

# Резонансные состояния сплошного спектра ограниченного кристалла вблизи критических точек объемных зон

© Г.В. Вольф, Ю.П. Чубурин

Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,  
426001 Ижевск, Россия

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

(Поступила в Редакцию 2 февраля 1998 г.  
В окончательной редакции 14 мая 1998 г.)

Получены условия существования резонансных электронных состояний вблизи критических точек объемных зон. Показано, что резонансы данного типа качественно отличаются от поверхностных резонансов, связанных с состояниями, индуцированными потенциалом изображения. Рассмотрено проявление таких "объемных" резонансов в рассеянии очень медленных электронов на поверхности  $\text{TiS}_2$ .

Исследование проявления энергетических зон электронов неограниченного кристалла в сплошном спектре полубесконечного кристалла важно во-первых, в общетеоретическом плане, с точки зрения выяснения "устройства" состояний сплошного спектра ограниченного кристалла, которое во многих отношениях сильно отличается от часто используемых представлений модели свободных электронов [1–4]; во-вторых, из-за непосредственного вовлечения состояний такого типа в процессы электронного рассеяния (дифракция медленных электронов (ДМЭ)) или фотоэлектронной эмиссии, эта информация необходима для правильной интерпретации экспериментальных данных. В частности, экстремумы объемных зон, попадающие в область энергий сплошного спектра, ответственны за пики эффективного сечения фотопереходов из поверхностных состояний [5]. Положение критических точек объемного закона дисперсии электронов отчетливо коррелирует с тонкой структурой энергетической зависимости коэффициента отражения очень медленных электронов от поверхности кристалла [1,6]. В последнее время это обстоятельство успешно используется для экспериментального определения конечных состояний процесса фотоэмиссии. В комбинации с фотоэлектронной спектроскопией это открывает возможность надежного экспериментального восстановления энергетических зон в прифермиевской области [7].

Источником связи состояний сплошного спектра ограниченного кристалла с состояниями бесконечного кристалла является асимптотическое поведение волновой функции рассеивающегося электрона в глубине кристалла, или на языке динамической теории дифракции связь между матрицей перехода и матрицей "сшивки" [8]. Известна принципиальная возможность сильного влияния квазистационарных (резонансных) состояний на амплитуду рассеяния и волновые функции сплошного спектра [3,9]. Однако их проявление в конкретной физической ситуации далеко не всегда ясно. Примером служит дискуссия о роли поверхностных резонансов в формировании тонкой структуры ДМЭ вблизи дифракционных порогов,

имевшая место в начале 80-х годов [10–12]. В результате сформировалась точка зрения о ведущей роли интерференционных процессов и пренебрежимо малом вкладе поверхностных резонансов в "пороговый" эффект.

Распространение этого взгляда на все ситуации электронного рассеяния поверхностью кристалла не оправдано ни теоретически [2–4,10], ни экспериментально. Последнее демонстрируется недавними исследованиями поверхностных состояний методом спектроскопии поляризованных электронов [13] или работой [14], где впервые наблюдались селективная адсорбция и десорбция низкоэнергетических электронов при рассеянии поверхностью кристалла и было ясно показано, что захват электронов в квазистационарные состояния ридберговского типа действительно имеет место и отвечает за наблюдаемый эффект.

В данной работе исследованы условия возникновения и характер долгоживущих резонансов вблизи критических точек объемных зон.

## 1. Модель

Из соображений удобства математического описания рассмотрим два полубесконечных кристалла (ПБК), расположенных при  $z \leq -L/2$  и  $z \geq L/2$ . Величина вакуумного промежутка  $L$  предполагается макроскопически большой, исключая взаимодействие кристаллов друг с другом. Если источник электронов находится вблизи правого ПБК ( $z \geq L/2$ ), то за время наблюдения  $t < 2L/|V_z|$ , где  $V_z$  — перпендикулярная поверхности компонента скорости отраженных электронов, левый кристалл не вносит вклада в результаты измерений, и волновой пакет рассеивающегося электрона в рассматриваемой системе совпадает с волновым пакетом, отвечающим единственному ПБК, занимающему пространство  $z \geq L/2$ .

