

АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ КРИСТАЛЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИДЕЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ

М.К. БАЛЯН*

Ереванский государственный университет, Институт Физики, Ереван, Армения

*e-mail: mbalyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 12 ноября 2025 г.)

Динамическая теория дифракции электронов в искажённых кристаллах используется для анализа электронных состояний в ограниченных деформированных кристаллах. На основе представленной теории исследованы поверхностные состояния почти свободных электронов в полубесконечном кристалле. В дополнение к результатам, известным в теории блоховского волнового формализма с комплексным волновым вектором, получены некоторые новые результаты. В частности, показано, что поверхностные состояния могут реализоваться лишь при достаточно малых углах Брэгга и получена оценка этого угла. Оценена также ширина области пространственной локализации электронов вблизи поверхности, что составляет несколько десятков ангстрем.

1. Введение

Известно, что волновое уравнение электрона в кристалле совпадает с волновым уравнением для внешнего электрона, дифрагирующего в кристалле. В бесконечном идеальном кристалле решением волнового уравнения для электрона внутри кристалла, как и для внешнего электрона, дифрагирующего в идеальном кристалле, является волна Блоха [1, 2]. Однако при решении волнового уравнения для внутреннего электрона энергия неизвестна и должна быть найдена с использованием соответствующих стандартных условий, налагаемых на волновую функцию электрона. Для внешнего электрона, дифрагирующего в кристалле, энергия известна, и решение должно быть найдено с использованием граничных условий на поверхности кристалла. В обоих случаях необходимо решить одно и то же волновое уравнение. Хорошо известно, что для электронов, дифрагирующих в кристалле, теория дифракции распространяется на случаи, когда кристалл деформирован, или в кристалле дифрагирует падающая волна с произвольной амплитудой. Теория динамической дифракции для искажённых кристаллов, или дифракции неплоских волн, так называемая теория модулированных волн, была разработана в работах [3, 4]. Для внутренних электронов искажённых кристаллов или кристаллов конечных размеров теория Такаги [3] может быть расширена для анализа электронных состояний и нахождения их энергий в кристалле. Таким образом, как и в динамической теории дифракции, для определения внутренних электронных состояний можно выделить следующие случаи: кристаллы, ограниченные поверхностями; кристаллы, находящиеся под внешним воздействием

(градиент температуры, изгиб кристалла и т. д.), и упругие деформации вокруг дефектов кристалла (дислокации, точечные дефекты и т. д.). Необходимо также заметить, что большой интерес представляет также исследование состояний электронов вблизи поверхности кристалла (так называемые поверхностные состояния) [5, 6], а также в кристаллических наноструктурах, которые имеют большое прикладное значение в электронике [7–9]. Причем важно изучение электронных состояний как в идеальных, так и в деформированных нанокристаллах [10, 11].

В данной работе мы применяем теорию динамической дифракции Такаги для определения состояний электрона в неидеальном кристалле, который также может иметь границы. Более подробно теория анализируется в двухволновом приближении в рамках теории почти свободных электронов. Она применяется для определения электронных состояний у поверхности кристалла [5, 6]. В настоящей статье раскрываются некоторые новые особенности поверхностных электронных состояний кристаллов.

2. Теория модулированных волн в неидеальных кристаллах

Волновое уравнение для электрона в кристалле имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V(\mathbf{r})\psi = \varepsilon\psi, \quad (1)$$

где ψ – волновая функция, $V(\mathbf{r})$ – потенциальная энергия, а ε – энергия электрона. Это уравнение описывает как внешние электроны, дифрагирующие в кристалле, так и электроны самого кристалла. Для дифракции внешних электронов энергия задана, и следует найти волновую функцию, удовлетворяющую граничным условиям. Однако для внутреннего электрона необходимо найти энергию и волновую функцию. Волновая функция должна быть непрерывной с непрерывными производными и ограниченной в пространстве. В идеальных кристаллах $V(\mathbf{r})$ – периодическая функция, которую можно разложить в ряд Фурье по векторам обратной решетки \mathbf{g} :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}}. \quad (2)$$

Волновая функция в таком кристалле представляет собой волну Блоха:

$$\psi = \sum_{\mathbf{g}} \psi_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}_{\mathbf{g}}\mathbf{r}}, \quad (3)$$

