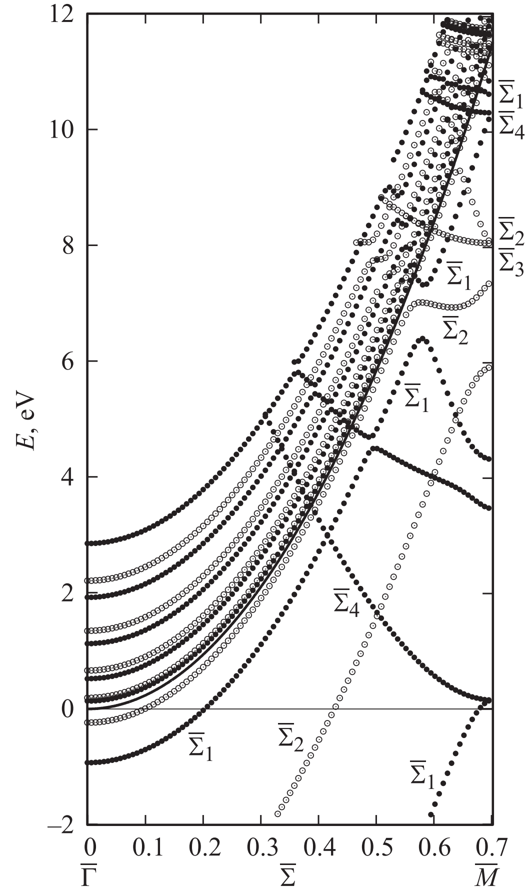

Рис. 4. Энергетические зоны в окрестности границы сплошного спектра (001) монослоя меди. Направление $\bar\Sigma$. $k = \frac{2\pi}{A}(\xi, \xi)$, $0 < \xi < 1/2$. Темные и светлые кружки — то же, что на рис. 3.

границы спошного спектра. Этот способ основан на сдвиге границы сплошного спектра путем установления малых симметричных по z барьеров на большом расстоянии от поверхностей пленки. Энергетический спектр электронов (001) ГЦК-монослоя меди, рассчитанный в таком подходе, представлен на рис. 2. Высоты барьеров, помещенных на расстояниях $5A$ от поверхностей пленки, составляли 3 eV относительно вакуумного нуля. Это позволило „открыть“ резонансные зоны на расстоянии до 3 eV над границей сплошного спектра. Энергетические зоны, лежащие ниже границы сплошного спектра невозмущенной пленки (линия *3* на рис. 2), с точностью 10^{-3} eV совпадают с зонами, полученными в расчете при отсутствии барьеров. Наименьшее расстояние между уровнем Ферми (линия *4* на рис. 2) и границей сплошного спектра в отсутствие барьеров (линия *3* на рис. 2) достигается в центре зоны Бриллюэна и равно работе выхода электронов в (001) ГЦК-монослое меди.

С бо́льшим разрешением зоны в окрестности $E = k^2$ представлены на рис. 3–5. Несмотря на сильную гибридизацию с состояниями, порожденными добавленными барьерами, ясно видны зоны, обусловленные кристаллическим потенциалом пленки, пересекающие границу сплошного спектра.

Анализ симметрии волновых функций, полученных в данном расчете, показывает, что в направлении $\bar\Delta$ зоны, пересекающие границу сплошного спектра, отвечают состояниям, преобразующимся по представлениям $\bar\Delta_1$ и $\bar\Delta_3$ (рис. 3). Следовательно, для данного направления связанных состояний в сплошном спектре (001) монослоя меди нет.

В направлении $\bar\Sigma$ состояния четного по z типа преобразуются по представлениям $\bar\Sigma_1$ и $\bar\Sigma_4$ (рис. 4). Как отмечалось, зоны $\bar\Sigma_4$ симметрии пересекают границу сплошного спектра, оставаясь зонами локализованных по z состояний. Для состояний нечетного по z-типа, расположенных вблизи границы сплошного спектра, в (001) ГЦК-монослое меди реализуются зоны симметрии $\bar\Sigma_2$ и $\bar\Sigma_3$ (рис. 4). Зона состояний симметрии $\bar\Sigma_3$ пересекает границу сплошного спектра как зона связанных состояний.

Для полноты картины на рис. 5 приведены резонансные зоны в направлении $\bar Y$. Как было отмечено, в этом направлении двумерной зоны Бриллюэна все