Квазистационарные состояния удовлетворяют уравнению Липпмана–Швингера с комплексной энергией  $E$ , не содержащему падающей волны [9]. В элементарной

ячейке ПБК  $\Omega$  имеем

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{k}, E) = - \int_{\Omega} G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) [V_+(\mathbf{r}') + V_-(\mathbf{r}')] \Psi(\mathbf{r}'; \mathbf{k}, E) d\mathbf{r}',$$

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n; \mathbf{k}, E) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{k}, E), \quad (1)$$

где  $\mathbf{k}$  — двумерный приведенный квазиимпульс,  $\mathbf{R}_n$  — вектор трансляции решетки Браве ПБК,  $G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$  — блоховская по переменной  $\mathbf{u} = (x, y)$  функция Грина для свободных электронов,

$$G_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{i}{2S} \sum_{\mathbf{g}_{\mu}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_{\mu})(\mathbf{u} - \mathbf{u}')} \frac{e^{i\sqrt{E - (\mathbf{k} - \mathbf{g}_{\mu})^2}|z - z'|}}{\sqrt{E - (\mathbf{k} - \mathbf{g}_{\mu})^2}}, \quad (2)$$

$S$  — площадь сечения ячейки  $\Omega$  плоскостью поверхности кристалла,  $\mathbf{g}_{\mu}$  — двумерный вектор обратной решетки ПБК,  $V_{+(-)}(\mathbf{r})$  — потенциал правого (левого) ПБК.

Решения (1) с нулевым и ненулевым  $V_-$ , конечно, не совпадают. Эквивалентны лишь в указанном выше смысле волновые пакеты состояний рассеяния, соответствующие двум постановкам задач. С учетом поглощения в вакуумной области, всегда присутствующего в реальных экспериментах и учитываемого далее введением соответствующего оптического потенциала, для макроскопически больших  $L$  ограничение на время измерения фактически отсутствует.

Потенциал ПБК представим в виде

$$V_{\pm}(\mathbf{r}) = [V^{(\infty)}(\mathbf{r}) + i\sigma_B] \Theta(\pm z - L/2) + i\sigma_V \Theta(\mp z + L/2) + U_{\pm}(\mathbf{u}, L/2 \pm z), \quad (3)$$

где  $\Theta(x)$  — функция Хевисайда,  $V^{(\infty)}(\mathbf{r})$  — потенциал неограниченного кристалла,  $\sigma_{B,(V)} > 0$  — мнимая часть оптического потенциала [15], описывающая поглощение в объемной (вакуумной) области,  $\sigma_V \ll \sigma_B$ ;  $U_{\pm}(\mathbf{u}, L/2 \pm z)$  — функция поверхностной экранировки, равная нулю на достаточно большом расстоянии от поверхности кристалла. Вещественную часть оптического потенциала считаем включенной в  $V^{(\infty)}$  и  $U_{\pm}$ .

## 2. Условие существования резонансов вблизи критических точек объемных зон

Из уравнения (1) следует, что

$$\left[ 1 + \hat{G}_{\mathbf{k}}(E)(V_+ + V_-) \right] \Psi \equiv \hat{G}_{\mathbf{k}}(E) \hat{G}_{\mathbf{k}}^{(\infty)-1}(E - i\delta) \left[ 1 + \hat{G}_{\mathbf{k}}^{(\infty)}(E - i\delta) W \right] \Psi, \quad (4)$$

где  $\hat{G}_{\mathbf{k}}$ ,  $\hat{G}_{\mathbf{k}}^{(\infty)}$  — гриновские операторы свободного электрона и электрона в бесконечном кристалле с га-

милтонианом

$$\hat{H}^{(\infty)} = -\Delta + V^{(\infty)}(\mathbf{r}),$$

а  $\delta = \sigma_B - \sigma_V > 0$ . Функция

$$W(\mathbf{r}; \sigma_B, \sigma_V) = \left[ V^{(\infty)}(\mathbf{r}) + i(\sigma_B - \sigma_V) \right] \left[ \Theta(z - L/2) - \Theta(z + L/2) \right] + U_+(\mathbf{u}, z) + U_-(\mathbf{u}, z) \quad (5)$$

обращается в нуль при достаточно больших  $|z|$ .

Таким образом, если существует решение уравнения

$$\left[ 1 + \hat{G}_{\mathbf{k}}^{(\infty)}(E - i\delta) W(\mathbf{r}) \right] \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = 0, \quad (6)$$

то существует и решение уравнения (1).