где $\psi_{\mathbf{g}}$ – постоянные амплитуды, $\mathbf{k}_{\mathbf{g}} = \mathbf{k} + \mathbf{g}$, \mathbf{k} – волновой вектор волны Блоха. Однако регулярность кристалла может быть нарушена, если кристалл имеет границы или кристалл не идеален. Для таких случаев разработана динамическая теория дифракции Такаги [3]. Потенциальная энергия $V'(\mathbf{r})$ в неидеальном кристалле представляется как

$$V'(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r})) = \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} e^{-i\mathbf{g}\mathbf{u}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}}, \quad (4)$$

где $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ – вектор смещения атомов в деформированном кристалле из положений равновесия в идеальном кристалле. Тогда вместо (3) волновую функцию можно представить в виде модулированной волны:

$$\psi = \sum_{\mathbf{g}} \psi_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_{\mathbf{g}}\mathbf{r}}, \quad (5)$$

где $\psi_{\mathbf{g}}(\mathbf{r})$, как и $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, являются слабо меняющимися величинами на атомных расстояниях. Подставляя (4) и (5) в (1) и разделяя члены, соответствующие каждому вектору обратной решётки, находим:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta\psi_{\mathbf{g}} + 2i\mathbf{k}_{\mathbf{g}}\nabla\psi_{\mathbf{g}} - \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^2\psi_{\mathbf{g}}) + \sum_{\mathbf{g}'} V_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'} e^{-i(\mathbf{g}-\mathbf{g}')\mathbf{u}} \psi_{\mathbf{g}'} = \varepsilon\psi_{\mathbf{g}}. \quad (6)$$

Это бесконечная система дифференциальных уравнений, которая обычно применяется для описания динамической дифракции электронов в неидеальных кристаллах. Однако эта система применима и к внутренним электронам и может быть использована для определения электронных состояний в деформированных кристаллах.

Амплитуды $\psi_{\mathbf{g}}$ изменяются на макроскопических расстояниях, поэтому вторые производные амплитуд малы и ими можно пренебречь, и (6) приходит к уравнениям Такаги [3]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(2i\mathbf{k}_{\mathbf{g}}\nabla\psi_{\mathbf{g}} - \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^2\psi_{\mathbf{g}}) + \sum_{\mathbf{g}'} V_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'} e^{-i(\mathbf{g}-\mathbf{g}')\mathbf{u}} \psi_{\mathbf{g}'} = \varepsilon\psi_{\mathbf{g}}. \quad (7)$$

Уравнения Такаги, как и уравнения (6), могут быть применены для описания динамической дифракции, а также для определения электронных состояний в неидеальных кристаллах.

Вводя амплитуды $\psi_{\mathbf{g}}^e$ волновой функции в вакууме, можно записать уравнения для этих амплитуд (6) и (7) при $V_{\mathbf{g}} = 0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta\psi_{\mathbf{g}}^e + 2i\mathbf{k}_{\mathbf{g}}\nabla\psi_{\mathbf{g}}^e - \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^2\psi_{\mathbf{g}}^e) = \varepsilon\psi_{\mathbf{g}}^e, \quad (8a)$$

а также в случае медленного изменения амплитуд $\psi_{\mathbf{g}}^e$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(2i\mathbf{k}_{\mathbf{g}}\nabla\psi_{\mathbf{g}}^e - \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^2\psi_{\mathbf{g}}^e) = \varepsilon\psi_{\mathbf{g}}^e. \quad (8b)$$

3. Двухволновое приближение и модель почти свободных электронов в неидеальном кристалле

Воспользуемся двухволновым приближением, когда $\mathbf{k}_h^2 \approx \mathbf{k}^2$ для дифракционного вектора $\mathbf{g} = \mathbf{h}$. В этом случае существуют две сильные амплитуды: одна для $\mathbf{g} = 0$, а вторая для $\mathbf{g} = \mathbf{h}$. Уравнения для этих амплитуд в неидеальном кристалле получаются из (6):

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta\psi_0 + 2i\mathbf{k}\nabla\psi_0 - \mathbf{k}^2\psi_0) + V_0\psi_0 + V_h e^{i\mathbf{h}\mathbf{u}}\psi_h &= \varepsilon\psi_0, \\ -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta\psi_h + 2i\mathbf{k}_h\nabla\psi_h - \mathbf{k}_h^2\psi_h) + V_0\psi_h + V_h e^{-i\mathbf{h}\mathbf{u}}\psi_0 &= \varepsilon\psi_h, \end{aligned} \quad (9)$$

и представляют собой уравнения двухволновой динамической дифракции в неидеальных кристаллах. Однако они одновременно определяют электронные

состояния и значения энергии внутренних электронов в деформированном кристалле в модели почти свободных электронов в двухволновом приближении.

