

У. Харрисон

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА

И СВОЙСТВА  
ТВЕРДЫХ  
ТЕЛ

2



ЭЛЕКТРОННАЯ  
СТРУКТУРА  
И СВОЙСТВА  
ТВЕРДЫХ  
ТЕЛ  
2



# **ELECTRONIC STRUCTURE and the Properties of Solids**

**The Physics of the Chemical Bond**

**Walter A. Harrison**  
Stanford University

**W. H. Freeman and Company,  
San Francisco**

У. Харрисон

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Физика химической  
связи

В ДВУХ ТОМАХ

Том 2

Перевод с английского  
И. П. Ипатовой

и

Ю. Э. Китаева

под редакцией  
академика АН СССР

Ж. И. Алферова

МОСКВА «МИР» 1983



**ББК 22.37**  
**X 21**  
**УДК 539.2**

**Харрисон У.**

**X 21**      **Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи: Пер. с англ. — М.: Мир, 1983. — Т. 2. — 332 с., ил.**

Монография известного американского физика У. Харрисона, автора теории псевдопотенциала, в которой изложены современные представления об электронных свойствах твердых тел, основанные на квантовохимическом подходе. Представлены как учебный материал, так и новые простые и доступные методы расчета электрических оптических и упругих свойств кристаллов.

На русском языке книга выходит в 2-х томах. В т. 2 рассмотрена структура электронных состояний ионных кристаллов, кристаллов инертных газов, а также простых и переходных металлов. В конце книги приведена таблица, позволяющая рассчитать кристаллические параметры любого элемента периодической системы.

Для научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области физики и химии твердого тела.

**X**  $\frac{1704060000-059}{041(01)-83}$  62—83, ч. 1

**ББК 22.37**  
**539.2**

*Редакция литературы по физике*

Copyright

© 1980 by H. Freeman and Company

© Перевод на русский язык, «Мир», 1983

## Часть III

# КРИСТАЛЛЫ С ЗАМКНУТЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

В ковалентных кристаллах атомы связаны друг с другом химическими связями, которые осуществляются парами электронов. Так как атомы с одним валентным  $s$ -электроном и тремя валентными  $p$ -электронами могут образовывать только четыре такие связи, то каждый атом такого кристалла окружен не более чем четырьмя другими атомами, и его структура не имеет плотной упаковки. Такую структуру иногда называют открытой. Если представить себе кристалл алмаза состоящим из твердых шаров, расположенных в местах атомов (см. обсуждение этого вопроса в разд. 3.1), то легко увидеть, что между атомами имеется пространство, куда можно поместить еще столько же дополнительных шаров. Электронная структура и физические свойства ковалентных кристаллов определяются именно такой двухэлектронной химической связью.

Если модуль сдвига кристалла уменьшается либо из-за увеличения степени ионности связи, либо из-за уменьшения самой ковалентной энергии (например при увеличении длины связи), то, используя представление о твердых шарах, можно сказать, что решетка скачком меняет свою структуру на более плотно упакованную. Образование двухэлектронных химических связей между соседними атомами при этом уже невозможно, и возникает иной тип связи и другая электронная структура. Хорошие теории, построенные для описания электронной структуры ковалентных кристаллов, неприменимы к кристаллам с другим типом связи. Действительно, если рассматривать электронные свойства кристаллов с открытой и плотноупакованной структурой с точки зрения теории псевдопотенциала, то хорошо видно, что для успешного описания приходится прибегать к совершенно разным приближениям.

Подчеркнем, что различие электронных свойств является *следствием* различия кристаллических структур. Известно, что кремний имеет тетраэдрическую структуру из-за двухэлектронных химических связей. Но если с помощью внешнего давления или нагрева перевести его в плотноупакованную структуру, то получившийся кристалл оказывается металлом, похожим на

алюминий. Если кристалл имеет плотную упаковку, то он может оказаться либо металлом, либо диэлектриком в зависимости от сорта составляющих кристалл атомов. Напомним о существовании границы между материалами двух таких типов, изображенной на схематической фазовой диаграмме (рис. 2.6). Хотя точки на ней расположены недалеко от границы, обычно различие между металлом и диэлектриком оказывается весьма четким. Мы начнем с обсуждения диэлектриков, а затем перейдем к металлам. Можно думать, что адекватное описание интерметаллических соединений, т. е. соединений, свойства которых являются промежуточными между металлами и диэлектриками, окажется применимо как к тем, так и к другим.

Ионные кристаллы — это наиболее многочисленный класс диэлектриков (хотя некоторые ковалентные кристаллы, такие, как  $\text{SiO}_2$  или алмаз, также являются диэлектриками). Они состоят из ионов, т. е. из атомов, потерявших или присоединивших электрон. При любом исследовании свойств твердых тел особый интерес представляют ионы, обладающие электронной конфигурацией гелия, неона, аргона, криптона или ксенона. Их электронная конфигурация с замкнутыми (заполненными) электронными оболочками исключительно устойчива, поэтому атомы естественно стремятся располагаться так, чтобы возникала именно такая конфигурация. Устойчивость этой конфигурации отражена в большой величине энергетической щели, отделяющей занятые электронные состояния от свободных. Следовательно, ею обусловлены диэлектрические свойства и прозрачность или белесоватая окраска кристаллов. Общая тенденция обесцвечиваться при контакте с кислородом связана с наличием большой щели между зонами или с выталкиванием состояний из запрещенной зоны (см. обсуждение в гл. 10).

Особым случаем веществ с замкнутыми электронными оболочками являются кристаллы инертных газов, состоящие из ионов с нулевым зарядом, т. е. из нейтральных атомов. Такие кристаллы, возможно, сами по себе не представляют большого интереса, но они являются идеальной системой, на которой удобно изучать свойства ионных кристаллов. Поэтому мы и начнем с них наше обсуждение. Мы увидим затем, как можно понять свойства ионных кристаллов, рассматривая перенос протона с одного ядра на другое. Такой подход уже применялся нами к ковалентным кристаллам с некоторой долей ионности при обсуждении переноса протона между ядрами атомов ковалентного кристалла.

### Краткое содержание

Неон и другие элементы, расположенные под ним в периодической системе или в ОПСЭ, являются простейшими системами с замкнутыми оболочками. Электронная структура кристаллов инертных газов, которые имеют границентрированную кубическую решетку, похожа на электронную структуру изолированных атомов. Взаимодействие между атомами возникает из-за перекрытия волновых функций и включает корреляционные эффекты (его часто описывают силами Ван-дер-Ваальса). Описание полного взаимодействия потенциалом Леннарда-Джонса, содержащим два параметра, позволяет рассматривать как кристаллическую, так и газообразную фазу. Возбуждению электронов на высокорасположенные атомные уровни в кристалле соответствуют переходы в экситонные состояния, а энергии ионизации атомов сопоставляется ширина запрещенной зоны. Как установил Пантелидес, ширина запрещенной зоны зависит от равновесного расстояния  $d$  между ближайшими соседями как  $d^{-2}$ .

---

Неон и нижележащие элементы 8-го столбца периодической системы имеют очень похожие физические свойства. Мы назовем их *нормальными инертными газами*, и ниже речь пойдет именно о них. Подробное обсуждение кристаллов инертных газов можно найти в книге Киттеля [1]. Гелий, расположенный в 8-м столбце над неоном, также является инертным газом, но в отличие от неона его внешняя электронная конфигурация оказывается типа  $s^2$ , а не  $s^2p^6$ . По своим свойствам гелий является исключительно интересным материалом. Это связано частично с сильными квантовомеханическими эффектами (сверхтекучесть в  $\text{He}^4$ , имеющем в ядре четыре нуклона, и нечто похожее на сверхпроводимость в  $\text{He}^3$ , имеющем в ядре три нуклона). Обсуждением свойств гелия мы будем заниматься только в той степени, в которой это необходимо в связи с обсуждением кристаллов других типов. Инертные газы состоят из нейтральных атомов, электронная структура каждого из которых лишь очень слабо возмущена наличием соседних атомов. Слабое притяжение между атомами (*силы Ван-дер-Ваальса*) возникает вследствие корреляционных эффектов, рассмотренных в гл. 7 и приложениях 1 и 2. Понять природу такого взаимодействия между далеко отстоящими друг от друга атомами можно, если представить, например, что флуктуации квантовой природы создают дипольный момент у сферически-симметричного атома. Воз-

никший дипольный момент создает на другом атоме, расположенном от первого на расстоянии  $d$ , электрическое поле, убывающее с расстоянием как  $d^{-3}$ . Этот другой атом поляризуется в этом поле и создает свое поле, которое тоже пропорционально  $d^{-3}$ . Энергия взаимодействия таких двух атомов равна скалярному произведению поля на дипольный момент и меняется с расстоянием как  $d^{-6}$ . Чтобы рассчитать это взаимодействие, можно рассматривать каждый атом как гармонический дипольный осциллятор с частотой, равной энергии первого возбужденного состояния атома, деленной на  $\hbar$  (см. приложение в книге Киттеля [2]). Диполь-дипольное взаимодействие расщепляет уровни энергии осциллятора, и величина, на которую понижается энергия основного состояния, и определяет вандерваальсово взаимодействие.

Взаимодействие, убывающее как  $d^{-6}$ , на первый взгляд кажется короткодействующим, но, с другой стороны, оно является единственным взаимодействием между нейтральными атомами, которые находятся на таком большом расстоянии, что их электронные оболочки не перекрываются. Если же атомы находятся близко друг к другу и их электронные оболочки перекрываются, вандерваальсово взаимодействие возникает, по-видимому, из-за изменения энергии корреляции электронов при изменении расстояния между ядрами. Такого рода взаимодействие учтено в интегралах перекрытия, обсуждавшихся в гл. 7 и приложении 3. Именно это слабое межатомное взаимодействие ответственно за конденсацию нормальных инертных газов в кристаллы. При этом атомы нормальных инертных газов сближаются настолько, что становится заметным отталкивание, которое препятствует дальнейшему сжатию. При притяжении энергетически наиболее выгодной является плотная упаковка атомов, и поэтому все кристаллы нормальных инертных газов имеют гранецентрированную кубическую решетку. Такие два вклада в полное взаимодействие между атомами имеются также и в ионных кристаллах. Кроме того, к ним добавляется кулоновское взаимодействие. Желательно поэтому ясно представлять природу всех этих трех вкладов.

## 12.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ АТОМАМИ

Мы обсудим межатомное взаимодействие двумя возможными способами. Во-первых, на основе подробных, хотя и приближенных, расчетов Гордона и Кима, и, во-вторых, с помощью параметрической модели Леннарда-Джонса, которая очень удобна для приближенных расчетов как в ионных кристаллах, так и в кристаллах инертных газов.

Взаимодействие атомов, обусловленное перекрытием электронных оболочек, было изучено впервые Гордоном и Кимом [3] на примере инертных газов. Полученный потенциал очень похож на найденный позже Сокелом и др. [4] для кремния и изображенный на рис. 7.1. На этом рисунке взаимодействие, обусловленное перекрытием, растет монотонно с уменьшением  $d$  (это еще не полное взаимодействие, которое включает также энергию химической связи). При больших значениях  $d$  имеется слабо выраженный минимум. Именно такая зависимость была получена Гордоном и Кимом [3] для инертных га-

зов. Результаты Гордона и Кима для неона частично приведены на рис. 12.1 (показана область вблизи минимума энергии). Заметим, что шкала на оси ординат нанесена в миллиэлектрон-вольтах, так что эта часть кривой на рис. 7.1 лежала бы где-то в пределах толщины линии. Отметим также, что минимум расположен на очень большом расстоянии, если сравнивать с рис. 7.1.

Рассчитанное взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций, сопоставлялось с результатами измерений, выполненных методом молекулярных пучков. Такие измерения позволяют изучать область малых расстояний  $d$ , на которых энергия взаимодействия меняется от 1 до 10 эВ. Согласие оказалось очень хорошим. Гордон и Ким сопоставили теоретически рассчитанные ими положение и глубину минимума взаимодействия, обусловленного перекрытием волновых функций, с экспериментальными данными (см. табл. 12.1). Во всех случаях, кроме гелия, теоретические значения находятся в хорошем согласии с экспериментом, и предложенное ими описание является удовлетворительным для наших целей. На больших расстояниях рассчитанное взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций, растет и приближается к нулю слишком быстро, так как приближения, использованные в расчетах корреляционной энергии, не дают зависимости  $d^{-6}$ , которая должна была бы проявляться при больших  $d$ . Теория дает экспоненциально спадающее притяжение. В нашем рассмотрении, однако,

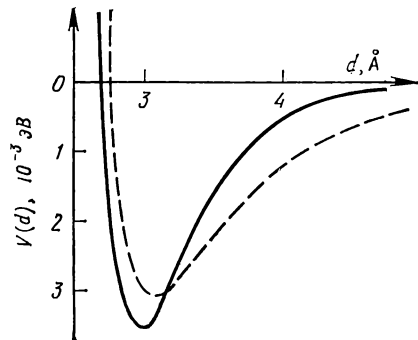


Рис. 12.1. Межатомное взаимодействие в неоне. Сплошной линией показано взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций (см. работу Гордона и Кима [3]). Штриховая линия соответствует взаимодействию Леннарда-Джонса с параметрами из работы Бернардеса [7].



Таблица 12.1

Результаты теоретических расчетов Гордона и Кима [3] положения и глубины минимума потенциальной энергии взаимодействия атомов инертных газов

| Инертный газ | $d_{\min}^{\circ} \text{ \AA}$ |             | $\epsilon, \text{ мэВ}$ |             |
|--------------|--------------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
|              | Теория                         | Эксперимент | Теория                  | Эксперимент |
| He           | 2,49                           | 2,96        | 3,9                     | 1,0         |
| Ne           | 2,99                           | 3,03        | 3,5                     | 3,9         |
| Ar           | 3,63                           | 3,70        | 10,9                    | 12,2        |
| Kr           | 3,89                           | 3,95        | 15,5                    | 17,1        |

Примечание: для сравнения приведены экспериментальные данные из работы Сиски и др. [8] для He и Ne, из работы Парсона и Ли [9] для Ar и из работы Каваллини и др. [10] (цитируется Гордоном и Кимом в работе [3]) для Kr.

это не существенно. Важно лишь, что такое рассмотрение позволяет качественно понять природу притяжения и отталкивания, связанных соответственно с кинетической и с корреляционной энергиями. По ним при желании можно рассчитать и протабулировать вполне надежные значения энергии взаимодействия. Такое же взаимодействие можно использовать для описания и твердой, и газообразной фаз.

Для наших целей удобнее всего использовать приближенное описание взаимодействия модельным потенциалом Леннарда-Джонса [5, 6]. Модельный потенциал содержит два подгоночных параметра, которые определяются из независимых измерений, сделанных в газообразной фазе. Член, ответственный за притяжение, пропорционален  $d^{-6}$ , что соответствует силам Ван-дер-Ваальса. Отталкивание возрастает несколько быстрее, и обычно его берут пропорциональным  $d^{-12}$ , хотя большинство результатов нечувствительно к такой замене точной экспоненциальной зависимости на степенную. Полная потенциальная энергия взаимодействия двух атомов (потенциал Леннарда-Джонса) имеет вид

$$V_0(d) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{d} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{d} \right)^6 \right]. \quad (12.1)$$

Входящие в это выражение параметры обычно выбирают так: параметр  $\sigma$  равен расстоянию  $d$ , на котором  $V_0$  обращается в нуль. Минимум функции (12.1) имеет место при  $d = 2^{1/6} \sigma = 1,12\sigma$ . В точке минимума  $V_0(d_{\min}) = -\epsilon$ . Самое последнее определение этих параметров по экспериментально найденным отклонениям уравнений состояния газовой фазы от законов идеального газа было сделано Бернардесом [7]. Данные Бернардеса приведены в табл. 12.2. Как видно из рисунка 12.1, вид использованного им потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса (с парамет-

Таблица 12.2

Сравнение экспериментальных значений параметров взаимодействия Леннарда-Джонса с данными, полученными из взаимодействия, обусловленного перекрытием волновых функций (Гордон и Ким [3])

| Атомы инертного газа | Эксперимент          |                                | Теория               |                                |
|----------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|
|                      | $\sigma, \text{\AA}$ | $\epsilon, 10^{-3} \text{ эВ}$ | $\sigma, \text{\AA}$ | $\epsilon, 10^{-3} \text{ эВ}$ |
| He                   | —                    | —                              | 2,20                 | 3,9                            |
| Ne                   | 2,74                 | 3,1                            | 2,71                 | 3,5                            |
| Ar                   | 3,40                 | 10,4                           | 3,28                 | 10,9                           |
| Kr                   | 3,65                 | 14,0                           | 3,48                 | 15,5                           |
| Xe                   | 3,98                 | 20,0                           | —                    | —                              |

Примечание: экспериментальные данные взяты из работы Бернадеса [7].

рами из табл. 12.2) несколько иной, чем у Гордона и Кима. Однако сравнение сделать можно, если взять значение энергии в точке пересечения, а параметр  $\epsilon$  найти по точке минимума взаимодействия у Гордона и Кима. Именно такие параметры приведены в табл. 12.2. Это сопоставление можно рассматривать как еще одну экспериментальную проверку возможности использования взаимодействия Гордона и Кима для расчета физических характеристик газообразной фазы. Теперь мы перейдем к обсуждению кристаллов инертных газов и для этой цели воспользуемся экспериментальными значениями параметров  $\epsilon$  и  $\sigma$ .

Межатомное взаимодействие приводит к тому, что нормальные инертные газы при низких температурах образуют гранцентрированную кубическую решетку. Если учесть только взаимодействие с ближайшими соседями, то расстояние между ними оказывается соответствующим минимуму  $V_0$  (при  $1,12\sigma$ ), а теплота испарения равна величине  $\epsilon$ , умноженной на  $1/2$  от числа ближайших соседей (12). Этот теоретический результат сопоставлен с экспериментальными данными в табл. 12.3, что позволяет оценить возможность использования для расчета кристалла взаимодействия, найденного для газообразной фазы. Согласие и здесь оказывается очень хорошим. Несложно учесть взаимодействие и с более далекими соседями (см. задачу 12.1); это изменит результат на несколько процентов и улучшит согласие с экспериментом.

Зная энергию взаимодействия, можно рассчитать любую другую характеристику механических свойств системы и получить при этом неплохой результат. Киттель [1] отмечает, в частности, что результат расчета модуля всестороннего сжатия вполне удовлетворителен и может быть еще несколько улучшен

Таблица 12.3

Сравнение теоретических результатов для расстояния между ближайшими соседями и полной энергии связи кристаллов, найденных по потенциалу Леннарда-Джонса, с экспериментальными данными, взятыми из книги Киттеля [11]

| Кристаллы<br>инертных<br>газов | $d$ , Å              |             | Полная энергия связи,<br>эВ на атом |             |
|--------------------------------|----------------------|-------------|-------------------------------------|-------------|
|                                | Теория, $1,12\sigma$ | Эксперимент | Теория, 6ε                          | Эксперимент |
| Ne                             | 3,08                 | 3,13        | 0,019                               | 0,02        |
| Ar                             | 3,82                 | 3,76        | 0,062                               | 0,080       |
| Kr                             | 4,10                 | 4,01        | 0,084                               | 0,116       |
| Xe                             | 4,47                 | 4,35        | 0,120                               | 0,17        |

при учете квантовых эффектов, связанных с нулевыми колебаниями. Исследование полного колебательного спектра Ar и Kr было выполнено Гриндлеем и Говардом [12].

## 12.2. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА

Свойства кристаллов инертных газов легко понять и проанализировать в той мере, в которой их электронную структуру можно описать по свойствам изолированных атомов, хотя это не слишком интересно. Здесь, однако, следует отметить несколько моментов. Спектры оптического поглощения изолированных атомов состоят из узких линий, которые соответствуют переходам атома в дискретные возбужденные состояния, и из полосы непрерывного поглощения, начинающейся от энергии ионизации и простирающейся в область больших энергий. Экспериментально наблюдаемые спектры поглощения кристаллов инертных газов (Балдини [13]) также имеют вид узких линий, соответствующих переходам из валентных  $p$ -состояний в возбужденные  $s$ -состояния, и непрерывного спектра при больших энергиях. Такой вид спектра согласуется с теорией, основанной на свойствах изолированных атомов.

Эти же спектры можно описать на языке теории твердого тела. Возбужденные состояния атомов похожи на экситоны, которые были рассмотрены для полупроводников в конце гл. 6. Они представляют собой связанные состояния электрона из зоны проводимости и дырки из валентной зоны; ясно, что экситон является таким элементарным возбуждением, которое не переносит заряда. Отличие возбужденного состояния атома от экситона состоит в том, что для экситонного связанного состояния возможны два предельных случая: случай слабой связи, который наблюдается в полупроводниках (экситон Ванье —

Таблица 12.4

Энергии возбуждения кристаллов инертных газов:  $E_x$  — положение нижнего экситонного пика;  $E_r$  — резонансная энергия, которую можно сопоставить ширине запрещенной зоны;  $E_i$  — энергия ионизации изолированного атома

| Кристаллы<br>инертных<br>газов | $d$ , Å | $E_x$ , эВ | $E_r$ , эВ | $E_i$ , эВ | $29,2 \frac{\hbar^2}{md^2}$ , эВ |
|--------------------------------|---------|------------|------------|------------|----------------------------------|
| Ne                             | 3,13    |            |            | 21,56      | 22,7                             |
| Ar                             | 3,76    | 12,1       | 14,3       | 15,76      | 15,8                             |
| Kr                             | 4,01    | 10,2       | 12         | 14,00      | 13,9                             |
| Xe                             | 4,35    | 8,4        | 9,4        | 12,13      | 11,8                             |
| Литература                     | [2]     | [13]       | [14]       | [15, 16]   |                                  |

Мотта), и случай сильной связи (экситон Френкеля), который наблюдается, например, в кристаллах инертных газов. Важно то, что в результате хорошо заметного в спектрах поглощения кристаллов инертных газов экситонного поглощения не возникает свободных носителей, и поэтому по ним измеряется не ширина запрещенной зоны, а несколько меньшая величина. Значения экситонных энергий приведены в табл. 12.4.

Ширина запрещенной зоны — это та энергия, которую надо затратить для получения свободных носителей тока. Это аналог энергии ионизации атома. Для кристаллов инертных газов спектры в этой области энергии имеют пик, по-видимому связанный с резонансным состоянием, которое здесь обсуждаться не будет (Балдини [13]). Обсуждение этого вопроса можно найти в работе Рёсслера и Шютца [14]. Ширина запрещенной зоны по порядку величины лежит где-то между энергией, нужной для образования экситона, и энергией, необходимой для ионизации атома. Чтобы уяснить это, можно представить себе, что сначала атом удален из кристалла, затем он ионизован и, наконец, ион и электрон по отдельности снова помещены в кристалл. Очевидно, при возвращении иона выигрывается больше энергии, чем тратится при удалении из кристалла нейтрального атома. А так как в твердом теле сродство к электрону является, по-видимому, положительным, то оба эффекта вместе уменьшают ширину запрещенной зоны в кристалле.

Ширину запрещенной зоны можно определить по резонансной энергии, приведенной в табл. 12.4. Из таблицы видно, что эта энергия несколько меньше энергии ионизации свободного атома. Пантелидесом [17] было отмечено важное обстоятельство, что ширина запрещенной зоны в кристаллах инертных газов зависит от расстояния между ближайшими соседями как  $d^{-2}$ , т. е. так же, как в ковалентных кристаллах. Это указывает на то, что энергия ионизации изолированного атома совпадает по порядку величины с шириной запрещенной зоны, что

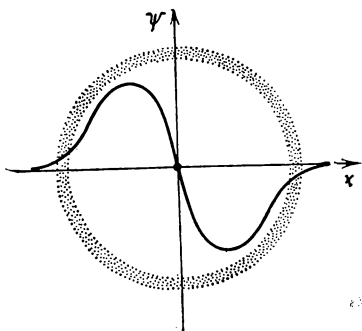


Рис. 12.2. Валентное  $p$ -состояние атома инертного газа, рассматриваемое как волна с длиной порядка диаметра атома.

хорошо видно из последнего столбца табл. 12.4. В этом столбце приведена величина  $\eta_g \hbar^2 / (md^2)$ , в которой  $\eta_g$  взято равным 2,92, чтобы получить правильное значение энергии для аргона. Эта величина отличается от полученной Пантелидесом в основном потому, что он пользовался другим определением величины  $d$ .

В разд. 2.4 мы видели, что для кристалла зависимость вида  $d^{-2}$  для ширины запрещенной зоны естественна, но на первый взгляд может показаться странным, что энергия ионизации изолированного атома как-то связана с межатомным расстоянием в кристалле. Однако это утверждение становится правдоподобным, если представить себе атом в виде сферы, а валентному  $p$ -электрону сопоставить волну с длиной, равной диаметру сферы  $d$  (рис. 12.2). Тогда кинетическая энергия электрона в таком состоянии равна  $\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{d} \right)^2$ . По теореме вириала для получения потенциальной энергии надо удвоить эту величину и взять ее со знаком «—». Эта потенциальная энергия соответствует энергии связи или энергии ионизации порядка  $\eta_g \cdot \hbar^2 / md^2$ , где  $\eta_g = 2\pi^2 = 19,7$ , что по порядку согласуется с экспериментальным значением 29,2.

Пантелидес [17] рассмотрел энергетический спектр кристаллов инертных газов и показал, что он состоит из узких  $p$ - и  $s$ -зон, которые можно считать почти уровнями. Он нашел универсальную ширину  $p$ -зоны, равную  $\eta_v \hbar^2 / md^2$ , где  $\eta_v = 4,2$ . (Снова его численные значения отличаются от наших, так как он использовал другое определение  $d$ .) Вероятно, зона проводимости, описывающая «лишние» электроны в кристалле, должна быть весьма похожа на зону свободных электронов.

Такую величину, как диэлектрическая восприимчивость, можно представить в виде суммы вкладов индивидуальных атомов, однако следует иметь в виду, что эта модель не является точной. Наиболее очевидная поправка к диэлектрической проницаемости связана с полем соседних диполей, т. е. с так называемым «локальным полем», о котором мы уже упоминали в начале гл. 4, но для ковалентных кристаллов подробно не рассматривали (см., например, книгу Мотта и Герни [18]). Кроме того, из самых общих формул типа (4.5) видно, что при ширине запрещенной зоны, меньшей энергии ионизации атома,

поляризуемость атомов в кристалле оказывается больше, даже если волновые функции валентных электронов совпадают с волновыми функциями свободных атомов. Отметим это обстоятельство, поскольку оно играет существенную роль в ионных кристаллах, но не будем обсуждать его здесь в связи с кристаллами инертных газов. Диамагнитный вклад в восприимчивость кристаллов инертных газов подавляется парамагнитным вкладом Ланжевена (см. разд. 5.5), который рассчитывается для отдельных атомов и при умножении на плотность атомов дает значение, хорошо согласующееся с экспериментом (см., например, работу Кубо и Нагамия [19]).

Мы рассмотрели здесь кристаллы инертных газов, представляя их состоящими из невзаимодействующих атомов. Подобным же образом можно рассмотреть другие кристаллы, состоящие из отдельных молекул, слабо связанных друг с другом силами Ван-дер-Ваальса или, например, диполь-дипольным взаимодействием. Химическая связь при этом реализуется в пределах отдельной молекулы. Для таких кристаллов характерны большие расстояния между молекулами, которые сохраняются и в газовой фазе. Простейшим примером является твердый молекулярный водород, который во многих отношениях похож на гелий в твердой фазе (существующей при высоких давлениях), хотя у него нет тех необычных свойств, которыми обладает кристаллический гелий. Число молекулярных кристаллов так же велико, как и число молекул разных сортов, однако мы их здесь рассматривать не будем.

### ЗАДАЧА 12.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СО ВТОРЫМИ СОСЕДАМИ

Оцените полный вклад в энергию связи от взаимодействия со вторыми соседями в гранцентрированной кубической решетке кристалла инертного газа. Если взять расстояние между атомами  $d$  соответствующим минимальному значению потенциала Леннарда-Джонса, т. е. равным  $d=2^{1/6} \sigma$ , то результат можно записать в виде некоторой доли от вклада ближайших соседей.

### ЗАДАЧА 12.2. ПОТЕНЦИАЛ ЛЕННАРДА-ДЖОНСА

Если два атома инертного газа, связанные потенциалом Леннарда-Джонса, вращаются, то центробежная сила  $MR\omega^2$  будет расти при увеличении расстояния между ними. Максимальная частота вращения достигается при таком расстоянии  $R$ , на котором сила притяжения  $\partial V_0/\partial R$ , деленная на  $MR$ , имеет максимальное значение. Найдите эту частоту и соответствующее расстояние между атомами для неона, используя экспериментальные значения  $\sigma$  и  $\epsilon$  из табл. 12.2.



## Глава 13

# ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

---

### Краткое содержание

Ионные кристаллы можно представлять состоящими из атомов инертных газов, у которых заряд ядра изменен так, чтобы кристалл в целом был нейтрален. Они кристаллизуются в плотноупакованную структуру, в которой чередующиеся положительные и отрицательные ионы обладают малой электростатической энергией. Помимо кулоновского взаимодействия в таких кристаллах имеется также взаимодействие, обусловленное перекрытием электронных волновых функций. Его можно хорошо описать приближенным способом, предложенным Гордоном и Кимом. Взаимодействие из-за перекрытия волновых функций почти одинаково для всего изоэлектронного ряда соединений, таких, например, как  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaS}$ . Его можно оценить даже из измерений, сделанных для соответствующего инертного газа. По сумме электростатической энергии и энергии, обусловленной перекрытием волновых функций, можно найти постоянную решетки, полную энергию связи, коэффициент объемного расширения и даже модуль сдвига кристалла. Взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций, довольно резко спадает с расстоянием. Поэтому можно ввести понятие ионного радиуса, которое полезно при оценках расстояний между ионами в кристалле. С другой стороны, это взаимодействие изменяется все же достаточно плавно, что приводит к зависимости ионных радиусов от конкретной структуры кристалла. Эта зависимость позволяет делать некоторые (не слишком надежные) выводы об устойчивости той или иной кристаллической структуры.

---

### 13.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Все диэлектрики с плотноупакованной кристаллической структурой, т. е. со структурой, где каждый атом имеет более четырех ближайших соседей, являются ионными кристаллами. Переходные металлы представляют особый случай, который мы рассмотрим в гл. 19. В настоящей главе мы займемся ионами с конфигурацией инертных газов и будем представлять их себе как атомы инертных газов с отличающимися зарядами ядер. На рис. 13.1 изображена соответствующая этим ионам часть ОПСЭ, которая взята из рис. 2.7. В нее включены атомы Be, B, Mg, Al. В соединениях типа AB (например, BeO, BeS, BN) они образуют тетраэдрическую ковалентную структуру (исключением являются соединения MgO, MgS и MgSe, имеющие структуру каменной соли). Другие соединения, например  $\text{BeF}_2$ , являются ионными кристаллами. Все элементы на рис. 13.1 образуют ионы с зарядами, меняющимися от  $-3$  до  $+3$ . Есть

|          |          | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10      | 11     |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|--------|
|          |          |          |          | 1<br>H   | 2<br>He  | 3<br>Li  | 4<br>Be | 5<br>B |
| 7<br>N   | 8<br>O   | 9<br>F   | 10<br>Ne | 11<br>Na | 12<br>Mg | 13<br>Al |         |        |
| 15<br>P  | 16<br>S  | 17<br>Cl | 18<br>Ar | 19<br>K  | 20<br>Ca | 21<br>Sc |         |        |
| 33<br>As | 34<br>Se | 35<br>Br | 36<br>Kr | 37<br>Rb | 38<br>Sr | 39<br>Y  |         |        |
| 51<br>Sb | 52<br>Te | 53<br>I  | 54<br>Xe | 55<br>Cs | 56<br>Ba | 57<br>La |         |        |
| 83<br>Bi | 84<br>Po | 85<br>At | 86<br>Rn | 87<br>Fr | 88<br>Ra | 89<br>Ac |         |        |
|          |          | Z = -3   | -2       | -1       | 0        | +1       | +2      | +3     |

Рис. 13.1. Элементы, дающие ионы с замкнутыми электронными оболочками по типу инертных газов из 8-го столбца периодической таблицы. В нижней части рисунка приведены заряды ионов  $Z$ .

также и соединения, в которых ионы имеют заряд  $\pm 4$ , например  $\text{TiC}$ , но эти элементы не включены в таблицу на рис. 13.1. Для большого числа соединений электронная конфигурация ионов отличается от соответствующей плотной упаковки из-за наличия нескольких  $f$ - или  $d$ -электронов. Это соединения переходных металлов, которые будут обсуждаться в гл. 19. Самыми простыми являются соединения типа  $\text{AgF}$ ,  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  со структурой каменной соли. Они имеют замкнутую  $4d$ -оболочку, ионный остов типа криптона и обладают простотой ионных кристаллов. Однако при рассмотрении диэлектрических свойств или в энергии связи этих кристаллов  $d$ -оболочки играют существенную роль, что было видно уже при обсуждении влияния деформации на ионные кристаллы в гл. 8.

Следует отметить еще одну группу ионных кристаллов, таких, как  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$  и  $\text{PbTe}$ , имеющих по 10 электронов в одной молекулярной единице, в которую четыре электрона дает свинец, а остальные шесть —  $\text{S}$ ,  $\text{Se}$  и  $\text{Te}$ . Эти кристаллы имеют структуру  $\text{NaCl}$ , и их можно представить себе состоящими из ионов с замкнутыми оболочками  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$  или  $\text{Te}^{2-}$  и ионов  $\text{Pb}^{2+}$ , которые имеют полностью занятые  $s$ -оболочки и пустые  $p$ -оболочки. Ион  $\text{Pb}^{2+}$  имеет замкнутые оболочки такого же ти-

па, как He. Поэтому то же рассмотрение, которое было предложено в этой книге при обсуждении ионных кристаллов, пригодно и для кристаллов с десятью электронами в молекулярной единице. Еще один похожий набор соединений — это  $\text{TlCl}$ ,  $\text{TlBr}$  и  $\text{TlI}$ , которые имеют ту же структуру, что и  $\text{CsCl}$ . Ионным соединением, не обладающим конфигурацией инертных газов, является кристалл  $\text{NaO}_2$  со структурой  $\text{NaCl}$ , в которой молекулярный ион  $\text{O}_2^-$ , имеющий ковалентную связь, ведет себя так же, как ион  $\text{Cl}^-$  в кристалле  $\text{NaCl}$ .

Более общее представление нужно для рассмотрения соединений со смешанным *ионно-ковалентным* типом связи. Например, полевои шпат,  $\beta$ -эвкрипит,  $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ , можно представить как смесь тетраэдров  $\text{SiO}_2$  (или  $\text{Si}_4\text{O}_8$ ) с ковалентной связью, упорядоченных так, чтобы получить структуру  $\beta$ -эвкрипита. При этом один из каждых четырех атомов кремния в нем следует заменить на атом алюминия. Каждому атому алюминия нужен атом лития, чтобы снабдить его недостающим электроном (у алюминия на один электрон меньше, чем у кремния). Такая же ковалентная связь имеется в структуре  $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$ . Эта структура оказывается заряженной и состоит из гигантских «ионов», между которыми для компенсации имеются ионы  $\text{Li}^+$ . Представляя таким образом кристаллы со смешанной ионно-ковалентной связью, легко понять, как приспособить математический аппарат, развитый в гл. 11 и в этой главе, для описания электронной структуры и других физических характеристик этих систем. Однако рассматривать их здесь по отдельности мы не будем.

Вместо этого мы уделим основное внимание ионным кристаллам, которые будем представлять построенными из атомов инертных газов. Взаимодействие между атомами (в основном отталкивание) обусловлено перекрытием волновых функций; с другой стороны, результирующий заряд позволяет им образовывать плотноупакованную кристаллическую структуру из чередующихся положительных и отрицательных ионов. Между кристаллами инертных газов и ионными кристаллами имеются два существенных различия: в ионных кристаллах кулоновское взаимодействие много больше вандерваальсова взаимодействия, поэтому межатомное расстояние в них оказывается существенно меньше. Энергия связи в ионных кристаллах на порядок величины больше, чем в кристаллах инертных газов. Знание электростатической энергии взаимодействия ионов настолько существенно для понимания всех свойств ионных кристаллов, что мы обсудим ее специально. Но для этого полезно рассмотреть вначале три наиболее важные структуры ионных кристаллов.

### Кристаллическая структура простых ионных кристаллов

Простейшие ионные кристаллы состоят из равного числа положительно и отрицательно заряженных ионов с равными по величине зарядами. Кристаллы имеют структуру либо каменной соли, либо хлористого цезия, так как именно этим структурам соответствует очень малая электростатическая энергия. Структура хлористого цезия изображена на рис. 2.1. Она состоит из повторяющихся простых кубиков с ионами цезия в вершине и ионами хлора в центре каждого кубика. Поэтому положительные и отрицательные ионы образуют две независимые кубические решетки, вставленные друг в друга. Более известна структура каменной соли, изображенная на рис. 13.2. Это снова кубическая решетка из чередующихся положительных и отрицательных ионов, но при этом ионы каждого сорта образуют свою гранецентрированную кубическую решетку. Ковалентные кристаллы со структурой цинковой обманки также состоят из двух вставленных друг в друга гранецентрированных кубических решеток, но расстояние между решетками равно  $[111]\frac{a}{4}$ , а не

$[100]\frac{a}{2}$ . Так как решетки Браве для кристаллов со структурами каменной соли и цинковой обманки являются гранецентрированными кубическими решетками (см. рис. 3.3), то зона Бриллюэна оказывается одинаковой для обеих кристаллических структур. Она изображена на рис. 3.6.

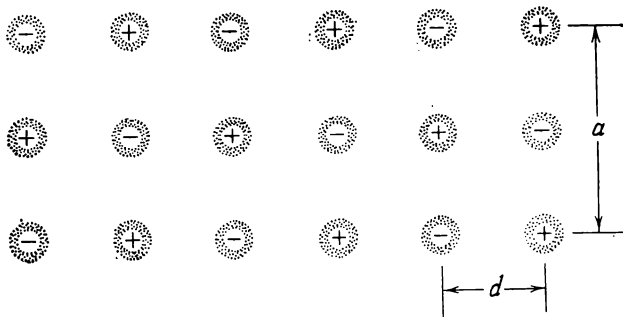


Рис. 13.2. Кристалл со структурой каменной соли в направлении  $[100]$ . Кристаллические плоскости, смещенные относительно плоскости рисунка на  $[100]$   $d$ , содержат попеременно то положительные, то отрицательные ионы. При этом каждый положительный ион окружен шестью ближайшими отрицательными ионами и, наоборот, отрицательный ион имеет шесть положительных ближайших соседей. Ребро куба равно  $a=2d$ , где  $d$  — расстояние между ионами. Векторы элементарных трансляций в направлении  $[110]$  имеют длину  $a\sqrt{2}$ .