Рассмотрим условия существования нетривиального решения уравнения (6). В критической точке  $n$ -й зоны неограниченного кристалла  $\partial \mathcal{E}(\mathbf{K}_c) / \partial k_z = 0$ , где  $\mathbf{K}_c = (\mathbf{k}, k_z^{(c)})$ , а  $\mathcal{E}_n(\mathbf{k}, k_z)$  — объемный закон дисперсии электронов. Тогда в окрестности  $\mathbf{K}_c$  функция Грина бесконечного кристалла представима в виде [16]

$$G^{(\infty)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{k}, k_z^{(1)}, E - i\delta) = \frac{id\phi_n(\mathbf{K}_c, \mathbf{r})\phi_n(\mathbf{K}_c, \mathbf{r}')}{(k_z^{(1)} - k_z^{(c)})\partial^2 \mathcal{E}_n(\mathbf{K}_c) / \partial k_z^2} + \tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{k}, k_z^{(1)}, E - i\delta), \quad (7)$$

где  $d$  — межплоскостное расстояние ПБК,  $\phi_n$  — волновые функции бесконечного кристалла, а  $k_z^{(1)}$  — такое решение уравнения

$$\mathcal{E}_n(\mathbf{k}, k_z) = E - i\delta, \quad (8)$$

для которого  $\text{Im}(\partial \mathcal{E}_n(\mathbf{k}, k_z^{(1)}(E, \delta)) / \partial k_z) < 0$ , что обеспечивает "правильную" (растущую) [9,16,17] асимптотику квазистационарных состояний при  $|z| \rightarrow \infty$ ;  $\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{k}, k_z^{(1)}, E - i\delta)$  — некоторая аналитическая функция  $k_z^{(1)}$ .

Используя (7), запишем уравнение (6) для функции  $F(\mathbf{r}; \mathbf{k}, E) \equiv \sqrt{|W(\mathbf{r})|} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E)$ :

$$F(\mathbf{r}; \mathbf{k}, E) = \hat{K}(\mathbf{k}, k_z^{(1)}(E, \delta)) F(\mathbf{r}; \mathbf{k}, E) + \frac{id\phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{K}_c) \sqrt{|W(\mathbf{r})|}}{(k_z^{(1)}(E, \delta) - k_z^{(c)}) \partial^2 \mathcal{E}_n(\mathbf{K}_c) / \partial k_z^2} \times \int_{\Omega} \phi_n^*(\mathbf{r}', \mathbf{K}_c) \sqrt{|W(\mathbf{r}')|} F(\mathbf{r}'; \mathbf{k}, E) d\mathbf{r}', \quad (9)$$

где  $\hat{K}$  — интегральный оператор с аналитическим по  $k_z^{(1)}$  ядром  $\sqrt{|W(\mathbf{r})|} \tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{k}, k_z^{(1)}(E - i\delta)) \sqrt{|W(\mathbf{r}')|}$ , обращающимся в силу (5) в нуль при достаточно больших  $|z|$  и  $|z'|$ . В этих условиях ограниченный обратный оператор

$(1 - \hat{K})^{-1}$  существует [18], и уравнение (9) преобразуется к виду

$$k_z^{(1)}(E, \delta) - k_z^{(c)} = \frac{\beta_n(\mathbf{k}, k_z^{(1)}(E, \delta))}{1/2 \partial^2 \mathcal{E}(\mathbf{K}_c) / \partial k_z^2}, \quad (10)$$

где

$$\beta_n(\mathbf{k}, k_z^{(1)}) = \frac{id}{2} \int_{\Omega} \sqrt{W(\mathbf{r})} \phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{K}_c) (1 - \hat{K})^{-1} \times \sqrt{|W(\mathbf{r})|} \phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{K}_c) d\mathbf{r}.$$

Условие разрешимости (10) — условие существования резонанса.

Если в критической точке  $z$ -компонента тензора обратной эффективной массы велика, точнее, если

$$\left(\frac{m_0}{m^*}\right)_z = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_n(\mathbf{K}_c)}{\partial k_z^2} \gg \beta_n(\mathbf{k}, k_z^{(1)}), \quad (11)$$

то, как следует из теоремы Руше [19], уравнение (10) имеет столько же нулей сколько и функция  $k_z^{(1)}(E, \delta) - k_z^{(c)}$ , т.е. один. Значит, для заданных  $\mathbf{k}$ ,  $E$  имеется ровно одно квазистационарное состояние.