Амплитуды в вакууме (потенциальная энергия равна нулю) удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta\psi_0^e + 2i\mathbf{k}\nabla\psi_0^e - \mathbf{k}^2\psi_0^e) &= \varepsilon\psi_0^e, \\ -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta\psi_h^e + 2i\mathbf{k}_h\nabla\psi_h^e - \mathbf{k}_h^2\psi_h^e) &= \varepsilon\psi_h^e. \end{aligned} \quad (10)$$

Этот подход (т.е. учет производных второго порядка) был использован в [15] для исследования двухволновой рентгеновской динамической дифракции в симметричном по Лауэ случае в условиях зеркального отражения.

4. Электронные состояния вблизи поверхности полубесконечного кристалла

Одним из неизбежных нарушений периодичности кристалла является его граница. Рассмотрим полубесконечный кристалл. Электроны вблизи поверхности кристалла могут иметь энергии, лежащие в запрещённой зоне. Соответствующие волновые функции локализованы вблизи поверхности кристалла по обе стороны. Эти состояния называются поверхностными состояниями электронов [12]. В работах [5, 6] было доказано, что в кристаллах с поверхностями одна из компонент волнового вектора (перпендикулярная поверхности) может быть комплексной. В этом случае волновая теория Блоха переписывается с использованием волнового вектора с комплексной компонентой.

Используя (9) и (10), проанализируем поверхностные состояния в полубесконечном идеальном кристалле с $\mathbf{u} = 0$. Рассмотрим случай, когда \mathbf{k} удовлетворяет точному условию Брэгга $(\mathbf{k} + \mathbf{h})^2 = \mathbf{k}^2$. Из этого условия следует что $2\mathbf{k}\mathbf{h} + \mathbf{h}^2 = 0$. Схема кристалла и волновых векторов, а также система координат показаны на рис.1а и рис.1б. Вектор дифракции перпендикулярен поверхности кристалла. В теории дифракции схемы, показанные на рис.1а и рис.1б, обычно называются симметричной дифракцией Брэгга [13, 14]. Потенциальная энергия электрона в кристалле имеет вид

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & z < 0 \\ \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}}, & z > 0. \end{cases} \quad (11)$$

Фактически, в двухволновом приближении для $z > 0$ мы используем потенциальную энергию электрона в виде

$$V(z) = V_0 + V_h e^{ihr} + V_h^- e^{-ihr}. \quad (12)$$

Вектор дифракции имеет компоненты $h_x = 0$, $h_z = \pm h$, где $h = 2\pi/d$, а d – расстояние между отражающими атомными плоскостями. На рис.1а вектор \mathbf{h} направлен против оси z , так что $h_z = -h = -2\pi/d$, а на рис.1б вектор \mathbf{h}