Кристаллические структуры ионных кристаллов, построенных из *неравного* числа противоположно заряженных ионов, весьма разнообразны, но их все еще можно представить состоящими из плотноупакованных ионов, расположенных так, чтобы электростатическая энергия была минимальной. Мы обсудим здесь только одну из этих структур, а именно *структуру флюорита*, на примере которой можно понять все основные свойства таких кристаллов. Полный перечень таких структур и полезный подход, позволяющий понять их свойства, дан в работе Викоффа [20]. Флюорит  $\text{CaF}_2$  имеет структуру, в которой ионы кальция образуют гранецентрированную кубическую решетку. Заметим, что в гранецентрированной кубической структуре существуют два междоузельных положения, которые может занимать ион фтора. Во-первых, такие положения имеются на середине ребер куба (или в центре самого куба). Каждое из них окружено шестью ионами кальция, расположенными в вершинах правильного октаэдра. Легко увидеть, что для каждого иона кальция имеется одно такое положение с октаэдрической симметрией. Если эти положения заполнить, то возникает обсуждавшаяся выше структура каменной соли. Во-вторых, имеются положения, смещенные от каждого указанного выше узла с кальцием на величину  $[111] \frac{a}{4}$  и окруженные четырьмя ионами кальция, расположенными в вершинах правильного тетраэдра. Для каждого иона кальция имеются два таких положения с

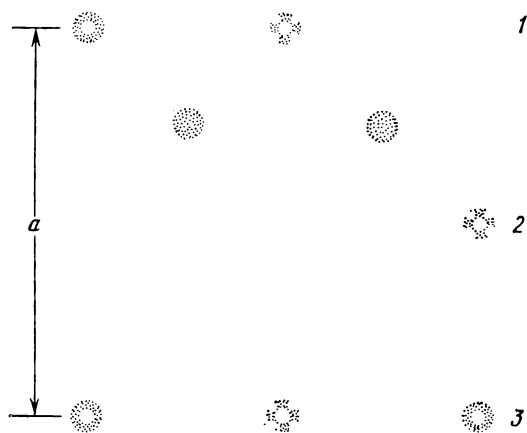


Рис. 13.3. Кристалл со структурой флюорита. Цифрами 1 и 2 обозначены ионы кальция, образующие гранецентрированную кубическую решетку. В кубе имеется восемь ионов фтора, занимающих все положения с тетраэдрической симметрией.

1 — ионы кальция в плоскости чертежа; 2 — ионы кальция, расположенные на расстоянии  $a/2$  ниже плоскости чертежа; 3 — ионы фтора, расположенные на расстоянии  $a/4$  и  $3a/4$  ниже плоскости чертежа.

тетраэдрической симметрией. Структура цинковой обманки соответствует заполнению половины этих положений. В  $\text{CaF}_2$  заполнены все узлы с тетраэдрической симметрией (рис. 13.3).

Важно увидеть, что, хотя ионы фтора имеют тетраэдрическое окружение, каждый ион кальция оказывается окруженным восемью ионами фтора. Именно это приводит к тому, что кристалл имеет ионную связь, а не ковалентную. Любая попытка построить разумный элементарный набор орбиталей дает набор орбиталей иона фтора. Соединения с более сложной химической структурой образуют более сложные кристаллы, и количество их огромно (Викофф [20]). Однако все соединения с ионной связью характеризуются плотной упаковкой и чередующимися зарядами, что обеспечивает минимум электростатической энергии. Точно так же электрические диполи молекул воды понижают электростатическую энергию взаимодействия в соединениях, где есть кристаллизационная вода.

### 13.2. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ И ПОТЕНЦИАЛ МАДЕЛУНГА

*Электростатическая энергия* ионного кристалла вычисляется по отношению к энергии ионов, которые разнесены на бесконечно большое расстояние друг от друга. В предположении сферически-симметричных ионов получается та же энергия, что и для точечных ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки. Мы увидим, что ионы в кристалле становятся более «рыхлыми» (см. разд. 14.3), т. е. имеют несколько меньший эффективный заряд, чем полный заряд на рис. 13.1. Однако если учесть, что электростатическая энергия связана с перемещением ионов с бесконечности в их местоположение в кристалле и что такое перемещение сопровождается перераспределением зарядов, то будет ясно, что электростатическую энергию следует выражать через полный ионный заряд  $Z$  (см. рис. 13.1). Расчет электростатической энергии в принципе прост. Например, электростатическую энергию кристалла хлористого натрия можно найти следующим образом:

1. Пронумеруем каждый ион индексом  $i$ .
2. Запишем сумму электростатических энергий взаимодействия этого иона со всеми прочими (индекс  $j$ ) в виде  $\pm e^2/r_{ij}$ . Знаки «плюс» или «минус» выбираются в зависимости от того, имеют ли  $i$ -й и  $j$ -й ионы одинаковый или противоположный знак.
3. Выполним суммирование по всем  $i$ .
4. Разделим результат пополам, так как каждая пара ионов появляется в сумме дважды (например,  $i=6, j=7$  и  $i=7, j=6$ ).
5. Разделим результат на число пар ионов  $N_p$ , чтобы получить электростатическую энергию в расчете на пару ионов. Ее



называют энергией Маделунга:

$$E_{\text{электро}} = \frac{1}{2N_p} \sum'_{i,j} \frac{\pm e^2}{r_{ij}}. \quad (13.1)$$

Вычисление суммы по всем ионам в кристалле — совсем непростая задача, так как эта сумма сходится очень медленно. Эта классическая задача рассмотрена в начале нашего столетия Маделунгом [21]; современное обсуждение вопроса можно найти в книге Брауна [22].

Полезно записать результат такого расчета в общем виде. Представим себе совокупность ионов с зарядом  $+Ze$  и равного числа ионов с зарядом  $-Ze$ ; их энергия пропорциональна  $Z^2$ . Так как любая энергия взаимодействия зависит от расстояния между взаимодействующими центрами, и в частности от расстояния между ближайшими соседями, то удобно записать полную электростатическую энергию кристалла в расчете на пару атомов в виде

$$E_{\text{электро}} = -\alpha \frac{Z^2 e^2}{d}, \quad (13.2)$$

где  $\alpha$  — постоянная Маделунга. Постоянная Маделунга — безразмерная величина порядка единицы; она зависит только от взаимного расположения ионов и не зависит ни от величины их заряда, ни от абсолютного положения ионов: обе последние зависимости исключены из формулы (13.2). Методы точных расчетов постоянной Маделунга описаны в книге Брауна [22]. Кратчайшим способом можно найти только изменение константы Маделунга при смещении ионов. Такой расчет для кристаллов со структурой перовскита приведен в конце гл. 19.

Полезно обобщить понятие постоянной Маделунга на кристаллы с несколькими различными величинами зарядов (как в  $\text{CaF}_2$ ). Это можно сделать для кристаллов с формулой  $A_{n_1}B_{n_2}$ , вводя приведенную постоянную Маделунга (см., например, обсуждение в работе Джонсона и Темплтона [23]). Для сохранения нейтральности требуется, чтобы величина двух зарядов удовлетворяла условию  $n_1 Z_1 = n_2 Z_2$ . Тогда приведенную постоянную Маделунга  $\alpha$  можно ввести так, чтобы электростатическая энергия в расчете на молекулярную единицу была равна

$$E_{\text{электро}} = -\alpha (n_1 + n_2) \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2d}. \quad (13.3)$$

Здесь  $d$  — расстояние между ближайшими соседями в рассматриваемой решетке. При  $n_1 = n_2 = 1$  это выражение приходит в (13.2). Отметим, что значение  $\alpha$  не меняется, если мы возьмем молекулярную единицу в виде целого числа элементарных яче-

Таблица 13.1

Значения постоянной Маделунга для ионных кристаллов

| Соединение                               | $\alpha$ | Соединение                    | $\alpha$ |
|--|----------|-------------------------------|----------|
| AlCl <sub>3</sub>                        | 1,40     | $\beta$ -SiO <sub>2</sub>     | 1,47     |
| $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,68     | SiF <sub>4</sub>              | 1,25     |
| BeCl <sub>2</sub>                        | 1,36     | SrBr <sub>2</sub>             | 1,59     |
| BeO                                      | 1,64     | TiCl <sub>2</sub>             | 1,45     |
| CaCl <sub>2</sub>                        | 1,60     | TiO <sub>2</sub> (анатаз)     | 1,60     |
| CaF <sub>2</sub>                         | 1,68     | TiO <sub>2</sub> (брукит)     | 1,60     |
| CdCl <sub>2</sub>                        | 1,50     | TiO <sub>2</sub> (рутил)      | 1,60     |
| CdI <sub>2</sub> (Бозор)                 | 1,46     | UD <sub>3</sub>               | 1,64     |
| CdI <sub>2</sub> (Хассель)               | 1,46     | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1,49     |
| CsCl                                     | 1,76     | YCl <sub>3</sub>              | 1,41     |
| Cu <sub>2</sub> O                        | 1,48     | YF <sub>3</sub>               | 1,59     |
| LaCl <sub>3</sub>                        | 1,54     | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,67     |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 1,63     | ZnO                           | 1,65     |
| MgF <sub>2</sub>                         | 1,60     | ZnS (кубический)              | 1,64     |
| NaCl                                     | 1,75     | ZnS (гексагональный)          | 1,64     |

Примечание: данные взяты из работы Джонсона и Темплтона [23].

ек с более простой структурой. При любом определении, которое не удовлетворяет этим требованиям, значение соответствующей постоянной должно заметно изменяться при переходе от одной кристаллической структуры к другой. Если же требования выполнены, то, как видно из табл. 13.1, где приведены данные Джонсона и Темплтона [23] для ряда структур, постоянная меняется мало.

Так как вычисления в этом случае оказываются чисто арифметическими, значения констант можно получить с очень большой точностью, что и было сделано. Однако пользоваться более точными цифрами, чем приведенные в табл. 13.1, по-видимому, не стоит, так как в энергию всегда дают вклад и другие, менее точно рассчитанные величины, которые меняются от одной кристаллической структуры к другой. Джонсон и Темплтон приводят также электростатические энергии для шпинелей и других тройных соединений, хотя их нельзя выразить просто через определенную выше приведенную постоянную Маделунга.

Постоянная Маделунга непосредственно связана со значением потенциала в точке, где расположен данный ион, обусловленного всеми прочими ионами. Действительно, потенциал в узле первого типа (пусть для определенности это положительный ион) равен

$$\varphi_1 = -\alpha \frac{Z_2 e}{d}, \quad (13.4)$$

а потенциал в узле второго типа равен

$$\varphi_2 = \alpha \frac{Z_1 e}{d}.$$

(В силу условия нейтральности добавление константы к обоим равенствам не меняет величины электростатической энергии.) Правильность записи потенциала (13.4) можно проверить, умножив его на заряд иона ( $Z_1 e$ ) и выполнив расчет электростатической энергии, в результате чего получается выражение (13.3).

Физический смысл электростатического *потенциала* значительно менее ясен, чем смысл электростатической *энергии*, которая равна работе по перемещению заряда с бесконечности в данный узел. На последнем этапе, когда ионы начинают взаимодействовать друг с другом, возникает перераспределение заряда, которое может изменить локальную величину потенциала, но почти не влияет на полную совершенную работу. Действительно, когда атомы Na и Cl объединяются вместе в решетку со структурой каменной соли, плотность заряда, соответствующая суперпозиции плотностей свободных ионов, незначительно отличается от суперпозиции плотностей для свободных *атомов*. Слабое октаэдрическое искажение облака атомного заряда для 3s-состояния натрия делает его похожим на облако заряда иона хлора.

Эту неопределенность можно устранить, если попытаться рассчитать изменение энергии для одного из состояний атомного остова, когда атом становится частью ионного кристалла. Такое изменение называют *химическим сдвигом* в энергии остова. Для атомов остова натрия энергию взаимодействия с соседними ионами можно просто рассчитать, используя постоянную Маделунга, но при этом мы должны вычесть взаимодействие с валентным электроном натрия, который уходит с атома натрия при образовании кристалла. Этот вклад почти компенсирует потенциал Маделунга (13.4). Типичное значение потенциала Маделунга — порядка 8 эВ, а экспериментально наблюдаемая величина химического сдвига имеет значения от 1 до 3 эВ. При желании выполнить расчет какой-нибудь величины, например химического сдвига, по значению постоянной Маделунга лучше воспользоваться вместо заряда  $Z$ , которым мы пользовались для записи электростатической энергии, эффективным зарядом  $Z^*$ , который будет определен ниже. Однако из-за компенсации отдельных вкладов погрешности могут оказаться большими.

Мы рассмотрели здесь энергию и потенциал Маделунга только по отношению к ионным кристаллам. Однако ясно, что, задавая структуру ковалентного кристалла и соответствующие эффективные заряды, можно определить постоянную Маделун-

га и для ковалентных кристаллов. Действительно, в табл. 13.1 включен целый ряд ковалентных кристаллов. Эти данные не были нам нужны при расчете полной энергии связи ковалентного кристалла, так как там мы пользовались другим способом построения кристалла. Мы соединяли вместе нейтральные атомы без какого-либо выигрыша в электростатической энергии (за исключением вклада во взаимодействие за счет перекрытия волновых функций). Затем мы записывали изменение энергии, обусловленное образованием химической связи атомов, находящихся на известных из эксперимента расстояниях. *Оба способа дают одно и то же изменение энергии.* Поэтому для каждой системы мы выбираем тот способ, который позволяет получить результаты наиболее простым путем. Из возможности ввести потенциал Маделунга для ковалентных кристаллов следует некоторая неопределенность в расчетах физических характеристик деформированных кристаллов. Один из вкладов в энергию ионной связи  $V_3$  равен разности потенциалов Маделунга для атомов двух сортов в кристаллах с ковалентно-ионной связью. Для деформированного кристалла изменение потенциала Маделунга должно приводить к соответствующему изменению величины  $V_3$ . Мы уже обсуждали этот вопрос в разд. 4.3 и указывали, что эксперименты с внешним давлением, по-видимому, не подтверждают это предположение. В гл. 11 мы отмечали, что довольно сложный анализ изменений такого типа в твердых растворах с тетраэдрической структурой также не представляется убедительным (Пантелидес и Харрисон [24]). При более подробном рассмотрении этот вывод, однако, не кажется странным. Компенсация вкладов, отмечавшаяся выше в связи с химическим сдвигом, может сказываться и в деформированном состоянии, а рассмотрение методом псевдопотенциала (гл. 18) причины возникновения электростатической энергии основано на предположении о нечувствительности к деформации. Поэтому любое использование потенциала Маделунга в расчетах, не являющихся расчетами полной энергии связи, представляется сомнительным.

### 13.3. ИОН-ИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

С этого момента мы перейдем к обсуждению простых ионных кристаллов типа  $AB$  (равное число противоположно заряженных ионов) на примере кристалла  $KCl$ . Он имеет структуру каменной соли. Взаимодействие между ионами можно описать, добавляя энергию кулоновского взаимодействия  $\pm Z^2 e^2/d$  к взаимодействию, обусловленному перекрытием волновых функций. Из-за кулоновского взаимодействия кристалл является

ионным. Расстояние между ионами определяется силами отталкивания, содержащимися во взаимодействии из-за перекрытия волновых функций.

### Взаимодействия в молекулах

Так же, как и в случае инертных газов, мы рассмотрим меж-ионное взаимодействие с двух точек зрения: во-первых, обсудим его на микроскопическом уровне в соответствии с расчетами Гордона и Кима [3] и, во-вторых, — с помощью феноменологического взаимодействия Леннарда-Джонса. Сначала рассмотрим прямое взаимодействие между ионами и сравним его с экспериментальными данными для двухатомных молекул. Гордон и Ким выполнили расчеты взаимодействия, обусловленного перекрытием волновых функций, среди прочих систем также для ионов калия и хлора и учли при этом кулоновское взаимодействие между ионами. По положению и глубине минимума энергии взаимодействия они рассчитали физические характеристики молекул, приведенные в табл. 13.2. Согласие с экспериментом хорошее, и это характерно для всех рассмотренных ими систем. Можно заключить, таким образом, что взаимодействие между ионами хорошо описывается с помощью весьма простых представлений, хотя численные расчеты оказываются при этом довольно сложными.

Далее мы рассмотрим взаимодействие с другой позиции, а именно с помощью потенциала Леннарда-Джонса. Мы считали, что в основе электронной структуры такой системы, как KCl, лежит электронная структура инертного газа аргона. Для получения ионов  $K^+$  и  $Cl^-$  нужно осуществить перенос протона между чередующимися парами атомов. Ясно, что лишний протон делает размер иона  $K^+$  меньшим размера атома Ag, но размер иона  $Cl^-$  будет соответственно увеличен. Можно думать, что взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых

Таблица 13.2

**Теоретические и экспериментальные значения параметров молекулы KCl**

| Параметры                 | $d_0$ , Å | $-V_0(d_0)$ , эВ |
|---------------------------|-----------|------------------|
| Гордон и Ким [3]          | 2,56      | 4,97             |
| Потенциал Леннарда-Джонса | 2,76      | 4,86             |
| Эксперимент               | 2,66      | 5,0              |

*Примечание:* расстояние  $d_0$  соответствует минимуму энергии межионного взаимодействия  $V_0$ . Параметры потенциала Леннарда-Джонса получены по экспериментальным данным для Ag, приведенным в табл. 12.1. Экспериментальные данные взяты из работы Смита [25].

функций для пары  $K^+—Cl^-$  при этом сильно не изменится. Затем к взаимодействию Леннарда-Джонса для аргона мы добавляем кулоновское взаимодействие  $-e^2/d$  и по этим данным находим расстояние между атомами и энергию связи в молекуле  $KCl$ . Эти данные также приведены в табл. 13.2. Если учесть, что мы заложили в расчет экспериментальные данные для газообразного аргона, а результаты получили для кристалла  $KCl$ , то согласие представляется прекрасным. Именно согласие такого рода, когда в расчет заложены экспериментальные данные из совершенно разных источников, является проверкой правильности используемых представлений.

Простота записи энергии Леннарда-Джонса и ее сходство с протабулированными данными Гордона и Кима, хорошо заметное при сравнении данных рис. 12.1 для инертных газов с данными табл. 13.2 для молекулы  $KCl$ , позволяют нам использовать потенциальную энергию Леннарда-Джонса для расчета механических свойств ионных кристаллов. При этом еще имеются разные возможности для определения параметров  $\sigma$  и  $\epsilon$ . В некотором смысле привлекательнее всего взять параметры инертных газов из табл. 12.2, причем лучше экспериментальные данные Бернардеса, а не результаты численных расчетов Гордона и Кима. Для соединений, содержащих элементы из разных строк периодической системы, можно воспользоваться некоторыми средними значениями параметров. По-видимому, наиболее разумно для двух разных строк взять среднее арифметическое значение для  $\sigma$  и среднее геометрическое значение для  $\epsilon$ . Эту схему расчета можно проверить на инертных газах, сравнивая рассчитанное Гордоном и Кимом взаимодействие между различными сортами атомов инертных газов со средними значениями, найденными по их данным и приведенными в табл. 12.2. Такое сравнение сделано в табл. 13.3. Результаты вполне удовлетворительные и лучше, чем, например, при выборе среднего арифметического для  $\epsilon$ .

Привлекательность этого подхода объясняется малым числом нужных для расчета параметров (параметры табл. 12.2, которые приведены также в ОПСЭ), а также тем, что эти параметры не имеют ничего общего с рассчитываемыми механическими свойствами изучаемых ионных кристаллов. Мы воспользуемся этим подходом, хотя он и является весьма приближенным: в частности, из него следует, что такие дополнительные соединения из разных строк периодической системы, как  $NaCl$  и  $KF$ , должны иметь одинаковые свойства, что, как мы увидим ниже, просто неверно. Гораздо большая точность достигается, если для каждого соединения найти  $\sigma$  и  $\epsilon$  по экспериментальным данным для постоянной решетки и для модуля всестороннего сжатия. Это лучше, чем использовать энергию ионизации, в ко-



Таблица 13.3

Сравнение параметров потенциала Леннарда-Джонса, рассчитанных Гордоном и Кимом [3], со значениями, найденными по табл. 12.2

| Атомы   | $\sigma, \text{\AA}$ |         | $\epsilon, 10^{-3} \text{ эВ}$ |                        |
|---------|----------------------|---------|--------------------------------|------------------------|
|         | Гордон/Ким           | Среднее | Гордон/Ким                     | Геометрическое среднее |
| Ne — Ar | 2,78                 | 2,74    | 5,8                            | 6,5                    |
| Ne — Ar | 3,09                 | 3,00    | 4,9                            | 6,2                    |
| Ne — Cr | 3,27                 | 3,10    | 5,1                            | 17,4                   |
| Ar — Cr | 3,40                 | 3,38    | 12,7                           | 13,0                   |

торой главную роль играет потенциал Маделунга. Найденным взаимодействием Леннарда-Джонса можно воспользоваться затем для расчета модуля сдвига и других механических свойств этих соединений.

Перейдем теперь к самим ионным кристаллам. Ким и Гордон [26—28] вычислили заново полную энергию кристаллов галогенидов щелочных металлов со структурой каменной соли и затем из первых принципов рассчитали постоянную решетки, *энергию диссоциации* (т. е. энергию в расчете на пару ионов, нужную для превращения твердого тела в систему изолированных ионов; эта величина возникает в теории более естественным образом, чем полная энергия связи, которую определяют по отношению к изолированным нейтральным атомам) и модуль всестороннего сжатия. В этих расчетах для KCl характерно совпадение всех трех величин с их экспериментальными значениями. Вычисленные (а в скобках — экспериментальные) значения для KCl соответственно равны 3,05 (3,15) Å, 175 (166) ккал/моль,  $2,3 (1,9) \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>. Мы снова можем сказать, что микроскопическая теория позволяет довольно хорошо понять природу взаимодействия. К разбору этих свойств на основе простых моделей мы еще вернемся в разд. 13.4.

Для *точных* модельных расчетов этих физических характеристик мы можем задать взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций, в виде (12.1), затем добавить энергию Маделунга и взять такие значения параметров  $\sigma$  и  $\epsilon$ , которые дают правильные экспериментальные значения постоянной решетки и модуля всестороннего сжатия для каждого соединения. Для большей точности нужно взять экспериментальные данные при абсолютном нуле температуры (даже если нужно интерпретировать экспериментальные данные при конечных температурах, так как, например, постоянная решетки меняется с температурой, а взаимодействие из-за перекрытия вол-

новых функций — нет). Для каждого соединения значения параметров  $\sigma$  и  $\epsilon$  оказываются существенно отличающимися от параметров инертных газов. Мы не должны переоценивать тот факт, что хорошее согласие для энергии диссоциации найдено для всех соединений, так как в диссоциации наиболее существенна электростатическая энергия. (Вклад энергии Маделунга в энергию диссоциации равен 8,0 эВ в расчете на пару ионов в KCl; экспериментально найденное значение полной энергии диссоциации равно 7,4 эВ.) Разумно также записывать взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций, в виде экспоненты (см., например, книгу Киттеля [11], стр. 93, или работу Този [29]). В обоих литературных источниках приведены соответствующие параметры для кристаллов галогенидов щелочных металлов. В нашей книге использованное для инертных газов взаимодействие взято для простоты и внутренней согласованности, и параметры инертных газов из табл. 1.2.2 будут использоваться на протяжении всей книги. Можно пользоваться и другими записями взаимодействия, обусловленного перекрытием волновых функций, а для потенциала Леннарда-Джонса можно по экспериментальным данным найти точные значения параметров. В разд. 13.4 приведен перечень всех физических величин, по которым можно находить эти параметры.

### 13.4. ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Мы уже видели, что расстояние до ближайших соседей в ионных кристаллах определяется совместным действием кулоновских сил и взаимодействия, обусловленного перекрытием волновых функций, которое является в основном отталкиванием: и которое мы приближенно записали в виде потенциала Леннарда-Джонса. Исследуем сначала физические свойства KCl, ионного кристалла с зарядом ионов  $Z=1$ . Мы видели, что кулоновская энергия в расчете на пару ионов в гранцентрированной кубической решетке равна  $-1,75e^2/d$  для ионов с  $Z=1$ . В этой структуре каждый ион имеет шесть ближайших соседей, так что вклад в энергию в расчете на пару ионов от взаимодействия, обусловленного перекрытием волновых функций, равен шестикратному значению  $V_0(d)$ . Взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций, имеет вид (12.1). Так как и K, и Cl расположены в периодической таблице по соседству с аргоном, мы взяли  $\sigma=3,4 \text{ \AA}$ , а  $\epsilon=10,4 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$ . Эти числа соответствуют экспериментальным данным для аргона, приведенным в табл. 12.2 и в ОПСЭ. Энергия диссоциации (положи-

тельное число) в расчете на пару ионов равна

$$E_{\text{дисс}} = 1,75 \frac{e^2}{d} - 24e \left[ \left( \frac{\sigma}{d} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{d} \right)^6 \right] =$$

$$= [7,41\eta - 0,250(\eta^{12} - \eta^6)] \text{ эВ}, \quad (13.5)$$

где  $\eta = \sigma/d$ . Приравнивая нулю производную от  $E_{\text{дисс}}$  по  $\eta$ , находим максимальное значение энергии при  $\eta = 1,12$ . Это означает, что теоретическое значение  $d$  равно 3,05 Å (по сравнению с экспериментальным значением 3,12 Å при абсолютном нуле температуры,  $T=0$ ), а теоретическое значение энергии диссоциации равно 7,82 эВ в расчете на пару ионов (по сравнению с экспериментальным значением 7,36 эВ при  $T=0$ ). Это хорошее согласие, если учесть, что мы не использовали никаких данных для ионных кристаллов. Таким образом, можно утверждать, что описание, основанное на учете взаимодействия, обусловленного перекрытием волновых функций, и кулоновского взаимодействия, в основном является точным.

Постоянная решетки для KCl много меньше, чем постоянная решетки твердого аргона ( $d=3,76$  Å в Ar), а энергия связи на два порядка больше, и все это из-за кулоновского взаимодействия. Вычисленная величина энергии диссоциации не очень чувствительна к взаимодействию, обусловленному перекрытием: чисто электростатический вклад в энергию равен 8,27 эВ, а вклад от взаимодействия, обусловленного перекрытием волновых функций, — 0,45 эВ. Постоянная решетки в кристалле KCl несколько больше, чем расстояние между ионами в молекуле KCl, так как электростатический вклад увеличивается при этом от  $e^2/d$  до  $1,75 e^2/d$ , а взаимодействие из-за перекрытия волновых функций возрастает в шесть раз. Важно помнить, что *полная энергия связи* была определена как энергия, необходимая для превращения кристалла в изолированные нейтральные атомы, и что она отличается от *энергии диссоциации* на энергию, выигрываемую при переносе электрона с отрицательного иона на положительный, который при этом становится нейтральным. Для кристаллов галогенидов щелочных металлов этот выигрыш в энергии равен энергии ионизации щелочного атома за вычетом сродства к электрону для галогена.

Мы можем также произвести оценку модуля всестороннего сжатия для KCl, дважды дифференцируя энергию диссоциации по  $d$ . В результате получим  $d^2 \partial^2 E_{\text{дисс}} / \partial (d^2) = -109$  эВ для расстояния, соответствующего минимуму энергии. Это дает следующее значение модуля всестороннего сжатия:  $B = -(1/18d) \partial^2 E_{\text{дисс}} / \partial (d^2) = 3,4 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup> (см. табл. 13.4), а экспериментальное значение при комнатной температуре равно  $1,7 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>. Здесь наша модель работает довольно плохо и в согласии с экспериментом только полуколичественное. Подби-

Таблица 13.4

Константы кристаллов галогенидов щелочных металлов со структурой каменной соли

| Соединение | $d, \text{Å}$ | $B, 10^{11} \text{ дин/см}^2$ | $E_{\text{дисс}}, \text{эВ}$ |                   |
|------------|---------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------|
|            |               |                               | $T \approx 293 \text{ К}$    | $T = 0 \text{ К}$ |
| LiF        | 2,014         | 6,71                          | 10,52                        | 10,71             |
| LiCl       | 2,570         | 2,98                          | 8,63                         | 8,76              |
| LiBr       | 2,751         | 2,38                          | 8,24                         | —                 |
| LiI        | 3,000         | 1,71                          | 7,71                         | —                 |
| NaF        | 2,317         | 4,65                          | 9,31                         | 9,46              |
| NaCl       | 2,820         | 2,40                          | 7,93                         | 8,04              |
| NaBr       | 2,989         | 1,99                          | 7,53                         | 7,57              |
| NaI        | 3,237         | 1,51                          | 7,08                         | 7,04              |
| KF         | 2,674         | 3,05                          | 8,24                         | 8,44              |
| KCl        | 3,147         | 1,74                          | 7,20                         | 7,36              |
| KBr        | 3,298         | 1,48                          | 6,88                         | 6,91              |
| KI         | 3,533         | 1,17                          | 6,51                         | 6,56              |
| RbF        | 2,815         | 2,62                          | 7,87                         | —                 |
| RbCl       | 3,291         | 1,56                          | 6,91                         | —                 |
| RbBr       | 3,445         | 1,30                          | 6,62                         | —                 |
| RbI        | 3,671         | 1,06                          | 6,29                         | —                 |

*Примечание:* кроме тех случаев, где это специально указано, данные берутся при комнатной температуре.  $E_{\text{дисс}}$  — это энергия в расчете на пару ионов, необходимая для превращения кристалла в изолированные ионы.  $B$  — модуль всестороннего сжатия;  $B = -\Omega_p \partial^2 E_{\text{дисс}} / \partial \Omega_p^2 = -(1/18d) \partial^2 E_{\text{дисс}} / \partial d^2$ , где  $\Omega_p = 2d^3$  — объем, приходящийся на пару ионов. Значения констант при конечной температуре взяты из работы Този [29], а значения констант при  $T=0$  взяты из книги Киттеля [11].

рая значения  $\sigma$  и  $\epsilon$  по экспериментальным данным для  $d$  и по значению энергии диссоциации, можно получить несколько лучшее согласие теории и эксперимента.

Хотя наша простая модель и дает некоторое полуколичественное описание длины химической связи, энергии связи и сжимаемости, ею лучше не пользоваться для численных расчетов физических величин других кристаллов галогенидов щелочных металлов. Лучше взять прямо экспериментальные значения этих параметров из табл. 13.4. Точность предсказаний теории, основанной на упрощенной модели, почти такая же, как и точность результатов для KCl. При желании можно привести в соответствие с экспериментом и более точные теории. Несложно выполнить обобщение на случай ионов с большим зарядом и на более сложные кристаллические структуры, хотя для значений  $Z > 1$  погрешности, вероятно, тоже окажутся больше.

При этом следует иметь в виду одно обстоятельство. Модуль всестороннего сжатия для этих материалов меняется приблизительно как  $d^{-3}$ , что отличается от зависимости  $d^{-5}$  для кова-

Таблица 13.5

## Упругие постоянные кубических ионных кристаллов

| Структура и<br>соединение                                     | $10^{11}$ эрг/см <sup>3</sup> |          |          |          |                   |
|---|-------------------------------|----------|----------|----------|-------------------|
|   | $d, \text{\AA}$               | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{44}$ | $0,348Z^2e^2/d^4$ |
| Структура каменной соли ( $Z=1$ )                             |                               |          |          |          |                   |
| LiF   | 2,01                          | 11,2     | 4,5      | 6,32     | 4,91              |
| LiCl  | 5,57                          | 4,94     | 2,28     | 2,46     | 1,84              |
| LiBr  | 2,75                          | 3,94     | 1,87     | 1,93     | 1,40              |
| LiI   | 3,00                          | —        | —        | —        | 0,99              |
| NaF   | 2,32                          | 9,7      | 2,44     | 2,81     | 2,77              |
| NaCl  | 2,82                          | 4,85     | 1,25     | 1,27     | 1,27              |
| NaBr  | 2,99                          | 3,97     | 1,06     | 0,99     | 1,00              |
| NaI   | 3,24                          | 3,03     | 0,89     | 0,734    | 0,73              |
| KF  | 2,67                          | 6,56     | 1,46     | 1,25     | 1,58              |
| KCl   | 3,15                          | 4,05     | 0,66     | 0,629    | 0,81              |
| KBr   | 3,30                          | 3,46     | 0,56     | 0,515    | 0,68              |
| KI  | 3,53                          | 2,75     | 0,45     | 0,369    | 0,52              |
| RbF   | 2,82                          | 5,52     | 1,40     | 0,925    | 1,27              |
| RbCl  | 3,29                          | 3,56     | 0,60     | 0,46     | 0,68              |
| RbBr  | 3,45                          | 3,14     | 0,48     | 0,383    | 0,57              |
| RbI   | 3,67                          | 2,56     | 0,36     | 0,280    | 0,44              |
| Структура хлорида цезия ( $Z=1$ )                             |                               |          |          |          |                   |
| CsCl  | 3,57                          | 3,64     | 0,92     | 0,80     | —                 |
| CsBr  | 3,71                          | 3,07     | 0,84     | 0,75     | —                 |
| CsI   | 3,95                          | 2,45     | 0,67     | 0,63     | —                 |
| Высоковалентные соединения со структурой каменной соли        |                               |          |          |          |                   |
| MgO   | 2,11                          | 29,2     | 9,1      | 15,4     | 16,2 ( $Z=2$ )    |
| TiC   | 2,16                          | 50,0     | 11,3     | 17,5     | 59,0 ( $Z=4$ )    |
| Структура хлорида цезия, 10 электронов в молекулярной единице |                               |          |          |          |                   |
| TlCl  | 3,32                          | 4,01     | 1,53     | 0,76     | —                 |
| TlBr  | 3,45                          | 3,78     | 1,48     | 0,756    | —                 |
| Структура каменной соли, 10 электронов в молекулярной единице |                               |          |          |          |                   |
| PbS   | 2,97                          | 12,7     | 2,98     | 2,48     | 4,12 ( $Z=2$ )    |
| PbTe  | 3,23                          | 10,7     | 0,77     | 1,30     | 2,95 ( $Z=2$ )    |
| Структура флюорита  |                               |          |          |          |                   |
| CaF <sub>2</sub>  | 2,36                          | 16,4     | 4,7      | 3,39     | —                 |
| SrF <sub>2</sub>  | 2,51                          | 12,35    | 4,30     | 3,13     | —                 |
| BaF <sub>2</sub>  | 2,68                          | 9,01     | 4,06     | 2,53     | —                 |
| PbF <sub>2</sub>  | 2,57                          | 8,88     | 4,72     | 2,45     | —                 |

Примечание: данные взяты из справочника Ландольта — Бернштейна [32].

лентных кристаллов. (Мы увидим ниже, что в металлах модуль всестороннего сжатия меняется тоже, как  $d^{-5}$ .) Вследствие этого коэффициент объемного расширения кристаллов галогенидов щелочных металлов в расчете на пару ионов имеет универсаль-

ное значение 6,7 эВ. Какую роль играет эта эмпирическая зависимость, пока еще неясно.

Мы можем также изучить деформацию ионных кристаллов. Кристаллы со структурой каменной соли неустойчивы при учете только центрального взаимодействия ближайших соседей. Устойчивость обеспечивается электростатической энергией. Она увеличивается, если учесть взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций, со вторыми ближайшими соседями; но этот вклад очень мал. В любом случае и взаимодействие из-за перекрытия волновых функций, и кулоновское являются взаимодействиями, определяемыми центральными силами. Можно доказать, что для любого кристалла с кубической симметрией, удерживаемого в равновесии только центральными силами, упругие постоянные удовлетворяют условию  $c_{12} = c_{44}$ . Это одно из *соотношений Коши* (см., например, книгу Борна и Куня [30] или Волласа [31]). Это соотношение очень полезно при изучении характера связи в кристаллах, так как экспериментально обнаруженное отклонение от этого соотношения прямо свидетельствует о присутствии в кристалле нецентральных сил. Экспериментальные значения упругих постоянных для целого ряда кубических кристаллов приведены в табл. 13.5. Сразу видно, что упругие постоянные довольно хорошо удовлетворяют условию  $c_{12} = c_{44}$  в кристаллах галогенидов щелочных металлов со структурой каменной соли и со структурой хлористого цезия. Для других материалов имеются большие отклонения. Обычно их связывают с наличием ковалентной связи, и действительно, когда в гл. 19 при расчете упругих свойств мы дополнительно учтем матричные элементы между волновыми функциями ближайших соседей, похожие на энергию ковалентной связи  $V_2$ , то увидим, что в четвертом порядке возникают нецентральные силы. Назовем это явление «химическим захватом» и рассмотрим его для кристаллов галогенидов щелочных металлов, исходя из их электронной структуры. Беря из ОПСЭ приближенное выражение для ширины запрещенной зоны и матричные элементы, мы найдем для этих кристаллов поправку к  $c_{44}$  порядка  $29,2 \cdot 10^{11}/d^5$  (в эрг/см<sup>3</sup>, если  $d$  взято в Å) и не получим никакой поправки к  $c_{12}$ . Мы видим, что это правильная по порядку величина, объясняющая различие  $c_{12}$  и  $c_{44}$ ; ясно, однако, что имеются и другие причины этого различия. Например, при химическом захвате рассмотренная в разд. 19.6 разность  $c_{44} - c_{12}$  оказывается положительной, а эксперимент дает иногда отрицательные значения. Это соответствует разности экспериментальных значений и значений  $c_{12}$ , введенных по электростатической энергии, которую мы рассмотрим позже. К явлению химического захвата мы возвратимся в гл. 19, а сейчас пренебрежем им, так как связанные с ним эффекты малы.

Для большинства деформаций и взаимодействие из-за перекрытия волновых функций, и вклад Маделунга изменяют значение упругих постоянных кристалла. Однако для деформации  $\epsilon_4$ , связанной в кристаллах со структурой каменной соли с постоянной  $c_{44}$ , существен только вклад Маделунга (в первом порядке по деформации расстояние между ближайшими соседями не изменяется). Следовательно, экспериментальные значения можно сопоставить с вкладом Маделунга, и из соотношения Коши следует, что  $c_{12}$  должно иметь то же самое значение. Этот вклад был вычислен Келлерманом [33] и оказался равным  $0,348 Z^2 e^2 / d^4$ . Численные данные для этих расчетов приведены в табл. 13.5 и сравниваются с экспериментальными значениями  $c_{12}$  и  $c_{44}$ . Для кристаллов галогенидов щелочных металлов согласие таково, что можно считать соотношение Коши выполненным. Таким образом, в сочетании с теорией, имеющей для коэффициента объемного расширения  $B = (c_{11} + 3c_{12})/3$ , полуколичественную теорию упругих свойств кристаллов галогенидов щелочных металлов, основанную на данных для инертных газов, можно считать завершенной. По-видимому, аналогичная ситуация имеет место и для кристаллов галогенидов со структурой хлористого цезия. Но для других ионных кристаллов согласие значительно хуже, и оно не может быть объяснено без учета явления химического захвата того же типа, что обсуждается в гл. 19.

Рассмотрев все силы, мы можем без труда вычислить колебательный спектр ионного кристалла таким способом, как это делалось в гл. 9. По крайней мере для рассматриваемых здесь соединений кристаллическая структура оказывается настолько простой, что сложности, имеющиеся при вычислении колебательного спектра смешанных кристаллов тетраэдрической структуры, не возникают; упругие постоянные описывают низкочастотные колебания решетки, и нет оснований думать, что описание больших частот окажется хуже или лучше<sup>1)</sup>. (Обсуждение колебательного спектра ионного кристалла можно найти, например, в работе [34]. Целый ряд свойств, определяемых ангармонизмом колебаний, был рассмотрен Каули [35].)

### 13.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ИОННЫЕ РАДИУСЫ

Так как расстояние между ближайшими соседями определяется в основном взаимодействием, обусловленным перекрытием волновых функций, а энергия диссоциации кристалла оп-

<sup>1)</sup> Оптические высокочастотные колебания не описываются одними лишь упругими постоянными. Нужны сведения также о диэлектрической постоянной. — Прим. ред.

ределяется главным образом электростатическими силами, то, казалось бы, сопоставляя постоянные Маделунга из табл. 13.1, можно сразу представить структуру кристаллов. Так, для соединений типа  $AB$  самое большое значение  $\alpha$  соответствует структуре хлористого цезия, следовательно, это и есть ожидаемая структура. Здесь, однако, возникает первое затруднение, которое состоит в том, что расстояние между ближайшими соседями зависит от самой структуры: напомним, что постоянная решетки кристаллов со структурой каменной соли больше, чем соответствующее расстояние между атомами в молекуле. И хотя постоянная Маделунга имеет одно и то же значение и для кристаллов со структурой каменной соли, и для кристаллов со структурой хлористого цезия, тем не менее в кристаллах первого типа имеется шесть ближайших соседей, а в кристаллах второго типа — восемь. По этой причине постоянная решетки в  $CsCl$  больше. Довольно просто повторить подсчет числа ближайших соседей в  $CsCl$ , следующий за выражением для постоянной Маделунга (13.15), и найти равновесное значение постоянной решетки  $d_0$  и энергию Маделунга. Результаты для трех возможных структур кристалла  $KCl$  — структуры каменной соли, хлористого цезия и цинковой обманки — приведены в табл. 13.6.