В противоположном случае больших эффективных масс малые изменения  $W(\mathbf{r})$  выведут корень уравнения (10) из окрестности критической точки. Это указывает на малую вероятность появления резонансных черт в рассеянии электронного пучка импульса  $\mathbf{p} \approx (\mathbf{k}, \sqrt{E_c - k^2})$  вследствие малого времени жизни квазистационарного состояния в этом случае.

Заметим, что из-за непрерывной зависимости решения (10) от  $\mathbf{k}$  резонансные состояния (во всяком случае локально) образуют зону  $E_R = E_R(\mathbf{k}, \delta)$ , погруженную в континуум состояний сплошного спектра ПБК.

### 3. Сравнение с экспериментом

В контексте данной работы рассмотрим эксперименты по дифракции очень медленных электронов ( $E \leq 10-15$  eV), в которых явно проявляются критические точки объемных зон [1] и, следовательно, могут проявиться и связанные с ними резонансы.

На рис. 1, взятом из работы [20], приведена энергетическая зависимость поглощенного тока  $I(E)$  в 1T-фазе  $\text{TiS}_2$  при различных полярных углах падения первичного пучка, распространяющегося вдоль направления  $\bar{\Gamma} - \bar{M}$  двумерной зоны Бриллюэна (рис. 2).

В структуре  $\partial I / \partial E$  ясно видны пики трех типов: 1) доминирующая структура, отвечающая пикам  $I(E)$  с полушириной более 1 eV (расстояние между ближайшими экстремумами на кривой  $\partial I / \partial E$ ); такая ширина пиков свидетельствует о достаточно глубоком проникновении электронов в кристалл, что вместе с упругим характером взаимодействия, проявляющимся в ясно выраженной зависимости от  $\mathbf{k}$ , указывает на их связь с объемной

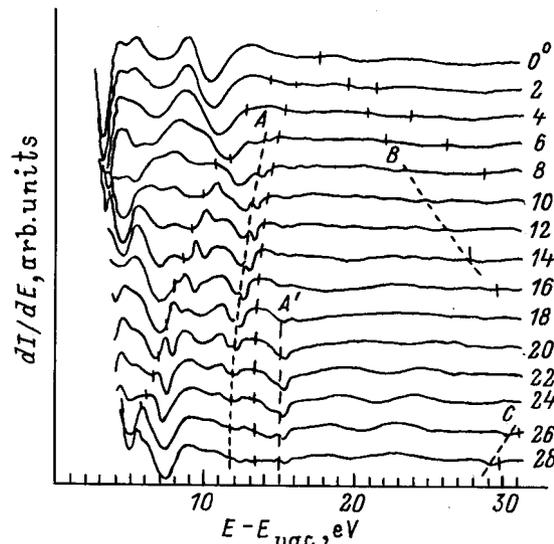


Рис. 1.  $\partial I / \partial E$ -спектр 1T-TiS<sub>2</sub>. Полярные углы падения первичного пучка указаны около кривых. Черточками отмечены дифракционные пороги, отвечающие векторам  $g_1$ ,  $g_2(g'_2)$ ,  $g_3(g'_3)$ ,  $g_4$  и  $2g_1$  на рис. 2.

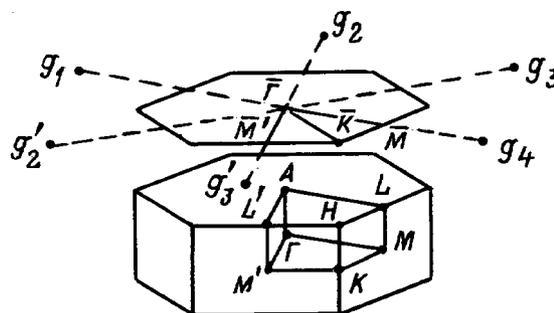
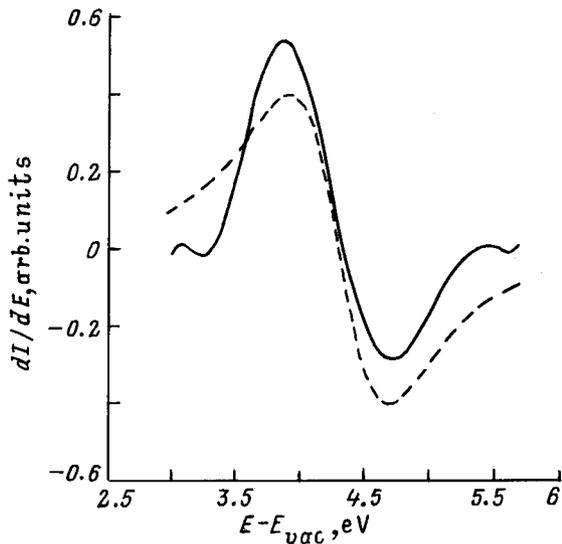