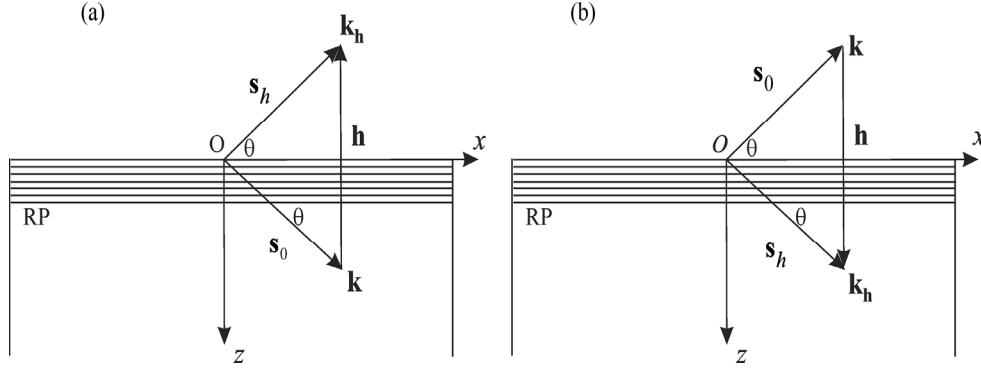


Рис.1. Схема двухволновой дифракции почти свободных электронов в полубесконечном кристалле. Показаны некоторые отражающие атомные плоскости (RP), волновые векторы \mathbf{k} и \mathbf{k}_h , вектор дифракции \mathbf{h} , система координат в плоскости (xOz), образованной волновыми векторами; единичные векторы \mathbf{s}_0 и \mathbf{s}_h . Ось Oy перпендикулярна плоскости дифракции. (a) Волновой вектор \mathbf{k} направлен внутрь кристалла; (b) волновой вектор \mathbf{k} направлен наружу от кристалла.

направлен вдоль оси z , так что $h_z = h = 2\pi/d$. Компонентами волновых векторов для первого случая являются $k_x = k \cos \theta$, $k_z = k \sin \theta$, $k_{hx} = k \cos \theta$, $k_{hz} = -k \sin \theta$, а для второго случая – $k_z = -k \sin \theta$, $k_{hz} = k \sin \theta$ при тех же значениях x компонентов. Угол Брэгга θ определяется из условия $2\mathbf{k}\mathbf{h} + \mathbf{h}^2 = 0$ или $2d \sin \theta = \lambda_0$, где $\lambda_0 = 2\pi/k$.

Волновая функция в кристалле имеет вид

$$\psi = \psi_0(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \psi_h(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}_h\mathbf{r}} e^{i\mathbf{h}\mathbf{r}}, \quad (13)$$

а вне кристалла

$$\psi = \psi_0^e(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \psi_h^e(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}_h\mathbf{r}} e^{i\mathbf{h}\mathbf{r}}. \quad (14)$$

4.1. Решение внутри кристалла

В кристалле уравнения (9) можно представить в виде

$$\Delta\psi_0 + 2ik \frac{\partial\psi_0}{\partial s_0} + \kappa^2 E\psi_0 - \kappa^2 V_h \psi_h = 0, \quad (15)$$

$$\Delta\psi_h + 2ik \frac{\partial\psi_h}{\partial s_h} + \kappa^2 E\psi_h - \kappa^2 V_h \psi_0 = 0,$$

где $\kappa^2 = 2m/\hbar^2$ и $E = \left(\varepsilon - V_0 - \frac{\mathbf{k}^2}{\kappa^2} \right)$. Как и в теории дифракции [3] в (15) введены

единичные векторы $\mathbf{s}_0 = \mathbf{k}/k$ и $\mathbf{s}_h = \mathbf{k}_h/k$ (рис.1.a и рис.1.b), в соответствии с чем $\mathbf{k}\nabla = k\partial/\partial s_0$ и $\mathbf{k}_h\nabla = k\partial/\partial s_h$. Косоугольные координаты s_0 и s_h являются координатами точки в косоугольной координатной системе $\mathbf{s}_0 O \mathbf{s}_h$. Имеем $k\partial/\partial s_0 = k \cos \theta \partial/\partial x + k_z \partial/\partial z$ и $k\partial/\partial s_h = k \cos \theta \partial/\partial x + k_{hz} \partial/\partial z = k \cos \theta \partial/\partial x - k_z \partial/\partial z$.

Будем искать решение (15) в виде

$$\Psi_{0,h} = A_{0,h} e^{i\lambda z}, \quad (16)$$

где A_0 , A_h и λ – некоторые константы. Подстановка (16) в систему (15) для определения A_0 и A_h приводит к системе линейных алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} (\lambda^2 - \kappa^2 E + 2k_z \lambda) A_0 + \kappa^2 V_{\bar{h}} A_h &= 0, \\ \kappa^2 V_h A_0 + (\lambda^2 - \kappa^2 E - 2k_z \lambda) A_h &= 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Система (17) имеет решение, отличное от нуля, если определитель системы равен нулю:

$$(\lambda^2 - \kappa^2 E)^2 - 4k_z^2 \lambda^2 \sin^2 \theta - \kappa^4 V_h V_{\bar{h}} = 0. \quad (18)$$

Отсюда находим:

$$\lambda = \pm \sqrt{2k_z^2 + \kappa^2 E \pm \sqrt{(2k_z^2 + \kappa^2 E)^2 + \kappa^4 V_h V_{\bar{h}} - \kappa^4 E^2}}. \quad (19)$$