Они имеют именно такой вид, как и следовало ожидать: структуре хлористого цезия соответствует наибольшая постоянная решетки. Она настолько велика, что электростатическая энергия для нее оказывается больше, чем для структуры каменной соли. Различие расстояний между ближайшими соседями в этих структурах оказывается более существенным, чем различие постоянных Маделунга. Используя эти данные для постоянных решеток и формулу (13.15), мы можем сравнить энергии диссоциации для этих структур и убедиться, что, как и следовало ожидать, теория предсказывает для  $KCl$  структуру каменной соли. Именно такую структуру с параметрами из табл. 13.6 имеет  $KCl$  на самом деле. Однако подобный анализ при-

Таблица 13.6

Оценочные значения расстояния между ближайшими соседями, электростатической энергии и  $E_{\text{дисс}}$  [из формулы (13.5)] для кристалла  $KCl$  в трех исследуемых кристаллических модификациях

| Структура        | $d_0$ в минимуме, Å | $-\frac{\alpha e^2}{d_0}$ , эВ | $E_{\text{дисс}}$ , эВ |
|------------------|---------------------|--------------------------------|------------------------|
| Каменная соль    | 3,04                | —8,27                          | 7,79                   |
| Хлористый цезий  | 3,11                | —8,13                          | 7,74                   |
| Цинковая обманка | 2,95                | —8,00                          | 7,48                   |



водит к такой же структуре для всех кристаллов галогенидов щелочных металлов, включая хлористый цезий. В действительности же последний имеет свою собственную структуру, отличающуюся от структуры каменной соли. Это означает, что наш анализ не позволяет различить эти две структуры. Это обстоятельство было уже давно отмечено Хундом [36]. Можно заключить, что энергетическая разница между структурой каменной соли и структурой хлористого цезия настолько мала, что учесть ее в рамках простейшей теории не представляется возможным. В то же время разница энергий для ионных и ковалентных кристаллов (в табл. 13.6 приведены также данные для структуры цинковой обманки) достаточно велика для того, чтобы на основании табл. 13.6 сделать разумный вывод о неустойчивости ковалентной структуры.

У нашей упрощенной теории с ее простыми расчетами имеется и еще одно затруднение. Мы предполагали, что для определения постоянной решетки существенно только взаимодействие из-за перекрытия волновых функций ближайших соседей, т. е. между положительными и отрицательными ионами. Так как взаимодействие из-за перекрытия волновых функций быстро спадает с расстоянием, то это утверждение оказывается верным, только если считать, что ионы обоих типов имеют приблизительно одинаковые размеры. На самом деле, если мы будем оценивать размеры ионов по размерам соответствующих атомов инертных газов, то простое геометрическое рассмотрение покажет, что в ионных кристаллах постоянная всегда определяется взаимодействием ближайших соседей. Однако если считать, что образование ионов сопровождается переносом протона, то металлический ион оказывается меньше, а неметаллический — больше. Тогда постоянная решетки может определяться в основном взаимодействием неметаллических ионов, а металлические ионы при этом «болтаются» где-то между ними. Вполне вероятно, что именно такая ситуация реализуется в соединениях лития (например, для LiF). Представление о том, что взаимодействие ионов хлора определяет постоянную решетки, также использовалось для объяснения различных структур соединений галогенидов щелочных металлов. Например, было предположено, что ион цезия имеет размер, сравнимый с размером иона хлора. При этом постоянная решетки определяется суммой ионных радиусов цезия и хлора в обеих обсуждаемых структурах. Большая величина постоянной Маделунга для структуры CsCl делает реально существующей именно эту структуру. Ионы других щелочных металлов значительно меньше иона хлора, при этом постоянная решетки определяется взаимодействием ионов хлора. Энергетически выгодной оказывается структура каменной соли, так как она обеспечивает наименьшее

расстояние между ионами щелочного металла и хлора. Однако оказалось, что это объяснение неверно. Если приписать ионам разумные размеры, то такой способ рассуждения не объясняет экспериментальные факты. Приведенное выше полное описание кристаллической структуры ионных кристаллов, основанное на различных предположениях об ионных радиусах, показывает, что основная проблема состоит в объяснении причины возникновения именно структуры CsCl, а не какой-либо другой структуры.

Весь предшествующий анализ показывает, что нельзя приписывать ионам жесткие радиусы, особенно при обсуждении очень небольших отличий в структуре. Но, с другой стороны, табл. 13.6 показывает, что равновесное расстояние между ионами в кристалле KCl меняется всего на 2—5% при переходе от структуры хлористого цезия к структуре каменной соли или структуре цинковой обманки. Следовательно, именно с такой точностью можно ввести ионные радиусы, простое сложение которых дает постоянную решетки для разных структур. Эта идея давно известна: таблицы таких ионных радиусов были составлены еще Полингом и Захариазеном. Данные Захариазена приведены в табл. 13.7. Она относится только к ионным кристаллам. Были попытки составить такие таблицы и для других кристаллов; например, для кристаллов с тетраэдрической структурой вводили «ковалентные радиусы», а для металлов — «металлические радиусы». Однако наиболее полезными являются именно ионные радиусы, так как ими можно пользоваться при изучении сложных кристаллических структур, построенных из большого числа разных элементов. Для этих целей из таблиц можно найти поправки, зависящие от разного числа ближайших соседей (см., например, книгу Киттеля [11]).

Таблица 13.7

**Ионные радиусы (А) для конфигураций, соответствующих замкнутым электронным оболочкам**

|    |      |         |           |         |         |         |         |         |        |
|----|------|---------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
|    |      |         | <b>He</b> | Li 0.68 | Be 0.30 | B 0.16  |         |         |        |
| 0  | 1.46 | F 1.33  | <b>Ne</b> | Na 0.98 | Mg 0.65 | Al 0.45 | Si 0.38 |         |        |
| S  | 1.90 | Cl 1.81 | <b>Ar</b> | K 1.33  | Ca 0.94 | Sc 0.68 | Ti 0.60 |         |        |
| Se | 2.02 | Br 1.96 | <b>Kr</b> | Rb 1.48 | Sr 1.10 | Y 0.88  | Zr 0.77 | Nb 0.67 |        |
| Te | 2.22 | I 2.19  | <b>Xe</b> | Cs 1.67 | Ba 1.29 | La 1.04 | Ce 0.92 |         |        |
| Po | 2.30 | At 2.27 | <b>Rn</b> | Fr 1.75 | Ra 1.37 | Ac 1.11 | Th 0.99 | Pa 0.90 | U 0.83 |

Примечание: данные взяты из книги Киттеля [11].

Отметим, что каждая строка в табл. 13.7 соответствует определенной электронной конфигурации, соответствующей тому инертному газу, который стоит в заштрихованном столбце. В каждой из строк повторяется одна и та же закономерность: ионные радиусы убывают при перемещении по строке слева направо, что соответствует увеличению заряда ядра. Мы уже ранее обсуждали это обстоятельство. Средний радиус двух ионов с зарядом равной величины и противоположного знака в каждой строке меняется не слишком сильно; видно небольшое уменьшение радиуса с ростом разности валентностей. Такая зависимость может возникать из-за увеличения кулоновского притяжения на фоне почти постоянной величины взаимодействия, обусловленного перекрытием волновых функций.

Изменение ионных радиусов имеет принципиальное значение для явления *суперионной проводимости* (см. обзор Хаггинса [37] и труды конференции по сверхбыстрому ионному переносу [38]). Иодистая медь при высоких температурах ведет себя как материал с суперионной проводимостью. При низких температурах иодистая медь имеет структуру цинковой обманки, причем атомы иода расположены в узлах гранецентрированной кубической решетки, а маленькие атомы меди находятся между ними в тетраэдрическом окружении. Это соединение имеет большую степень ионности, и изменение энергии было бы совсем невелико, если бы атомы меди лежали в октаэдрических положениях и кристалл имел бы симметрию каменной соли. При повышении температуры происходит превращение, при котором подрешетка ионов меди «плавится», эти ионы приобретают большую подвижность и легко перемещаются в жесткой решетке из ионов иода. Очень часто подрешетка из неметаллических ионов меняет свою структуру при таком плавлении металлической подрешетки. Как в  $\text{AgI}$ , так и в  $\text{CuBr}$  при 146 и 485 °C соответственно неметаллические ионы перестраиваются в объемцентрированную кубическую решетку. При этом подрешетка из ионов благородного металла плавится. Таких материалов с суперионной проводимостью много, все они содержат малые ионы, диффундирующие через жесткую подрешетку. Часто в них маленьким ионом оказывается ион благородного металла, но в некоторых суперионных полупроводниках малыми диффундирующими ионами оказываются литий или фтор.

### ЗАДАЧА 13.1. ПРИБЛИЖЕННЫЙ РАСЧЕТ ПОСТОЯННОЙ РЕШЕТКИ

Структура флюорита  $\text{CaF}_2$  обсуждалась в разд. 13.1. Возьмите соответствующее взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций, из табл. 13.3 (используйте данные, основанные на табл. 12.2) и электростатическую энергию из табл. 13.1 и найдите расстояние между ближайшими соседями для кристалла  $\text{CaF}_2$ . Сравните полученный результат с эксперименталь-

ным значением. В расчете можно при желании пренебречь членом  $\sim d^{-8}$ , так как его учет приводит только к малой поправке порядка одного процента. Сравните эту величину с суммой ионных радиусов.

### ЗАДАЧА 13.2. ВЫЧИСЛЕНИЕ МОДУЛЯ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ

Используя то же взаимодействие, что и в задаче 13.1, вычислите модуль всестороннего сжатия по величине  $\partial^2 E_{\text{двс}}/\partial d^2$ , взятый для расстояния, равного длине химической связи (обратите внимание на то, что нужно заново считать плотность ионов для кристалла со структурой флюорита). Оцените величину относительных вкладов в модуль всестороннего сжатия от слагаемых с  $d^{-12}$ ,  $d^{-6}$  и от электростатического члена. Сравните полную величину модуля всестороннего сжатия  $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$  с экспериментальным значением этой величины.

## Глава 14

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

### Краткое содержание

Ширина запрещенной зоны в электронном спектре ионных кристаллов равна энергии, необходимой для перемещения электрона с отрицательного на положительный ион, а не энергии ионизации, как это было в инертных газах. Тем не менее Пантелидес установил, что ширина запрещенной зоны в ионных кристаллах меняется приблизительно как  $d^{-2}$  для любой разности валентностей, как в случае инертных газов. Межатомные матричные элементы, как видно по ширине  $p$ -зоны отрицательных ионов, имеют такую же точно зависимость. Оптическое поглощение определяется шириной запрещенной зоны и соответствующими межioniными матричными элементами. Поэтому основной вклад в диэлектрическую восприимчивость дают силы осцилляторов межioniных переходов, и традиционная картина независимо поляризующихся ионов непригодна для описания ионных кристаллов. Теория же диэлектрической проницаемости Пантелидеса, в которой предполагается  $d^{-2}$ -зависимость для ширины запрещенной зоны, дает верное описание и содержит меньше параметров. Хотя зонная структура ионных кристаллов довольно проста, их электронные свойства весьма сложны из-за наличия типичных для этих кристаллов экситонных и поляронных эффектов, а также явления самозахвата.

Взаимодействие положительных и отрицательных ионов, которое определяет межioniные переходы, приводит также к уменьшению полного заряда ионов. Этот эффект мы называем «расплыванием» ионов или уменьшением их жесткости (ion softening). Простая теория дает оценку величины этого эффекта порядка 50% для всех кристаллов галогенидов щелочных металлов со структурой каменной соли. Этот эффект не зависит от давления. Если разность валентностей элементов в соединении больше единицы (например в  $\text{CaS}$ ), эффект становится еще более заметным и требует обобщения простой теории. Это же межioniное взаимодействие приводит к перераспределению зарядов в деформированной решетке. Теоретическое значение поперечного заряда 1,16 для галогенидов щелочных металлов со структурой каменной соли в разумных пределах согласуется с экспериментальными значениями. Хотя некоторые физические величины удобно записывать через эффективный продольный и поперечный заряды, в расчетах полной энергии связи и тока при ионной диффузии учитывается полный заряд валентных электронов.

---

### 14.1. СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН. СПЕКТРЫ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Мы представляем себе ионные кристаллы состоящими из ионов с замкнутыми электронными оболочками, так что в первом приближении их электронная зонная структура должна напоминать электронную структуру кристаллов инертных газов. Однако из-за переноса протона, необходимого для образова-

ния ионов, возникают два существенных отличия. Во-первых, электронные состояния разных ионов неодинаковы, и, во-вторых, расстояние между ионами в ионном кристалле значительно меньше, так что возникают заметные эффекты, связанные с изменением матричных элементов, взятых по волновым функциям соседних ионов. Поэтому мы поступим здесь так же, как и раньше, т. е. начнем с простейшего описания, а затем постепенно введем все усложнения. Такой подход кажется разумным, так как многие свойства ионных кристаллов можно понять на самом простом уровне без учета сложной истинной структуры энергетических зон.

Снова возьмем в качестве образца кристалл KCl и будем на его примере обсуждать свойства кристаллов галогенидов щелочных металлов. Оказывается, что большинство идей, нужных для понимания разнообразных свойств ионных кристаллов, можно сформулировать уже на этом простейшем уровне.

Мы начнем с атомарного аргона, энергетические уровни которого показаны на диаграмме рис. 14.1 слева. Уровни  $3s$  и  $3p$  полностью заняты, и наинизшим уровнем возбужденного состояния является уровень  $4s$ . Выше лежит энергия ионизации аргона, обозначенная как уровень вакуума; возбуждение на этот уровень приводит к появлению электрического тока. Теперь расположим атомы аргона в виде простой кубической решетки с тем же расстоянием между ближайшими соседями, что и в

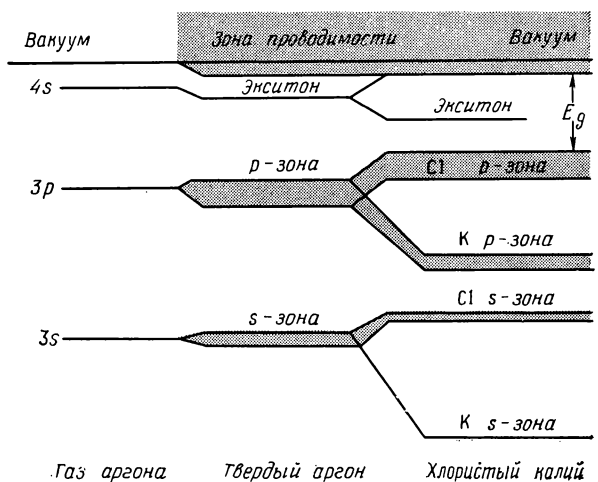


Рис. 14.1. Образование энергетических зон в KCl. Мы рассматриваем вначале изолированные атомы аргона, затем помещаем их в простую кубическую решетку. Чтобы получить из такого кристалла KCl, нужно произвести перенос протона между соседними ядрами.

KCl. Это расстояние существенно меньше, чем расстояние между атомами гранецентрированного кубического кристалла реального аргона. Каждый из уровней при этом уширяется в зону. Как мы указывали в гл. 13, энергия, необходимая для освобождения электрона с атома аргона (но не из кристалла) оказывается при этом несколько меньше, а край зоны проводимости соответственно несколько ниже уровня вакуума. При этом уменьшается расстояние от потолка  $3p$ -зоны до дна зоны проводимости. Соответствующая энергетическая разность равна ширине запрещенной зоны в кристалле. Имеются также локализованные электронные состояния, которые возникают из  $4s$ -уровня атома и представляют экситонные состояния, также обсуждавшиеся в гл. 13.

Осуществим теперь перенос протона между соседними ядрами. Атом, отдающий протон, превратится в ион хлора, а атом, получивший протон, станет ионом калия. При этом каждая из зон расщепляется на две, соответствующие зоне хлора и зоне калия. Расщепляется и экситонный уровень, причем экситонный уровень, соответствующий хлору, попадает в зону проводимости (рис. 14.1).

### Ширина запрещенной зоны

Ширина запрещенной зоны — самый важный параметр структуры электронных зон. На рис. 14.1 она отмечена индексом  $E_g$ . Экспериментальные значения этого параметра, собранные Пулом, Дженкином, Лизегангом и Лики [39], приведены в табл. 14.1. Эти авторы также критически проанализировали как экспериментальные данные, так и их толкование. (См. также обсуждение в работе Пула, Дженкина, Лизеганга и Лики [40].)

Так как мы связываем валентную зону с  $p$ -состоянием аниона, а зону проводимости с  $s$ -состоянием катиона, то естественно для начала оценить ширину запрещенной зоны просто как разность между энергиями двух атомных уровней, которые можно взять из ОПСЭ. Эта оценка дает нижний ряд значений, приведенных в табл. 14.1 в скобках. Значения действительно имеют правильный порядок величины, и по ним видна сильная зависимость от атомного номера иона галогена. Но эти цифры плохо отражают более слабую зависимость от атомного номера щелочного металла. Основная зависимость состоит в убывании ширины запрещенной зоны с ростом размера иона галогена, который в свою очередь связан с уменьшением электроотрицательности.

Следует изучить также зависимость ширины запрещенной зоны от  $d^{-2}$ . Именно такую зависимость получил Пантелидес

Таблица 14.1

Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны (в эВ)  
для кристаллов галогенидов щелочных металлов

|    | Li                       | Na                       | K                       | Rb                      | Cs                    |
|----|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| F  | 13,6<br>(17,1)<br>(11,5) | 11,6<br>(12,9)<br>(11,9) | 10,7<br>(9,7)<br>(12,8) | 10,3<br>(8,7)<br>(13,1) | 9,9<br>—<br>(13,4)    |
| Cl | 9,4<br>(10,5)<br>(6,8)   | 8,5<br>(8,7)<br>(7,2)    | 8,4<br>(7,0)<br>(8,1)   | 8,2<br>(6,4)<br>(8,4)   | 8,3<br>(5,4)<br>(8,8) |
| Br | 7,6<br>(9,2)<br>(5,7)    | 7,5<br>(7,8)<br>(6,1)    | 7,4<br>(6,4)<br>(7,0)   | 7,4<br>(5,8)<br>(7,3)   | 7,3<br>(5,0)<br>(7,6) |
| I  | —<br>(7,7)<br>(4,5)      | —<br>(6,6)<br>(4,8)      | 6,0<br>(5,6)<br>(5,8)   | 6,1<br>(5,1)<br>(6,0)   | 6,2<br>(4,4)<br>(6,4) |

Примечание: в скобках верхнего ряда указаны значения, найденные по формуле Пантелидеса ( $9,1 \hbar^2/md^2$ ). В скобках второго ряда даны значения  $\epsilon_s^c - \epsilon_p^a$  из ОПСЭ. Экспериментальные данные взяты из работы Пула и др. [39]. Кристаллы CsCl, CsBr и CsI все имеют структуру CsCl.

[17], и сейчас это уже не кажется неожиданным. Из табл. 14.1 видно, что универсальная зависимость

$$E_g = \eta_g \frac{\hbar^2}{md^2} \quad (14.1)$$

согласуется с данными для кристаллов галогенидов щелочных металлов даже лучше, чем простые разности атомных термов. Соотношение (14.1) правильно отражает обе указанные выше зависимости. Им удобно пользоваться и для рассмотрения других физических свойств. Причина, по которой два таких разных подхода оказываются одновременно правильными, по-видимому, та же, что и в случае инертных газов, и она поясняется на рис. 12.2.

Для галогенидов щелочных металлов Пантелидес нашел численное значение коэффициента  $\eta_g = 9,1$ . Ему соответствуют данные, приведенные в скобках в табл. 14.1. Один-единственный параметр позволяет описать разумным образом все такие кристаллы; конечно, если взять  $\eta_g$  разным для различных соединений, то согласие можно сделать еще лучшим. Например, значения  $\eta_g$ , равные 7,7, 9,1, 10,5, 11,4 и 13,3, дают хорошие результаты соответственно для Li, Na, K, Rb и Cs. Интересно, что, хотя соединения цезия имеют другую кристаллическую структуру, они не отличаются заметно от остальных соединений.



Пантелидес нашел также эмпирические параметры для двухвалентных соединений (халькогенидов) и трехвалентных соединений (пниктидов) со структурой каменной соли. Их значения приведены в табл. 14.2. Согласно с экспериментом в этом случае не хуже, чем для галогенидов щелочных металлов. Полный перечень ширин запрещенной зоны можно найти у Стрелова и Кука [41]. Очевидная нечувствительность ширины запрещенной зоны к структуре кристаллов галогенидов щелочных металлов вселяет надежду, что данные табл. 14.2 окажутся полезными и для изучения других структур. Ширины запрещенных зон для кристаллов со структурой флюорита (табл. 14.3) не поддаются такой простой систематике, хотя для халькогенидов щелочных металлов они могут быть предсказаны с точностью до 20% при  $\eta_g = 2,8$ . Кристаллическую структуру халькогенидов щелочных металлов называют структурой *антифлюорита*, так как она соответствует решетке флюорита, в которой все ионы имеют заряды обратного знака.

Таблица 14.2

Параметры из работы Пантелидеса [17], характеризующие ширины разрешенной и запрещенной зон

| $Z$ | $\eta_g$ | $\eta_v$ |
|-----|----------|----------|
| 1   | 9,1      | 3,1      |
| 2   | 5,3      | 4,1      |
| 3   | 1,6      | 5,1      |

Примечание: ширину запрещенной зоны можно вычислить по величине  $\eta_g$ , а параметр  $\eta_v$  позволяет найти ширину верхней валентной зоны (неметаллической  $p$ -зоны).

Таблица 14.3

Ширина запрещенной зоны  $E_g$  (в эВ) и расстояние между ближайшими соседями  $d$  (в Å) для соединений со структурой флюорита и антифлюорита

| Структура антифлюорита |  |   |   |
|------------------------|--|---|---|
| $E_g$<br>$d$           | $\text{CaF}_2$<br>10,0<br>2,36             | $\text{BaF}_2$<br>9,07<br>2,7               | $\text{CdF}_2$<br>6,0<br>2,33               |
| Структура флюорита     |  |   |   |
| $E_g$<br>$d$           | $\text{Na}_2\text{S}$<br>2,4 (2,7)<br>2,83 | $\text{Na}_2\text{Se}$<br>2,0 (2,5)<br>2,95 | $\text{Na}_2\text{Te}$<br>2,3 (2,1)<br>3,17 |
| $E_g$<br>$d$           | $\text{K}_2\text{S}$<br>2,1 (2,1)<br>3,20  | $\text{K}_2\text{Se}$<br>1,8 (1,9)<br>3,33  | $\text{K}_2\text{Te}$<br>1,9 (1,7)<br>3,53  |

Примечание: приведенные в скобках значения  $E_g$  получены по формуле  $2,8\hbar^2/md^2$ . Остальные значения  $E_g$  взяты из работы Стрелова и Кука [41], а значения  $d$  — из работы Викофа [20].

Второй важный параметр структуры электронных зон — это *порог фотопроводимости*. Он соответствует энергии, необходимой для вырывания из кристалла электрона с потолка валентной зоны. Этот параметр также исследовался Пулом, Дженкином, Лизегангом и Лики [39]. Как видно из рис. 14.1, он меньше чем на 1 эВ превосходит  $E_g$ . Следовательно, так же как и в кристаллах с тетраэдрической структурой, он на некоторую постоянную величину меньше оценочных значений  $\epsilon_r^a$ , полученных методом ЛКАО. Эти же авторы изучили *средство к электрону*, т. е. пороговую энергию за вычетом ширины запрещенной зоны.

### Энергетические зоны

Пул, Лизеганг, Лики и Дженкин [40] сделали обзор существующих расчетов зонной структуры галогенидов щелочных металлов и свели в одну таблицу соответствующие физические параметры, полученные различными методами. Пантелидес [17] применил метод ЛКАО с эмпирическими значениями параметров. Этот подход похож на использованный нами в гл. 2 для хлористого цезия (см. рис. 2.2), когда мы получили универсальное однопараметрическое выражение для энергии верхней валентной зоны в кристаллах со структурой каменной соли. Однако в отличие от нашего рассмотрения в гл. 2 Пантелидес не считал, что большим является единственный межатомный матричный элемент. Он предположил, что *все* межатомные матричные элементы пропорциональны  $d^{-2}$  с одним и тем же коэффициентом пропорциональности. Из этого следует, что зоны для всех систем имеют одинаковую структуру и отличаются только численными значениями параметров. Эта типичная структура зон изображена на рис. 14.2. Кристаллы со структурой цинковой обманки и каменной соли имеют одинаковую зону Бриллюэна и одинаковые направления симметрии, показанные на рис. 3.6. Полная ширина зоны равна

$$W_v = \eta_v \frac{\hbar^2}{md^2}. \quad (14.2)$$

Значения параметра  $\eta_v$ , использованные Пантелидесом, приведены в табл. 14.2. Пантелидес исследовал также связь этих зон с зонами для кристаллов со структурой цинковой обманки [11] (этот вопрос обсуждался в гл. 6). Кроме того, он исследовал валентную зону в кристаллах со структурой флюорита и получил универсальные зонные параметры для этих систем (результаты неопубликованы). Более поздние расчеты зон для самого флюорита были сделаны Альбером, Жуаном и Гу [42].

Выполнить сравнение всех этих результатов с нашими данными, полученными по атомным матричным элементам из

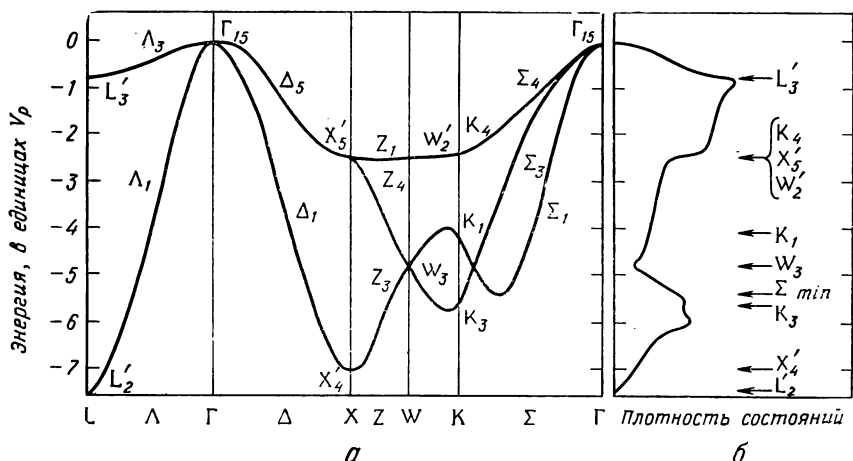


Рис. 14.2. Универсальные кривые для энергии верхней валентной зоны и плотности состояний для кристаллов со структурой каменной соли, построенные Пантелидесом [17]. По оси ординат отложен матричный элемент взаимодействия со вторыми соседями  $V_p$ , который входит в его теорию. Полная ширина  $W_v$  равна  $7,5 V_p$ .

ОПСЭ, несложно. Для этого нужно сделать простейший расчет методом ЛКАО для кристаллов со структурой каменной соли, аналогичный расчету для CsCl в разд. 2.1. Здесь мы лишь кратко обсудим эти результаты, а несколько позже проведем более полное обсуждение, учитывающее расплывание ионного заряда. Так же как и раньше, рассмотрим волновые векторы в направлении  $[100]$  и ориентацию  $p$ -орбиталей анионов выберем вдоль этого же направления. В результате получим зону, отмеченную индексом  $\Delta_1$  на рис. 14.2. Однако без учета  $s$ -состояний катионов эта зона не будет иметь конечной ширины. Это связано с тем, что в ОПСЭ включены только матричные элементы между волновыми функциями ближайших соседей, а анион никогда не имеет своим ближайшим соседом другой анион. Для любого  $p$ -состояния аниона отличные от нуля матричные элементы имеются только по отношению к двум ближайшим соседям, расположенным по направлениям  $[100]$  и  $[\bar{1}00]$ . (Это следует из соображений симметрии.) Следовательно, нужно сохранить в рассмотрении только чередующиеся  $s$ - и  $p$ -орбитали, расположенные вдоль одного направления. Каждая орбиталь будет при этом связана с соседней матричным элементом  $V_{sp\sigma}$ . Решение получается совсем просто, и оно имеет вид (отсчет ведется от середины запрещенной зоны)

$$\pm \left[ \left( \frac{E_g}{2} \right)^2 + (2V_{sp\sigma} \cos kd)^2 \right]^{1/2}.$$

Нижней оказывается  $p$ -зона. Ее ширину (которая, как видно из рис. 14.2, по порядку величины равна полной ширине зоны) можно получить, вычитая одну из другой энергии при  $k=0$  и  $k=\frac{\pi}{2d}$ . В наинизшем приближении по  $V_{sp\sigma}/E_g$  ширина равна  $4 \frac{|V_{sp\sigma}|^2}{E_g}$ . Ширину  $p$ -зоны удобно записывать в такой форме, так как она соответствует и формуле теории возмущений (1.14), и нашему учету расплывания заряда ионов, который мы произведем в следующей главе. Подставляя значения для  $\eta_{sp\sigma}$  и  $\eta_g$ , найдем соответствующую величину  $\eta_v=1,48$ , что приблизительно в два раза меньше значения Пантелидеса. Такое упрощение делает этот расчет зонной структуры полуколичественным. Повидимому, расхождение связано с пренебрежением  $p$ -состояниями катионов, однако мы не будем здесь углубляться в этот вопрос.

### Спектры ионных кристаллов

Диаграмма энергетических уровней на рис. 14.1 и параметры из табл. 14.1 и табл. 14.2 необходимы для понимания оптических спектров ионных кристаллов со структурой каменной соли. Интерпретация этих спектров не слишком проста, так как довольно трудно отличать переходы в экситонные состояния от переходов в зону проводимости. Имеется также некоторая неопределенность в идентификации отдельных пиков, связанная с различием интенсивностей пиков в разных экспериментах. Иллюстрацией этому служит рис. 11.12, на котором приведены некоторые спектры для смешанных кристаллов с тетраэдрической структурой. Совсем недавно Химпсел и Стейнман [43] выполнили фотоэмиссионные исследования с угловым разрешением в NaCl, в которых эти трудности были преодолены и получено полное и однозначное определение зонной структуры исследуемой системы.

Оптические спектры поглощения большого числа ионных кристаллов давно изучены, и мы воспользуемся этими результатами при получении числовых данных табл. 14.1 по данным табл. 14.3. Имеются также недавние исследования кристаллов галогенидов щелочных металлов методом ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии, выполненные Пулом и др. [39], где анализируются и другие оптические данные. Обнаруженные в этих исследованиях закономерности в электронной структуре мы уже обсуждали.

Интерпретация рентгеновских спектров также поставила ряд проблем. Спектры были получены в экспериментах, в которых происходило поглощение кванта рентгеновского излуче-

ния, а электрон совершал переход из состояния атомного остова в некоторое возбужденное состояние. Это возбужденное состояние может находиться в зоне проводимости, но может оказаться и расположенным ниже связанным состоянием электрона с дыркой в ионном остове. Поэтому в различных работах давалась разная интерпретация оптических спектров, и ситуация оставалась неясной. Недавно Пантелидес [44] учел при интерпретации рентгеновских спектров кристаллов галогенидов щелочных металлов тщательно вычисленное значение энергии в минимуме зоны проводимости и смог провести систематическое различие между экситонным состоянием на дырке в ионном остове и электронным состоянием в зоне проводимости. Он обнаружил, что получаются различные закономерности в зависимости от того, возбужден ли электрон из щелочного остова или из остова галогена. Например, в спектрах возбуждения с остова щелочного металла преобладали экситонные эффекты. Пантелидес связал этот факт со слабым экранированием дырки; он может быть более прямым следствием того, что сами состояния зоны проводимости сосредоточены в основном вблизи щелочных ионов, дающих экситонное состояние с большей энергией связи. В случае возбуждения с ионного остова галогена, при котором возбужденный электрон и дырка на остове находятся на большом расстоянии, экситонные эффекты гораздо слабее. Однако они наблюдались и в этих случаях. Даже когда электрон возбуждался в состояние, расположенное выше края зоны проводимости, влияние потенциала ионного остова было настолько большим, что наблюдаемая зависимость спектра поглощения от энергии слабо отражала плотность состояний в зоне проводимости. Аналогичные проблемы возникали и у нас при обсуждении оптических спектров  $\text{SiO}_2$ .

### Влияние деформации решетки

Можно сказать несколько слов и о природе самих электронных возбуждений. Мы уже отметили, что на спектры поглощения ионных кристаллов существенным образом влияет связь электрона с дыркой. Имеются и другие типичные для ионных кристаллов отклонения от формы спектров, обусловленной только зонной структурой, тогда как в ковалентных кристаллах такие эффекты не играют роли. Первый из этих эффектов состоит в деформации кристаллической решетки электроном, находящимся в зоне проводимости. Электроны в зоне проводимости во многих отношениях ведут себя как свободные электроны, хотя плотность вероятности нахождения электрона вблизи металлического иона несколько больше, чем у неметаллического иона. Находясь в таком состоянии, электрон притягивает окружаю-

щие его положительные ионы и отталкивает соседние отрицательные ионы по обычному закону Кулона. Образование, состоящее из электрона и связанной с ним деформации, получило название *полярона*. (Обсуждение поляронов можно найти в книге Киттеля ([45], стр. 157); более обстоятельное рассмотрение провел Шульц [46]). Полярон может перемещаться в кристалле, но его эффективная масса увеличена за счет инерционности сместившихся соседних ионов. Увеличение массы можно записать в виде

$$m_{\text{полярон}} = m \left[ 1 + \frac{1}{6} \alpha \right], \quad (14.3)$$

где  $\alpha$  — безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия, определенная Фрелихом, Пельцером и Зиенау [47]. (Здесь предполагается, что масса электрона в зоне проводимости равна просто  $m$ .) Оказывается, что  $\alpha$  в точности равно удвоенному числу оптических колебательных квантов (фононов), которые могли бы (в среднем) возникнуть, если бы сам электрон аннигилировал (например, при попадании его в пустое состояние в ионном остове деформация окружающей решетки сохраняется и тем самым сохраняется некоторый запас колебательной энергии). Вычисления, приводящие к выражению (14.3), основаны на приближении слабой связи, т. е.  $\alpha$  считается малой величиной по сравнению с единицей. Фактические же оценочные значения  $\alpha$  для реальных кристаллов, приведенные у Киттеля [45], лежат в интервале от 5,25 для LiF до 6,4 для RbCl, так что при количественном рассмотрении свойств кристаллов галогенидов щелочных металлов необходимо использовать приближение сильной связи.

Влияние деформации решетки на дырку в таких кристаллах еще существеннее. В действительности дырка оказывается неподвижной, и в этом случае говорят о *самозахвате дырки*. Легко представить себе характер деформации решетки, которая приводит к эффектам такого рода. Дырка — это отсутствующий электрон, например, на ионе хлора. Этот ион и ближайший соседний ион хлора сближаются и образуют молекулярный ион  $\text{Cl}_2^-$ , который показан на рис. 14.3. При смещении иона дырка остается неподвижной. С равной вероятностью дырка может оказаться и на другой паре ионов, но для ее перемещения необходимо изменить расположение ионов. Скорость, с которой дырка в состоянии самозахвата может туннелировать к соседнему узлу, является величиной порядка скорости туннелирования иона через потенциальный барьер; она много меньше скорости электронов, и ею обычно можно пренебречь.

Попадание уровня энергии дырки в запрещенную зону сопровождается понижением энергии. Поэтому возможно возбуж-

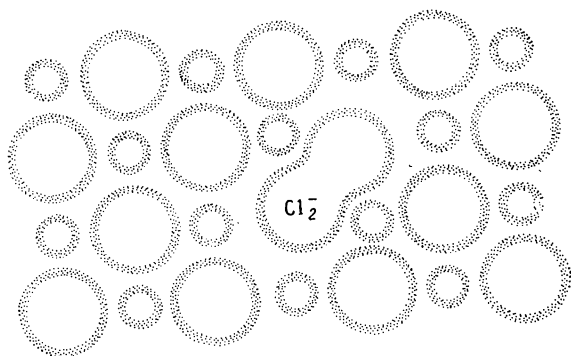


Рис. 14.3. Два иона  $\text{Cl}^-$ , изображенные большими кружками, объединяются вместе с дыркой и образуют ион  $\text{Cl}_2^-$ . Эта samozахваченная дырка, или, как ее называют,  $V_K$ -центр, неподвижна.

дение электронов с энергией, меньшей  $E_g$ . Соответственно в спектрах оптического поглощения имеются пики на частотах в видимой области. Это приводит к окрашиванию кристаллов, прозрачных в других условиях. Такие электроны называют *центрами окраски* (обсуждение свойств центров окраски имеется в книге Брауна [22], стр. 329). Один из таких центров окраски изображен на рис. 14.3. Его называют  $V_K$ -центром. Он был впервые обнаружен Кастнером и Кёнцигом [48]. Более известны  $F$ -центры, в которых электрон оказывается захваченным избыточным положительным зарядом на вакансии иона галогена. Облако электронного заряда в  $F$ -центре находится не в самой вакансии, а размазано по шести ближайшим ионам щелочного металла.

## 14.2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

В рамках нашего рассмотрения электронной структуры естественно представить диэлектрическую восприимчивость ионного кристалла в виде суммы вкладов от отдельных ионов. Это соответствует и традиционному рассмотрению диэлектрических свойств ионных кристаллов (см., например, книгу Киттеля [11]). Однако, как недавно отметил Пантелидес [49], такое представление не согласуется с утверждением, что основной пик в спектрах оптического поглощения соответствует переходу из состояний валентной зоны, сосредоточенных вблизи неметаллического иона, в состояние зоны проводимости, сосредоточенное на ионе металла. Напомним, что в разд. 4.1 одна и та же сила осцилляторов определяла и интенсивность оптического поглощения, и диэлектрическую восприимчивость. Предположение о

независимых поляризуемых ионах соответствует предположению о том, что главный пик оптического поглощения возникает при переходе электрона из основного в возбужденное состояние того же самого иона. Это можно было оправдать в кристаллах инертных газов (хотя мы и отмечали, что ширина запрещенной зоны оказывается при этом несколько заниженной). Но в ионных кристаллах электронные уровни неметаллического иона расположены существенно выше и интересующие нас уровни возбужденных состояний (важные при образовании экситона или при переходе на нижний уровень зоны проводимости) определяются плотностью электронов на металлическом ионе (см. рис. 14.1). Пантелидес показал, что анализ экспериментальных данных, основанный на модели независимых ионов, нельзя считать удовлетворительным. Эта модель, по-видимому, оказалась пригодна для описания кристаллов галогенидов щелочных металлов, но при этом для получения 16 экспериментальных величин было использовано 8 подгоночных параметров, систематическое изменение которых и реализовало эту подгонку. Применение такой модели для анализа других соединений не принесло успеха.

### Расчет восприимчивости

Когда Пантелидес выполнял свои исследования, еще не были известны универсальные значения матричных элементов. Теперь же мы можем воспользоваться ими для прямого вычисления восприимчивости галогенидов щелочных металлов. Этот расчет похож на вычисление восприимчивости для кристаллов с тетраэдрической симметрией, выполненное методом диполей на связях на основе уравнения (5.7) в разд. 5.1, и на вычисление для твердых растворов с тетраэдрической структурой. Так как теперь у нас нет независимых двухэлектронных химических связей, нам придется дать другое определение восприимчивости. Окончательный результат будет соответствовать пределу чисто ионной связи в кристаллах с тетраэдрической симметрией.