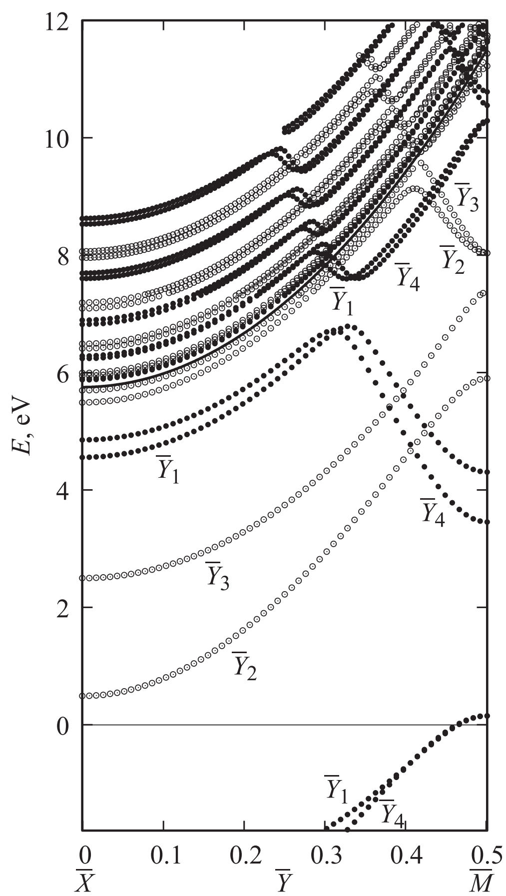

Рис. 5. Энергетические зоны в окрестности границы сплошного спектра (001) монослоя меди. Направление $\bar Y$. $k = \frac{2\pi}{A}(1/2, \xi)$, $0 < \xi < 1/2$. Темные и светлые кружки — то же, что на рис. 3.

энергетические зоны, пересекающие границу сплошного спектра, превращаются в зоны резонансных уровней.

3. Заключение

С помощью прямого расчета электронной структуры нами впервые показано существование связанных электронных состояний в континууме состояний сплошного спектра (001) ГЦК-монослоя меди. Найдено, что в монослое меди эти состояния реализуются для векторов **k**, лежащих в направлении $\bar{\Sigma}$ двумерной зоны Бриллюэна. Для других направлений волнового вектора электрона в (001) Cu-монослое локализованных состояний, погруженных в континуум делокализованных состояний, нет. Такая структура энергетического спектра может влиять на характер физических процессов, зависящих от направления квазиимпульса электрона. Например, наличие при данном **k** связанных состояний в сплошном спектре ведет к появлению резонанса Фано в рассеянии электронного пучка на поверхности пленки. В этом случае в области антирезонансного провала возникает нулевое отражение низкоэнергетических электронов [14].

Список литературы

[1] E.G. McRae. Rev. Mod. Phys. **51**, *3*, 541 (1979).
[2] N.V. Smith. Phys. Rev. B **32**, 3549 (1985).
[3] N.V. Smith, N.B. Brookes, Y. Chang, P.D. Johnson. Phys. Rev. B **49**, 332 (1994).
[4] A.M. Shikin, D.V. Vjalikh, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk. Surf. Sci. **478**, 135 (2001).
[5] A.M. Shikin, O. Rader, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, W. Gudat. Phys. Rev. B **65**, 075 403 (2002).
[6] A.M. Shikin, M.B. Visman, G.G. Vladimirov, V.K. Adamchuk, O. Rader. Surf. Sci. **600**, 2681 (2006).
[7] R.C. Jaklevic, L.C. Davis. Phys. Rev. B **26**, *10*, 5381 (1982).
[8] J.I. Gersten, E.G. McRae. Surf. Sci. **29**, 483 (1972).
[9] Г.В. Вольф, Ю.П. Чубурин, А.Е. Павлов, Л.А. Рубцова. Поверхность *12*, 24 (1992).
[10] M.S. Altman. J. Phys.: Cond. Matter **17**, S 1305 (2005).
[11] M. Rohleder, W. Berthold, J. Güdde, U. Höfer. Phys. Rev. Lett. **94**, 017 401 (2005).
[12] V. Chis, S. Caravati, G.B. Butti, M.I. Trioni, P. Cabrera-Sanfelix, A. Arnau, B. Hellsing. Phys. Rev. B **76**, 153 404 (2007).
[13] F. Bisio, M. Nývlt, J. Franta, H. Petek, J. Krischner. Phys. Rev. Lett. **96**, 087 601 (2006).
[14] G.V. Wolf, Yu.P. Chuburin. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 185 007 (2009).
[15] U. Fano. Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
[16] J. Gröres, D. Goldhaber-Gordon, S. Heemeyer, M.A. Kastner, H. Shtrikman, D. Mahalu, U. Meirav. Phys. Rev. B **62**, 2188 (2000).
[17] J.F. Song, Y. Ochiai, J.P. Bird. Appl. Phys. Lett. **82**, 4561 (2003).
[18] Р. Нокс, А. Голд. Симметрия в твердом теле. Наука, М. (1970). 424 с.
[19] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Наука, М. (1963). 702 с.
[20] W. Kohn. Phys. Rev. B **11**, *10*, 3756 (1975).
[21] N. Kar, P. Soven. Phys. Rev. B **11**, *10*, 3761 (1975).
[22] W. Kohn, N. Rostoker. Phys. Rev. **94**, 1411 (1954).
[23] Г.В. Вольф, Л.А. Корепанова. Поверхность *4*, 27 (1985).
[24] J.R. Smith, J.G. Gay, F.J. Arlinghaus. Phys. Rev. B **21**, 2201 (1980).
[25] M. Synek. Phys. Rev. **131**, 1572 (1963).