С учетом (16) в решении $\Psi_0(\mathbf{r}) e^{ikr}$ для z компоненты волнового вектора получим $\pm k \sin \theta + \lambda$. Во многих случаях $k \sin \theta > \lambda$. Если в (19) под знаком квадратного корня выбрать знак «+», получим $\lambda \approx \pm 2k \sin \theta$, а при выборе «-» получим $\lambda \approx 0$. Поэтому следует взять знак «-» под квадратным корнем, чтобы получить волну, распространяющуюся в глубь кристалла, или распространяющуюся из кристалла в вакуум. Подобным образом, в случае, когда $k \sin \theta$ порядка λ , под знаком квадратного корня берется знак «-». Мы ищем поверхностные состояния, для которых $\lambda = iq$ с $q > 0$. Поэтому перед квадратным корнем берется знак «+». В этом случае амплитуда будет уменьшаться при распространении волны вглубь кристалла. Таким образом

$$\lambda = iq = \sqrt{2k_z^2 + \kappa^2 E - \sqrt{(2k_z^2 + \kappa^2 E)^2 + \kappa^4 V_h V_{\bar{h}} - \kappa^4 E^2}}. \quad (20)$$

Кроме того, для энергии из (18) имеем

$$\kappa^2 (\varepsilon - V_0) = k^2 + \lambda^2 \pm \sqrt{\kappa^4 V_h V_{\bar{h}} + 4k_z^2 \lambda^2}. \quad (21)$$

В бесконечном кристалле $\lambda = 0$ и значения энергии равны

$$\varepsilon = V_0 + \frac{k^2}{\kappa^2} \pm |V_h|. \quad (22)$$

В кристаллах с границами мы ищем состояния с энергиями, лежащими в запрещенной зоне, которая определяется уравнением (21). Как λ , так и энергия ε неизвестны и должны быть определены.

4.2. Решение вне кристалла

Вне кристалла ($z < 0$) потенциальная энергия электрона $V(\mathbf{r}) = 0$. Амплитуды волновых функций удовлетворяют уравнениям (см. (10))

$$\begin{aligned} \Delta \Psi_0^e + 2ik \frac{\partial \Psi_0^e}{\partial s_0} + \kappa^2 E \Psi_0^e &= 0, \\ \Delta \Psi_h^e + 2ik \frac{\partial \Psi_h^e}{\partial s_h} + \kappa^2 E \Psi_h^e &= 0. \end{aligned} \quad (23)$$

Решения (23) ищем в виде

$$\begin{aligned}\Psi_0^e &= A_0^e e^{i\lambda_0^{(e)}z}, \\ \Psi_h^e &= A_h^e e^{i\lambda_h^{(e)}z}.\end{aligned}\quad (24)$$

Подстановка (24) в (23) приводит к уравнениям

$$\begin{aligned}\lambda_0^{(e)2} + 2k_z\lambda_0^{(e)} - \kappa^2 E &= 0, \\ \lambda_h^{(e)2} - 2k_z\lambda_h^{(e)} - \kappa^2 E &= 0.\end{aligned}\quad (25)$$

Из (25) следует, что

$$\begin{aligned}\lambda_0^{(e)} &= -k_z \pm \sqrt{\kappa^2 \varepsilon - k^2 \cos^2 \theta}, \\ \lambda_h^{(e)} &= k_z \pm \sqrt{\kappa^2 \varepsilon - k^2 \cos^2 \theta}.\end{aligned}\quad (26)$$

Волновая функция в вакууме

$$\Psi^e = A_0^e e^{i\lambda_0^{(e)}z} e^{ikr} + A_h^e e^{i\lambda_h^{(e)}z} e^{ikr}.\quad (27)$$

Из (26) видно, что обе волны $A_0^e e^{i\lambda_0^{(e)}z} e^{ikr}$ и $A_h^e e^{i\lambda_h^{(e)}z} e^{ikr}$ имеют одинаковую зависимость от координат. Таким образом, волновую функцию в вакууме можно представить в форме

$$\Psi^e = A^e e^{ikx \cos \theta} e^{\pm iz \sqrt{\kappa^2 \varepsilon - k^2 \cos^2 \theta}}.\quad (28)$$