В наших расчетах электронной зонной структуры мы считали, что каждое занятое состояние является атомным электронным состоянием неметаллического иона. При этом, однако, имеются отличные от нуля матричные элементы между волновыми функциями каждого такого состояния и волновыми функциями пустых состояний соседних ионов. Это меняет волновые функции занятых состояний. Характер такого изменения можно рассчитать с помощью теории возмущений по формуле (1.16):

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r}) + \sum_j \frac{H_{ij}\psi_j(\mathbf{r})}{H_{ii} - H_{jj}} + \dots \quad (14.4)$$



Таким образом, доля заряда, определяемая квадратом коэффициента для состояния  $\psi_j(\mathbf{r})$ , переносится на состояние  $\psi_j(\mathbf{r})$  соседнего иона. Чтобы полностью учесть такое распывание заряда иона, мы в следующем разделе просуммируем все вклады; теперь же рассмотрим только те члены, которые будут важны при вычислении восприимчивости. В частности, если мы приложили электрическое поле по оси  $x$  вдоль ребра куба для структуры NaCl, нас будет интересовать перенос заряда из  $p$ -состояния данного иона галогена в  $s$ -состояние иона щелочного металла либо направо, т. е. в положительном направлении оси  $x$ , либо налево, т. е. в отрицательном направлении оси  $x$ . Этот перенос может происходить только из  $p$ -орбиталей, ориентированных вдоль оси  $x$ , благодаря матричным элементам  $V_{sp\sigma}$ . Согласно (14.4), соответствующий вклад будет равен  $V_{sp\sigma^2} / (\epsilon_s^c - \epsilon_p^a)^2$ . Мы можем записать разность энергий явно, так как приложенное в направлении оси  $x$  электрическое поле  $\mathcal{E}$  меняет энергию на величину  $e\mathcal{E}d$ , и, следовательно,  $\epsilon_s^c - \epsilon_p^a = E_g \pm e\mathcal{E}d$ . Таким образом, в первом приближении по  $\mathcal{E}$  поле переносит заряд  $\pm 2 \left( \frac{V_{sp\sigma^2}}{E_g^3} \right) e\mathcal{E}d$  и индуцирует соответствующий диполь  $2e^2 d^2 \mathcal{E} \frac{V_{sp\sigma^2}}{E_g^3}$ , возникший от связи этой пары состояний. Такой вклад возникает от связи налево и от связи направо для каждого значения спина на каждом из четырех ионов хлора, находящихся в кубе с ребром  $2d$ . Соответствующая высокочастотная диэлектрическая восприимчивость равна

$$\chi = 4e^2 \frac{V_{sp\sigma^2}}{E_g^3 d}. \quad (14.5)$$

Отметим, что  $\chi$  пропорционально  $V_{sp\sigma^2}$ . Это означает, что выражение (14.5) описывает межатомный вклад, как и предполагал Пантелидес. Его можно оценить, используя значения разностей энергетических термов  $E_g$  из ОПСЭ, или приближенную зависимость  $E_g$  от  $d^{-2}$  по формуле (14.1), или, наконец, по экспериментальным значениям  $E_g$ . Сначала выполним оценку по данным из ОПСЭ. Результаты приведены в табл. 14.4, там же имеются и экспериментальные данные. Результаты согласуются между собой в пределах экспериментальных ошибок; согласие ухудшается, когда  $V_{sp\sigma}$  становится сравнимым по порядку величины с расстоянием  $\epsilon_s^c - \epsilon_p^a$ , как это имело место и для соединений лития и магния. С другой стороны, общий порядок величин и основные закономерности отражены хорошо. Тот факт, что ни один из исходных параметров теории не взят из диэлектрических характеристик соединений, говорит в пользу утверждения Пантелидеса, что основные эффекты возникают

Таблица 14.4

Теоретические и экспериментальные значения диэлектрической высокочастотной восприимчивости  $\chi$  ионных кристаллов со структурой каменной соли

| Соединение | Высокочастотная восприимчивость $\chi$ |             | Соединение | Высокочастотная восприимчивость $\chi$ |             |
|------------|--|-------------|------------|--|-------------|
|            | Теория                                 | Эксперимент |            | Теория                                 | Эксперимент |
| LiF        | 0,23                                   | 0,07        | BeO        | Вюрцит                                 | —           |
| LiCl       | 0,32                                   | 0,14        | BeS        | Цинковая обманка                       | —           |
| LiBr       | 0,39                                   | 0,18        | BeSe       | Цинковая обманка                       | —           |
| LiI        | 0,51                                   | 0,22        | BeTe       | Цинковая обманка                       | —           |
| NaF        | 0,11                                   | 0,06        | MgO        | 0,71                                   | 0,16        |
| NaCl       | 0,17                                   | 0,10        | MgS        | 2,40                                   | 0,33        |
| NaBr       | 0,21                                   | 0,13        | MgSe       | 3,96                                   | 0,39        |
| NaI        | 0,29                                   | 0,17        | MgTe       | Вюрцит                                 | —           |
| KF         | 0,04                                   | 0,06        | CaO        | 0,21                                   | 0,18        |
| KCl        | 0,07                                   | 0,10        | CaS        | 0,53                                   | 0,28        |
| KBr        | 0,08                                   | 0,11        | CaSe       | 0,72                                   | 0,33        |
| KI         | 0,11                                   | 0,14        | CaTe       | 1,10                                   | 0,42        |
| RbF        | 0,03                                   | 0,07        | SrO        | 0,13                                   | 0,20        |
| RbCl       | 0,05                                   | 0,10        | SrS        | 0,31                                   | 0,27        |
| RbBr       | 0,05                                   | 0,11        | SrSe       | 0,42                                   | 0,31        |
| RbI        | 0,08                                   | 0,14        | SrTe       | 0,69                                   | 0,38        |
| AgF        | 0,11                                   | —           | CdO        | 0,60                                   | 0,41        |
| AgCl       | 0,34                                   | 0,26        | CdS        | Вюрцит                                 | —           |
| AgBr       | 0,52                                   | 0,32        | CdSe       | Вюрцит                                 | —           |

Примечание: теоретические значения получены по формуле (14.5), где  $E_g = e_s^c - e_p^a$ . Два соединения в одной строке являются изоэлектронными. Экспериментальные данные взяты из работы Ван Вехтена [50].

не за счет традиционных внутриатомных, а за счет межатомных взаимодействий.

Если вместо оценки  $E_g$  по разности энергетических термов воспользоваться формулой (14.1), где  $E_g$  пропорционально  $d^{-2}$ , то получим при  $d=29,5$  Å для кристаллов галогенидов щелочных металлов значение  $\chi \approx 0,1$ . (Значение  $\chi$  для других соединений отличается коэффициентом.) При переходе от одного щелочно-галогенидного соединения к другому эта величина изменяется очень слабо. Пантелидес [49] для проверки указанной закономерности построил зависимость  $\ln \chi$  от  $\ln d$  (рис. 14.4) для кристаллов со структурой каменной соли. Из рисунка ясно видно, что эксперимент дает зависимость  $E_g$  от  $d^3$ , а не от  $d$ . Коэффициент пропорциональности зависит от сорта рассматриваемо-

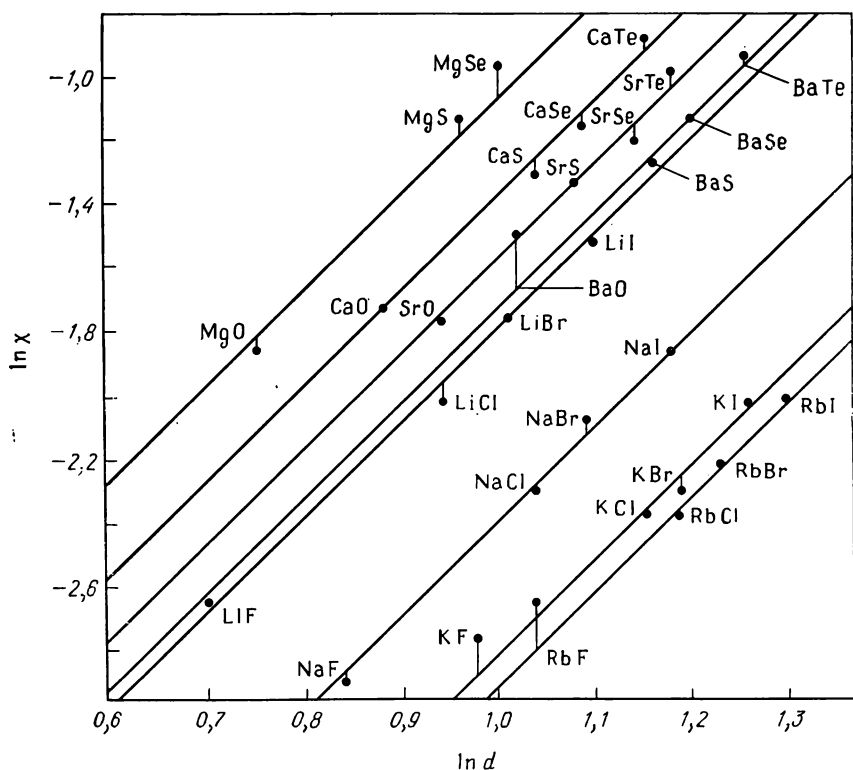


Рис. 14.4. Зависимость  $\ln \chi$  от  $\ln d$  для соединений со структурой каменной соли. Линии, проведенные по диагонали рисунка, соответствуют зависимости  $\chi = (d/d_\chi)^3$ , где значения  $d_\chi$  приведены в табл. 14.5 [49].

го металлического иона. Таким образом,

$$\chi = \left( \frac{d}{d_\chi} \right)^3, \quad (14.6)$$

где  $d_\chi$  зависит от сорта металлического иона. Данные, полученные Пантелидесом, приведены в табл. 14.5. Из них следует приведенная эмпирическая формула для восприимчивости. Интересно отметить, что пропорциональность восприимчивости величине  $d^3$  в ионных кристаллах соответствует универсальным значениям матричных элементов для всех металлических ионов (см. формулу (4.5)). Поэтому результат (14.6) похож на полученные из экспериментальных данных универсальные значения матричных элементов  $p_\chi$  для всех кристаллов с тетраэдрической структурой (см. разд. 4.2). Неясно, однако, насколько можно доверять таким эмпирическим формулам, поэтому разумнее

Таблица 14.5

Параметры  $d_\chi$  (в Å), входящие в эмпирическую формулу для

восприимчивости ионного кристалла со структурой каменной соли:  $\chi = \left(\frac{d}{d_\chi}\right)^3$

|    |     |    |     |
|----|-----|----|-----|
| Li | 4,9 | Mg | 3,8 |
| Na | 6,0 | Ca | 4,3 |
| K  | 6,9 | Sr | 4,6 |
| Rb | 7,2 | Ba | 4,8 |

Примечание: данные взяты из работы Пантелидеса [49].

интерпретировать восприимчивость на основе теоретических формул типа (14.5) и значений  $E_g$  из ОПСЭ. Расхождение теории и эксперимента можно частично устранить, если вместо разностей энергетических термов воспользоваться экспериментальными значениями ширины запрещенной зоны из табл. 14.1. Но некоторое расхождение все равно сохраняется.

#### Диэлектрическая восприимчивость кристаллов со структурой флюорита

Аналогичный анализ можно выполнить и для кристаллов со структурой флюорита. Каждая  $s$ -орбиталь иона Ca в  $\text{CaF}_2$  связана  $V_{sp\sigma}$  взаимодействием с  $p$ -орбиталями каждого из восьми соседних ионов фтора. Если электрическое поле направить снова по направлению  $[100]$ , то происходит перенос заряда по полю не на расстояние  $d$ , как в кристаллах со структурой каменной соли, а на расстояние  $d/\sqrt{3}$ . Далее, плотность ионов кальция такова, что на кубик с ребром  $4d/\sqrt{3}$  приходится четыре иона вместо четырех ионов на кубик с ребром  $2d$ , что изменяет основной множитель в (14.5) и дает для кристаллов со структурой флюорита или антифлюорита величину

$$\chi = 2\sqrt{3}e^2V_{sp\sigma}^2/E_g^3d. \quad (14.7)$$

Это выражение легко оценить численно таким же способом, как это было сделано в (14.5) для кристаллов со структурой каменной соли. Результаты оценки сопоставляются с экспериментальными данными в табл. 14.6. Мы видим, что для кристаллов со структурой флюорита согласие довольно хорошее: этот результат находится в соответствии с данными табл. 14.3, в которой ширина запрещенной зоны для кристаллов со структурой флюорита хорошо описывается разностями энергетических термов. Все данные единственного антифлюорита в табл. 14.6, включая данные о ширине запрещенной зоны, которая определялась по значениям атомных термов, не надежны. Использо-

Таблица 14.6

Теоретические и экспериментальные значения высокочастотной восприимчивости для кристаллов со структурой флюорита и антифлюорита

| Соединение             | $d, \text{Å}$ | $\epsilon_s^c - \epsilon_p^a, \text{эВ}$ | $\chi$ из (14.7) | $\chi$ Эксперимент |
|------------------------|---------------|--|------------------|--------------------|
| Структура флюорита     |               |  |                  |                    |
| CaF <sub>2</sub>       | 2,36          | 11,58                                    | 0,09             | 0,08               |
| SrF <sub>2</sub>       | 2,51          | 11,99                                    | 0,06             | 0,09               |
| SrCl <sub>2</sub>      | 3,02          | 7,31                                     | 0,10             | 0,14               |
| BaF <sub>2</sub>       | 2,68          | 12,54                                    | 0,04             | 0,09               |
| BaCl <sub>2</sub>      | 3,18          | 7,86                                     | 0,06             | 0,16               |
| Структура антифлюорита |               |  |                  |                    |
| Li <sub>2</sub> O      | 2,00          | 8,65                                     | 0,47             | 0,14               |

Примечание: теоретические значения получены по формуле (14.7) с  $E_g = \epsilon_s^c - \epsilon_p^a$ . Экспериментальные данные взяты из работы Пантелидеса [49].

вание более точных данных для ширины запрещенной зоны из табл. 14.3 делает согласие с экспериментом еще хуже. Это связано, по-видимому, с тем, что в конкретном рассматриваемом случае значение  $V_{sp\sigma}$  составляет почти половину  $E_g$ , тогда как в других материалах оно меньше приблизительно в шесть раз; представление о ионном кристалле в этом случае неприменимо совсем.

Обсуждаемая здесь восприимчивость соответствует экспериментально измеренной восприимчивости на частотах, которые велики по сравнению с колебательными частотами, но малы по сравнению с величиной  $E_g/\hbar$ . Другими словами, речь идет о высокочастотной восприимчивости. Показатель преломления кристалла  $n$  равен корню квадратному из соответствующей диэлектрической проницаемости:

$$n = \sqrt{\epsilon_1} = \sqrt{1 + 4\pi\chi}. \quad (14.8)$$

При низких частотах вклад в восприимчивость дают также смещения самих ионов; этот вклад мы теперь и обсудим.

### 14.3. ЭФФЕКТИВНЫЙ ЗАРЯД И РАСПЛЫВАНИЕ ЗАРЯДА ИОНОВ

Так же, как и в ковалентных кристаллах, величина статического заряда на данном ионе в недеформированном ионном кристалле зависит от использованной для описания модели. Обсуждение распределения заряда в ионных кристаллах и труд-

ностей в определении эффективных зарядов было недавно выполнено Дженнисоном и Кунцем [51]. Для ионных кристаллов в рамках метода ЛКАО удачной оказывается только одна модель; аналогичная ситуация имела место и для ковалентных кристаллов. В частности, наша исходная модель, рассматривающая атомы инертного газа, между которыми осуществлен перенос протона, приводит к заряду  $+e$  у иона калия в KCl, заряду  $+2e$  у иона кальция CaS и т. д. Если бы заряды в ионных кристаллах имели такие большие значения и оставались такими же большими при движениях ионов, то ионы можно было бы рассматривать как жесткие шары, а соответствующий суммарный заряд определял бы разнообразные свойства этих кристаллов. Однако между занятыми орбиталями хлора и незанятыми орбиталями калия должны иметься отличные от нуля матричные элементы, поэтому заряд иона хлора должен уменьшаться. Такое уменьшение заряда мы и называем *расплыванием заряда*, или *уменьшением жесткости иона*. Величина его изменяется при движении ионов.

### Расплывание заряда ионов

Можно оценить величину распыливания заряда ионов по теории возмущений, как и в разд. 14.2, используя разложение волновой функции до первого порядка по межатомным матричным элементам (14.4). Мы запишем это разложение еще раз:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_i(\mathbf{r}) + \sum_j \frac{H_{ij}\Psi_j(\mathbf{r})}{H_{ii} - H_{jj}} + \dots \quad (14.9)$$

Отброшенные слагаемые имеют порядок величины  $\left(\frac{H_{ij}}{|H_{ii} - H_{jj}|}\right)^2$ ; в наименьшем приближении теории возмущений их полагается отбросить. Таким образом, если  $p$ -орбиталь иона хлора в KCl связана с  $s$ -орбиталью соседнего иона калия матричным элементом  $H_{ij}$  (который связан с  $V_{sp\sigma}$ ) и разность энергий двух соответствующих состояний  $H_{jj} - H_{ii} = E_g$  больше энергии связи, то вероятность того, что электрон в возмущенном состоянии окажется на этом ионе калия, равна  $(H_{ij}/E_g)^2$ .

Теперь мы можем вычислить эффективный ионный заряд на калии в кристалле со структурой каменной соли. Этот заряд, выраженный в единицах заряда электрона, равен  $+1$  за вычетом вклада  $(H_{ij}/E_g)^2$  от электронов в  $p$ -состояниях на шести ближайших ионах хлора. Рассмотрим ион калия; пусть  $p$ -орбитали соседних ионов хлора ориентированы параллельно или перпендикулярно межионному расстоянию, т. е. расположены так, как показано на рис. 14.5. Только орбитали с параллельной ( $\sigma$ )

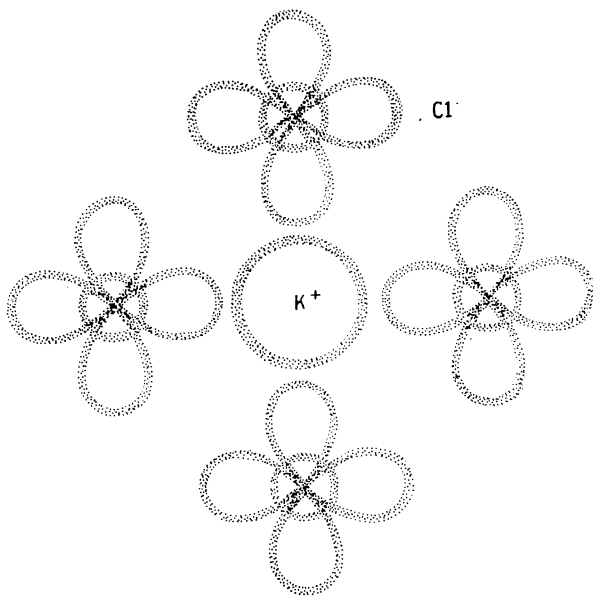


Рис. 14.5. Вклад в заряд иона калия дают  $p$ -состояния шести ближайших соседей этого иона в кристалле KCl, уменьшая его с 1 до 0,51. Такое же уменьшение жесткости ионов должно иметь место и в других кристаллах галогенидов щелочных металлов.

ориентацией имеют отличные от нуля матричные элементы с  $s$ -орбиталями калия. Эти атомные матричные элементы можно получить из ОПСЭ. Тогда имеем  $V_{sp\sigma} = 1,84\hbar^2/md^2$ . В эффективный заряд иона калия вносят вклад электроны со спином вверх и со спином вниз на каждом из шести соседних ионов хлора. Тогда полный эффективный заряд иона калия равен

$$Z^* = Z - 12 \left( \frac{V_{sp\sigma}}{E_g} \right)^2 = 1 - 12 \left( \frac{1,84}{\eta_g} \right)^2 = 0,51. \quad (14.10)$$

Чтобы получить простой и универсальный результат, значение величины  $\eta_g$  в последнем равенстве взято из табл. 14.2.

Этот заряд может использоваться для приближенной оценки электростатического поля и его градиента в кристалле; в гл. 19 мы обсудим важную роль этого потенциала в расщеплении  $d$ -состояний атомов в соединениях переходных металлов (*расщепление кристаллическим полем*). Этим зарядом *нельзя* пользоваться для оценки электростатического вклада в полную энергию связи кристалла. Мы видели в разд. 13.2, что для этого нужно брать значение не  $Z^*$ , а просто  $Z$ . На первый взгляд ка-

жется несколько странным, что расплывание заряда ионов дает такой большой эффект. Напомним, однако, что в ковалентных кристаллах, когда мы переносили протон, чтобы превратить Ge в GaAs, соответствующий перенос электронов был в *два раза* больше, и в соответствии с поправочным членом в (14.10) эффективный заряд оказывался больше  $Z$ .

Наиболее важное свойство соотношения (14.10) состоит в том, что из него выпадает зависимость от длины связи, т. е. зависимость, которую мы рассматриваем в кристаллах галогенидов щелочных металлов. Из этого соотношения следует также, что расплывание заряда ионов не зависит от внешнего давления, поэтому теории расщепления кристаллическим полем и зависимости этого расщепления от давления, основанные на приближении жестких ионов, оказываются вполне удовлетворительными. Так как значение  $Z^*=0,51$  не изменяется при деформации, его всегда можно включить в какой-либо неопределенный множитель, зависящий только от формы расщепляемых орбиталей.

Расчет величины  $Z^*$  для кристаллов со структурой хлористого цезия выполняется таким же способом; его предлагается провести в задаче 14.2. Однако использованная нами теория возмущений становится неприменимой, когда мы рассматриваем кристаллы со структурой каменной соли с  $Z=2$  или 3 либо кристаллы со структурой флюорита. Предположение о слабой связи позволяет нам рассчитывать только слабое «расплывание» ионов. Для  $Z=2$  и  $\eta_g=5,3$  из табл. 14.2 соотношение (14.10) приводит к расплыванию заряда на 72%, и еще большие значения получаются при  $Z=3$  и для кристаллов со структурой флюорита.

Однако при вычислении эффективного заряда по рассчитанной методом ЛКАО электронной структуре не возникает никаких проблем даже в случае сильного расплывания заряда ионов. Зонные состояния всегда можно записать в виде линейных комбинаций атомных орбиталей с коэффициентами  $u_{k\alpha}$  типа (3.17). Если зонные состояния уже рассчитаны, мы можем выбрать основной атом, например, из  $n$ -го столбца ОПСЭ. Если при этом выбрать такое  $\alpha$ , которое соответствует атомной орбитали на этом атоме, можно затем взять суммы по всем состояниям  $k$  валентной зоны и по всем номерам орбиталей  $\alpha$ . Тогда получим

$$Z^*=n-2\sum_{\alpha,k}u_{k\alpha}^*u_{k\alpha}. \quad (14.11)$$

Множитель 2 входит в эту формулу из-за двух возможных ориентаций спина. Приближенную оценку этой величины мы привели выше [формула (14.10)].



### Поперечный заряд

Перейдем теперь к обсуждению вопроса, более важного с физической точки зрения, а именно обсудим локальный электрический дипольный момент, который возникает при смещении некоторого иона из положения равновесия на величину вектора  $\mathbf{u}$ . Поперечный заряд  $e_T^*$  берется равным отношению величины этого дипольного момента к смещению (и к величине электронного заряда). Из формулы (9.22) видно, что  $e_T^*$  связано непосредственно с наблюдаемым расщеплением частот продольных и поперечных оптических колебаний, так что эта величина позволяет провести прямое сравнение с экспериментом.

Мы воспользуемся теорией возмущений и сделаем расчет такого же типа, как и для ковалентных кристаллов (см. пояснение на рис. 9.8). Рассмотрим кристалл со структурой KCl, в котором единственный ион калия смещен в направлении  $[100]$ . На рис. 14.6 стрелкой показано смещение на величину  $u$ . Если все матричные элементы при таком смещении остаются неизменными, можно ожидать, что появится направленный вправо дипольный момент  $Z^*eu$ , где  $Z^*$  определено в формуле (14.10). Из соображений симметрии ясно, что матричные элементы между  $s$ -орбиталью и двумя  $p$ -орбиталями ионов выше и ниже калия, так же как и с теми орбиталями, которые расположены

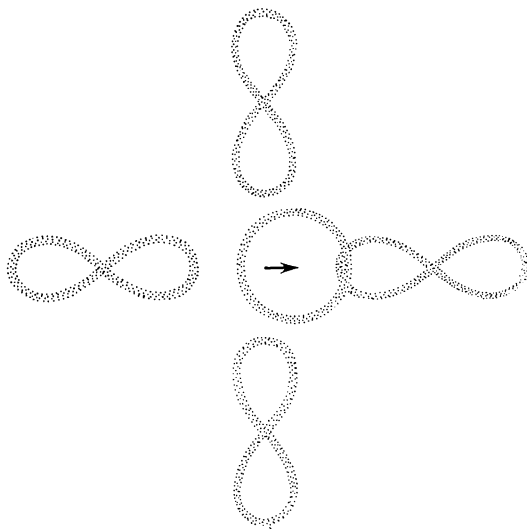


Рис. 14.6. Смещение иона калия в кристалле KCl. На соседних к калию ионах изображены только те орбитали  $p$ -типа, которые параллельны радиус-вектору межатомного расстояния. При смещении иона калия происходит не только перемещение заряда калия, но также перенос электрона с иона хлора, находящегося справа от него, на ион хлора, расположенный слева.

перпендикулярно плоскости чертежа, изменяются только во втором порядке по  $u$  (они изменяются на одну и ту же величину и для положительных, и для отрицательных значений  $u$ ). В дипольный момент эти матричные элементы дают вклад только в третьем порядке по смещению и поэтому не влияют на величину  $e_T^*$ . Можно также видеть, что изменения матричных элементов между  $s$ -орбиталью калия и всеми остальными  $p$ -орбиталями на этих же ионах хлора дают вклад также только в третьем порядке. Аналогично энергия  $s$ -состояния калия может изменяться только во втором порядке по  $u$  (если бы сместились все ионы калия, то энергии ионов хлора изменились бы только во втором порядке по  $u$ ). Поэтому мы можем просто пренебречь изменением величины  $E_g$ . Однако изменения матричных элементов между  $s$ -орбиталью калия и  $p$ -орбиталями, расположенными справа и слева, дают вклад в величину  $e_T^*$ . Напомним, что  $V_{sp\sigma}$  пропорционально  $d^{-2}$ , тогда изменение матричного элемента  $\delta V_{sp\sigma} = -2V_{sp\sigma} \frac{u}{d}$ . Этой величине соответствует перенос  $4 \left( \frac{V_{sp\sigma}}{E_g} \right)^2 \frac{u}{d}$  электронов с каждым значением спина с иона хлора направо на ион калия. Аналогично такая же величина переносится с иона калия налево к иону хлора. При этом заряд калия остается неизменным. Однако  $8 \left( \frac{V_{sp\sigma}}{E_g} \right)^2 \frac{u}{d}$  электронов были перенесены на расстояние  $2d$  налево, при этом к дипольному моменту добавилась величина  $16 \left( \frac{V_{sp\sigma}}{E_g} \right)^2 eu$ . В сумме с прямым вкладом  $[1 - 12 \left( \frac{V_{sp\sigma}}{E_g} \right)^2] eu$  из (14.10) это дает поперечный заряд, равный

$$e_T^* = 1 + 4 \left( \frac{V_{sp\sigma}}{E_g} \right)^2. \quad (14.12)$$

Эту величину в отличие от  $Z^*$  можно прямо сравнивать с результатами эксперимента. Для кристаллов галогенидов щелочных металлов со структурой каменной соли уравнение (14.12) применимо и дает  $e_T^* = 1,16$ . Согласие с экспериментальными данными, собранными в табл. 14.7, получается приближенное, но из таблицы не видно, что есть какие-либо неучтенные закономерности. Аналогичный расчет для кристаллов со структурой хлористого цезия (задача 14.2) дает несколько большее значение, 1,22, но экспериментальное значение для таких соединений оказывается еще выше и равно приблизительно 1,3.

В рамках применимости теории возмущений соотношением (14.12) можно пользоваться для окислов щелочноземельных металлов. Предсказываемое значение  $e_T^*$  равно 1,49. На самом

Таблица 14.7

Экспериментальные значения  $e_T^*$  для кристаллов галогенидов щелочных металлов

|    | Li   | Na   | K    | Rb   | Cs   |
|----|------|------|------|------|------|
| F  | 0,85 | 1,03 | 1,17 | 1,28 | —    |
| Cl | 1,23 | 1,11 | 1,13 | 1,16 | 1,31 |
| Br | 1,28 | 1,13 | 1,13 | 1,15 | 1,30 |
| I  | —    | 1,25 | 1,17 | 1,17 | 1,31 |

*Примечание:* упрощенная теория, объясняющая расплывание ионов, дает значение  $e_T^* = 1,16$  для всех кристаллов, кроме соединений цезия. Для кристаллов CsCl, CsBr, CsI эффективный заряд равен 1,22 (см. задачу 14.2). Данные взяты из работы Луковского и др. [52].

деле экспериментальные значения оказываются еще выше: 1,77, 1,96 и 2,11 соответственно для MgO, CaO и SrO (Луковский, Мартин и Берстейн [52]). Возможно, что так же, как это предполагалось ранее при расчете зонной структуры, численное расхождение объясняется влиянием  $p$ -орбиталей катионов. Таким же образом можно, конечно, рассмотреть и кристаллы со структурой флюорита. В этом случае получается значение  $e_T^* = 1 + (8/3) \left( \frac{V_{sp\sigma}}{E_g} \right)^2$ , несовместимое со значениями, меньшими полученных Самарой [53] (Самара получил значения 0,86, 0,88 и 0,92 соответственно для CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub>). Для структур такого типа нужны дальнейшие исследования.

Используя обсуждаемые здесь значения  $e_T^*$  в модели меж-ионных взаимодействий, можно вычислить вклад решетки в статическую диэлектрическую восприимчивость таким же способом, как это было сделано в разд. 9.4 для ковалентных кристаллов.

#### 14.4. ПОВЕРХНОСТЬ И РАСПЛАВЫ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Поверхность ионных кристаллов устроена намного проще поверхности ковалентных кристаллов. По-видимому, нет никаких данных, свидетельствующих о реконструкции с понижением симметрии, которую мы обсуждали в разд. 10.2. Структура поверхности такая же, как и в объеме, т. е. за некоторой кристаллической плоскостью просто удалены все ионы. Основной вклад в поверхностную энергию связан с увеличением электростатической энергии в расчете на один ион, обусловленным обрывом кристалла. Вычисление электростатической поверхностной энергии было впервые проведено Маделунгом [54, 55], который по-

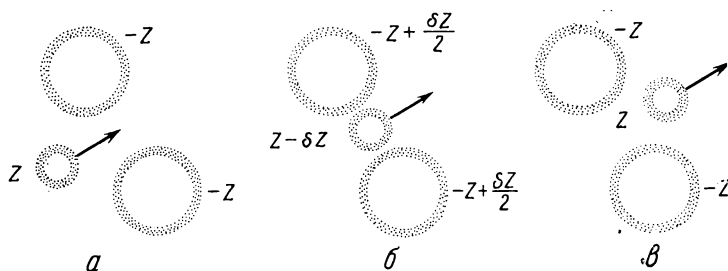


Рис. 14.7. Диффундирующий ион переносит полный электронный заряд  $Z$ , хотя на разных стадиях его движения создается впечатление, что он имеет эффективный заряд  $Z^* = Z - \delta Z$ .

лучил для кристалла со структурой каменной соли значение  $0,0422Z^2e^2/d^3$  для поверхности (100). Отметим, что в эту величину снова входит не эффективный заряд иона  $Z^*$ , а полный заряд  $Z$  по тем же причинам, по которым именно он учитывался при расчете полной энергии связи кристалла в разд. 13.2. Эта поверхность, по-видимому, обладает наименьшей электростатической энергией, чем и объясняет тот факт, что поверхность (100) является естественной поверхностью скола и роста кристалла. Зейтц ([56], стр. 110) рассмотрел поправки от взаимодействия, возникающего из-за перекрытия волновых функций, и нашел, что они удивительно велики.

По-видимому, можно довольно просто проанализировать и жидкое состояние ионных соединений. Перестройка кристаллической фазы в жидкую в ионных кристаллах происходит значительно проще, чем в ковалентных, так как ионные кристаллы уже имеют плотную упаковку ионов. Жидкость, по-видимому, является хаотическим, но локально нейтральным набором ионов. Наше рассмотрение ионных кристаллов, содержащееся в этой части книги, почти не зависит от деталей структуры, и поэтому им можно воспользоваться и для описания жидкостей. Следует, однако, отметить, что при исследовании явлений переноса и диффузии ионный заряд следует брать равным не  $Z^*$ , а  $Z$ . Это легко понять, если рассмотреть ион, движущийся мимо скопления других ионов или просто мимо двух других ионов так, как показано на рис. 14.7. Хотя при столкновении этого иона с другими он может приобрести некоторый эффективный заряд, однако после другого столкновения эта добавка исчезает и результирующий перенос заряда окажется таким же, как если бы ион сохранял свой заряд  $Z$ .

Несколько исследований было посвящено также самому процессу плавления. Краткий обзор этих работ дан в недавней работе Пьетронеро [57], там же излагаются некоторые новые ин-

тересные идеи. Пьетронеро предположил, что при нуле температуры расстояния между ионами в кристалле определяются силами отталкивания ближайших соседей, но при повышении температуры из-за колебаний более тяжелых ионов (обычно неметаллических) может возникать взаимодействие вторых соседей; этот момент и принимается за начало плавления. Считая колебательную энергию равной  $kT$ , можно найти соотношение между характерным перемещением иона  $(kT_{пл}/C_0)^{1/2}$  и расстоянием между вторыми соседями, рассматриваемыми как жесткие сферы. Получается линейное соотношение между корнем квадратным из температуры плавления и отношением ионных радиусов, которое хорошо согласуется с экспериментом. Однако для получения количественного согласия приходится брать для вторых соседей иную величину ионных радиусов, чем при рассмотрении взаимодействия с первыми соседями.

---

#### **ЗАДАЧА 14.1. ОЦЕНКА ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ**

Используя значение уровней энергии атомов из ОПСЭ, оцените величину  $E_g$  для кристаллов со структурой флюорита и антифлюорита, перечисленных в табл. 14.3.

#### **ЗАДАЧА 14.2. РАСПЛЫВАНИЕ ЗАРЯДА ИОНОВ И $e_T^*$**

Вычислите эффективный ионный заряд  $Z^*$  и поперечный заряд  $e_T^*$  для кристаллов галогенидов щелочных металлов и кристаллов со структурой хлористого цезия по значениям  $\epsilon$  из табл. 14.2.

## Часть IV

# СОЕДИНЕНИЯ С НЕЗАМКНУТЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

При рассмотрении соединений с замкнутыми (заполненными) электронными оболочками мы отмечали, что, когда устойчивость двухэлектронных связей недостаточна для удержания атомов ковалентного кристалла с его неплотноупакованной структурой, образуется структура с плотной упаковкой. При этом для расчета электронных зон и их зависимости от типа взаимодействия требуется иной подход. Мы подробно рассмотрели случай такой устойчивой структуры, когда атомная и электронная конфигурации перестраиваются, образуя замкнутые электронные оболочки типа имеющихся в кристаллах инертных газов. Тенденция к такой перестройке хорошо видна на рис. 1.8 (т. I), где изображены соответствующие атомные уровни. При образовании соединения электроны переходят с высокоэнергетических уровней элементов левого края каждого периода на низкоэнергетические уровни элементов правого края. При этом некоторые электронные оболочки оказываются пустыми, а другие заполняются.

Однако такая перестройка возможна далеко не всегда. Например, для кристалла из атомов алюминия структуру с замкнутыми оболочками построить не удастся. Мы обратимся теперь к системам, в которых, с одной стороны, нет ковалентной связи, а, с другой стороны, плотной упаковки тоже нет. Сначала рассмотрим простой металл, например алюминий. Затем перейдем к более сложным соединениям из элементов правого и левого краев ОПСЭ. У левого края в таблице стоят переходные металлы, у правого края — редкоземельные элементы (лантаниды) и актиниды. Наружные электронные оболочки, которые похожи на *d*- и *f*-оболочки в атомах, заполнены только частично, поэтому эти соединения обладают особыми свойствами. Мы увидим ниже, что среди них имеются и ковалентные, и ионные, и металлические соединения в прежнем смысле этих слов, но теперь добавляются эффекты, обусловленные наличием *f*- и *d*-оболочек. Мы увидим также, что в некоторых соединениях *d*-оболочки играют определяющую роль в формировании кристалла. Строго говоря, обычные ковалентные кристаллы тоже являются систе-

мами с незамкнутыми электронными оболочками, так же как и молекулярные кристаллы  $N_2$ ,  $O_2$  и т. д. Их свойства обсуждались в части II книги (т. I).

Простые металлы явились первой системой, для которой было дано достаточно полное количественное описание характера связи с позиций, рассмотренных в этой книге. С тех пор был введен ряд усовершенствований теории и развиты некоторые упрощенные варианты. Здесь целесообразно выбрать один какой-либо подход, но желательно обсудить также достоинства и других. Мы начнем с краткого исторического обзора и закончим современным состоянием проблемы.

### Краткое содержание

Изложив историю развития теоретических представлений в физике простых металлов, мы выберем для описания валентных состояний модель свободных электронов, позволяющую рассмотреть широкий круг электронных явлений в металлах. В рамках этой модели мы вычислим полную энергию и учтем изменение кинетической энергии свободных электронов, обусловленное присутствием электронов остовов. Этот вклад в выражение для псевдопотенциала отвечает отталкиванию и компенсирует сильное кулоновское притяжение электронов к металлическим ионам. В результате возникает слабое остаточное взаимодействие электронов с ионами металла, которое в нашей книге рассматривается в рамках простой модели псевдопотенциала пустых остовов, предложенной Ашкрофтом. В этой модели каждый химический элемент характеризуется только радиусом пустого остова. Сумма энергии свободных электронов и электростатической энергии минимизируется по отношению к электронной плотности, и находятся равновесная электронная плотность, модуль всестороннего сжатия и энергия связи металла.

---

Такие металлы, как натрий, магний и алюминий, в некотором смысле являются простейшими из кристаллов. Они имеют плотноупакованную структуру, а валентные электроны, слабо возмущенные присутствием ионов, ведут себя в кристалле как газ. Можно найти их взаимодействие и построить простую и ясную теорию связи в этих кристаллах. Такая теория была развита в начале 60-х годов и с тех пор не претерпела значительных изменений. Подробный обзор ее можно найти в книге Харрисона [58] и в работе Хейне и Уэйра [59]. Для этих систем удастся получить довольно полное описание, которое тем не менее оказывается гораздо проще, чем соответствующее описание для более сложных ковалентных соединений. Этот вопрос имеет давнюю историю, хотя недавно были получены новые важные результаты.

По-видимому, может показаться непоследовательным, что, обсудив свойства разнообразных кристаллов на основе метода ЛКАО, мы для описания металлов перешли к модели свободных электронов. Основная причина этого уже обсуждалась в разд. 2.3, где говорилось, что в металлах определяющую роль играет энергия не ковалентной, а металлической связи. В ко-



валентных кристаллах ситуация обратная. Энергия металлической связи определяется матричным элементом, который ответствен за уширение уровней в зоны. Это уширение можно также рассматривать как кинетическую энергию электрона в зоне. Описание, в котором главную роль играет кинетическая энергия свободных электронов, оказалось простым и в то же время точным.

Из этого совсем не следует, что использованный нами ранее метод ЛКАО непригоден для описания металлов. Недавно метод ЛКАО, основанный на электронных орбиталях для заполненных состояний свободных атомов, был применен для рассмотрения простых металлов (Смит и Гей [60]), поверхностей благородных металлов (Гей, Смит и Арлинггауз [61]) и переходных металлов (Рат и Каллауэй [62]). По-видимому, метод ЛКАО достаточно прост для выполнения любых самосогласованных расчетов.

С точки зрения, принятой в этой книге, проблема состоит в том, что, как и многие другие методы расчета зонной структуры, метод ЛКАО не позволяет делать достаточно простые расчеты физических величин, тогда как в рамках метода псевдопотенциала такие расчеты выполнить можно.