Рис. 2. Поверхностная и объемная зоны Бриллюэна соединения 1T-TiS<sub>2</sub>.  $g_i$  — двумерные векторы обратной решетки ПБК.

зонной структурой [20]; 2) узкие, очень чувствительные к состоянию поверхности пики вблизи дифракционных порогов (A, A', B и C на рис. 1) авторы [20] вполне обоснованно связывают с пороговым эффектом [10–12], который они иногда, следуя традиции, называют поверхностным резонансом; 3) структура третьего типа, расположенная на рис. 1 левее нижнего дифракционного порога, соответствует пикам  $I(E)$  с шириной меньшей, чем у пиков первого типа, но существенно большей, чем у пиков второго типа. Авторы [20] предположительно интерпретируют эту структуру как поверхностный резонанс с существенным проникновением электрона в глубину кристалла.

Из рис. 1 видно, что пики структуры третьего типа соседствуют с максимумами или минимумами структуры  $\partial I / \partial E$  первого типа, т.е. находятся в окрестности критических точек объемных зон. Согласно (10), при



**Рис. 3.** Вклад низкоэнергетического резонанса в  $\partial I/\partial E$  при нормальном падении первичного пучка. Сплошная линия — эксперимент, штриховая — теория.

определенном характере объемных зон ( $m^*\beta \ll 1$ ) в малой окрестности вещественной энергии  $E_c = \mathcal{E}_n(\mathbf{K}_c)$  существует квазистационарное состояние со сравнительно большим временем жизни  $\tau$  (энергия резонанса  $E_R$  близка к  $E_c$ , и, следовательно,  $\text{Im}(E_R) \sim 1/\tau$  мало). Вероятно, данная ситуация и проявляется в рассматриваемом эксперименте.

Важно отметить, что, согласно (10), энергия резонансного пика ( $\text{Re}[E(\mathbf{k}, k_z^{(c)}; \delta)]$ ) и его ширина ( $\text{Im}[E(\mathbf{k}, k_z^{(c)}; \delta)]$ ) определяются величинами, характеризующими объемную зонную структуру, хотя, конечно, по самой сути получения уравнения (10) наличие поверхности кристалла необходимо. В этом состоит качественное отличие резонансов данного типа от поверхностных резонансов, сильно зависящих от вида потенциального барьера. Следуя работе [21], его следовало бы назвать "объемным резонансом". Гипотеза о возможности существования резонансов подобного типа выдвигалась еще в работе [22] на основе аналогии с одноцентровым рассеянием при условии попадания резонанса в окрестность точки ветвления амплитуды рассеяния ПбК, каковой и является критическая точка объемных зон [16].

Если расстояние между  $E_R$  и  $E_c$  не слишком мало, то интенсивность резонансного пика имеет брейт-вигнеровский вид [3]

$$I_R(E) = \frac{b(E, \delta)}{(E - \mathcal{E}_R(\mathbf{k}))^2 + \Gamma^2}, \quad (12)$$

где  $b(E, \delta)$  слабо зависит от энергии,  $\mathcal{E}_R(\mathbf{k}) = \text{Re}[E_R(\mathbf{k}, \delta)]$  — вещественная проекция закона дисперсии квазистационарных состояний [3],  $\Gamma = \text{Im}[E_R(\mathbf{k}, \delta)]$  мало. Такая ситуация наиболее близка к случаю нормального падения электронов на

поверхность  $\text{TiS}_2$  (рис. 1). Сравнение выделенного из экспериментальной кривой вклада в структуру  $\partial I/\partial E$  при  $E \approx 4\text{eV}$  с энергетической производной интенсивности, рассчитанной по (12) в приближении постоянства  $b(E, \delta)$ , дано на рис. 3. Теоретическая кривая соответствует  $b = 0.37$ ,  $\delta = 0.67\text{eV}$ ,  $\mathcal{E}_R(0) = 4.3\text{eV}$ .