Так как мы ищем решения, которые уменьшаются в вакууме с увеличением $|z|$, мы должны учесть мнимые значения $\sqrt{\kappa^2 \varepsilon - k^2 \cos^2 \theta}$. Волна будет уменьшаться с увеличением $|z|$, если мы берем знак « \leftarrow » впереди $\sqrt{\kappa^2 \varepsilon - k^2 \cos^2 \theta}$ в экспоненте (28). Таким образом, решение в вакууме имеет форму

$$\Psi^e = A^e e^{ikx \cos \theta} e^{-iz \sqrt{\kappa^2 \varepsilon - k^2 \cos^2 \theta}}.\quad (29)$$

5. Определение поверхностных состояний с использованием граничных условий

В кристалле решение имеет вид (13) и (16), а вне кристалла – вид (29). Волновая функция и её производные по z должны быть непрерывны на поверхности кристалла $z = 0$, т.е.

$$\begin{aligned}\Psi(x, 0) &= \Psi^e(x, 0), \\ \left. \frac{\partial \Psi^e}{\partial z} \right|_{z=0} &= \left. \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right|_{z=0}.\end{aligned}\quad (30)$$

Используя решения (14), (16) и (29), из (30) имеем:

$$\begin{aligned}A^e &= A_0 + A_h, \\ (\lambda_0^e + k_z) A^e &= (\lambda + k_z) A_0 + (\lambda - k_z) A_h.\end{aligned}\quad (31)$$

Из первого уравнения (17) следует, что

$$A_h = a A_0,\quad (32)$$

где

$$a = -\frac{\lambda^2 - \kappa^2 E + 2k_z \lambda}{\kappa^2 V_{\bar{h}}}. \quad (33)$$

Таким образом, из (31) и (32) следует, что

$$\lambda_0^e + k_z = \lambda + k_z \left(1 - \frac{2a}{1+a}\right). \quad (34)$$

Следует отметить, что на самом деле в полупространстве $z > 0$ мы используем выражение для потенциальной энергии

$$V = V_0 + V_h e^{ih_z z} + V_{\bar{h}} e^{-ih_z z}, \quad (35)$$

где $V_{\bar{h}} = V_h^*$ и $V_0 < 0$. Потенциальная энергия (35) может быть симметрично продолжена в область полупространства $z < 0$ [5]. В результате коэффициенты Фурье можно принять действительными величинами, т.е. $V_h = V_{\bar{h}}$. Из (33) следует

$$-\frac{2a}{1+a} = -1 + \frac{\kappa^2 V_h \pm \sqrt{\kappa^4 V_h^2 + 4k_z^2 \lambda^2}}{2k_z \lambda}. \quad (36)$$

Из соотношений (34), (21), (26) и (29), находим:

$$-\sqrt{-k_z^2 + \kappa^2 |V_0| + q^2} \mp \sqrt{\kappa^4 V_h^2 - 4k_z^2 q^2} = q + \frac{\kappa^2 V_h \mp \sqrt{\kappa^4 V_h^2 - 4k_z^2 q^2}}{2q}. \quad (37)$$

Рассмотрим случай $V_h > 0$. В правой части (37) имеем положительную величину, а в левой — отрицательную. Следовательно, в этом случае поверхностные состояния отсутствуют. Далее, рассмотрим случай $V_h < 0$. Возводя (37) в квадрат, находим

$$|V_0| + |V_h| = -\frac{2k_z^2 |V_h|}{-\kappa^2 |V_h| \pm \sqrt{\kappa^4 V_h^2 - 4k_z^2 q^2}}. \quad (38)$$

Из (38) следует, что

$$q = \frac{|V_h|}{|V_0| + |V_h|} \sqrt{\kappa^2 (|V_0| + |V_h|) - k_z^2}. \quad (39)$$

Значения энергии получаются подстановкой (39) в (21). В результате

$$\kappa^2 (\varepsilon + |V_0|) = k^2 \cos^2 \theta + \left(\frac{k \sin \theta |V_0|}{|V_0| + |V_h|} \right)^2 + \frac{\kappa^2 |V_0| |V_h|}{|V_0| + |V_h|}, \quad (40a)$$

$$\kappa^2 (\varepsilon + |V_0|) = k^2 \cos^2 \theta + \left(\frac{k \sin \theta (|V_0| + 2|V_h|)}{|V_0| + |V_h|} \right)^2 - \frac{\kappa^2 |V_h| (|V_0| + 2|V_h|)}{|V_0| + |V_h|}. \quad (40b)$$