Причину возникающих затруднений понять просто. Для алюминия при расстоянии между ближайшими соседями  $2,86 \text{ \AA}$  матричный элемент  $V_{ss\sigma}$  равен  $1,31 \text{ эВ}$ . Это не очень большая величина. Но если учесть, что у каждого атома имеется 12 соседей, то простейшая оценка ширины  $s$ -зоны дает  $12 \times 1,31 = 15,69 \text{ эВ}$ . Эта величина в три раза превышает разность  $\epsilon_p - \epsilon_s$ . Еще больше будет уширена  $p$ -зона (и в конце концов все атомные состояния окажутся полностью перемешанными). Из этой смеси состояний и образуется зона свободных электронов. Расчеты методом ЛКАО с базисом, содержащим небольшое число атомных волновых функций, оказалось возможным выполнить только при учете малых (недиагональных) матричных элементов и интегралов перекрытия с большим числом далеких соседей. В расчетах, упоминавшихся выше, использовались точные волновые функции и потенциалы, а не матричные элементы, найденные путем подгонки к другим расчетам зонной структуры. Даже в этом случае при вычислении полной энергии приходится находить сумму только по занятым состояниям в зоне. Свойством унитарности воспользоваться нельзя, и для вычисления сумм приходится рассчитывать плотность состояний на ЭВМ. Мы еще вернемся к расчету зон методом ЛКАО в гл. 20, когда будем рассматривать переходные металлы. Метод ЛКАО позволяет понять природу металлов в той же мере, в которой метод псевдопотенциала позволяет понять природу ковалентных кристаллов (см. гл. 18).

## 15.1. ИСТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Еще в 1900 г. немецкий физик Пауль Друде установил, что многие свойства металлов можно понять, если считать, что электроны в металле являются свободными. С появлением квантовой механики в 20-х годах стало ясно, что такое предположение вполне оправданно и что оно позволяет дать довольно полное описание металлов. Результаты этих исследований изложены в книге Мотта и Джонса «Физические свойства металлов и сплавов» [63]. В 50-е годы Онзагер и Пиппард поняли, что поверхность Ферми (поверхность в пространстве волновых векторов, отделяющая занятые состояния от свободных) можно исследовать экспериментально и что сам факт существования поверхности Ферми не зависит от выбора той модели, которой описывается металл. Изучение поверхностей Ферми было центральным вопросом в экспериментальных исследованиях металлов и в расчетах энергетической зонной структуры реальных кристаллов, которые выполнялись в это время на только что созданных электронно-вычислительных машинах. Итоги этих исследований были подведены в 1960 г. на конференции по поверхностям Ферми [64]. Структура поверхностей Ферми со всеми деталями стала известна для многих простых металлов, и, что более важно, из нее стало ясным, что интуитивное описание с помощью почти свободных электронов дает исключительно точную картину электронной структуры простых металлов. Все взаимодействие электронов оказалось связанным с псевдопотенциалом типа использованного для полупроводников Филлипсом и Клейнманом [65] и было рассмотрено методом теории возмущений (Харрисон [66—68]). На этой основе построена довольно полная теория простых металлов, которую мы здесь и изложим.

*Метод псевдопотенциала* происходит от метода ортогонализированных плоских волн, предложенного Херрингом [69] для расчетов зонной структуры. Связь этого метода с общим подходом в методе псевдопотенциала была выяснена Остином, Хейне и Шэмом [70]. Коэн и Хейне [71] оптимизировали метод, введя в него вариационную процедуру. Исследования свойств металлов таким вариационным методом продолжались (Харрисон [58]), и была получена высокая точность расчетов (см., например, работы Хафнера и Новотны [72] и Хафнера и Эшрига [73]). В течение этого периода многие направления исследований развивались параллельно. Обзор этих работ можно найти у Макларена [74]. Мы здесь обсудим основные результаты.

На раннем этапе развития теории псевдопотенциала возник еще один возможный подход, а именно метод модельного по-

тенциала, предложенный Абаренковым и Хейне [75]. В этом методе глубокая потенциальная яма ионного остова заменяется сглаженной потенциальной ямой, дающей точно такое же электронное рассеяние. Анималу и Хейне [76] и Анималу [77] вычислили такой сглаженный потенциал для всех простых металлов и нашли параметры, которые до сих пор являются наилучшими. (Эти параметры приведены в книге Харрисона [58].) Последующая оптимизация параметров потенциала, выполненная Шоу [78], значительно улучшила точность расчетов энергии связи. Дальнейшее усовершенствование метода было осуществлено Аппапиллаи и Вильямсом [79].

Одним из мотивов улучшения методов расчетов было желание понять причины, по которым каждый отдельный металл имеет ту или иную кристаллическую структуру. Первая серьезная попытка предсказать эту структуру была предпринята для Na, Mg и Al (Харрисон [80]). И для всех трех металлов результаты оказались удовлетворительными. Последующие исследования (обзор работ имеется в книге Харрисона [58], стр. 213) показали, однако, что это было случайностью. Более поздние подробные исследования, по-видимому, подтвердили, что использование второго порядка теории возмущений по псевдопотенциалу не позволяет правильно предсказывать структуру. Иная ситуация имеет место в работе Хафнера и Новотны [72], в которой были правильно определены все девять исследованных структур чистых металлов. Хафнер [81] обобщил теорию, основанную на втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу, на случай сплавов. Сейчас еще рано говорить о роли этой совсем недавней работы. Анализ этих структур, выполненный Хейне и Уэйром [59] и основанный на качественной теории возмущений по псевдопотенциалу, не кажется убедительным. Едва ли можно считать правильной приближенную теорию, если и более точное рассмотрение оказывается неудовлетворительным.

Несостоятельность теории, основанной на втором порядке теории возмущений, по крайней мере при расчетах зонной структуры, привела к исследованию эффектов, связанных с вкладами более высоких порядков. Вклад членов третьего порядка в энергию был впервые рассчитан Ллойдом и Шоллом [82]. Использование теории в третьем порядке для исследования свойств магния, выполненное Бровманом, Каганом и Холасом [83], показало, что этот вклад действительно велик. При исследовании многочастичного взаимодействия, к которому приводят эти члены третьего порядка, оказалось, что оно может играть главную роль в формировании кристаллической структуры (Харрисон [84]). Бертони и др. [85] нашли, что члены третьего порядка существенны также для понимания деталей

колебательных спектров металлов ряда углерода (в частности, бериллия), тогда как для магния и более тяжелых элементов они оказываются менее важными. Дальнейшее усовершенствование теории в более высоких порядках проведено Маклареном и Шоллом [86], а также Паашем, Фелбером и Эшригом [87].

Общий вывод из всех этих исследований состоит в том, что простая теория возмущений второго порядка, которая будет обсуждаться ниже, дает разумное описание энергии связи простых металлов. Определение конкретных кристаллических структур является, по-видимому, особенно тонким вопросом. С помощью этой теории можно, вероятно, предсказать, будет ли данный кристалл вообще ковалентным, ионным или металлическим, но указать конкретную кристаллическую структуру для данного металла нельзя. В некоторых случаях, например для колебательного спектра бериллия, простая теория также оказывается недостаточной.

По мере улучшения теории псевдопотенциала развивались также некоторые другие, более простые приближенные модели. По-видимому, первой была модель точечных ионов (Харрисон [68]; основные результаты изложены в книге [58], стр. 55 и 298). Далее последовала модель пустых остовов Ашкрофта и Лангрета [88], которая затем использовалась Шиу и Гаспари [89, 90]. В данной книге фактически используется именно модель пустых остовов. Лучший вариант теории, сходящийся быстрее всего, был предложен Краско и Гурским [91] и Бровманом, Каганом и Холасом [92]. Основная идея всех этих работ состоит в том, чтобы взять простую модель и выбрать ее параметры в соответствии либо с экспериментом, либо с более точными расчетами, а затем рассмотреть с ее помощью какие-либо другие свойства. Подробное обсуждение этих методов можно найти у Козна и Хейне [93]. Еще одна причина создания таких приближенных моделей — желание выйти за рамки второго приближения теории возмущений. Например, исключительная сложность третьего порядка теории возмущений сделала невозможным использование точного оператора псевдопотенциала. Даже и сейчас все еще предлагаются новые модели, но они отличаются только способами аппроксимации одной и той же функции, параметры которой устанавливаются соответствием с некоторой физической величиной, и поэтому все они представляют интерес.

Так же как мы делали раньше для других систем, воспользуемся теперь простейшим вариантом теории и затем внесем в нее некоторые усовершенствования. Начнем с обсуждения модели свободных электронов, которая в состоянии описывать многие свойства простых металлов. Затем мы введем псевдопотенциал, позволяющий рассмотреть остальные свойства, в

частности энергию связи. Большинство обсуждающихся здесь вопросов рассмотрено более подробно в книге Харрисона «Псевдопотенциалы в теории металлов» [58] и в сборнике под редакцией Хейне и Уэйра [59].

## 15.2. ТЕОРИЯ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛАХ

Основное предположение теории свободных электронов состоит в том, что атомы отдают свои валентные электроны металлу и что металлические ионы, образующиеся при отрыве электронов, никак не меняют состояние электронов. Число электронов  $Z$ , отдаваемых каждым атомом в металл, — это либо число избыточных электронов за последней замкнутой оболочкой, либо число избыточных электронов за последней замкнутой  $d$ -оболочкой. Эти электроны в металле образуют однородный электронный газ. Мы можем, следовательно, приступить к обсуждению такого электронного газа и вычислить соответствующие характеристики металлов. В разд. 16.6 мы видоизменим электронные состояния так, чтобы учесть влияние металлических ионов, описывая его с помощью псевдопотенциала.

Геометрия пространства волновых чисел.

Газ свободных электронов можно представить как газ в поле нулевого потенциала (или, что то же самое, в поле постоянного потенциала, так как потенциальную энергию всегда можно отсчитывать от этого постоянного значения). Электронный гамильтониан при этом равен  $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ , а решение независимого от времени уравнения Шредингера (1.5) имеет вид плоской волны  $e^{ik\cdot r}$ . Нужно учесть еще соответствующие граничные условия. Это проще всего сделать, если считать, что кристалл имеет форму прямоугольного параллелепипеда (рис. 15.1). Тогда на его поверхности мы зададим периодические граничные условия аналогично тому, как мы сделали после уравнения (2.2). Нормированная плоская волна будет иметь вид

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{ik\cdot r}, \quad (15.1)$$

где компоненты волнового вектора, согласно граничным условиям, принимают значения, аналогичные (2.3):

$$k_x = 2\pi n_x / L_x, \quad k_y = 2\pi n_y / L_y, \quad (15.2)$$

$$k_z = 2\pi n_z / L_z,$$

где  $n_x, n_y, n_z$  — целые числа.

Допустимые значения волновых чисел образуют в пространстве волновых векторов густую сетку, изображенную на рис. 15.2. Каждой ячейке сетки соответствует одно значение волнового вектора. Ячейка имеет объем

$$\delta k_x \delta k_y \delta k_z = \frac{2\pi}{L_x} \frac{2\pi}{L_y} \frac{2\pi}{L_z} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}.$$

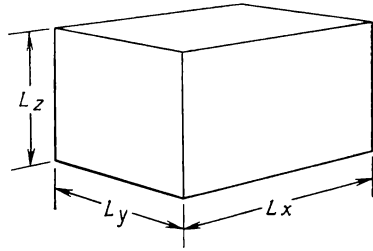


Рис. 15.1. Металлический образец в форме прямоугольного параллелепипеда с периодическими граничными условиями на поверхностях. Полный объем равен  $\Omega = L_x L_y L_z$ .

Плотность состояний в пространстве волновых векторов равна соответственно  $\frac{\Omega}{(2\pi)^3}$ . Энергия каждого состояния имеет вид  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Состояние газа с наименьшей энергией получается, если поместить по одному электрону с каждым значением спина в

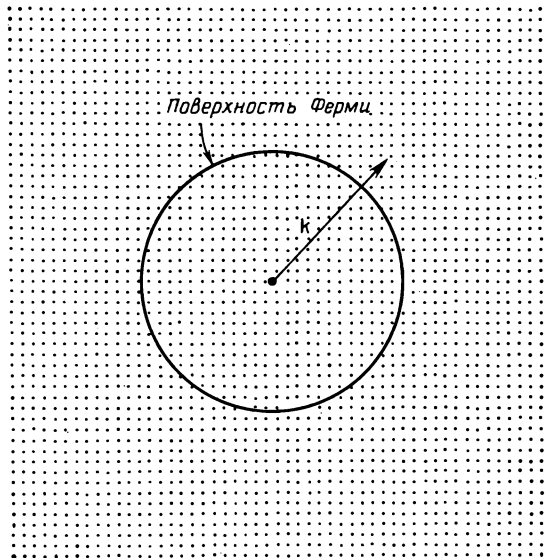


Рис. 15.2. Разрешенные периодическими граничными условиями состояния образуют в пространстве волновых векторов сетку с очень мелким шагом. Наименьшее состояние энергии системы получается, если во все состояния с наименьшими возможными значениями  $k$  поместить по два электрона. При этом занятыми оказываются все состояния внутри сферы Ферми.

каждое состояние внутри сферы в пространстве волновых векторов, называемой *поверхностью Ферми*. Радиус этой сферы  $k_F$  выбирается так, чтобы все имеющиеся электроны поместились внутри сферы. Если в единице объема имеется  $N$  электронов, т. е. полное число электронов равно  $N\Omega$ , то произведение объема этой сферы на множитель 2, соответствующий двум значениям спина электрона, и на плотность состояний в пространстве волновых чисел должно равняться  $N\Omega$ :

$$\frac{4\pi k_F^3}{3} \cdot 2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} = N\Omega. \quad (15.3)$$

Объем кристалла сокращается, и граничное значение волнового вектора оказывается не зависящим от размера системы, а зависит только от плотности электронов:

$$k_F = (3\pi^2 N)^{1/3}. \quad (15.4)$$

Плотность электронов определяется числом валентных электронов  $Z$  в расчете на один атом, деленным на объем, приходящийся на один атом,  $\Omega_0$ . Значения  $k_F$  для простых металлов приведены в таблице 15.1. Важно понимать, что число  $Z$  определено однозначно. К целым значениям заряда нет никаких поправок.

Таблица 15.1

**Основные кристаллические структуры и значения волнового вектора на поверхности Ферми  $k_F$  для простых металлов. Расположение данных по строкам и столбцам соответствует структуре ОПСЭ. Эти же значения  $k_F$  приведены и в ОПСЭ**

| 1 (Z=1)              | 2 (Z=2)              | 3 (Z=3)              | 4 (Z=4)                        | 9 (Z=1)              | 10 (Z=2)             |
|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|
|                      | Be<br>г. п. у. 1,942 |                      | C<br>алм. 2,759                | Li<br>г. п. у. 1,126 |                      |
|                      | Mg<br>г. п. у. 1,374 | Al<br>г. ц. к. 1,752 | Si<br>алм. 1,809               | Na<br>г. п. у. 0,909 | Ca<br>г. ц. к. 1,113 |
| Cu<br>г. ц. к. 1,361 | Zn<br>г. п. у. 1,590 | Ga<br>— 1,661        | Ge<br>алм. 1,743               | K<br>о. ц. к. 0,733  | Sr<br>г. ц. к. 1,019 |
| Ag<br>г. ц. к. 1,204 | Cd<br>г. п. у. 1,412 | In<br>— 1,506        | Sn<br>бел. 1,633<br>алм. 1,520 | Rb<br>о. ц. к. 0,686 | Ba<br>о. ц. к. 0,983 |
| Au<br>г. ц. к. 1,206 | Hg<br>— 1,363        | Tl<br>г. п. у. 1,461 | Pb<br>г. ц. к. 1,580           | Cs<br>о. ц. к. 0,633 |                      |

*Примечание:* здесь приведены только три основные структуры простых металлов: г. п. у. — гексагональная плотноупакованная, о. ц. к. — объемноцентрированная кубическая и г. ц. к. — гранецентрированная кубическая. Данные для алмаза будут обсуждаться в гл. 18.

Хотя, например, свинец может вступить в соединение в виде иона с двойным зарядом (упоминавшиеся выше соединения с десятью валентными электронами), точные зоны в металле соответствуют зонам свободных электронов для  $Z=4$ , а не для  $Z=2$ . С другой стороны, значения  $k_F$  из табл. 15.1 в действительности не являются абсолютно точными; они зависят от давления и температуры. Там, где действительно требуется высокая точность, их следует определять с учетом реальных условий по формуле (15.4).

### Свойства газа свободных электронов

Рассматривая газ свободных электронов, мы игнорируем влияние на него ионов. Точнее, ионы заменяются однородным положительно заряженным фоном, который компенсирует электронный заряд. При расчетах полной энергии мы такого приближения делать не будем и вычислим потенциальную энергию однородного электронного газа в присутствии реального потенциала ионов. Однако приближение, при котором положительный фон считается однородным, оказалось достаточно важным, и ему было дано специальное название — *модель желе*. Модель желе позволяет описать и колебательные свойства, если допустить, что фон, или желе, деформируется как целое. При этом считается, что у желе собственной упругости нет, а есть только упругость, которая возникает за счет кулоновского взаимодействия. Таким образом, свойства желе определяются плотностью электронов и плотностью желе. Мы рассмотрим здесь электронный газ в модели желе и обсудим некоторые интересные результаты, полученные в рамках этой модели.

Электронные свойства простых металлов хорошо описываются в приближении свободных электронов. Оно описывает и тепловые свойства, например теплоемкость, магнитные свойства, например магнитную восприимчивость, явления переноса, такие, как теплопроводность, электропроводность, термоэлектрические свойства и гальваномагнитные эффекты. Эта теория излагается в стандартных учебниках физики твердого тела (см., например, книгу Харрисона [94]), и мы не будем обсуждать ее здесь.

В модели желе теория всех металлов оказывается универсальной, т. е. она не чувствительна к электронной структуре и зависит только от состава металла через простые параметры типа приведенных в табл. 15.1 или от электронных времен релаксации, которые обычно считаются эмпирическими параметрами. В этой главе мы рассмотрим характер связи в металлах на основе модели свободных электронов.



Заметим, между прочим, что свойства газа свободных электронов отличаются от свойств ковалентных кристаллов не так уж сильно, как может показаться на первый взгляд. *Классический газ* (в противоположность электронному газу, в котором в каждом состоянии могут находиться только два электрона) характеризуется удельной теплоемкостью  $\frac{3}{2} k$  в расчете на один

электрон ( $k$  — здесь постоянная Больцмана). В ковалентных кристаллах нет разрешенных электронных состояний с энергиями, меньшими ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Поэтому такой вклад в теплоемкость обращается в нуль при температурах  $T \ll \ll E_g/k$ . Аналогично в металлах возбужденные состояния электронов расположены только в слое  $kT$  вблизи поверхности Ферми. Теплоемкость при этом оказывается пропорциональной малой величине  $kT$ , умноженной на число состояний в единичном интервале энергий вблизи поверхности Ферми. Малый параметр, которому пропорциональна теплоемкость, равен по порядку величины  $kT/E_F$ , что при комнатной температуре дает  $\sim 0,004$ . В разд. 5.5 мы вычислили магнитную восприимчивость ковалентных кристаллов и нашли диамагнитный и парамагнитный вклады в нее. Аналогично и для электронного газа можно вычислить парамагнитный (спиновый) и диамагнитный вклады в магнитную восприимчивость. Как и в ковалентных кристаллах, они имеют порядок величины  $Ne^2 d^2/mc^2$ , где  $d$  — расстояние между ближайшими соседями. Однако в электропроводности (и других явлениях переноса) имеются существенные различия.

Физические параметры, характеризующие электроны с волновым вектором на поверхности Ферми, можно получить из табл. 15.1. Так, кинетическая энергия для Ве равна

$$\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = 7,62 (1,94)^2 \frac{1}{2} = 14,34 \text{ эВ.}$$

Скорость Ферми  $\hbar k_F/m$  составляет  $\sim 1\%$  скорости света и в тысячу раз превышает скорость звука. Средняя кинетическая энергия электронов, нужная нам для оценки энергии связи, равна

$$\left\langle \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right\rangle = \frac{\int_0^{k_F} (\hbar^2 k^2/2m) 4\pi k^2 dk}{\int_0^{k_F} 4\pi k^2 dk} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \quad (15.5)$$

Эта кинетическая энергия зависит от плотности электронов в степени  $2/3$ , что видно из уравнения (15.4), и именно она дела-

ет металл устойчивым, так же, как взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций, обеспечивало устойчивость ковалентных и ионных кристаллов. Сила, которая удерживает металл в равновесии,— это сила кулоновского притяжения между свободными электронами и компенсирующим положительным зарядом ионов. Она аналогична силе кулоновского притяжения между ионами в ионном кристалле или силам, соответствующим потенциальной энергии  $V_2$  в ковалентных кристаллах, которые тоже дают притяжение.

Найдем теперь полную энергию простого металла в рамках модели свободных электронов. Так же, как и в твердых телах других типов, полная энергия состоит из кинетической энергии валентных электронов, потенциальной энергии (точнее, потенциальных энергий взаимодействия между электронами и ионами, между самими электронами и между ионами) и из обменных и корреляционных поправок к энергии электронного газа. Так же, как и в других твердых телах, электроны ионных остовов обычно считаются входящими в состав ионов, которые остаются неизменяющимися при образовании кристалла. Однако мы увидим ниже, что влияние электронов ионных остовов на валентные электроны является важным и тонким эффектом.

### 15.3. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ

Рассмотрим сначала потенциальную энергию в рамках модели свободных электронов, в которой электроны образуют газ с однородной плотностью из  $Z$  электронов в расчете на один ион. Ионы считаются сферически-симметричными (в той степени, в которой их можно считать такими в свободных атомах). С достаточной степенью точности распределения зарядов на соседних ионах можно считать неперекрывающимися. Каждый ион имеет результирующий заряд  $Z$ . В приближении *точечных ионов* потенциальная энергия соответствует электростатической энергии точечных положительных зарядов, помещенных в однородный компенсирующий отрицательный фон. Мы начнем с рассмотрения этой энергии, а затем обсудим роль поправок, связанных с конечным размером ионов.

Расчеты так называемой электростатической энергии металла в приближении точечных ионов достаточно просты, по требуют некоторого искусства. Ситуация напоминает вычисление электростатической энергии ионного кристалла. Метод расчета был предложен Фуком [95, 96]. Часто пользуются упрощенными методами расчета такой энергии для данной конфигурации через известное значение энергии для другой конфигурации (примеры таких расчетов приведены в книге Харрисона [58],

стр. 189, а также в разд. 19.7). Электростатическая энергия в расчете на один ион обычно записывается в виде

$$E_{\text{электро}} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{r_0} \alpha, \quad (15.6)$$

где  $r_0$  — радиус сферы с объемом, равным атомному объему  $\Omega_0$ ;  $\alpha$  — безразмерная константа, характеризующая структуру кристалла. Так же, как и постоянная Маделунга в ионных кристаллах, величина  $\alpha$  определяется только геометрией системы; она не зависит ни от величины заряда, ни от межатомного расстояния. Если взять из ОПСЭ  $e^2 = 14,40$  эВ·Å, то значение энергии получается в электронвольтах. Радиус атомной сферы в ангстремах можно получить из формулы (15.4):

$$r_0 = \left( \frac{9\pi Z}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{k_F}. \quad (15.7)$$

Для Ве эти величины равны  $r_0 = 1,25$  Å и  $E_{\text{электро}} = -23,1\alpha$  эВ.

Основные кристаллические структуры простых металлов — это гранецентрированная кубическая (г.ц.к.) и гексагональная плотноупакованная (г.п.у.) структуры, описанные в разд. 3.1, и, кроме того, объемноцентрированная кубическая структура (о.ц.к.), которая отличается от структуры кристалла CsCl тем, что разные типы ионов заменены одинаковыми ионами металла. Значения  $\alpha$  для этих трех кристаллических структур, а также для структуры алмаза и для простой кубической решетки приведены в табл. 15.2. Так же, как и постоянная Маделунга,

Таблица 15.2

**Структурная постоянная  $\alpha$ , входящая в электростатическую энергию для разных кристаллических структур**

|                    |      |
|--------------------|------|
| Г. ц. к.           | 1,79 |
| Г. п. у.           | 1,79 |
| О. ц. к.           | 1,79 |
| Алмаз              | 1,67 |
| Простая кубическая | 1,76 |

*Примечание:* данные взяты из книги Харрисона [58].

величина  $\alpha$  известна с большой точностью (см., например, книгу Харрисона [53]), причем значение  $\alpha$  для объемноцентрированной кубической решетки больше, чем для гексагональной плотноупакованной или гранецентрированной кубической решетки, в  $10^4$  раз. Тем не менее это различие настолько мало, что оно не позволяет сделать выбор одной из

этих структур. Однако именно тот факт, что значения  $\alpha$  для всего трех металлических структур больше, чем для неметаллических, приводит к тому, что реализуются именно эти три наиболее плотно упакованные структуры. Плотную упаковку имеют и другие кристаллы (например, Hg или In), а также жидкие металлы.

Любопытно, что если мы возьмем изолированные ионы и приходящуюся на каждый из них долю положительно заряженного фона будем считать сферой с радиусом  $r_0$ , то из расчета электростатической энергии получим значение  $\alpha=9/5$ , что очень близко к величине 1,79 для плотноупакованных структур. Отсюда следует, что взаимодействие между нейтральными ячейками металла очень мало. Если вычислить электростатическую энергию, выполняя последовательное суммирование по ячейкам (Холл [97]), то возникают дополнительные отрицательные вклады в  $\alpha$  порядка 20%, которые зависят от формы ячейки (и, следовательно, от формы поверхности кристалла конечного размера). Весьма вероятно, что в полупроводниках этих эффектов нет благодаря перераспределению зарядов.

#### 15.4. ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ ПУСТЫХ ОСТОВОВ

То обстоятельство, что электроны остовов расположены вне ядер и, следовательно, ионы не являются точечными, означает наличие дополнительной потенциальной ямы на остовах. (Отметим, что вне остова потенциал точно равен  $-Ze^2/r$ , как и в приближении точечных ионов.) Обозначим разность между истинным потенциалом остова и потенциалом точечного иона через  $-v_c(r)$ . Каждый остов сдвигает энергию каждого валентного электрона на величину  $\int \psi^*(r) v_c(r) \psi(r) d^3r$ . Тогда полное изменение энергии кристалла в расчете на один ион равно

$$E_{\text{остов}} = \int N v_c(r) d^3r, \quad (15.8)$$

единичный  
остов

где  $N$  — однородная плотность валентных электронов. Остальные вклады в энергию остова те же, что и в случае свободного атома, и учитывать их не нужно.

Рассмотрим теперь кинетическую энергию электронов. Выражение (15.5) дает кинетическую энергию однородного газа валентных электронов. На первый взгляд кажется, что ее нужно просто добавить к кинетической энергии электронов ионных остовов. Однако такая процедура оказывается несогласованной с нашими расчетами вклада кинетической энергии в величину взаимодействия, обусловленного перекрытием волновых функций в гл. 7. Поэтому она неправильна. В гл. 7 мы вычисляли кинетическую энергию в данной точке через полную плотность электронов в этой же точке, взятую в степени  $5/3$ . Рассмотрим теперь плотность валентных электронов  $N$  и плотность электронов остовов  $N_c(r)$ . Заметим, что

$$[N + N_c(r)]^{5/3} > N^{5/3} + N_c(r)^{5/3}.$$

Отсюда видно, что даже в приближении свободных электронов мы должны учитывать дополнительную кинетическую энергию, имеющуюся у валентных электронов в области остова. Взаимодействие валентных электронов с электронами остовов — довольно тонкий эффект. Такое взаимодействие приводит к *вкладу типа отталкивания* в псевдопотенциале, описывающем взаимодействие валентных электронов с электронами остовов. Мы рассмотрим здесь этот эффект подробно и найдем правильное выражение для псевдопотенциала; подробный квантовомеханический вывод имеется в приложении 4.

Из формул (15.4) и (15.5) можно получить выражения средней кинетической энергии электронов в некоторой точке через плотность электронов в этой же точке. При учете валентных электронов остовов плотность равна  $N+N_c(r)$ , а средняя кинетическая энергия имеет вид

$$\left\langle \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} [N+N_c(r)]^{2/3}. \quad (15.9)$$

Чтобы получить полную кинетическую энергию, мы просто умножим это выражение на плотность электронов и проинтегрируем по всему кристаллу:

$$E_{кин} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \int [N+N_c(r)]^{5/3} d^3r. \quad (15.10)$$

В пространстве между остовами  $N_c(r)=0$ , и тогда это выражение сводится к (15.5). Внутри остовов плотность электронов, по-видимому, изменяется гораздо быстрее плотности валентных электронов, и поэтому выражение (15.10) можно разложить в ряд по  $N/N_c$  и оставить в разложении только первые два члена:

$$E_{кин} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \int N_c(r)^{5/3} d^3r + \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \int N N_c(r)^{2/3} d^3r. \quad (15.11)$$

Здесь первый член — это кинетическая энергия электрона в изолированном ионе, которая имеет тот же порядок величины, что и кинетическая энергия для свободного атома. Второй член, наиболее важный, дает изменение полной энергии, соответствующее эффективному потенциалу

$$V_R = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} N_c(r)^{2/3}, \quad (15.12)$$

что видно из сравнения формул (15.11) и (15.8). В приближении локальной кинетической энергии вклад  $V_R$  является отталкиванием. Сумма потенциала остова и  $V_R$  называется *псевдо-*

потенциалом. Название следует из того, что эта сумма содержит слагаемые, которые не являются в прямом смысле потенциальной энергией, а возникают в результате математической процедуры как эффективный потенциал.

Чтобы получить полную кинетическую энергию, можно вычесть из псевдопотенциала вклад, который мы бы получили в рассматриваемой области в отсутствие электронов остовов, и затем добавить этот вклад к энергии свободных электронов (15.5). Этот вклад имел бы форму (15.12), где  $N_c^{2/3} N$  заменено на  $N^{5/3}$ , т. е. он был бы вкладом более высокого порядка.

Вклад с отталкиванием стремится скомпенсировать истинный потенциал остовов; это обстоятельство было отмечено уже на первых этапах развития рассматриваемой нами теории псевдопотенциала. Соображения такого рода положены Ашкрофтом [98] в основу его модели *псевдопотенциала пустых остовов*. В этой модели отталкивание (15.12) складывается с кулоновским потенциалом точечных ионов и потенциалом остовов  $v_c$  (15.8) таким способом, что для каждого иона получается потенциал вида

$$\begin{aligned} \omega^0(r) &= 0 & \text{при } r < r_c, \\ \omega^0(r) &= -\frac{Ze^2}{r} & \text{при } r > r_c. \end{aligned} \quad (15.13)$$

Значения  $r_c$  приведены в ОПСЭ. Причина появления такого радиуса обсуждается в гл. 16. Здесь вместо того, чтобы пользоваться значением  $v$ , мы берем  $\omega$ . Такова обычная процедура в методе псевдопотенциала, причем верхний индекс («нуль») указывает, что поправки на экранирование не учтены. На первый взгляд эта процедура весьма произвольная, но на самом деле

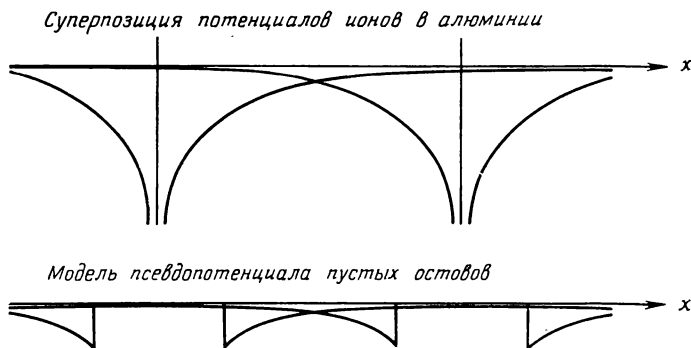


Рис. 15.3. Перекрывающиеся потенциалы ионов в кристалле алюминия и потенциал пустых остовов, учитывающий отталкивание, обусловленное кинетической энергией электронов.

радиусы остовов выбираются так, чтобы интеграл от полной энергии в пределах остова давал точный результат, и в этом смысле такие расчеты не являются приближенными. Математическое оправдание такой процедуры имеется в приложении 4. Этот метод очень удобен и будет использован здесь. Когда мы выйдем за рамки приближения свободных электронов, то учтем также эффекты экранирования, т. е. учтем изменение потенциальной энергии, обусловленное перераспределением плотности заряда валентных электронов. Сейчас же мы просто воспользуемся суперпозицией потенциалов пустых остовов типа (15.13), изображенной на рис. 15.3.

### 15.5. ЭНЕРГИЯ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Одновременный учет потенциальной энергии и избыточной кинетической энергии приводит к добавлению потенциала  $+Ze^2/r$  при  $r < r_c$  к потенциалу каждого точечного иона. Этим последним потенциалом мы уже пользовались при вычислении электростатической энергии. Тогда вклад в полную энергию в расчете на один ион, вычисленный в приближении пустых остовов, равен

$$E_{\text{пустых остовов}} = \int_0^{r_c} N \frac{Ze^2}{r} d^3r = 2\pi Ze^2 r_c^3 N. \quad (15.14)$$

Нужно найти поправки к энергии электронного газа, обусловленные корреляционными эффектами. Об этих поправках уже говорилось в начале гл. 7, а более подробно они рассматриваются в приложении 3. Основной вклад дает обменная энергия, равная в расчете на один ион величине

$$E_x = -\frac{3Ze^2 k_F}{4\pi}. \quad (15.15)$$

Например, для бериллия она равна  $-3 \cdot 2 \cdot 14,4 \cdot 1,94 \frac{1}{4\pi} = -13,3$  эВ.

Если кинетическую энергию свободных электронов из (15.5), равную  $(3/10)Zh^2k_F^2/m$  в расчете на один ион, сложить с энергией пустых остовов (15.14) и обменной энергией (15.15), то получается величина, которую принято называть *энергией свободных электронов*. Отметим, что она зависит от плотности электронов и не зависит от конкретной кристаллической структуры. Сложив ее с электростатической энергией (15.6), мы получим полную энергию металла  $E_{\text{tot}}$  в расчете на один ион, вычислен-

ную в приближении свободных электронов. Она равна

$$E_{\text{tot}} = -\frac{3Z\hbar^2 k_F^3}{10m} + \frac{2Z}{3\pi} e^2 r_c^2 k_F^3 - \frac{3Z}{4\pi} e^2 k_F - \frac{Z^2 e^2 \alpha k_F}{(18\pi Z)^{1/3}}. \quad (15.16)$$

Теоретическое выражение (15.16) устанавливает зависимость полной энергии  $E_{\text{tot}}$  в расчете на один ион от  $k_F$  и  $r_c$ . Величину  $r_c$  для каждого элемента можно найти по другим данным. Если затем минимизировать  $E_{\text{tot}}$  по  $k_F$  и найти равновесное значение  $k_F$ , то по нему можно определить соответствующее значение электронной плотности. Таким образом, для рассмотрения равновесной плотности, сжимаемости и полной энергии для каждой рассматриваемой системы нам нужно знать только величину  $r_c$  и валентность. Аналогичное рассмотрение было выполнено довольно давно Ашкрофтом и Лангретом [88], которые использовали псевдопотенциал пустых остовов, но, кроме того, учитывали еще и другие слагаемые и производили дополнительную подгонку параметров. Мы увидим ниже, что появление величины  $r_c$  не связано с наличием зависимости энергии металла от объема и сама величина  $r_c$  не содержит какой-либо информации о металле. Сравнение предсказаний теории с экспериментом позволяет выполнить надежную проверку модели пустых остовов и теории свободных электронов.

### 15.6. РАВНОВЕСНАЯ ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОНОВ, МОДУЛЬ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ И ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ

Чтобы вычислить равновесную плотность электронов, найдем из (15.16) производную  $dE_{\text{tot}}/dk_F = 0$  и определим из получившегося при этом квадратного уравнения значения  $k_F$ ; они приведены ниже в табл. 15.3. Такая процедура является по сути прямым определением равновесного объема металла с помощью микроскопической атомной теории. Сравнение с экспериментальными данными, приведенными в скобках, показывает, что теоретические значения имеют в основном правильный порядок величины и что в таблице верно отражены все основные закономерности. Результаты для лития и бериллия оказались несколько хуже, чем для более тяжелых металлов; расхождение теории и эксперимента здесь имеет ту же природу, что и в рассматривавшихся ранее случаях для других твердых тел. Различие теоретических и экспериментальных значений становится более заметным для тяжелых элементов с большими  $Z$ . Можно было бы включить в эту таблицу и благородные металлы, но для них существует большой разброс в выборе параметров. Повидимому, при исследовании характера связи благородные металлы следует рассматривать вместе с переходными, а не с



Таблица 15.3

Проверка теоретической формулы (15.16) для минимального значения полной энергии  $E_{\text{tot}}$ , полученного по равновесному значению расстояния между ионами. Приведены значения  $k_F$  (в  $\text{\AA}^{-1}$ ), полученные по значениям  $r_0$  из ОПСЭ. В скобках указаны значения  $k_F$  из ОПСЭ

| 2                 | 3                 | 4                 | 9                 | 10                |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Be<br>1,53 (1,94) |                   |                   | Li<br>0,89 (1,13) |                   |
| Mg<br>1,29 (1,37) | Al<br>1,68 (1,75) |                   | Na<br>0,85 (0,91) |                   |
| Zn<br>1,51 (1,59) | Ga<br>1,72 (1,66) |                   | K<br>0,72 (0,73)  | Ca<br>1,10 (1,11) |
| Cd<br>1,40 (1,41) | In<br>1,64 (1,51) | Sn<br>1,91 (1,63) | Rb<br>0,64 (0,69) | Sr<br>0,91 (1,02) |
| Hg<br>1,40 (1,38) | Tl<br>1,72 (1,46) | Pb<br>1,97 (1,58) | Cs<br>0,59 (0,63) | Ba<br>0,68 (0,98) |

простыми металлами. В задаче 15.2 мы повторим расчет равновесной плотности для кристалла со структурой алмаза и найдем неплохое согласие с экспериментом. При этом электронная плотность для кристаллов со структурой алмаза получается заниженной. По формуле (15.16) можно также легко оценить величину модуля всестороннего сжатия (в расчете на один ион)

$$B = \Omega^2 \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial \Omega^2} = \frac{1}{9} k_F^2 \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial k_F^2}; \quad (15.17)$$

его можно вычислить либо из условия минимума энергии, либо по экспериментальным данным для межатомного расстояния. Строго говоря, последние два выражения в (15.17) равны друг другу только при условии минимума энергии. Вторым выражением мы будем пользоваться только при вычислении  $B$  по экспериментальным значениям межатомного расстояния. Выражение (15.17) дает значения  $B$  (в электронвольтах) в расчете на один ион. Следует умножить эту величину на плотность ионов, тогда в новых единицах получим

$$B = (0,0275 + 0,1102 k_F r_c^2) k_F^5 10^{12} \text{ эрг/см}^3, \quad (15.18)$$

где следует подставлять  $k_F$  в  $(\text{\AA})^{-1}$ , а  $r_c$  в  $\text{\AA}$ .

Интересно отметить, что для малых ионных радиусов  $B$  равно произведению универсальной константы на  $k_F^5$  и изменяется обратно пропорционально пятой степени межатомного расстояния. Это как раз та самая зависимость, которая следует из эксперимента для кристаллов с тетраэдрической структурой и которую мы приводили в табл. 7.1. Здесь мы впервые сумели

Таблица 15.4

Значения модуля всестороннего сжатия  $B$  (в  $10^{12}$  эрг/см<sup>3</sup>), вычисленные по формуле (15.18), которая следует из соотношения  $B = \frac{1}{9} k_F^2 \partial^2 E_{\text{tot}} / \partial k_F^2$ .

В (15.18) подставлялись экспериментальные значения параметра  $k_F$

| 1                 | 2                 | 3                 | 9                   | 10                |
|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| Be<br>2,7         |                   |                   | Li<br>0,24 (0,11)   |                   |
| Mg<br>0,54 (0,35) | Al<br>1,63 (0,76) |                   | Na<br>0,074 (0,064) |                   |
| Zn<br>0,89 (0,56) | Ga<br>1,16        |                   | K<br>0,031 (0,031)  | Ca<br>0,22 (0,17) |
| Cd<br>0,52 (0,45) | In<br>0,66 (0,37) | Sn<br>1,04 (0,50) | Rb<br>0,026 (0,025) | Gr<br>0,19        |
| Hg<br>0,47 (0,25) | Tl<br>0,57 (0,44) | Pb<br>0,82 (0,43) | Cs<br>0,020 (0,016) | Ba<br>0,28        |

Примечание: в скобках приведены экспериментальные данные, взятые из таблиц [99].