Качественное согласие результатов очевидно. Количественные отличия расчетной и экспериментальной кривых связаны как с погрешностью выделения резонансного вклада из экспериментальных данных, так и с пренебрежением энергетической зависимостью  $b(E, \delta)$  и использованием приближения изолированного резонанса.

Таким образом, были получены следующие результаты: 1) при определенном характере закона дисперсии ( $m^*\beta \ll 1$ ) возбужденных зон неограниченного кристалла вблизи критических точек возникают сравнительно долгоживущие резонансы; 2) энергия и время жизни таких резонансов определяются электронными состояниями объема кристалла; 3) эти "объемные резонансы" проявляются в дифракции очень медленных электронов как тонкая структура промежуточной ширины по сравнению с поверхностными резонансами и пиками, связанными с критическими точками объемных зон; 4) при достаточном удалении от критической точки резонансный вклад в интенсивность рассеяния описывается кристаллическим аналогом формулы Брейта-Вигнера; 5) из сказанного следует, что учет резонансов указанного типа необходим при выделении структуры  $\partial I/\partial E$ , связанной с критическими точками объемных зон при экспериментальном определении дисперсии конечных состояний процесса фотоэлектронной эмиссии [1] и восстановлении занятых зон.

## Список литературы

- [1] V.N. Strocov. *Int. J. Mod. Phys.* **B9**, 15, 1755 (1995).
- [2] Г.В. Вольф, Ю.П. Чубурин, Л.А. Рубцова. *Поверхность*, 10, 81 (1991).
- [3] Г.В. Вольф, Ю.П. Чубурин, А.Е. Павлов, Л.А. Рубцова. *Поверхность*, 12, 24 (1992).
- [4] Yu.P. Chuburin, G.V. Wolf. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 631 (1996).
- [5] S.G. Louie, T. Thiry, R. Pinchaux, Y. Petroff, D. Chandesris, J. Lecante. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 549 (1980).
- [6] V.N. Strocov, H.I. Starnberg. *Phys. Rev.* **B52**, 12, 8759 (1995).
- [7] V.N. Strocov, H.I. Starnberg, P.O. Nilsson, H.E. Brauer, L.J. Hollebom. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 467 (1997).
- [8] E.G. McRae. *Surf. Sci.* **11**, 479 (1968).
- [9] Дж. Тейлор. *Теория рассеяния. Квантовая теория нерелятивистских столкновений.* Мир, М. (1975). 566 с.
- [10] E.G. McRae. *Rev. Mod. Phys.* **51**, 3, 541 (1979).
- [11] J.C. Le Bosse, J. Lopez, C. Gaubert, Y. Gauthier, R.J. Baudoing. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **15**, 3425 (1982).
- [12] J.C. Le Bosse, J. Lopez, C. Gaubert, Y. Gauthier, R.J. Baudoing. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **15**, 6087 (1982).
- [13] В.Н. Петров, С.А. Старовойтов, М.С. Галактионов, Б.В. Ющенко, Ю.А. Мамаев. *ФТТ* **38**, 5, 1423 (1996).

- [14] M. Rossa, F. Moresco. Phys. Rev. Lett. **73**, 6, 822 (1994).
- [15] J.B. Pendry. Low Energy Electron Diffraction. Academic, N.Y. (1974). 406 p.
- [16] Ю.П. Чубурин. ТМФ. **110**, 3, 443 (1997).
- [17] А.И. Базь, Я.Б. Зельдович, А.М. Переломов. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. Наука, М. (1966). 339 с.
- [18] М. Рид, М.Б. Саймон. Методы современной математической физики. М. (1977). Т. 1. 360 с.
- [19] М.А. Лаврентьев, Б.В. Шабат. Методы теории функций комплексного переменного. М. (1973). 736 с.
- [20] V.N. Strocov, H.I. Starnberg, A.R.H.F. Ettema. Solid State Commun. **96**, 9, 659 (1995).
- [21] G. Capart. Surf. Sci. **13**, 361 (1969).
- [22] J.I. Gersten, E.G. McRae. Surf. Sci. **29**, 483 (1972).