В (21) значение энергии (40a) соответствует знаку «+», а значение (40b) — знаку «−». Как было показано в работе [7], прямая подстановка (40a) и (40b) в (37) показывает, что только (40a) удовлетворяет (37). Значение (40b) соответствует отрицательному значению q . Эти результаты, впервые полученные здесь в рамках теории модулированных волн, были получены в работе [6] с использованием волн Блоха с комплексной поперечной составляющей волнового вектора. Однако

здесь мы продемонстрируем некоторые новые результаты.

Ясно, что q должно быть действительным. Следовательно, в (39) под квадратным корнем должна стоять положительная величина, то есть $|k_z| < \kappa(|V_0| + |V_h|)^{1/2}$. Итак,

$$\sin \theta < \frac{\kappa(|V_0| + |V_h|)^{1/2}}{k}. \quad (41)$$

Кроме того, необходимо взять знак «+» в (38), поскольку только значение энергии (40а) удовлетворяет требованиям поверхностного состояния. Тогда из (38) нетрудно найти, что

$$\sqrt{\kappa^4 V_h^2 - 4k_z^2 q^2} = \kappa^2 |V_h| - \frac{2k_z^2 |V_h|}{|V_0| + |V_h|}. \quad (42)$$

Поскольку левая часть (42) положительна, то должно выполняться следующее неравенство: $|k_z| < \kappa(|V_0| + |V_h|)^{1/2} / \sqrt{2}$. В сочетании с (41) получаем следующее ограничение на значения угла Брэгга, при которых могут реализовываться поверхностные состояния:

$$\sin \theta < \frac{\kappa(|V_0| + |V_h|)^{1/2}}{k\sqrt{2}}. \quad (43)$$

Это означает, что поверхностное состояние может реализоваться не для всех углов Брэгга, а только для тех, которые удовлетворяют условию (43). Таким образом, угол Брэгга должен быть достаточно мал или, другими словами, модуль поперечной составляющей волнового вектора $k \sin \theta$ должен быть достаточно мал.

Теперь можно оценить ширину области пространственной локализации электрона вблизи поверхности. Эта ширина порядка $1/(2q)$. Согласно (39), q имеет порядок $\kappa|V_h|^{1/2}$. Полагая $|V_h| \sim 10^{-4} k^2 / \kappa^2$ (k^2 / κ^2 – энергия свободного электрона), и с учетом $k \sim 2\pi/d$, из (39) приходим к следующей оценке: $q \sim 2\pi 10^8 \text{ м}^{-1}$, и

$$1/(2q) \sim 10 \text{ \AA}. \quad (44)$$

Для значений угла Брэгга из (43) можно найти следующую оценку: $\theta < 0.4^\circ$.

Амплитуды $A^e = (1+a)A_0$ и $A_h = aA_0$ определяются через A_0 , который можно получить из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dz = 1. \quad (45)$$

О нормировке волновой функции см. также [6].

6. Заключение

Волновое уравнение электрона внутри кристалла совпадает с волновым уравнением внешнего электрона, динамически дифрагирующего в кристалле. Динамическая дифракция электрона в деформированном

конечном кристалле описывается уравнениями Такаги. Поскольку состояния электронов в кристаллах описываются тем же волновым уравнением, динамическая теория Такаги в деформированных кристаллах может быть применена для определения электронных состояний в деформированных или идеальных конечных кристаллах. В данной работе динамическая теория дифракции, основанная на приближении модулированных волн, применяется для определения электронных состояний вблизи поверхности полубесконечного кристалла. Рассматривается двухволновое приближение в рамках модели почти свободных электронов. Этот оригинальный метод был использован для получения известных результатов в теории твердого тела, основанных на блоховской волне с волновым вектором, имеющим комплексную поперечную составляющую. Кроме того, установлено, что поверхностные состояния электронов могут реализовываться при достаточно малых углах Брэгга. Это эквивалентно тому, что поперечная компонента волнового вектора, перпендикулярная поверхности кристалла, должна быть достаточно мала. Пространственный размер области локализации электрона вблизи поверхности оценивается величиной порядка десятков ангстрем. Определено также значение энергии в запрещенной зоне электрона в поверхностном состоянии, которое уже известно в теории. Полученные результаты не зависят от знака поперечной компоненты волнового вектора (перпендикулярной поверхности кристалла).