вывести эту закономерность, а там она была чисто экспериментальным результатом. Некоторые параллели в свойствах гомеоплярных кристаллов и металлов будут встречаться нам и дальше. Сходство с кристаллами, имеющими замкнутые электронные оболочки, не столь очевидно. Напомним, что модуль всестороннего сжатия ионных кристаллов изменяется как  $d^{-3}$ . В формуле (15.18) множитель  $k_F r_c^2$  не мал, но остается более-менее постоянным, так что можно говорить о зависимости  $d^{-5}$ . Значения  $B$ , получаемые при подстановке  $k_F$  и  $r_c$  из ОПСЭ, приведены в табл. 15.4, где имеются и соответствующие экспериментальные данные. Если учесть, что и приближение свободных электронов, и модель пустых остовов являются сильно упрощенными, то согласие с экспериментом следует считать хорошим. Неплохо воспроизводятся и основные закономерности.

Минимальное значение величины  $E_{\text{tot}}$  является той энергией связи металла, которая необходима для превращения металла в изолированные ионы и изолированные электроны. Выражение (15.16) позволяет получить неплохую оценку величины этой энергии. Прямая подстановка в (15.16) чисел, соответствующих экспериментальным значениям межатомного расстояния, дает значения 5,3, 21,6 и 52,2 эВ в расчете на один ион для натрия, магния и алюминия соответственно. Эти результаты находятся в удовлетворительном согласии с соответствующими экспериментальными значениями 6,3, 24,4 и 56,3 эВ, взятыми из работы Ашкрофта и Лангрета [88], которые учли некоторые дополнительные члены в выражении для  $E_{\text{tot}}$  и получили еще лучшее согласие с экспериментом.

Однако эта энергия связи ( $E_{\text{tot}}$ ) далеко не так интересна для нас, как *полная энергия связи*, которую мы обсуждали ранее для других систем и которая представляет собой энергию, необходимую для превращения кристалла в изолированные нейтральные атомы. Она равна разности энергии  $E_{\text{tot}}$  и полной энергии ионизации, т. е. энергии, необходимой для удаления всех трех валентных электронов алюминия. Для натрия, магния и алюминия значения  $E_{\text{полн}}$  равны соответственно 1,1, 1,5 и 3,3 эВ. Эти значения невелики и фактически имеют тот же порядок величины, что и ошибки в наших расчетах энергии связи  $E_{\text{tot}}$ . Поэтому мы не можем правильно оценить полную энергию, вычитая экспериментальные значения потенциалов ионизации из величины  $E_{\text{tot}}$ . Нам пришлось бы для этого вычислить энергию атомов с такой же точностью, с которой мы вычисляли энергию связи  $E_{\text{tot}}$ . Тогда можно надеяться, что при вычислении разности погрешности скомпенсируют друг друга. Приближение, в котором валентные электроны в атомах рассматриваются как однородный электронный газ (содержащийся в объеме с ионным радиусом  $r_0$ , который можно найти вариационным методом), не является удовлетворительным для этой цели, так как при этом получаются те же значения, что и для металла (немного отличается только электростатическая постоянная  $\alpha$ ). При этом полная энергия связи вообще оказывается равной нулю. Один из способов выяснить природу энергии связи в металлах  $E_c$  — рассмотреть уширение энергетических уровней атомов в зоны при объединении атомов в кристалл. Картина такого уширения была приведена на рис. 2.3. Размытие атомных уровней при их взаимодействии всегда происходит таким образом, что средняя энергия остается неизменной. Зоны при этом оказываются заполненными частично, так как в них заняты только нижние состояния, и появляется некоторый выигрыш в энергии. При наличии расщепления на связывающие и антисвязывающие состояния это соответствует заполнению только связывающих состояний. Так как полная энергия связи ( $E_{\text{полн}}$ ) определяется изменением энергии при переходе от изолированных атомов к кристаллу, то нужен метод расчета, позволяющий находить и энергию атома, и энергию кристалла. Одним из таких методов является метод ячеек Вигнера — Зейтца, который будет рассмотрен в разд. 20.7. Исчерпывающее обсуждение этого метода в связи с теорией металлической связи имеется в книге Брукса [100]. Ниже приведена таблица экспериментальных значений полной энергии связи для простых металлов (табл. 15.5).

В рамках приближения свободных электронов, в котором не учитывалось влияние металлических ионов на электронные состояния, мы не только дали описание широкого круга электрон-

Таблица 15.5

Полная энергия связи (энергия испарения) простых металлов (в эВ).  
Приведены также некоторые данные для полупроводников и полуметаллов

| 2          | 3          | 4          | 5          | 9           | 10         |
|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|
|            |            |            |            | Li<br>1,63  |            |
| Be<br>3,32 | B<br>5,77  | C<br>7,37  |            | Na<br>1,11  |            |
| Mg<br>1,51 | Al<br>3,39 | Si<br>4,63 |            | K<br>0,934  | Ca<br>1,84 |
| Zn<br>1,35 | Ga<br>2,81 | Ge<br>3,85 | As<br>2,96 | Pb<br>0,852 | Sr<br>1,72 |
| Cd<br>1,16 | In<br>2,52 | Sn<br>3,14 | Sb<br>2,75 | Cs<br>0,804 | Ba<br>1,90 |
| Hg<br>0,67 | Tl<br>1,88 | Pb<br>2,03 | Bi<br>2,18 |             |            |

Примечание: данные взяты из книги Киттеля [1].

ных свойств, но построили также полуколичественную теорию, позволяющую рассчитать равновесную электронную плотность, модуль всестороннего сжатия и энергию связи в металле  $E_{\text{tot}}$ . Хотя мы считали электронные волновые функции плоскими волнами, нам удалось учесть изменение энергии электронов, обусловленное наличием ионных остовов и вычислить дополнительную кинетическую энергию, связанную с наличием электронов остовов. Последние два эффекта были учтены в модели псевдопотенциала пустых остовов, и так как параметры этой модели были взяты из экспериментальных данных для атомов, а не для металлов, то мы все еще можем считать это описание микроскопическим. Мы могли бы пойти дальше и попытаться рассмотреть в рамках модели свободных электронов также некоторые другие характеристики металлов, например модули сдвига. По крайней мере в щелочных металлах эти упругие постоянные определяются электростатической энергией. Однако они настолько чувствительны к изменению электронных состояний, что лучше учитывать это изменение с самого начала.

### ЗАДАЧА 15.1. ДВУМЕРНЫЕ ЗОНЫ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

$\pi$ -зоны графита можно приближенно рассматривать как зоны двумерного электронного газа. Плотность состояний в двумерном пространстве волновых векторов равна  $2A/(2\pi)^2$ , где  $A$  — площадь кристалла, которую можно найти

так же, как мы нашли плотность состояний  $2\Omega/(2\pi)^3$  для трехмерного случая. На один атом приходится один  $\pi$ -электрон, так что и энергию Ферми  $E_F$  можно вычислить по аналогии со случаем трех измерений. Ее следует сравнить с полушириной  $\pi$ -зоны (в элементарной ячейке имеются два атома), которую можно найти из рисунка к задаче 3.3.

### **ЗАДАЧА 15.2. ТЕОРИЯ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ**

Вычислите волновой вектор, соответствующий энергии Ферми, для C, Si, Ge и Sn, минимизируя энергию (15.16), для гранецентрированной кубической решетки и для решетки типа алмаза. Значения  $k_F$ , приведенные для C, Si и Ge в ОПСЭ, найдены для плотности электронов в кристалле со структурой алмаза. Для Sn приведено значение, соответствующее металлическому состоянию (т. е. структура Sn берется не гранецентрированной кубической, но с такой же плотностью упаковки). Сравните отношение теоретических значений  $k_F$  для двух возможных структур олова, замечая, что удельный вес олова для структуры алмаза равен 5,75, а для структуры металлического белого олова 7,31.

### **ЗАДАЧА 15.3. $d^{-5}$ -ЗАВИСИМОСТЬ МОДУЛЯ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ**

Оцените модуль всестороннего сжатия для кристаллов C, Si и Ge, имеющих структуру алмаза. Сравните результаты с экспериментальными данными из табл. 7.1. Вычислив отношение  $B/k_F^5$ , проверьте теоретическую и экспериментальную зависимости  $d^{-5}$ .

### Краткое содержание

Псевдопотенциал решетки, вне зависимости от того, мал он или велик, может приводить к дифракции электронов, изменяющей форму электронных орбит в магнитном поле. Это изменение сопровождается некоторой перестройкой сферы Ферми, которая в этом случае называется поверхностью Ферми для почти свободных электронов. При увеличении псевдопотенциала изменение поверхностей Ферми и энергетических зон вблизи плоскостей брэгговского отражения становится еще заметнее. Псевдопотенциал изменяет и распределение зарядов, которое в свою очередь приводит к экранированию псевдопотенциала. Эффекты экранирования можно учесть с помощью теории возмущений. В первом приближении расчет можно выполнить для каждого атома в отдельности и затем, просуммировав все вклады, получить форм-фактор для экранированного псевдопотенциала; он пригоден и для описания дефектов в кристалле. Методом теории возмущений можно рассчитать также обусловленное дефектами электрическое сопротивление.

---

Обсуждавшееся в гл. 15 приближение свободных электронов настолько хорошо описывает свойства металла, что естественно рассматривать все связанные с псевдопотенциалом явления с помощью теории возмущений. Такой подход оказывается оправданным в простых металлах. Однако следует иметь в виду, что в качестве малого возмущения можно рассматривать только псевдопотенциал, а не истинный потенциал. Если бы мы взяли в качестве нулевого приближения газ свободных электронов и затем постепенно включили бы истинный потенциал, то это привело бы к появлению состояний с отрицательной энергией, соответствующих сильно связанным электронам на ионных остовах, что существенно изменило бы энергетический спектр электронного газа. Если же мы начнем с газа валентных электронов и затем включим псевдопотенциал, то влияние электронов остовов уже будет учтено в нем и действие псевдопотенциала окажется слабым. Именно такое предположение делается в теории псевдопотенциала пустых остовов, изображенного на рис. 15.3.

### 16.1. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ПО ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛУ

Обсудим последовательно все явления, связанные с наличием псевдопотенциала пустых остовов (15.13). Запишем полный псевдопотенциал металла в виде суммы псевдопотенциа-

лов  $w^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)$ , имеющих начало отсчета в точках расположения ионов  $\mathbf{r}_i$ :

$$W^0(\mathbf{r}) = \sum w^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i). \quad (16.1)$$

Влияние такого псевдопотенциала на свободные электроны, описываемые плоскими волнами, мы рассмотрим по теории возмущений. В вычисления войдут матричные элементы псевдопотенциала по плоским волнам типа (1.14). Удобно записать матричный элемент между состоянием с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и состоянием с волновым вектором  $\mathbf{k}+\mathbf{q}$  в виде

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}+\mathbf{q} | W^0 | \mathbf{k} \rangle &= \int \frac{e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}}{\Omega^{1/2}} W^0(\mathbf{r}) \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\Omega^{1/2}} d^3r = \\ &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} W^0(\mathbf{r}) d^3r. \end{aligned} \quad (16.2)$$

Мы видим, что матричный элемент является фурье-компонентой псевдопотенциала с волновым вектором, равным разности волновых векторов электронных состояний  $\mathbf{q}$ . В более точной теории псевдопотенциала, содержащейся в приложении 4, показано, что псевдопотенциал является оператором. Поэтому сомножители  $W^0(\mathbf{r})$  и  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  в последнем выражении из (16.2) нельзя менять местами. Матричный элемент при этом оказывается зависящим и от  $\mathbf{k}$ . Это не слишком большое усложнение, но ниже мы будем пользоваться вторым выражением в формуле (16.2), которое соответствует так называемому *локальному псевдопотенциалу*.

### Форм-фактор

Подставим в матричный элемент выражение (16.1) и перепишем этот матричный элемент в виде

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}+\mathbf{q} | W^0 | \mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{\Omega} \sum_i \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} w^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) d^3r = \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_i e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \int e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)} w^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) d^3r. \end{aligned} \quad (16.3)$$

В первом выражении мы поменяли местами сумму и интеграл. Во втором выражении ввели множитель  $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} = 1$ . Это позволяет представить матричный элемент в виде произведения, похожего на встречающееся в теории дифракции. Величина  $\mathbf{r}-\mathbf{r}_i$  под интегралом является переменной интегрирования. Вместо нее можно ввести новую переменную  $\mathbf{r}'$ , и тогда интеграл оказывается не зависящим от положения иона  $\mathbf{r}_i$ . Остаточная сумма определяется только расположением ионов и не

зависит от вида псевдопотенциала. Следовательно, матричный элемент можно записать в виде

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^0 | \mathbf{k} \rangle = S(\mathbf{q}) \omega_q^0, \quad (16.4)$$

где *структурный фактор*

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_a} \sum_i e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (16.5)$$

зависит только от расположения  $N_a$  ионов, составляющих кристалл. *Форм-фактор псевдопотенциала*

$$\omega_q^0 = \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} w^0(\mathbf{r}') d^3 r' \quad (16.6)$$

зависит только от сорта иона. Зависимость от положения иона входит сюда только через атомный объем  $\Omega_0 = \Omega/N_a$ . В приближении псевдопотенциала пустых остовов интеграл можно вычислить [см. (15.3)], но, однако, с соблюдением некоторых предосторожностей. Дело в том, что на больших расстояниях этот интеграл расходится. Расходимость можно ликвидировать, если заменить при вычислении интеграла  $w^0(\mathbf{r}')$  на  $w^0(\mathbf{r}')e^{-\kappa r'}$ , а затем в ответе устремить  $\kappa$  к нулю. Когда мы будем рассматривать экранирование, то такой множитель с отличным от нуля  $\kappa$  появится по физическим причинам; здесь же это просто математический прием. В полярных координатах, ось  $z$  которых выбрана по направлению  $\mathbf{q}$ , можно выполнить сначала интегрирование по углу

$$\omega_q = \frac{1}{\Omega_0} \int_{r_c}^{\infty} \int_0^{\pi} e^{-iqr' \cos \theta} \left( -\frac{Ze^2}{r'} \right) e^{-\kappa r'} 2\pi \sin \theta d\theta r'^2 dr' = -\frac{4\pi Ze^2 \cos q r_c}{\Omega_0 (q^2 + \kappa^2)}. \quad (16.7)$$

Мы видим, что при  $\kappa \rightarrow 0$  получается конечный результат. Ниже мы будем считать  $\kappa \neq 0$  и тем самым сохраним экранирование, уничтожающее кулоновское поле на больших расстояниях. Построим зависимость (16.7) с параметрами для алюминия (рис. 16.1). В (16.7) мы не пишем индекс нуль у  $\omega_q$ ; это означает, что  $\omega_q$  — экранированный псевдопотенциал. Зависимость (16.7), изображенная графически на рис. 16.1, имеет типичный для таких кривых вид. По осям отложены безразмерные величины. Для сравнения точками показаны значения модельного потенциала, обсуждаемого в приложении 4. Эти значения получены путем детального численного расчета, результаты которого для всех простых металлов приводятся в таблицах (имеющихся, например, в книге Харрисона [58], стр. 346). При рассмотрении эффектов экранирования мы увидим, что  $\omega_q$  при малых  $q$  должно стремиться к величине



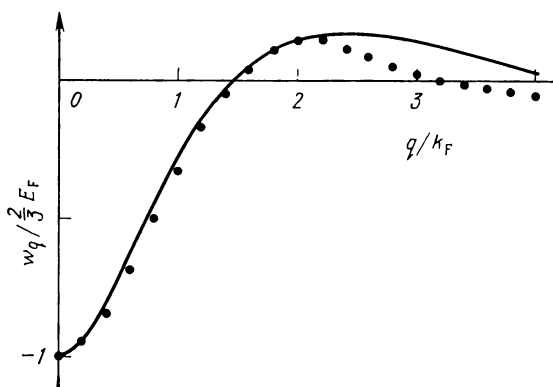


Рис. 16.1. Зависимость форм-фактора (16.7), найденного в модели псевдопотенциала пустых остовов для алюминия, от волнового вектора. Точки соответствуют модельному потенциалу из работы Анималу и Хейне [76]. Значение  $r_c$  выбрано так, что обе кривые пересекают ось абсцисс в одной точке.

$-2/3 E_F$ , где  $E_F$  — энергия Ферми. Обе кривые на рисунке стремятся к этому пределу. Значение  $r_c$  выбрано здесь так, чтобы обе кривые первый раз пересекали ось абсцисс в одной и той же точке. Соответствующие значения  $r_c$  для всех простых металлов и некоторых других элементов приведены в табл. 16.1. Мы увидим, что большинство физических величин зависит в основном (или только) от значений форм-фактора для  $q$  в интервале  $1,4k_F < q < 2k_F$ . Обе кривые практически совпадают в этой области (исключением являются гомеоплярные кристаллы, для которых существенны значения  $q = 1,1k_F$ , и поэтому погрешности, связанные с нашей моделью, велики. Этот вопрос обсуждается в гл. 18). При больших  $q$  обе кривые плохо передают зависимость от  $q$ , но, так как форм-фактор плавно стремится к нулю при больших  $q$ , детальное поведение кривых в этой области не слишком существенно. Имея такую кривую либо значения  $r_c$ , по которым можно ее построить с помощью формулы (16.7), мы располагаем полной информацией о взаимодействии электронов и ионов. Применяя теорию возмущений и вычисляя соответствующие структурные факторы, мы можем рассчитать все интересующие нас физические величины.

#### Вычисление $r_c$ по атомным параметрам

Еще один возможный метод расчета  $r_c$  был предложен Ашкрофтом [98]. Он определял  $r_c$  по незэкранированному псевдопотенциалу пустых остовов (15.13) из условия равенства энергии связанного валентного  $s$ -состояния и экспериментального значения энергии, необходимой для удаления  $s$ -электрона из

Таблица 16.1

Радиусы ионных остовов (в Å) в модели псевдопотенциала пустых остовов

| 2          | 3          | 4          | 5          | 6          | 7         | 9          | 10         |
|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|
|            |            |            |            |            |           | Li<br>0,92 |            |
| Be<br>0,58 | B<br>0,44  | C<br>0,37  |            | O<br>0,42  |           | Na<br>0,96 |            |
| Mg<br>0,74 | Al<br>0,61 | Si<br>0,56 | P<br>0,51  | S<br>0,47  | Cl<br>0,5 | K<br>1,20  | Ca<br>0,90 |
| Zn<br>0,59 | Ga<br>0,59 | Ge<br>0,54 | As<br>0,51 | Se<br>0,50 |           | Rb<br>1,38 | Sr<br>1,14 |
| Cd<br>0,65 | In<br>0,63 | Sn<br>0,59 | Sb<br>0,56 | Te<br>0,54 |           | Cs<br>1,55 | Ba<br>1,60 |
| Hg<br>0,66 | Tl<br>0,60 | Pb<br>0,57 | Bi<br>0,57 |            |           |            |            |

Примечание: эти же значения радиусов приведены в ОПСЭ. Большинство значений соответствует  $\omega_q=0$  для тех же значений  $q$ , что и в модельном потенциале Анималу и Хейне [76] и Анималу [77]. Значения  $q$ , соответствующие первому пересечению потенциала с горизонтальной осью, взяты из работы Коэна и Хейне ([93], стр. 235) для всех элементов, кроме O, S, Cl, Rb и Cs. Для O, S и Cl значения взяты для псевдопотенциала из работы Коэна и Хейне [93], а для Rb и Cs — из работы Ашкрофта и Лангрета [88].

атома. Хотя найденные таким способом значения хорошо согласуются с данными из табл. 16.1, мы все же предпочитаем пользоваться последними, так как они получены не из картины изолированных атомов, а из картины металла. Процедура вычисления значений  $r_c$  по потенциалам ионизации атомов описана в задаче 16.2.

Ашкрофт [98] отмечает, что эти значения радиусов остовов металлических ионов приблизительно равны значениям ионных радиусов (см. разд. 13.5), определяющих постоянную решетки ионных кристаллов. Сопоставление можно провести, используя данные из ОПСЭ, где имеются и значения  $r_i$ , и значения  $r_c$ . Такое совпадение «размеров ионов» представляется интересным, несмотря на то что оно получено в грубом приближении.

Следует отметить, что кривые типа изображенных на рис. 16.1 получаются только для  $q \neq 0$ . При  $q=0$  результат проще получить суммированием всех вкладов в полную энергию связи, подобно тому как мы делали в гл. 15. Отметим, однако, что при вычислении энергии связи в гл. 15 мы пользовались теми же значениями  $r_c$ , которые брали здесь при расчете  $\omega_q$  для  $q \neq 0$ . По-видимому, таким необычным свойством обладает только псевдопотенциал пустых остовов.

Полезно обсудить физическую причину появления такой величины, как псевдопотенциал. Тот способ, каким он вводится здесь, или, точнее, в приложении 4, создает впечатление, что псевдопотенциал по сути квантового происхождения. В действительности же его возникновение можно понять и с позиций классической физики: электрон с большой энергией перемещается *быстрее* там, где потенциальная яма глубже. По этой причине вблизи от глубоких потенциальных ям электронная плотность оказывается меньше. При рассмотрении валентных электронов оказывается, что существенную роль играют лишь те электроны с большими энергиями, которые, несмотря на наличие потенциала притяжения к ионам, испытывают эффективное отталкивание от них. Однако, с другой стороны, *полная* электронная плотность (учитывающая электроны остовов) больше там, где потенциальный рельеф глубже.

При анализе компенсации разных вкладов в энергию следует отметить, что использование теории возмущений оказывается возможным не из-за малости  $\psi_q$ . Можно легко оценить величину форм-фактора в отсутствие вклада с отталкиванием. Для этого в формуле (16.7) надо взять  $r_c=0$ . Величина форм-фактора при этом увеличивается, но качественно поведение его не изменится. Определяющим является знакопеременная зависимость форм-фактора от  $q$ , при которой не возникает связанных состояний. Именно это и обеспечивает сходимость ряда теории возмущений, что видно из рис. 15.3, где изображена координатная зависимость псевдопотенциала. Глубокие потенциальные ямы, ответственные за формирование состояний остовов, здесь отсутствуют.

## 16.2. ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ В ИДЕАЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ

Обсудим теперь структурный фактор (16.5). Вычислим его сначала для идеального кристалла. Так как взаимодействие электронов с кристаллической решеткой сводится к дифракции электронов на этой решетке, то мы перейдем к изложению теории дифракции на решетке. Идеальный кристалл можно охарактеризовать набором векторов трансляций  $\mathbf{T}$ , переводящих каждый ион кристалла (кроме ионов у поверхности) в положение, занимавшееся ранее точно таким же ионом. Как указывалось в разд. 3.3, три не лежащие в одной плоскости наименьшие трансляции такого типа называются векторами *элементарных трансляций*  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$ . Для гранецентрированного кубического кристалла, рассматривавшегося в разд. 3.1, такими векторами являются  $[011] a/2$ ,  $[101] a/2$  и  $[110] a/2$ . Расстояние между ближайшими соседями равно  $d = a\sqrt{2}/2$ . Замена одного из этих векторов, например, на  $[01\bar{1}]$  дает эквивалентный на-

бор. Для объемноцентрированной кубической решетки такими векторами являются  $[\bar{1}\bar{1}1] a/2$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}] a/2$  и  $[11\bar{1}] a/2$ , а расстояние между ближайшими соседями равно  $a\sqrt{3}/2$ . Для любой из этих структур положение произвольного иона в кристалле относительно другого произвольного иона, выбранного за начало отсчета, можно задать следующими векторами трансляций:

$$\mathbf{T} = n_1 \boldsymbol{\tau}_1 + n_2 \boldsymbol{\tau}_2 + n_3 \boldsymbol{\tau}_3, \quad (16.8)$$

где  $n_i$  — целые числа. В гексагональной плотноупакованной решетке, например в кристаллах типа алмаза или цинковой обманки, такой набор векторов задает положения только половины всех ионов; вблизи каждого из этих ионов можно поместить второй ион на расстоянии  $\tau$ , которое не является вектором трансляции решетки. В этом случае говорят, что в элементарной ячейке кристалла имеются два иона. Для вычисления структурных факторов удобно задавать положения ионов векторами (16.8). Пусть кристалл имеет форму параллелепипеда, изображенного на рис. 15.1, необязательно прямоугольного, с ребрами  $N_1 \boldsymbol{\tau}_1$ ,  $N_2 \boldsymbol{\tau}_2$  и  $N_3 \boldsymbol{\tau}_3$  (рис. 16.2). Если в элементарной ячейке имеется один ион, то весь кристалл содержит  $N_a = N_1 N_2 N_3$  ионов. Такая геометрия кристалла наиболее удобна для рассмотрения, а поскольку изучаемые нами физические величины по сути не зависят от формы кристалла, мы вправе рассматривать кристалл такой формы.

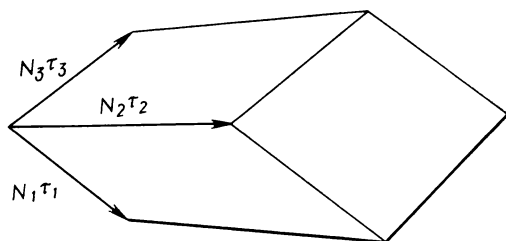


Рис. 16.2. Возможный выбор геометрии кристалла, имеющего векторы трансляции  $\boldsymbol{\tau}_1$ ,  $\boldsymbol{\tau}_2$  и  $\boldsymbol{\tau}_3$ . В кристалле содержится  $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$  элементарных ячеек. На границах кристалла вводятся периодические граничные условия.

Наложим на поверхности кристалла периодические граничные условия таким же способом, как мы это делали, записывая равенство (15.1), но теперь вместо (15.2) условия, наложенные на волновой вектор плоской волны, описывающей любое электронное состояние, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \cdot N_1 \boldsymbol{\tau}_1 &= 2\pi m_1, \\ \mathbf{k} \cdot N_2 \boldsymbol{\tau}_2 &= 2\pi m_2, \\ \mathbf{k} \cdot N_3 \boldsymbol{\tau}_3 &= 2\pi m_3, \end{aligned} \quad (16.9)$$

где  $m_i$  — целые числа. Если все  $\tau_i$  взять взаимно перпендикулярными, то (16.9) сведется к (15.2). Можно показать прямой постановкой, что условия (16.9) выполняются, если  $\mathbf{k}$  задать в виде

$$\mathbf{k} = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{k}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{k}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{k}_3, \quad (16.10)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \frac{(2\pi\tau_2 \times \tau_3)}{\tau_1 \cdot (\tau_2 \times \tau_3)}, \\ \mathbf{k}_2 &= \frac{(2\pi\tau_3 \times \tau_1)}{\tau_2 \cdot (\tau_3 \times \tau_1)}, \\ \mathbf{k}_3 &= \frac{(2\pi\tau_1 \times \tau_2)}{\tau_3 \cdot (\tau_1 \times \tau_2)}. \end{aligned} \quad (16.11)$$

Соотношения (16.11) аналогичны (15.22) и определяют сетку допустимых значений  $\mathbf{k}$ , изображенную на рис. 15.2.

Разность волновых векторов для двух любых плоских волн можно записать в таком же виде. Поэтому структурный фактор (16.5) в явном виде запишется так:

$$\mathcal{S}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_a} \sum_i \exp \left\{ -i \left[ \frac{m_1}{N_1} \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_i + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_i + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}_i \right] \right\}. \quad (16.12)$$

Если в элементарной ячейке имеется один ион, то каждое  $\mathbf{r}_i$  можно записать в виде

$$\mathbf{r}_i = n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2 + n_3 \tau_3, \quad (16.13)$$

где  $0 \leq n_1 < N_1$ ,  $0 \leq n_2 < N_2$ ,  $0 \leq n_3 < N_3$ .

Сумму в (16.12) можно записать в виде произведения трех сумм:

$$\mathcal{S}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_1} \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{-i2\pi n_1 \frac{m_1}{N_1}} \frac{1}{N_2} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{-i2\pi n_2 \frac{m_2}{N_2}} \frac{1}{N_3} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{-i2\pi n_3 \frac{m_3}{N_3}}. \quad (16.14)$$

Каждая из этих трех сумм является геометрической прогрессией вида

$$\frac{1}{N_i} \sum_{n_i=0}^{N_i-1} \left( e^{-i2\pi \frac{m_i}{N_i}} \right)^{n_i} = \frac{1 - e^{-i2\pi m_i}}{1 - e^{-i2\pi \frac{m_i}{N_i}}}. \quad (16.15)$$

Это выражение отлично от нуля, только если  $m_i$  является целым кратным  $N_i$ . В этом случае сумма просто равна единице. Структурный фактор отличен от нуля только в том случае,

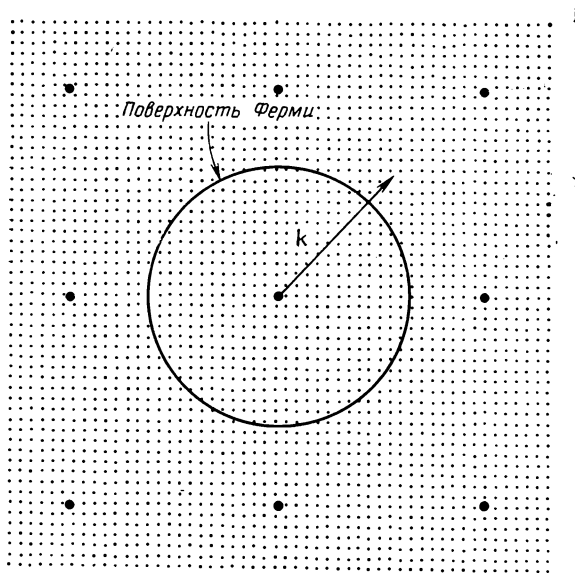


Рис. 16.3. Та же сетка значений волнового вектора, разрешенных периодическими граничными условиями, что и на рис. 15.2. Точками показаны значения нескольких волновых векторов. Расстояние между ними и геометрия расположения соответствуют простой кубической решетке, состоящей из 6859 ионов (см. задачу 16.1). В качестве примера показан некоторый волновой вектор  $k$ .

когда аналогичные условия выполняются одновременно для всех трех сумм. Это дает для  $q$  условие

$$q = m_1' k_1 + m_2' k_2 + m_3' k_3, \quad (16.16)$$

где  $m_i'$  — снова целые числа. Волновые векторы такого вида называют решеточными волновыми векторами или *векторами обратной решетки*. Наименьшие векторы, удовлетворяющие равенству (16.11), называют *основными периодами* обратной решетки. Они были определены в разд. 3.3 и для простой кубической решетки изображены на рис. 16.3.

Если в элементарной ячейке имеются два иона, то в сумме  $S(q)$  появляется дополнительное слагаемое, и структурный фактор для каждого значения  $q$  вместо единицы оказывается равным величине

$$S(q) = (1 + e^{-iq \cdot r}) \frac{1}{2}. \quad (16.17)$$

Этим завершается определение псевдопотенциала, являющегося возмущением в идеальной решетке. Мы вычислили матричный элемент между состояниями, описываемыми плоскими волнами.

В методе псевдопотенциала волновые функции таких состояний являются волновыми функциями нулевого приближения. Мы нашли, что матричный элемент отличен от нуля, только если разность волновых векторов двух связанных этим матричным элементом состояний равна вектору обратной решетки. Если в элементарной ячейке имеется один ион (как, например, в гранецентрированной или объемноцентрированной кубической решетке), то в этом случае матричный элемент равен форм-фактору псевдопотенциала (16.7), соответствующему указанной разности волновых векторов.

Случай нескольких ионов в элементарной ячейке мы рассмотрим только в гл. 18, где теория псевдопотенциала применяется к полупроводникам. В этом случае матричный элемент будет иметь вид произведения структурного фактора (16.17) на форм-фактор псевдопотенциала. При изучении деформированных кристаллов или кристаллов с дефектами необходимо вычислять структурный фактор заново по формуле (16.5). Однако эту процедуру мы отложим до тех пор, пока она действительно понадобится нам.

Способ вычисления матричных элементов такого типа зависит от того, какую физическую величину мы хотим оценить. Рассмотрим теперь дифракцию электронов на псевдопотенциале; при этом мы получим *приближение почти свободных электронов*. Мы установим связь этого подхода с другими методами, использующимися при исследованиях электронной структуры других систем. Затем мы учтем экранирование псевдопотенциала, которое нам нужно для получения правильной величины форм-фактора. Наконец, мы воспользуемся квантовомеханической теорией возмущений, чтобы рассмотреть рассеяние электронов на дефектах и найти изменение энергии кристалла при его деформировании.

### 16.3. ДИФРАКЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЕ

Векторы обратной решетки хорошо известны из теории дифракции. Любая волна, электронная или электромагнитная, может испытывать дифракцию только в том случае, если изменение волнового вектора при дифракции равно вектору обратной решетки. В противном случае рассеянные различными ионами волны интерферируют друг с другом так, что интенсивность дифрагированной волны оказывается равной нулю. Только при такой дифракции, когда  $\mathbf{q}$  оказывается равным вектору обратной решетки, фазы рассеянных волн складываются. Следовательно, волна с волновым вектором  $\mathbf{k}$  может перейти в результате дифракции в состояние с волновым вектором  $\mathbf{k}'$  только в том случае, когда  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ , где  $\mathbf{q}$  — вектор

обратной решетки. Более того, дифрагированная волна будет иметь ту же частоту, что и падающая электромагнитная волна (или ту же энергию в случае электронного пучка). Отсюда следует, что  $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$ . Подстановка первого условия во второе дает  $|\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2 = k^2$ . Отсюда получается условие Брэгга для дифракции

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} = -\frac{q^2}{2}, \quad (16.18)$$

которое означает, что дифракцию может испытывать только тот электрон, волновой вектор которого лежит в плоскости, делящей пополам один из векторов обратной решетки. Учтем, что если  $\mathbf{q}$  является вектором обратной решетки, то  $(-\mathbf{q})$  — тоже вектор обратной решетки. Такие плоскости, называемые *плоскостями брэгговского отражения*, для простой кубической решетки изображены на рис. 16.4. Обычно явление дифракции наблюдается, если в кристалл извне приходят волны разных частот, например рентгеновские лучи. Большинство из них просто проходит через кристалл, не испытывая дифракции, так как они не удовлетворяют условию Брэгга. Те же волны, которые удовлетворяют условию (16.18), испытывают дифракцию и выходят из кристалла в направлении  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ . Они и дают известные дифракционные пятна Лауэ. В металлах нас интересуют волны, рас-

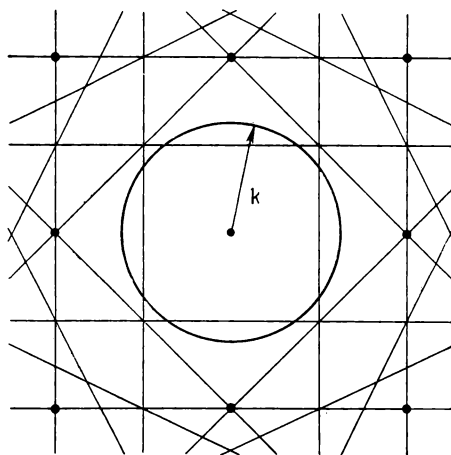


Рис. 16.4. Векторы обратной решетки и плоскости брэгговского отражения для кристалла, изображенного на рис. 16.3. Мы рассматриваем кристалл существенно большего размера. При этом сетка допустимых значений волнового вектора становится такой мелкой, что ее можно не рисовать. Величина векторов обратной решетки при этом не меняется. Изображенный на рисунке волновой вектор  $\mathbf{k}$  не удовлетворяет условию Брэгга.



пространяющиеся *внутри* кристалла. Большинство из них не удовлетворяет условию Брэгга и не дифрагирует. Именно поэтому теория свободных электронов из гл. 15 так хорошо описывает почти все электронные свойства металлов. Однако при наличии внешнего поля мы можем изменить направление движения электронов (ускорение электронов внешним полем уже рассматривалось в разд. 2.3) и направить их один за другим в плоскости брэгговского отражения. Все эти электроны будут испытывать дифракцию. Изучением таких явлений в металлах занимается *фермиология*. Хотя затронутый вопрос и не является для нас основным, некоторую связь с интересующими нас проблемами он имеет, и поэтому мы его здесь обсудим.

Из-за большой проводимости в металлах можно создавать только очень малые *электрические* поля. Поэтому электрон за время свободного пробега между столкновениями с дефектами или с поверхностью приобретает очень небольшое ускорение. Если при этом он не попадает в плоскость брэгговского отражения, то и дифракции он не испытывает. Так как большинство электронов оказывается «нечувствительным» к присутствию кристаллической решетки, то электропроводность с хорошей точностью описывается моделью свободных электронов. Об этом мы уже говорили раньше.

С другой стороны, можно приложить достаточно сильное *магнитное* поле. При наличии однородного магнитного поля свободные электроны движутся по круговым орбитам, характеризующимся частотой обращения  $\omega_c = eH/mc$ , называемой *циклотронной частотой*. В этой формуле  $\omega_c$  записано в радианах в секунду, если заряд  $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$  ед. СГСЭ,  $H$  задано в гауссах, масса  $m = 9,1 \cdot 10^{-28}$  г и  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см/с. Частота  $\omega_c$  равна  $1,76 \cdot 10^{10}$  рад/с при напряженности поля 1 кГс. В чистых металлах при низких температурах и в сильных магнитных полях время, которое электрон проводит между столкновениями с дефектами, может оказаться достаточно большим для того, чтобы он успел много раз обернуться по круговой орбите. Волновой вектор электрона  $k$  при этом вращается с такой же скоростью и, как видно из рис. 16.4, много раз пересекает плоскость брэгговского отражения. Но из-за наличия периодического потенциала в кристалле электрон дифрагирует при каждом таком пересечении, поэтому круговые орбиты в кристалле не реализуются. Поведение электрона понять нетрудно. Рассмотрим электрон с волновым вектором  $k$ , расположенным в плоскости рис. 16.4. Пусть магнитное поле приложено перпендикулярно плоскости рисунка в таком направлении, что скорость электрона и его волновой вектор вращаются против часовой стрелки. Соответствующая ситуация изображена на рис. 16.5, а. Когда вектор  $k$  достигает верхней плоскости брэг-

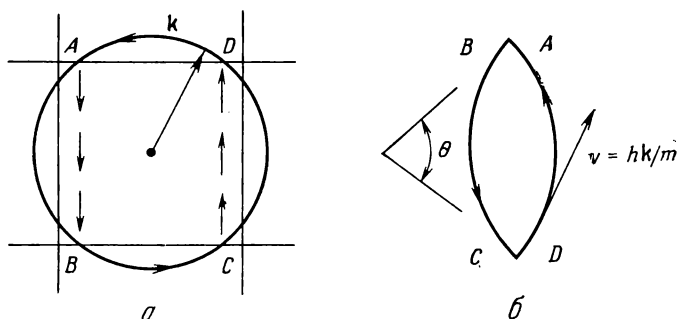


Рис. 16.5. Однородное магнитное поле, приложенное перпендикулярно плоскости чертежа, приводит к вращению волнового вектора электрона, изображенного на рис. 16.5, а. Когда волновой вектор достигает точки *A*, он испытывает дифракцию и попадает в точку *B*, затем в точку *C*, далее в *D* и, наконец, снова в *A*. При этом орбита электрона оказывается замкнутой. Движение электрона в прямом пространстве изображено на рис. 16.5, б. Размеры получающихся орбит зависят от напряженности поля.

говского отражения в точке *A*, он уменьшается на величину такого вектора обратной решетки, который этой плоскостью брэгговского отражения делится пополам, и скачком превращается в волновой вектор в точке *B*. Затем, продолжая вращаться с этой же скоростью, он достигает точки *C*, благодаря дифракции переходит в точку *D* и затем снова попадает в свое исходное положение.