Выражаю благодарность проф. А.А. Киракосяну за критические замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. **N.W. Ashcroft, D. Mermin.** Solid State Physics, Cornell University: Harcourt College Publishers, 2004.
2. **S.G. Davidson, I.D. Levin.**, Surface States, NY and London: Academic Press, 1970.
3. **S. Takagi.** J. Phys. Soc. Jpn., **26**, 1239 (1969).
4. **D. Taupin.** Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., **87**, 469 (1964).
5. **A.W. Maue.** Z. Phys., **94**, 717 (1935).
6. **E.T. Goodwin.** Math. Proc. Camb. Philos. Soc., **35**, 205 (1939).
7. **S.S. Vyshnava, G. Pandluru, K.D. Kumar.** Luminescence **37**, 490 (2022).
8. **J. Wang, H. Ning, J. Wang, S.V. Kershaw, L. Jing, P. Xiao.** ACS Appl. Nano Mater., **5**, 5617 (2022).
9. **V.G. Dubrovskii, R.R. Reznik, I.V. Ilkiv, K.P. Kotlyar, I.P. Soshnikov, E.V. Ubyivovk, S.V. Mikushev, G.E. Cirlin.** Phys. Stat. Sol. Rapid Res. Lett., **16** 2100401 (2022).
10. **F. Yang.** Micro and Nanostructures, **177**, 207558 (2023).
11. **D. Tumanov, N. Vaish, H.A. Nguyen, Y. Curé, J.-M. Gérard, J. Claudon, F. Donatini, J.-Ph. Poizat.** Appl. Phys. Lett., **112**, 123102 (2018).
12. **I. Tamm.** Phys. Z. Sowjet., **1**, 732 (1932).
13. **A. Authier.** Dynamical Theory of X-ray Diffraction. Oxford, University Press, 2001.
14. **З.Г. Пинскер.** Рентгеновская кристаллооптика. Москва, Наука, 1982.
15. **M.K. Balyan, L.V. Levonyan.** Izvestia NAN RA, Fizika, **35**, 309 (2000).

ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿՆԵՐԻ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆ
ԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԴԻՖՐԱԿՑԻԱՅԻ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ԳԱՂԱՓԱՐՆԵՐԻ
ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ

Մ.Կ. ԲԱԼՅԱՆ

Դեֆորմացված բյուրեղներում էլեկտրոնային դիֆրակցիայի դինամիկ տեսությունը հարմար է դեֆորմացված և սահմաններով բյուրեղներում էլեկտրոնային վիճակների վերլուծության համար: Ներկայացված տեսության հիման վրա ուսումնասիրվում են կիսասանվերջ բյուրեղում գրեթե ազատ էլեկտրոնների մակերևութային վիճակները: Կոմպլեքս ալիքային վեկտորով Բլոխի ալիքային ֆորմալիզմի տեսության մեջ հայտնի արդյունքներից բացի, ստացվել են նաև որոշ նոր արդյունքներ: Մասնավորապես, ցույց է տրվել, որ մակերևութային վիճակները կարող են իրականացվել միայն բավականաչափ փոքր Բրեգի անկյունների դեպքում: Ստացվել է այս անկյան գնահատական: Գնահատվել է նաև մակերեսին մոտ գտնվող էլեկտրոնների տարածական տեղայնացման տիրույթի մեծությունը: Պարզվել է, որ այն մի քանի տասնյակ անգստրեմի կարգի է:

ANALYSIS OF SURFACE STATES OF CRYSTALS USING IDEAS OF
DYNAMICAL THEORY OF DIFFRACTION

M.K. BALYAN

The dynamical theory of electron diffraction in distorted crystals is suitable for the analysis of electronic states in deformed and surface-bounded crystals. Based on the presented theory, surface states of nearly free electrons in a semi-infinite crystal are investigated. In addition to the results known in the theory of Bloch wave formalism with a complex wave vector, some new results were obtained. In particular, it is shown that surface states can be realized only at sufficiently small Bragg angles. An estimate of this angle is obtained. The width of the spatial localization region of electrons near the surface is also estimated. It is found that it is of the order of several tens angstroms.