Время, необходимое для совершения всего этого цикла, равно деленному на  $2\pi$  произведению длины дуги, по которой движется электрон ( $2\theta$ ), на время, нужное свободному электрону для завершения круговой орбиты в магнитном поле. Циклотронная частота оказывается при этом более высокой, чем у свободных электронов. Так как скорость электронов в некоторый момент времени равна величине  $\hbar k/m$ , взятой в тот же момент времени, то мы можем проследить за перемещением электрона внутри самого кристалла. Орбита в прямом пространстве изображена на рис. 16.5, б. Она состоит из таких же дуг, но повернутых на  $90^\circ$  относительно дуг на рис. 16.5, а. Реальная орбита, естественно, должна быть плавной. Размер орбиты в прямом пространстве уменьшается при увеличении поля, но всегда оказывается намного больше постоянной решетки. Таким же способом мы могли бы построить орбиту и для другого электрона, движущегося в начальный момент, например, направо на рис. 16.5, а, либо для электрона, перемещающегося первоначально со скоростью под углом  $45^\circ$  к вертикали (или горизонтально). Аналогично орбита электрона, движущегося со скоростью, имеющей компоненту вдоль поля, будет переходить в орбиту, выводящую электрон из плоскости, перпендикулярной

полю. Так как форму орбиты в кристалле можно изучать прямыми экспериментальными методами, то справедливость такого дифракционного описания можно проверить, что и было сделано (см. работы Харрисона и Вебба [64] или Крэкнелла [101]). Поведение электронов и соответствующие изменения формы их орбит могут быть весьма сложными, хотя явление дифракции по своей сути очень простое. Наше рассмотрение, проведенное для простой кубической решетки, можно обобщить и на случай гранецентрированной кубической и объемноцентрированной кубической решеток.

#### 16.4. ЗОНЫ ПОЧТИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТЕЙ ФЕРМИ

Установим теперь связь результатов этой главы с зонной картиной электронного спектра, введенной нами в разд. 2.1. Рассматриваемые кристаллы имеют трансляционную симметрию простой кубической решетки. Для описания электронных состояний мы использовали волновые векторы, область изменения которых была ограничена зоной Бриллюэна. При этом любой волновой вектор, отличающийся от волнового вектора в пределах зоны Бриллюэна на вектор обратной решетки, мы называли *эквивалентным волновым вектором*. В приближении почти свободных электронов нам пришлось рассматривать волновые векторы для большинства состояний, лежащие вне зоны Бриллюэна. Такое рассмотрение носит название *схемы расширенных зон*. Она наиболее удобна для описания свойств металлов. Чтобы связать энергетический спектр свободных электронов со спектром в зоне Бриллюэна, заметим, что область обратного пространства, содержащая точку  $\mathbf{k}=0$  и ограниченная по любому направлению ближайшими плоскостями брэгговского отражения, является первой зоной Бриллюэна. В простой кубической решетке — это куб, изображенный на рис. 16.4. Тогда энергию электрона  $E=\hbar^2 k^2/2m$  с  $\mathbf{k}$ , лежащим вне зоны Бриллюэна, можно изобразить в виде функции эквивалентного вектора  $\mathbf{k}-\mathbf{q}$ , который лежит уже в пределах зоны Бриллюэна. Такая процедура использовалась нами на рис. 2.2, б, где изображены энергетические зоны в модели почти свободных электронов. Как показано на рис. 16.6, именно таким образом состояния в треугольных областях, расположенные *вне* первой зоны Бриллюэна, и содержащиеся в них сегменты поверхности Ферми приводятся в первую зону Бриллюэна. В результате мы получаем так называемую *схему приведенных зон*. Нетрудно увидеть, что эти преобразованные состояния образуют вторую энергетическую зону в первой зоне Бриллюэна. Поверхность

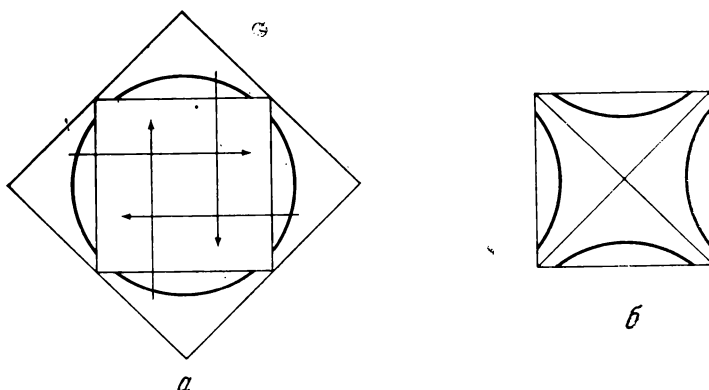


Рис. 16.6. *а* — перемещение областей пространства волновых векторов, переводящее волновой вектор каждого состояния в эквивалентное положение внутри зоны Бриллюэна. *б* — поверхность Ферми во второй энергетической зоне в схеме приведенных зон.

Ферми этой второй зоны состоит из шести сегментов сферы, расположенных у шести граней зоны Бриллюэна.

Так как состояния на противоположных гранях зоны Бриллюэна являются эквивалентными, можно повторить построение энергетических зон и соответствующих поверхностей Ферми в зонах Бриллюэна, построенных относительно каждого возможного вектора обратной решетки. Это построение выполнено на рис. 16.7. Такой способ дает *схему повторяющихся зон*. При этом видно, что поверхность Ферми для второй энергетической зоны состоит (для простой кубической решетки) из трех замкнутых сегментов, имеющих форму линзы. Преимущество такого способа изображения состоит в том, что здесь нет никаких резких изменений волнового вектора, так как при этом два волновых вектора, связанных условием дифракции, оказываются отложенными в одной точке. Изображенная на рис. 16.5 электронная орбита соответствует некоторому сечению поверхности Ферми и имеет форму этого сечения. Таким образом, при наличии магнитного поля каждая орбита соответствует в схеме повторяющихся зон некоторому сечению поверхности Ферми. По этой причине именно схема повторяющихся зон используется при изучении электронных орбит в металлах.

### Поверхность Ферми для свободных электронов

Построить поверхность Ферми в схеме повторяющихся зон несложно. Вспомним, что поверхность Ферми состоит из сегментов сфер, центры которых соответствуют всем возможным векторам обратной решетки. Поэтому можно начать с того, что

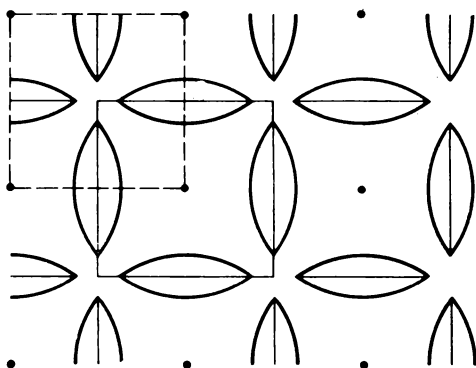


Рис. 16.7. Та же поверхность Ферми во второй энергетической зоне, что и изображенная на рис. 16.6, но в схеме повторяющихся зон. Зону Бриллюэна и соответствующую поверхность Ферми можно построить в этом случае относительно любого узла обратного пространства. Два возможных построения выполнены штриховой и сплошной линиями.

построить сферы Ферми с центрами во всех точках, соответствующих векторам обратной решетки. Тогда видно, что поверхность Ферми, например, второй энергетической зоны является поверхностью, которая выделяет в пространстве волновых векторов область перекрытия двух соседних сфер. Поэтому, чтобы построить поверхность Ферми для некоторой энергетической полосы, зону Бриллюэна можно выбрать относительно любой точки обратного пространства, так как при периодическом продолжении все равно получится полная поверхность Ферми. **Пример** простого кубического кристалла изображен на рис. 16.7, где показана поверхность Ферми для второй энергетической зоны. Поверхность Ферми первой энергетической зоны отделяет области, расположенные внутри одной сферы, от областей, не попадающих внутрь сфер вообще. Эта поверхность имеет «огранку» алмаза с несколько вогнутыми гранями. Такой же процедурой можно воспользоваться и для других кристаллических структур. Для алюминия обратная решетка является гранецентрированной кубической. Так как на каждый атом (и на каждую элементарную ячейку) приходится три электрона, то имеется достаточно электронов для заполнения одной целой энергетической зоны и еще половины зоны. При этом сфера Ферми оказывается в 1,5 раза больше зоны Бриллюэна. Чтобы построить поверхность Ферми, нужно построить сферы и подсчитать число сфер, в которые попадает данный волновой вектор  $\mathbf{k}$ . Результат показан на рис. 16.8. Первая энергетическая зона полностью заполнена, и для нее поверхности Ферми нет. Но в следующих трех зонах поверхность Ферми проходит.

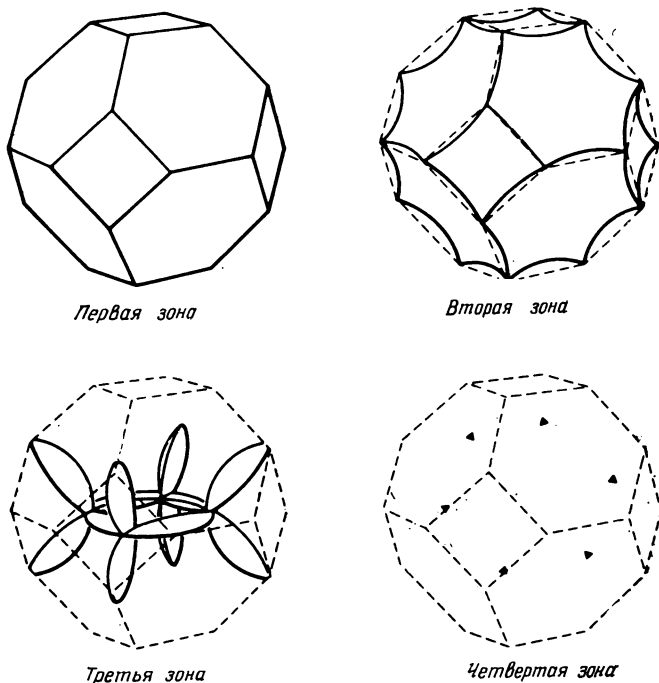


Рис. 16.8. Поверхность Ферми для алюминия. Зоны Бриллюэна сдвинуты в третью и четвертую энергетические зоны (по аналогии со штриховым квадратом на рис. 16.7).

Отметим, что это построение чисто геометрическое. От параметров данного материала зависят только размеры поверхности Ферми, форма же остается одинаковой и зависит только от валентности и кристаллической структуры.

#### Поправки для почти свободных электронов

Для свободных электронов такое построение является точным. Но в реальных кристаллах оно дает только приближенное описание электронных орбит. Это объясняется нашим предположением о том, что псевдопотенциал настолько слаб, что электроны с волновыми векторами, не лежащими точно в плоскостях брэгговского отражения, его просто «не чувствуют». В этом случае псевдопотенциал не оказывает почти никакого влияния на форму электронных орбит. Орбиты определяются только геометрией расположения плоскостей брэгговского отражения. В гл. 17 мы увидим, что псевдопотенциал оказывает воздействие и на электроны с волновыми векторами *вблизи*

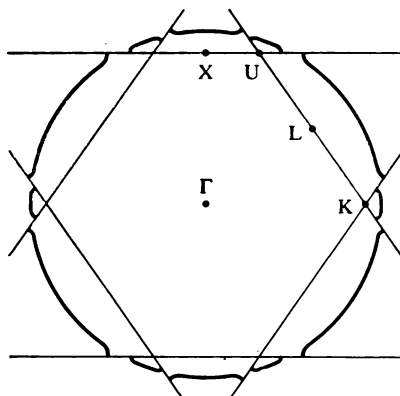


Рис. 16.9. Сечение плоскостью (110) поверхности Ферми алюминия в схеме расширенных зон. Видны разрывы поверхности Ферми на плоскостях брэгговского отражения (см. книгу Харрисона [58]).

плоскостей брэгговского отражения. Вследствие этого дифракция электронов начинается еще до того, как оказывается выполненным условие Брэгга (16.18). По этой причине электронные орбиты оказываются закругленными в уголках. Резкие изломы типа изображенных на рис. 16.5, б в реальных кристаллах отсутствуют. Такое же сглаживание уголков происходит и на поверхности Ферми. Поэтому экспериментальное исследование поверхностей Ферми дает прямую информацию о величине дифракции и, следовательно, о величине псевдопотенциала. Следует отметить, что эти экспериментальные исследования позволили в полной мере осуществить проверку рассматриваемой здесь теории псевдопотенциала. Однако обсуждать этот вопрос подробно мы здесь не будем.

Сглаживание поверхностей Ферми в схеме повторяющихся зон также соответствует некоторому искажению сферы Ферми для свободных электронов в схеме расширенных зон. Это искажение рассчитывалось для алюминия, соответствующая поверхность Ферми изображена на рис. 16.9. Полная площадь поверхности Ферми при этом уменьшается, и, как мы увидим ниже, аналогичный эффект в ковалентных кристаллах приведет к тому, что поверхность Ферми будет состоять из нескольких несвязанных кусков.

## 16.5. РАССЕЯНИЕ НА ДЕФЕКТАХ

Прежде чем обсуждать эффекты экранирования, рассмотрим влияние дефектов кристаллической решетки на дифракцию электронов. Простейшим дефектом является вакансия. Она со-

ответствует отсутствию иона в некотором узле  $\mathbf{r}_0$ . Любое такое нарушение правильной кристаллической структуры требует нового расчета структурного фактора (16.5). Запишем в этом выражении сумму со штрихом, чтобы указать на пропуск члена с  $i=0$ , и разделим теперь на  $N_a-1$ , чтобы и здесь учесть отсутствие одного иона. Тогда

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{(N_a - 1)} \sum' e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (16.19)$$

Выполним расчет сначала для волнового вектора  $\mathbf{q}$ , равного вектору обратной решетки идеального кристалла. Все фазовые множители равны единице, а так как теперь имеется  $N_a-1$  ионов, то и вся сумма по-прежнему равна единице. Однако при этом происходит некоторое уменьшение матричных элементов, связанное с изменением величины объема, приходящегося на один атом. Величина атомного объема немного возросла. Мы пренебрежем этим эффектом при расчете рассеяния, но сохраним его в вычислениях полной энергии, чтобы найти по нему энергию образования вакансии (Харрисон [58], стр. 332). При расчетах полной энергии удобнее считать, что перераспределение атомов при образовании вакансии происходит при постоянном полном объеме кристалла. В расчетах рассеяния такая точность не нужна, и можно, как мы здесь и поступили, просто убрать один атом, что значительно проще и удобнее.

Выполним теперь такой же расчет в случае, когда  $\mathbf{q}$  не равно вектору обратной решетки. Сумма по всем  $\mathbf{r}_i$  давала раньше нуль, теперь же суммирование по всем  $\mathbf{r}_i$  кроме  $\mathbf{r}_0$ , дает

$$S(\mathbf{q}) = -e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0} / (N_a - 1) \simeq -\frac{1}{N_a}. \quad (16.20)$$

(Для выполнения последнего равенства мы выбрали начало отсчета в узле вакансии. Фазовый множитель в любом случае не изменяет результата, так как сечение рассеяния пропорционально квадрату матричного элемента.)

Таким образом, с возникновением вакансии связано появление малого матричного элемента —  $w_q/N_a$ , связывающего *каждую* пару состояний. Будем называть теперь этот эффект не дифракцией, а *рассеянием*. В гл. 1 мы уже обсуждали теорию рассеяния, и здесь нам будет достаточно наметить путь вычислений и выписать результаты. Когда некоторое электронное состояние оказывается связанным с континуумом других состояний, как это имеет место в нашем случае, мы можем вычислить вероятность (в единицу времени) перехода электрона из этого состояния в любое другое. Чтобы получить полную вероятность перехода, нужно просуммировать все такие веро-



ятности. Фактически следует выполнить интегрирование по всем состояниям с одинаковой энергией или для электронов вблизи поверхности Ферми взять интеграл по некоторой площади поверхности Ферми  $A_{FS}$ . В теории явлений переноса показывается, что правильное выражение для вероятности перехода содержит еще множитель  $(1 - \cos \theta)$ , где  $\theta$  — угол рассеяния. В результате такого расчета получается следующее выражение для вероятности перехода в единицу времени (см., например, книгу Харрисона [94], стр. 219):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= \frac{\pi \Omega}{\hbar} \frac{dN}{dE} \frac{1}{A_{FS}} \int |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle|^2 (1 - \cos \theta) dA_{FS} = \\ &= \frac{\Omega k_F m}{2\pi \hbar^3} \int_0^\pi |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta. \end{aligned} \quad (16.21)$$

Здесь  $dN/dE$  — плотность электронных состояний в расчете на единичную энергию и на единичный угол. На поверхности Ферми эта величина равна  $3N/(2E_F)$ . Используя цилиндрическую симметрию подынтегрального выражения (рис. 16.10), мы преобразовали интеграл по поверхности Ферми в интеграл по углу рассеяния  $\theta$ . При этом матричный элемент тоже зависит только от угла. Из простых тригонометрических соображений следует, что  $q^2 = 2k_F^2(1 - \cos \theta)$ , поэтому  $w_q$  из (16.7) является также просто функцией угла. Здесь мы возвратились к схеме расширенных зон, в которой поверхность Ферми представляет сферу. Схема расширенных зон в этих расчетах, как и почти во всех других вычислениях, наиболее удобна. Геометрическая задача вычисления интеграла по поверхности Ферми в схеме приведенных зон довольно сложна, но при правильных вычислениях результат получается тот же самый.

Теперь можно подставить структурный фактор для вакансии из соотношения (16.20) и выделить множитель  $\Omega/N_a$ , равный объему, приходящемуся на один атом. Результат будет иметь более ясный смысл, если предположить наличие некоторого

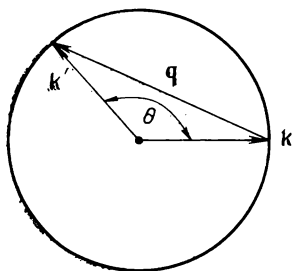


Рис. 16.10. При наличии вакансии или другого дефекта электрон в состоянии с волновым вектором  $\mathbf{k}$  на поверхности Ферми может рассеяться в состояние с волновым вектором  $\mathbf{k}'$ , также расположенным на этой поверхности.

числа вакансий  $N_v$  и сложить вероятности рассеяния на каждой из них. Тогда получим

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega_0 k_{FM}}{2\pi\hbar^3} \left( \frac{N_v}{N_a} \right) \int_0^\pi w_q^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta. \quad (16.22)$$

Отсюда мы видим, что результат пропорционален доле узлов  $N_v/N_a$ , занятых вакансиями, и не зависит от размеров системы, что и должно было получиться.

Рассеяние на вакансиях само по себе не является очень существенным, но такой подход применим к широкому кругу задач. Например, рассеяние на примесях замещения дает похожий результат, за исключением того, что  $w_q$  в (16.22) заменяется разностью ( $w_q - w_{q'}$ ) форм-факторов идеального и неидеального кристаллов. Таким же способом можно рассмотреть смещение атома из положения равновесия — либо вблизи примесного центра, либо в любом другом месте — и снова вычислить структурный фактор и найти полную вероятность перехода. (Ряд таких примеров обсуждается в книге Харрисона [58], гл. 4.)

Чтобы сделать наши формулы удобными для обобщений, запишем (16.22) через структурный фактор. Кроме того,  $1/\tau$  можно выразить через удельное сопротивление. Из теории явлений переноса известно, что удельное сопротивление связано с вероятностью рассеяния формулой  $\rho = m/Ne^2\tau$ , где  $N$  — плот-

Таблица 16.2

Значения константы  $C$  из формулы (16.23) для удельного сопротивления, обусловленного дефектами, в простых металлах

| 1           | 2                       | 3           | 4           | 9           | 10          |
|-------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|             |                         |             |             | Li<br>27,21 |             |
|             | Be<br>3,58              |             |             | Na<br>79,8  |             |
|             | Mg<br>20,12             | Al<br>8,95  |             | K<br>233    | Ca<br>57,7  |
| Cu<br>10,59 | Zn <sup>1</sup><br>9,71 | Ga<br>11,70 |             | Rb<br>325   | Sr<br>90,0  |
| Ag<br>19,51 | Cd<br>17,62             | In<br>19,15 | Sn<br>16,98 | Cs<br>485   | Ba<br>107,6 |
| Au<br>19,32 | Hg<br>19,60             | Tl<br>22,24 | Pb<br>20,0  |             |             |

Примечание: значения  $C$  выражены в ед.  $[\text{мкОм} \cdot \text{см}/(\text{эВ})^2]$ .

ность электронов, равная  $Z/\Omega_0$ . Подставляя (16.22) в эту формулу, получим

$$\rho = CN_a \int_0^2 |S(\mathbf{q})|^2 \omega_q^2 x^3 dx. \quad (16.23)$$

Значения константы  $C = 3\pi m \Omega_0 / 8\hbar e^2 E_F$  для простых металлов приведены в табл. 16.2. При записи этой формулы мы заменили переменную интегрирования  $\theta$  на  $x = q/k_F$ .

Из всех возможных деформаций решетки наибольший интерес представляют фононы. В гл. 17 мы вернемся к их обсуждению и к обсуждению электрон-фононного взаимодействия.

## 16.6. ЭКРАНИРОВАНИЕ

Мы рассмотрели метод псевдопотенциала на примере модели свободных электронов. Валентные электроны при этом учитывались как отрицательный заряд с однородной плотностью. На самом деле электронные состояния изменяются при наличии псевдопотенциала, и соответствующая плотность заряда изменяется тоже. Это в свою очередь приводит к поправкам к псевдопотенциалу. Такое явление называют экранированием псевдопотенциала. Сложность состоит в том, что для определения плотности заряда мы должны знать псевдопотенциал, а, с другой стороны, чтобы определить псевдопотенциал, мы должны знать плотность заряда. Таким образом, требуется самосогласованное решение. Его часто получают методом итераций, но здесь мы воспользуемся малостью псевдопотенциала и будем учитывать только члены первого порядка малости по псевдопотенциалу. При этом мы сможем решить задачу об экранировании. Лучше всего начать с расчета изменения электронных состояний по теории возмущений. Здесь, однако, для наших целей достаточно воспользоваться простейшей формулой, которая позволяет получить ясную картину экранирования. После такого упрощенного рассмотрения мы приведем результаты полного квантовомеханического расчета.

При вычислении матричных элементов псевдопотенциала из (16.2) мы нашли фурье-компоненту псевдопотенциала. Введя обозначение  $W_q^0 = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^0(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle$ , мы можем использовать обратное преобразование Фурье и написать

$$W^0(\mathbf{r}) = \sum_q W_q^0 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (16.24)$$

В первом порядке по псевдопотенциалу каждая фурье-компонента псевдопотенциала вызывает перераспределение заряда с таким же пространственным распределением. При этом можно

решить независимую задачу для каждой фурье-компоненты, т. е. экранирование каждой фурье-компоненты можно рассматривать по отдельности.

### Приближение Томаса — Ферми

Рассмотрим фурье-компоненту псевдопотенциала с волновым вектором  $\mathbf{q}$ . До учета экранирования эта фурье-компонента равнялась  $W_q^0 e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ . Найдем экранированное значение этой величины. Наша цель — найти  $W_q$ . Для достаточно больших длин волн, таких, что в каждой выделенной области можно считать псевдопотенциал постоянным, электроны будут перераспределяться до тех пор, пока уровень Ферми не станет одинаковым во всем пространстве. Это похоже на перетекание воды, происходящее до тех пор, пока везде не установится один и тот же уровень. Перераспределение электронов показано на рис. 16.11. Заметим, что в качестве  $W(\mathbf{r})$  здесь следует брать полный потенциал. Тогда, чтобы скомпенсировать изменение потенциала, локальное значение кинетической энергии на поверхности Ферми должно тоже изменяться по синусоидальному закону. Другими словами,

$$E_F(\mathbf{r}) + W(\mathbf{r}) = \text{const.} \quad (16.25)$$

Это условие позволяет ввести локальное значение волнового вектора на поверхности Ферми  $k_F(\mathbf{r})$ , которое определяется соотношением  $\hbar^2 k_F^2(\mathbf{r})/2m = E_F(\mathbf{r})$ , и локальную электронную плотность из (15.4), равную  $N(\mathbf{r}) = k_F^3(\mathbf{r})/3\pi^2$ . Такое приближение называется *приближением Томаса — Ферми*. Здесь существенно то, что потенциал считается медленно меняющейся функцией на расстояниях порядка длины волны электрона.

Второе важное предположение состоит в том, что  $W(\mathbf{r})$  должно меняться мало по сравнению с  $E_F$ , так что можно оста-

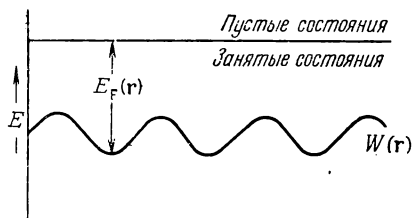


Рис. 16.11. Перераспределение электронов в металле, вызванное синусоидальным потенциалом  $W(\mathbf{r})$ . В тех местах, где потенциал ниже, там локальное значение энергии Ферми и соответственно электронной плотности выше.

вить только линейные по  $W$  члены. Выполним теперь все подстановки в обратном порядке и найдем поправку к  $N(\mathbf{r})$  в первом приближении:

$$\delta N = \frac{3k_F^2}{3\pi^2} \delta k_F = \frac{k_F}{\pi^2} \frac{m}{\hbar^2} \delta E_F = -\frac{k_F m}{\pi^2 \hbar^2} \delta W. \quad (16.26)$$

Здесь все величины  $N$ ,  $k_F$ ,  $E_F$ ,  $W$  зависят от координат. Полученное соотношение дает электронную плотность как функцию псевдопотенциала. Теперь мы можем воспользоваться уравнением Пуассона и найти экранированный потенциал  $\delta W(\mathbf{r})$  —  $-\delta W^0(\mathbf{r})$  как функцию флуктуации электронной плотности:

$$-\nabla^2 [\delta W(\mathbf{r}) - \delta W^0(\mathbf{r})] = 4\pi e^2 \delta N(\mathbf{r}). \quad (16.27)$$

Затем выразим отсюда  $W(\mathbf{r})$  через  $W^0(\mathbf{r})$ . Так как все члены этого уравнения зависят от  $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ , то  $(-\nabla^2)$  можно заменить на  $q^2$ . Тогда, подставляя (16.26) в (16.27) и решая полученное уравнение относительно  $\delta W$ , получим

$$\delta W = \delta W^0 \left/ \left( 1 + \frac{\kappa^2}{q^2} \right) \right., \quad (16.28)$$

где обратный радиус экранирования Томаса — Ферми равен

$$\kappa^2 = 4e^2 k_F m / (\pi \hbar^2). \quad (16.29)$$

Беря значение  $e^2$  и  $\hbar^2/m$  из ОПСЭ, получим  $(\kappa/k_F)^2 = 4 \times 14,40 / (\pi \times 7,62 k_F)$ . Для бериллия, например, при  $k_F = 1,94 \text{ \AA}^{-1}$  имеем  $\kappa/k_F = 1,114$ .

Результат имеет очень простой смысл. Каждая фурье-компонента потенциала уменьшается за счет деления на *диэлектрическую проницаемость* (но не диэлектрическую постоянную, так как диэлектрическая проницаемость зависит от  $q$ ), равную

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{\kappa^2}{q^2}. \quad (16.30)$$

Этот результат похож на экранирование в полупроводниках, которое мы рассматривали в разд. 5.3. Отметим, что наш результат имеет вид, соответствующий замене  $q^2$  на  $q^2 + \kappa^2$  в знаменателе (16.7), как и должно быть. Мы можем сразу убедиться, что при  $q \rightarrow 0$   $W_q$  стремится к  $-\frac{2}{3}E_F$ , как это и было изображено на рис. 16.2.

Более точный учет экранирования

Более точная теория экранирования основана на квантово-механической теории возмущений. В ней нет предположения о медленном изменении потенциала, но предполагается, что этот

потенциал мал. Такой расчет, который очень напоминает вычисление энергии методом теории возмущений (см. гл. 17), дает

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{me^2}{4\pi k_F \hbar^2 \eta^2} \left( \frac{1 - \eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| + 1 \right), \quad (16.31)$$

где  $\eta = q/2k_F$ . (Вывод имеется, например, в книге Харрисона [58], стр. 62.) При малых  $q$  это выражение стремится к  $\hbar^2 q^2/2m$ , что соответствует и поведению выражения (16.30). При больших  $q$  оно, как и (16.30), стремится к 1. Именно поэтому упрощенные формулы оказываются достаточно хорошими во многих расчетах. Однако имеются и два существенных отличия. Во-первых, при больших  $q$  выражение (16.30) пропорционально  $(1 + 16 me^2 k_F^3 / 3\pi \hbar^2 q^4)$  и стремится к 1 не как  $q^{-2}$ , а как  $q^{-4}$ . Мы увидим, что это меняет характер сходимости интегралов, возникающих при вычислении полной энергии. Во-вторых, (16.31) содержит член, меняющийся как  $(q - 2k_F) \ln(q - 2k_F)$  вблизи  $q = 2k_F$ . Это выражение имеет логарифмическую особенность, соответствующую бесконечному отрицательному значению производной. Причина ее возникновения в том, что для  $q < 2k_F$  потенциал может рассеивать электрон в конечное состояние с той же энергией, что приводит к усилению экранирования. В некоторых случаях эта особая точка играет важную роль. Как мы увидим ниже, это имеет место при преобразовании самого взаимодействия или плотности заряда в прямое координатное пространство.

#### ЗАДАЧА 16.1. ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ ДЛЯ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Центральное сечение поверхности Ферми для алюминия в схеме расширенных зон изображено на рис. 16.9. Выполнив рассмотрение, соответствующее рис. 16.5, можно убедиться в существовании электронных орбит двух типов, соответствующих сечению поверхности Ферми для второй и третьей энергетических зон, изображенных на рис. 16.8. Свинец имеет такую же точно топологию поверхности Ферми, но у него четыре электрона на каждом атоме, и поэтому сфера Ферми превосходит размером зону Бриллюэна в большей степени, чем в алюминии. Оцените площадь сечения поверхности для второй и третьей энергетических зон свинца и выразите ее в единицах  $(2\pi/a)^2$ , где  $a$  — ребро куба.

Удобнее всего начать с построения плоскости (110) в обратной решетке, изображенной на рис. 16.12. Так как в каждом кубе имеется четыре атома, а на каждом атоме имеется по четыре электрона, то плотность электронов равна  $16/a^3$ . Поэтому волновой вектор Ферми удобно выразить в единицах  $2\pi/a$ . И графическое решение, и приближенное геометрическое построение дают при этом один и тот же результат. Эту площадь можно непосредственно измерить в эффекте де Газа — ван Альфена. Экспериментальные значения для второй и третьей энергетических зон равны соответственно  $\sqrt{2}(2\pi/a)^2$  и  $0,11 (2\pi/a)^2$ .

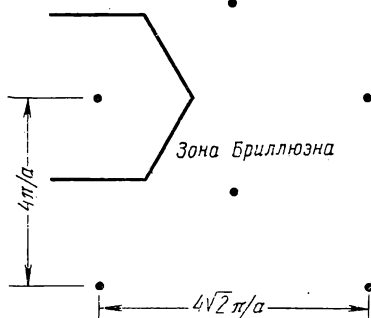


Рис. 16.12.

### ЗАДАЧА 16.2. ВЫЧИСЛЕНИЕ РАДИУСОВ ОСТОВОВ ПО ИЗВЕСТНЫМ УРОВНЯМ АТОМОВ

Наинижнее  $s$ -состояние для псевдопотенциала остова изображено на рис. 16.13, а. Его энергию можно рассчитать методами численного интегрирования и найти зависимость от  $Z$  и  $r_c$ . Найдем приближенное решение этой задачи.

Согласно Шиффу [103], волновая функция для  $l=0$  имеет вид

$$\psi(r) = - \left[ \frac{1}{8\pi} \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-1)!}{n(n!)^3} \right]^{1/2} e^{-\rho/2} L_n^1(\rho), \quad (16.32)$$

где  $a_0$  — боровский радиус (0,529 Å),  $\rho = 2Zr/na_0$ . При  $r_c=0$  это волновая функция атома водорода,  $L_n^1$  — присоединенный полином Лагерра. Для каждого целого  $n$  энергия равна  $E_n = -Z^2 e^2 / (2a_0 n^2)$ .

Решение задачи с потенциалом пустых остовов для энергии такого конкретного вида можно найти, сшивая приведенное выше решение, справедливое в области правее последнего нуля волновой функции, с решением вида  $A\rho^{-1}\text{sh}(\rho/2)$ , которое верно при  $r < r_c$ . Полиномы  $L_n^1$  содержат члены до  $(n-1)$ -го порядка. Два последних ( $\rho^{n-2}$  и  $\rho^{n-1}$ ) являются главными при сшивании при  $r_c$ . Если оставить только эти два члена, то можно считать, что  $n$  принимает любые нецелочисленные значения (что соответствует промежуточным значениям энергии), и найти условие сшивания при  $\rho_c = 2Zr_c/na_0$ . При этом получается интерполяция на область любых промежуточных энергий и условие становится точным при  $n=2$ . Оно имеет вид

$$\rho_c = n(n-1) + n\rho_c^{-1} [\rho_c - (n-1)^2] (1 - e^{-\rho_c}). \quad (16.33)$$

Это уравнение можно решить методом последовательных приближений. Соответствующая зависимость  $E/Z^2$  от  $Zr_c$  изображена на рис. 16.13, б. Приближенное решение при  $Zr_c > 2,5$  Å можно получить тем же способом, который использован в задаче 16.2, г. На рис. 16.3, б величина  $E$  — потенциал ионизации, т. е. энергия, необходимая для удаления последнего  $s$ -электрона из атома. При этом атом превращается в ион с зарядом  $Z$ . Здесь приняты обозначения для натрия ( $Z=1$ ) Na I, для магния ( $Z=2$ ) Mg II, для алюминия ( $Z=3$ )

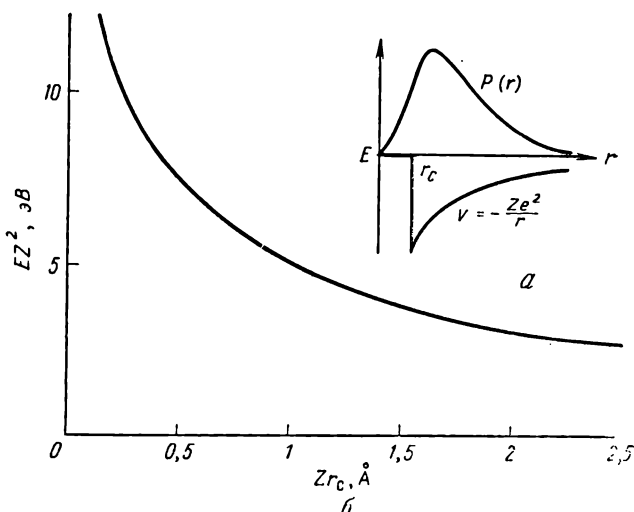


Рис. 16.13.

Al III. Значение  $E$  можно найти в стандартных справочниках, например в [104].

а. Для одновалентных металлов величина  $E$  равна энергии  $\epsilon_s$ , приведенной в ОПСЭ. Используя эти данные и кривую на рис. 16.13, б, оцените  $r_c$  для щелочных металлов (металлы 9-го столбца) и сравните эти значения со значениями  $r_c$  из ОПСЭ (значения  $r_c$  из ОПСЭ были получены подгонкой к форм-факторам Анималу — Хейне). В таблице нет значения  $r_c$  для франция. По-видимому, неплохой результат для него можно получить, если построить зависимость найденных по форм-факторам значений  $r_c$  от наших оценочных значений и затем экстраполировать эту зависимость для франция.

б. Значения  $E$  для ионов Na I, Mg II и Al III (Вест [104]) равны соответственно 5,14, 15,03 и 28,44 эВ. Оцените  $r_c$  в каждом из этих случаев по кривой на рис. 16.13, б и сравните результат со значениями  $r_c$  из ОПСЭ.

в. Любопытно, что значения  $r_c$ , найденные по  $E$  для Al I (энергия, необходимая для ионизации не  $p$ -, а  $s$ -электрона) и для Al III, равны соответственно 0,72 и 0,53 Å. Теоретическое значение  $r_c$  оказывается не слишком чувствительным к степени ионизации иона, поэтому значения  $r_c$  для редкоземельных элементов можно оценивать по потенциалам ионизации (Вест [104], стр. Е-68). Типичным примером является самарий: для Sm I ионизационный потенциал равен 5,6 эВ, а для Sm II — 11,2 эВ. В приближении, в котором пренебрегается различие начальных состояний, оцените  $r_c$ , рассматривая просто переходы с  $Z=1$  и  $Z=2$ . Для оценки  $r_c$  в металлах с незаполненными  $f$ -оболочками были использованы первые ионизационные потенциалы (например, для Sm I). Эти данные приведены в ОПСЭ.

г. При значениях  $(Zr_c/a) > 3$  в подгоночной формуле (16.33) можно пренебречь величиной  $e^{-\rho r_c}$ . Получающееся при этом уравнение легко решить относительно  $\rho$ . Воспользуйтесь этой формулой для расчета  $r_c$  для Al по третьему потенциалу ионизации для Al III, численное значение которого приведено в задаче 16.2, б.

**Примечание.** Задача 16.2, г довольно сложна и не очень существенна для дальнейшего.



### ЗАДАЧА 16.3. РАСЧЕТЫ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ И УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Рассмотрите идеальный кристалл, в котором единственный атом, расположенный в точке  $\Gamma_0$ , смещен на величину  $u$ . Вычислите  $S(q)$  для  $q$ , не являющихся векторами обратной решетки.

а. Разложите структурный фактор в ряд по  $u$ . Найдите в этом приближении  $S^*(q)S(q)$  и усредните эту величину по направлениям  $q$ . Это среднее равно вероятности перехода в единицу времени, если в нем заменить  $u^2$  на  $\langle u^2 \rangle$  для каждого атома.

б. Если описывать колебательный спектр калия набором осцилляторов (приближение Эйнштейна, обсуждавшееся в гл. 9), то кинетическая энергия смещенного атома для каждой степени свободы равна  $\frac{M}{2}\omega_E^2\langle u^2 \rangle$ , где  $\omega_E$  — ха-

рактерная частота осциллятора, равная при высоких температурах  $kT/2$ . Значение частоты  $\omega_E$  можно взять из рис. 17.4:  $\omega_E = 2\pi\nu \approx 12 \cdot 10^{12} \text{с}^{-1}$ . Всего в единице объема имеется  $3N_a = 3N$  таких рассеивателей. Тогда для оценки удельного сопротивления калия при высоких температурах можно воспользоваться формулой (16.23). Такой же расчет, но в дебаевском приближении сделан в задаче 17.2. Чтобы упростить задачу, возьмите  $\omega_q$  равным  $(-1,37 + 0,44x^2)$  эВ. Подберите  $x$  так, чтобы при  $x=0$  получилось значение  $-2E_F/3$ , а при  $q\Gamma_0 = \pi/2$   $\omega_q$  обращалось в нуль.

Правильной является линейная температурная зависимость. Однако получающееся в таком расчете значение при комнатной температуре только по порядку величины совпадает с экспериментально наблюдаемым значением  $7 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ .

### Краткое содержание

Влияние псевдопотенциала на электронные состояния состоит в том, что их полная энергия меняется на величину, называемую зонной энергией. Ее можно вычислить во втором приближении теории возмущений по псевдопотенциалу. Зонная энергия играет важную роль в понимании свойств связи в кристаллах и может быть непосредственно найдена для любого конкретного расположения ионов металла. Ее можно также записать в виде вклада в эффективное взаимодействие между ионами. На больших расстояниях в этом взаимодействии проявляются фриделевские осцилляции.

Колебательные спектры простых металлов можно рассчитать прямым способом, зная зонную и электростатическую энергии. Такая теория хорошо описывает свойства колебательных спектров металлов с низкой валентностью. Теорией псевдопотенциала можно также воспользоваться для вычисления константы связи электрон-фононного взаимодействия, через которую выражаются и удельное сопротивление при высоких температурах, и электронный вклад в теплоемкость, и температура сверхпроводящего перехода. Она позволяет также легко рассчитать удельное сопротивление жидких металлов. Эту теорию можно положить в основу расчетов поверхностной энергии, работы выхода и хемосорбции, хотя эти расчеты оказываются весьма трудоемкими.

---

В металлах, как и в других типах твердых тел, полный набор структурных, упругих и колебательных свойств металлов определяется электронным энергетическим спектром. Вычисления плотности, модуля всестороннего сжатия и полной энергии связи рассматриваются вместе как единая проблема. Для металлов этот вопрос обсуждался в гл. 15. В гл. 16 мы дали достаточно простое описание зонной структуры простых металлов. Теперь мы можем использовать полученные результаты для более подробного рассмотрения энергии связи в металлах.

#### 17.1. ЗОННАЯ ЭНЕРГИЯ

Нас интересует изменение полной энергии электронного газа, обусловленное влиянием псевдопотенциала на электронные состояния. Для этого лучше не пользоваться приближением Томаса — Ферми, рассматривавшимся в разд. 16.1, а вместо этого прямо вычислить энергию электронов по теории воз-

мушений. Для электрона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  формула (1.14) дает

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{q}} \frac{\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle}{(\hbar^2/2m)(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)} = \\ = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \omega_0 + \sum_{\mathbf{q}} \frac{S^*(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}) \omega_q^2}{(\hbar^2/2m)(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)}. \quad (17.1)$$

В окончательном выражении матричные элементы записаны в виде произведения структурных факторов и форм-факторов. Сумма в (17.1) берется по всем заполненным состояниям. Два первых члена уже были включены в энергию свободных электронов. Последний член является той поправкой к энергии, которая была получена в гл. 15.

Относительные сдвиги электронных уровней приводят к тому, что при получении энергии основного состояния происходит некоторое перераспределение электронов по уровням. Например, уровни внутри зоны Бриллюэна понижают свою энергию, а уровни вне зоны Бриллюэна повышают ее. Поэтому вблизи плоскостей брэгговского отражения поверхность Ферми искажается так, как это показано на рис. 16.9. Можно показать (Харрисон [58], стр. 106), что с точностью до второго порядка по псевдопотенциалу правильное выражение для энергии можно получить, если пренебречь искажением поверхности Ферми и проводить суммирование в (17.1) по всей неискаженной поверхности. Результат не кажется очевидным, так как на первый взгляд выражение для энергии (17.1) расходится при  $\mathbf{k}$  вблизи плоскостей брэгговского отражения. Это именно те плоскости, на которых обращаются в нуль знаменатели. То, что искажением поверхности Ферми действительно можно пренебречь, следует из правильного выражения для энергии во втором порядке теории возмущений, которое получается вычислением главного значения интеграла при интегрировании по направлению, перпендикулярному поверхности Ферми.

Таким образом, чтобы вычислить энергию электрона с учетом псевдопотенциала, мы должны просуммировать последнее слагаемое в (17.1) по всем  $k < k_F$ , умножить на два (учитывая две возможные ориентации спина) и разделить на  $N_a$ . При этом получается так называемая *зонная энергия* в расчете на один ион

$$E_{\text{зон}} = \frac{2}{N_a} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} \frac{S^*(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}) \omega_q^2}{(\hbar^2/2m)(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)} = \\ = \sum_{\mathbf{q}} S^*(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}) \frac{2}{N_a} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\omega_q^2}{(\hbar^2/2m)(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)}. \quad (17.2)$$

Важное свойство этого выражения состоит в том, что сумма по  $\mathbf{k}$  не зависит от расположения ионов. Для конкретных металлов ее можно вычислить как функцию  $\mathbf{q}$ . Выражения такого же типа получаются и при расчетах других физических характеристик металлов. Радиус-векторы ионов входят в него только через структурные факторы так же, как это было при расчетах электронных свойств.

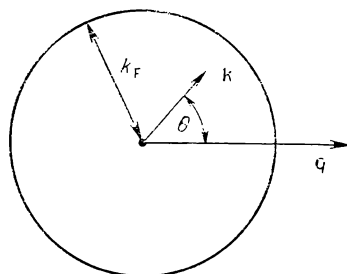


Рис. 17.1. Система координат, использованная для исследования зависимости энергии от волнового вектора. При интегрировании по  $\mathbf{k}$  вектор  $\mathbf{q}$  остается фиксированным.

До вычисления суммы мы должны внести еще одно уточнение. При простом сложении электронных энергий мы делаем ошибку (которую уже обсуждали в начале гл. 7), состоящую в том, что мы дважды учитываем положения ионов в кулоновском взаимодействии. Можно устранить эту погрешность, заменив один из форм-факторов псевдопотенциала неэкранированным форм-фактором, т. е. заменив  $\omega_q^2$  на  $\omega_q \omega_{q^0}$  (см. книгу Харрисона [58], стр. 70). Представив себе это двукратное суммирование, можно увидеть, что такой результат правилен, хотя и не очевиден. Теперь можно приступить к вычислению суммы по  $\mathbf{k}$  в (17.2). Для этого сумму нужно превратить в интеграл и воспользоваться переменными, определенными на рис. 17.1. Множитель  $\omega_q \omega_{q^0}$ , который у нас заменил  $\omega_q^2$ , не зависит от  $\mathbf{k}$ , и его можно вынести за знак интеграла. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{2}{N_a} \sum_{k < k_F} \frac{1}{(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)} &= \frac{2\Omega}{(2\pi)^3 N_a} \int_0^{k_F} dk 2\pi k^2 \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{-2kq \cos \theta - q^2} = \\ &= \frac{\Omega_0}{(2\pi)^2 q} \int_0^{k_F} dk k \ln \left| \frac{q + 2k}{q - 2k} \right| = \\ &= -\frac{k_F \Omega_0}{8\pi^2} \left[ \frac{1 - \eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| + 1 \right], \end{aligned} \quad (17.3)$$

где  $\eta = q/2k_F$ . Отметим, что это выражение похоже на (16.31). Можно теперь записать зонную энергию (17.2) в виде

$$E_{\text{зон}} = \sum_{\mathbf{q}} S^*(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}) F(\mathbf{q}), \quad (17.4)$$

где  $F(q)$  — величина, связанная с фурье-компонентой энергии и равная

$$F(q) = -\frac{mk_F \Omega_0 \omega_q \omega_q^0}{4\pi^2 \hbar^2} \times \left[ \frac{1-\eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| + 1 \right]. \quad (17.5)$$

Можно переписать это выражение через  $\omega_q^0$  и диэлектрическую проницаемость (16.31) в виде

$$F(q) = -\frac{\Omega_0 q^2 (\omega_q^0)^2}{8\pi e^2} \left[ \frac{\varepsilon(q) - 1}{\varepsilon(q)} \right]. \quad (17.6)$$

Величину  $\omega_q^0$  можно взять из (16.7), если там положить  $\kappa$  равным нулю:

$$\omega_q^0 = \frac{-4\pi Z e^2 \cos q r_c}{\Omega_0 q^2}. \quad (17.7)$$

Использование (17.6) и диэлектрической проницаемости (16.31) означает корректный учет эффектов экранирования. Использование выражения (17.6) с (16.30) соответствует приближению Томаса — Ферми. Это приближение менее точно, хотя, по-видимому, оно не проверялось нигде, кроме задачи 17.1.

Выражение для энергии кристалла состоит из трех слагаемых. Первое слагаемое соответствует энергии свободных электронов, зависящей только от электронной плотности (так как эта энергия пишется обычно в расчете на один ион, то она зависит еще и от числа электронов, приходящихся на один ион). В энергию свободных электронов дают вклад первые три слагаемых в (15.16). Второе слагаемое — электростатическая энергия (15.6), зависящая от расположения ионов через геометрический фактор  $\alpha$ . Третье слагаемое — зонная энергия (17.4). Ее лучше всего вычислять по формуле (17.4), подставляя в нее неэкранированное выражение для форм-фактора (17.7) и диэлектрическую проницаемость (16.31). В сущности это означает, что мы пользуемся форм-фактором, который вычислен с несколько большей точностью, чем это делалось при изучении электронных свойств. Такое повышение точности оправдано только тем, что сделать его здесь нетрудно.

Мы не учитываем зонную энергию при обсуждении длины связи и сжимаемости. Разложение (17.1) энергии по псевдопотенциалу оправдывает это. В гл. 15 мы рассматривали члены нулевого и первого порядка и пренебрегали членами второго порядка по псевдопотенциалу. Теперь же мы учли и члены второго порядка, но все прочие слагаемые отбросили. Разложение в сущности ведется по параметру  $\omega_q/E_F$  для значений  $q$ , соот-

ветствующих отличному от нуля структурному фактору, т.е. для векторов обратной решетки. Для типичных значений векторов обратной решетки в металлах это отношение равно 0,1, что вполне правдоподобно. Для алюминия, например, электро-статическая энергия, энергия свободных электронов и зонная энергия равны соответственно  $-87$ ,  $+48$  и  $-3$  эВ в расчете на один ион. Поэтому наше разложение имеет смысл (Харрисон [58], стр. 226). Учет членов до второго порядка включительно оказался достаточным для расчетов изменения энергии, происходящего при изменении конфигурации ионов при постоянном объеме. В разд. 17.2 мы рассмотрим случай, когда учет членов второго порядка оказывается недостаточным.

## 17.2. ЭФФЕКТИВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ИОНАМИ И ЧЛЕНЫ ВЫСОКИХ ПОРЯДКОВ

В большинстве случаев зонную энергию удобно рассчитать, выполняя в (17.4) суммирование в пространстве волновых векторов. Мы так и сделаем при обсуждении фононов. Для ясного понимания полезно совершить обратное преобразование в прямое координатное пространство, в котором видно, что зонная энергия соответствует вкладу в эффективное взаимодействие между ионами. Запишем снова зонную энергию (17.4) и подставим в нее явное выражение для структурного фактора (16.5). Тогда получим

$$E_{\text{зон}} = \frac{1}{N_a^2} \sum_{q, i, j} F(q) e^{-iq \cdot (r_i - r_j)}. \quad (17.8)$$

Если ввести *косвенное взаимодействие*

$$\begin{aligned} V_{\text{косв}}(r) &= \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int F(q) e^{-iq \cdot r} d^3q = \\ &= \frac{\Omega_0}{\pi^2} \int_0^\infty dq q^2 F(q) \frac{\sin qr}{qr}, \end{aligned} \quad (17.9)$$

где последняя строчка получена с учетом сферической симметрии функции  $F(q)$ , то полную зонную энергию  $N_a$  ионов можно записать в виде

$$N_a E_{\text{зон}} = \frac{1}{2} \sum'_{i, j} V_{\text{косв}}(r_i - r_j) + \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int F(q) d^3q. \quad (17.10)$$

Штрих у суммы означает, что в ней опущено слагаемое с  $i=j$ . Второе слагаемое в (17.10) дает энергию свободных электронов и зависит только от полного объема. Поэтому оно не меняется

при изменении взаимного расположения ионов при постоянном объеме. При такой перестройке взаимного расположения ионов электростатическая энергия меняется по закону  $\frac{1}{2}\sum' Z^2 e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , и поэтому для получения *эффективного взаимодействия ионов* мы можем добавить слагаемое  $Z^2 e^2 / r$ . Это взаимодействие содержит все вклады в энергию, зависящие от расстояния между ионами:

$$V(r) = V_{\text{ков}}(r) + Z^2 e^2 / r. \quad (17.11)$$

Отметим, что, хотя выражение (17.11) записано как центральное взаимодействие двух тел, на самом деле имеются еще дополнительные вклады, зависящие от объема. Поэтому только одно взаимодействие (17.11) не обеспечивает равновесия системы. Следовательно, нельзя ожидать, что в этом случае будет выполняться обсуждавшееся в гл. 13 соотношение Коши. Эксперимент показывает, что оно действительно не выполняется.

Зная  $F(q)$ , можно простым вычислением получить  $V(r)$ . Такой расчет для алюминия приводит к взаимодействию, изображенному на рис. 17.2. Наиболее неожиданным в этом взаимодействии представляется осциллирующий на больших расстояниях хвост. Он является прямым следствием логарифмической особенности  $F(q)$  при  $q = 2k_F$ . Асимптотическое выражение для  $V(r)$  можно получить двукратным интегрированием (17.9) по частям и сохранением наиболее сильно расходящихся членов:

$$V(r) \sim \frac{9\pi Z^2 \omega^2 2k_F}{E_F} \frac{\cos 2k_F r}{(2k_F r)^3}. \quad (17.12)$$

Вывод этого выражения имеется в книге Харрисона [94], стр. 496.

Очевидно, что осциллирующий характер взаимодействия имеет прямой физический смысл. Осцилляции возникают в распределении заряда при наличии примесей, если для расчета используется точная теория экранирования. Они носят название *осцилляций Фриделя* ([105], приложение). Следует выяснить, приведет ли учет членов более высокого порядка по псевдопотенциалу к существенным фазовым сдвигам в этих осцилляциях. Эти постоянные фазовые сдвиги  $\delta$  следует прибавлять к аргументу косинуса  $2k_F r$  (см., например, книгу Хейне и Уэйра [59] и работу Харрисона [84]). Любопытно, что проявления этих осцилляций в эксперименте оказались настолько слабыми, что установить с достоверностью наличие таких сдвигов нельзя. Теоретические оценки, основанные на расчетах Харрисона [84] и на атомных фазовых сдвигах, приведенных в книге Харрисона [94], стр. 210, дают фазовые сдвиги для

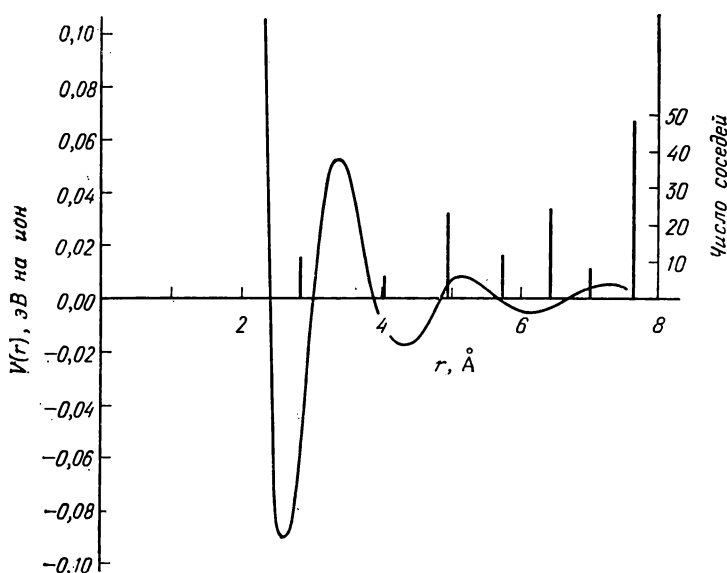


Рис. 17.2. Эффективное взаимодействие между ионами в алюминии. Здесь же изображена зависимость числа соседей в гранцентрированной кубической решетке от расстояния (из работы Харрисона [80]).

этих осцилляций порядка  $78^\circ$ , что должно было бы резко изменять их расположение. Этот вопрос до сих пор остается открытым.

Эффективное взаимодействие между ионами позволяет непосредственно рассчитать целый ряд физических свойств металлов. Например, оказывается, что ближайшие соседи находятся в точках, расположенных вблизи минимума энергии взаимодействия (см. рис. 17.2). Простые алгебраические расчеты показывают, что по эффективному взаимодействию между ионами можно найти взаимодействие вакансий. Величину энергии связи бивакансий можно прямо найти из рис. 17.2. Она приблизительно равна 0,05 эВ. Производная от энергии взаимодействия велика, и поэтому результат получается не слишком точным; во всяком случае, он не учитывает деформационных эффектов. Однако результат получается здесь непосредственно. Расчеты в обратном пространстве не дают большей точности, и результат должен быть таким же.

То обстоятельство, что расстояние между ближайшими соседями не соответствует минимуму энергии, означает, что силы, действующие между ближайшими соседями, являются силами притяжения. Следовательно, ближайшие соседи вакансии должны смещаться от нее. Это довольно тонкий вопрос. Другие



расчеты, сделанные методом псевдопотенциала и имеющие ту же точность, что и расчеты взаимодействия, изображенного на рис. 17.2, дают минимум на расстоянии, большем расстояния между ближайшими соседями. Важно понимать, что эти данные ненадежны даже в том случае, когда они получены с точным псевдопотенциалом. Исползованная здесь упрощенная модель расчетов делает результаты еще более неоднозначными. Теория псевдопотенциала для колебаний решетки, по-видимому, дает несколько лучшие результаты, и мы обсудим этот вопрос в следующем разделе.

Посмотрим теперь, как учет членов высших порядков по псевдопотенциалу изменяет физические характеристики кристаллов. Был выполнен расчет зависимости энергии от волнового вектора, аналогичный расчету (17.5), с учетом членов третьего порядка по псевдопотенциалу (Ллойд и Шолл [82], Бровман, Каган, Холас [83]). Форм-фактор входит в ответ в третьей степени, и, как положено, проводится двукратное суммирование по  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{q}'$ . Интересную проверку важности таких членов предложил несколько лет назад Бровман, который заметил, что существуют три частоты, которые во втором порядке теории возмущений должны удовлетворять для гексагональных плотноупакованных кристаллов некоторому условию. Это условие похоже на обсуждавшееся в гл. 13 соотношение Коши, но в отличие от последнего справедливо не только при центральном взаимодействии ионов, находящихся в положениях равновесия. Установленное Бровманом соотношение довольно хорошо выполняется для магния и цинка. Однако Рой и др. [106] установили, что для бериллия имеются существенные отклонения от этого соотношения, и, следовательно, элементы ряда бериллия в периодической системе элементов нельзя описывать этой простейшей теорией. Чтобы улучшить результаты Бертони и др. [85] рассмотрели следующие члены ряда теории возмущений. Они учли члены третьего порядка в расчетах колебательного спектра бериллия (без каких-либо подгоночных параметров) и получили правильное описание колебаний. Аналогичный учет членов третьего порядка для индия (Гаррет и Свихарт [107]) дал плохие результаты. По-видимому, теория, основанная на втором порядке теории возмущений, хорошо описывает все простые металлы, кроме бериллия и лития, для которых нужно учитывать члены третьего порядка.

Изучалось также влияние членов высоких порядков теории возмущений на эффективное взаимодействие между ионами (Харрисон [84]). Члены третьего порядка изменяют двухчастичное взаимодействие, приводя к появлению упоминавшихся ранее в этом разделе фазовых сдвигов. Кроме того, члены третьего порядка дают собственное трехчастичное взаимодейст-

вие, зависящее от координат трех ионов. Члены четвертого порядка дают четырехчастичное взаимодействие и т. д. Харрисон сумел получить асимптотическое выражение для этих многочастичных взаимодействий [из которого в качестве предельного случая получается двухчастичное взаимодействие (17.12)]. Его форма не очень сложна, но пока оно не нашло себе полезных применений. Как мы уже указывали в начале этой главы, есть основания полагать (Харрисон [84]), что именно такие многочастичные члены играют определяющую роль при формировании структуры кристаллов. Расчет структуры металлов во втором порядке теории возмущений считается одной из простых задач, но, по всей вероятности, члены второго порядка не являются определяющими для формирования той или иной структуры.

### 17.3. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР

#### Вычисление структурного фактора

При вычислении любых физических величин методом псевдопотенциала первый шаг состоит в вычислении структурного фактора. Для простоты рассмотрим металлический кристалл с одним ионом в элементарной ячейке, имеющий либо гранецентрированную, либо объемноцентрированную кубическую структуру. Зададим положение иона при наличии колебаний решетки таким же способом, как мы это делали для ковалентных кристаллов в разд. 9.4. Там были записаны линейные уравнения движения, в которые можно было ввести комплексные отклонения ионов из положений равновесия. Здесь же при расчетах энергии нам понадобятся квадратичные по смещениям члены. В таких расчетах проще брать смещения вещественными. Для колебаний решетки с волновым вектором  $\mathbf{k}$  запишем отклонение иона от равновесного положения  $\mathbf{r}_i$  в виде

$$\delta \mathbf{r}_i = \mathbf{u} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} + \mathbf{u}^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}, \quad (17.13)$$

где  $\mathbf{u}$  — векторная амплитуда, зависящая от времени как  $e^{-i\omega t}$ . Однако сейчас нам эта временная зависимость не понадобится. Запишем структурный фактор и разложим его в ряд по малым отклонениям:

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}) = & \frac{1}{N_a} \sum_i e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i + \delta \mathbf{r}_i)} = \frac{1}{N_a} \sum_i e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} - \\ & - \frac{i}{N_a} \sum_i (\mathbf{q} \cdot \delta \mathbf{r}_i) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} - \frac{1}{2N_a} \sum_i (\mathbf{q} \cdot \delta \mathbf{r}_i)^2 e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} + \dots \end{aligned} \quad (17.14)$$

Первое слагаемое дает структурный фактор для недеформированного кристалла. Оно равно единице для векторов обратной решетки и обращается в нуль для всех других значений  $\mathbf{q}$ . Сразу видно, что поправки к структурному фактору зависят от  $\mathbf{q}$ , равного вектору обратной решетки. Второе слагаемое обращается в нуль при  $\mathbf{q}$ , равном вектору обратной решетки, так как  $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}$  имеет одинаковое значение во всех узлах  $\mathbf{r}_i$ , а осциллирующая от одного узла к другому величина  $\delta\mathbf{r}_i$  при усреднении тоже дает нуль. Третий член отличен от нуля. Множитель  $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}$  снова имеет одно и то же значение во всех узлах решетки, а среднее от  $(\mathbf{q}\cdot\delta\mathbf{r}_i)^2$  после возведения во вторую степень (17.13) и суммирования по  $i$  дает  $2(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u})(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}^*)$ . Обозначим вектор обратной решетки идеального кристалла через  $\mathbf{q}_0$ . Тогда с точностью до членов второго порядка по  $\mathbf{u}$  имеем

$$S(\mathbf{q}_0) = 1 - (\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{u})(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{u}^*). \quad (17.15)$$

Ослабление дифракционных пятен из-за колебаний решетки — хорошо известный эффект (см., например, книгу Джеймса [108] или обсуждение фактора Дебая — Валлера в любом учебнике физики твердого тела). Множитель, описывающий ослабление интенсивностей дифракционных пятен, называется *фактором Дебая — Валлера*. Он получается в результате температурного усреднения амплитуд колебаний. Мы найдем здесь только члены второго порядка малости по этим амплитудам.

Рассмотрим теперь в разложении (17.14) член первого порядка, в который подставлено смещение (17.13):

$$\begin{aligned} S_1(\mathbf{q}) &= -\frac{i}{N_a} \sum_i (\mathbf{q} \cdot \delta\mathbf{r}_i) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} = \\ &= -\frac{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u})}{N_a} \sum_i e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_i} - \frac{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}^*}{N_a} \sum_i e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_i}. \end{aligned} \quad (17.16)$$

Полученные суммы легко вычислить. Они имеют такой же вид, как и в идеальных кристаллах, но только  $\mathbf{q}$  заменено на  $\mathbf{q} \pm \mathbf{k}$ . Первая сумма будет равна  $N_a$ , если  $\mathbf{q} - \mathbf{k}$  равно вектору обратной решетки, и равна нулю во всех прочих случаях. Вторая сумма равна  $N_a$ , если  $\mathbf{q} + \mathbf{k}$  равно вектору обратной решетки, и равна нулю во всех прочих случаях. Из-за искажения решетки отличное от нуля значение структурного фактора возникает на «сателлитах» каждого вектора обратной решетки, изображенных на рис. 17.3. Эти значения относятся к волновым векторам  $\mathbf{q}_0 \pm \mathbf{k}$  и имеют вид  $\exp[-i(\mathbf{q}_0 \pm \mathbf{k}) \cdot \mathbf{u}]$ .

Мы нашли все структурные факторы, нужные для вычисления энергии во втором порядке по смещениям. Энергия получается суммированием  $F(\mathbf{q})S^*(\mathbf{q})S(\mathbf{q})$  по всем волновым векто-

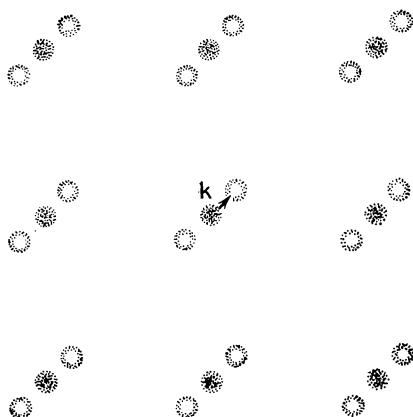


Рис. 17.3. Колебание решетки с волновым вектором  $\mathbf{k}$  уменьшает величину структурного фактора в точках, соответствующих векторам обратной решетки (темные кружки). При этом новый структурный фактор оказывается отличным от нуля в точках обратного пространства, сдвинутых относительно узлов обратного пространства на вектор  $\mathbf{k}$ .

рам. В точках сателлитов полученный структурный фактор первого порядка по смещениям дает слагаемые второго порядка по  $\mathbf{u}$ . Здесь можно пренебречь всеми членами более высокого порядка. При  $\mathbf{q}$ , равном вектору обратной решетки, согласно (17.15),  $S^*(\mathbf{q})S(\mathbf{q}) = 1 - 2(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u})(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}^*)$ . Кроме того, имеются члены более высоких порядков, которыми можно пренебречь.

Указанные выше точки сателлитов приводят к электронному рассеянию такого же типа, которое возникало из структурного фактора в задаче о кристалле с дефектами. Связанные с сателлитами матричные элементы  $-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u})\omega_q$  и  $-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}^*)\omega_q$  часто называют матричными элементами электрон-фоонного взаимодействия. К их обсуждению мы еще вернемся, а сейчас обсудим колебательный спектр.

### Энергия деформированного кристалла

Мы нашли структурные факторы, которые позволяют вычислить потенциальную энергию деформированного кристалла, или, как еще говорят, упругую энергию кристалла, обусловленную периодической деформацией (17.13). Можно вычислить также временную производную смещений  $du/dt = -i\omega\mathbf{u}$  и, выполнив суммирование по всем  $i$ , найти среднюю кинетическую энергию (т. е. кинетическую энергию в расчете на один ион). Имеем

$$E_{\text{кин}} = M\omega^2(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}^*), \quad (17.17)$$

где  $M$  — масса иона. Приравняв кинетическую и потенциальную энергии, мы можем из этого уравнения найти частоту (это короткий способ, позволяющий получить тот же результат, который следует из решения уравнений движения).

По известному структурному фактору легко найти зонную энергию. Удобно записать ее, объединив суммы по векторам обратной решетки и по сателлитам:

$$E_{\text{зон}} = \sum_{\mathbf{q}_0} [ |(\mathbf{q} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{u}|^2 F(\mathbf{q}_0 + \mathbf{k}) + |(\mathbf{q}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{u}|^2 F(\mathbf{q}_0 - \mathbf{k}) - 2 |\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{u}|^2 F(\mathbf{q}_0) ]. \quad (17.18)$$

В этой сумме последнее слагаемое расходится при  $q_0 = 0$ , и его следует просто взять равным нулю. В случае нескольких ионов в элементарной ячейке можно получить аналогичное, но несколько более сложное выражение ([58], стр. 276). Если нам известна функция  $F(q)$ , например, из (17.6), то вычислить такую сумму несложно. Сумма хорошо сходится, так как все три слагаемых при каждом значении вектора обратной решетки стремятся скомпенсировать друг друга. Функция же  $F(q)$  убывает при больших  $q$  как  $q^{-4}$ . (Именно по этой причине мы не пользовались приближением Томаса — Ферми, которое дало бы для  $F(q)$  зависимость  $q^{-2}$ .) Волны, распространяющиеся по направлениям симметрии в кристалле, можно представить как чисто поперечные и чисто продольные. Таким образом, если направление  $\mathbf{u}$  задано, то имеется только один параметр  $u$ , который можно вынести за знак суммы. Тогда решение для  $\omega^2$  написать совсем просто. Если же нас интересуют колебания для произвольного направления распространения, то в вычисления войдут шесть сумм, пропорциональных  $u_x^2$ ,  $u_y^2$ ,  $u_z^2$ ,  $u_y u_z$ ,  $u_z u_x$  и  $u_x u_y$ , а это в точности задача о нормальных колебаниях трех связанных гармонических осцилляторов. Она имеет решение (Харрисон [58], гл. 7), но здесь мы ограничимся рассмотрением простейшего случая. Энергия свободных электронов при деформациях не изменяется, а электростатическая энергия изменяется. Имеются различные подходы к решению этой проблемы (Харрисон [58]), но наиболее простой состоит в выполнении расчетов в пространстве волновых векторов. Для электростатической энергии это означает, что мы должны совершить преобразование от зонной энергии (17.8) к косвенному взаимодействию (17.10). Необходимое для этого фурье-преобразование кулоновского взаимодействия уже обсуждалось ранее при выводе формулы (16.7). Оно имеет вид

$$\int e^{-\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \frac{e^2}{r} d^3 r = \frac{4\pi e^2}{q^2}. \quad (17.19)$$

Удобно умножить это выражение на множитель  $e^{-q^2/4\eta}$ , обеспечивающий сходимость интеграла, и в конце вычислений устремить  $\eta$  к бесконечности (Харрисон [58]). Тогда ясно, что последнее слагаемое в (17.10) вклада не дает, и электростатическая энергия имеет вид

$$E_{\text{электро}} = \sum_{\mathbf{q}} S^*(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}) 2\pi Z^2 e^2 e^{-q^2/4\eta} \frac{1}{q^2 \Omega_0}. \quad (17.20)$$

Без множителя, обеспечивающего сходимость, сумма при больших  $q$  сходится медленнее, чем в выражении для зонной энергии. Однако из-за компенсации вкладов, соответствующих векторам обратной решетки и сателлитам, сумма в целом сходится удовлетворительно. Ее проще всего вычислить (Харрисон [58], стр. 279), выполняя суммирование по направлениям, параллельным таким векторам  $\mathbf{k}$ , для которых можно сравнительно просто получить результат в аналитической форме. Затем нужно записать сумму по всем таким направлениям. Оказывается, что соответствующий ряд сходится очень быстро и фактически нужно взять всего несколько слагаемых. Из (17.17) тогда получим

$$\omega^2 = (E_{\text{зон}} + E_{\text{электро}}) \frac{1}{M_{\text{иш}}}. \quad (17.21)$$

### Колебательные спектры

Со времени первых исследований (Харрисон [80], Шэм [109]) эта теория неоднократно применялась для расчета колебательных спектров (см. обзор Хейне и Уэйра [59]). Пожалуй, наиболее удобными для нас являются расчеты Ашкрофта [110] для щелочных металлов. В этих расчетах используется описанная нами модель псевдопотенциала пустого остова. Результаты этих расчетов для калия вместе с соответствующими экспериментальными данными приведены на рис. 17.4. Аналогичные расчеты были сделаны и для натрия. Согласие с экспериментом в обоих случаях блестящее. Однако следует иметь в виду, что для щелочных металлов зонный вклад в энергию, как правило, составляет всего несколько процентов от электростатической энергии. Так как электростатическая энергия от псевдопотенциала не зависит, результаты нечувствительны к выбору псевдопотенциала. Сравнение с экспериментом служит проверкой не выбранной модели, а постановки задачи о колебаниях решетки. С ростом  $Z$  происходит все большая компенсация электростатической и зонной энергий. Для алюминия зонный член компенсирует половину электростатической энергии. Компенсация для свинца еще сильнее. В расчетах для алюми-

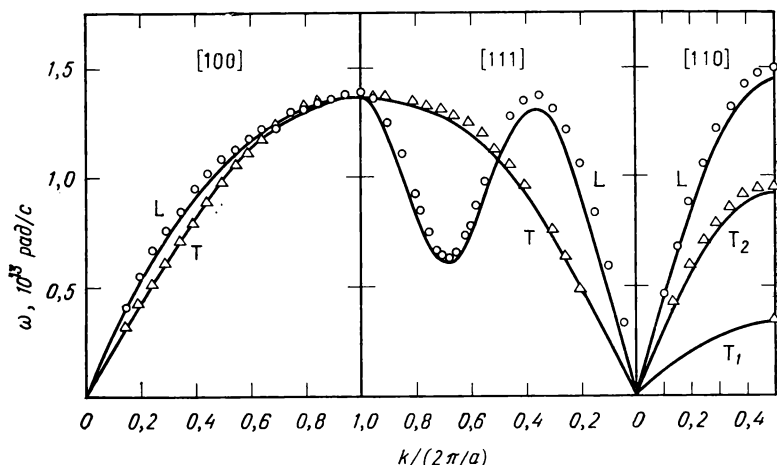


Рис. 17.4. Колебательный спектр калия, рассчитанный Ашкрофтом [110] с использованием псевдопотенциала пустых остовов (15.13) и значения  $r_c = 1,13 \text{ \AA}$  (вместо значения  $1,20 \text{ \AA}$  из табл. 16.1). Экспериментальные точки взяты из работы Каули и др. [111].

ния часто оказывается, что если псевдопотенциал найден из квантовохимического рассмотрения или по физической величине, не имеющей прямого отношения к колебаниям решетки, то частоты можно получить с точностью до множителя два (или обычно еще меньшего). Подгонкой только одного параметра (например,  $r_c$ ) можно для большинства колебательных ветвей получить точность всего в несколько процентов. Эти причины затрудняют проверку конкретных теорий, так как можно по-разному выбирать параметры, например брать разные приближенные выражения для обменного потенциала. Вполне можно найти приближение, которое дает хорошие результаты для конкретного материала даже без какой-либо подгонки параметров. Для свинца компенсация оказывается настолько большой, что за счет одного подгоночного параметра получить согласие теории с экспериментом не просто.

#### Формула Бома — Стейвера

Прежде чем перейти к обсуждению электрон-фононного взаимодействия, мы должны обсудить два свойства колебательных спектров. Нам нужно знать зависимость частот от волнового вектора в длинноволновой области ( $q \approx 0$ ). В точке  $q_0 = 0$  вклады сателлитов и в зонную энергию, и в электростатическую энергию расходятся. Однако благодаря корректному учету экранирования эти две расходимости компенсируют друг

друга. Структурный фактор для спутников равен  $\pm i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{u})$ . Он обращается в нуль для поперечных волн и равен  $\pm iku$  для продольных. Для определения частоты продольных колебаний мы можем подставить в (17.21) зонную энергию (17.6) и (17.18) и электростатическую энергию (17.20). Оставляя только два спутника для  $q_0=0$ , мы получим после простых алгебраических преобразований

$$\omega^2 = \frac{4\pi Z^2 e^2}{M\Omega_0} \left\{ 1 - \cos^2(kr_c) \frac{\varepsilon(k) - 1}{\varepsilon(k)} \right\}. \quad (17.22)$$

Отбрасывая вклад других значений  $q_0$  и их спутников, мы тем самым отбросили вклады, зависящие от структуры кристалла, и фактически заменили ионы соответствующим однородным фоном («желе»). При этом мы учли некоторый средний эффект от отталкивания тем, что сохранили зависимость от  $r_c \neq 0$ . Правую часть этого выражения можно разложить в ряд по  $k$ ; для  $\varepsilon(q)$  можно воспользоваться выражением (16.31). Тогда получим

$$\omega^2 = \frac{4\pi Z^2 e^2 k^2}{M\Omega_0 \kappa^2} \left[ 1 + \frac{(\kappa r_c)^2}{2} \right]. \quad (17.23)$$

Здесь  $\kappa$ , как и раньше, — обратный радиус экранирования модели Томаса — Ферми из (16.29), хотя самой этой моделью мы в расчетах не пользовались. Как и следовало,  $\omega$  пропорционально  $k$ . Производная по  $k$  дает скорость звука. Значение скорости звука при  $r_c=0$  было получено Бомом и Стейвером [112]. Эта скорость имеет правильные качественные зависимости и правильный порядок величины. Однако вклады от других спутников тоже существенны. Если в (17.23) пренебречь членом  $(\kappa r_c)^2/2$ , то получается *скорость звука по Бому — Стейверу*. Значения скорости звука, полученные с учетом этого члена, приведены в табл. 17.1 для натрия, магния и алюминия. Там же имеются и соответствующие экспериментальные данные. Расчеты, естественно, требуют вычисления всех сумм. Формула Бомы — Стейвера дает хорошие результаты для щелочных металлов, но происходит это только за счет эффектов компенсации.

Для чисто поперечных волн спутники при  $q_0=0$  не дают вклада. Тогда в пределе длинных волн (малые  $k$ ) результирующая формула содержит только компоненты псевдопотенциала, соответствующие большим значениям  $q$ . Можно либо рассчитать скорость звука, используя разложение по малому  $k$ , что мы здесь и делали, либо вычислить модуль сдвига, производя малую деформацию решетки и вычисляя заново зонную и электростатическую энергии. Вычисление модуля сдвига по теории упругости должно приводить к такому же выражению для ско-



Таблица 17.1

Сравнение скорости звука (в ед.  $10^5$  см/с), рассчитанной по формуле Боме — Стейвера и по (17.23) с учетом потенциала пустых остовов, с экспериментальными данными из справочника [104]

| Металл | Бом — Стейвер | Уравнение (17.23) | Эксперимент |
|--------|---------------|-------------------|-------------|
| Na     | 3,0           | 4,2               | 3,0         |
| Mg     | 6,2           | 8,5               | 4,6         |
| Al     | 9,1           | 12,2              | 5,1         |

рости звука. Результаты при этом оказываются именно такими, как ожидалось на основании нашего рассмотрения колебательного спектра. В щелочных металлах основной вклад в модуль сдвига дает электростатическая энергия. Разумные результаты получаются даже в том случае, когда зонная энергия не учтена совсем (Мотт и Джонс [63], стр. 149). Роль зонной энергии растет с ростом  $Z$ , и компенсация электростатического вклада зонной энергией становится очень существенной для многовалентных металлов.

### Особенности Кона

Второй вопрос, который необходимо упомянуть в связи с колебаниями решетки, — это так называемые особенности Кона<sup>1</sup> (Кон [113]). Мы уже отмечали, что  $\epsilon(q)$  имеет бесконечную производную по  $q$  при  $q=2k_F$ . Из (17.6) и (17.22) следует, что  $d\omega/dk$  тоже обращается в бесконечность при  $q=2k_F$ . Действительно, если вернуться назад к выражению (17.18), то можно сразу увидеть, что  $d\omega/dk$  обращается в бесконечность (положительную или отрицательную) всякий раз, когда один из сателлитов проходит через  $2k_F$ . Такие особые точки дисперсионной кривой называются *особенностями Кона*. Эти особенности логарифмического типа довольно слабые. Поэтому в щелочных металлах, где зонный вклад в энергию мал, они не наблюдаются. Но в многовалентных металлах, например в свинце, они вполне заметны и довольно хорошо описываются теорией псевдопотенциала (Харрисон [58], стр. 287).

## 17.4. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И КОНСТАНТА ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Найдя дисперсионные кривые для металлов, можно заняться другими физическими характеристиками. Так же мы поступали и при изучении ковалентных кристаллов. Например, таким же

<sup>1)</sup> Такие особенности были впервые найдены Мигдалом [246] при расчете электронной перенормировки колебательного спектра металла. — *Прим. ред.*

способом, как мы это делали в ковалентных кристаллах, можно произвести квантование колебаний и затем найти соответствующий вклад в удельную теплоемкость металлов. Мы не будем повторять это рассмотрение для простых металлов, а просто начнем пользоваться установленной терминологией и говорить о фононах вместо колебаний решетки.

### Рассеяние электронов

Вернемся к рассмотрению электрон-фононного взаимодействия и изучим его влияние на свойства электронов. До сих пор мы обозначали буквой  $k$  волновой вектор и фононов, и электронов. Удобнее обозначить волновой вектор фононов буквой  $Q$ , а  $k$  сохранить для электронного волнового вектора. Мы уже видели, что фонон с волновым вектором  $Q$  дает ненулевые матричные элементы переходов между электронными состояниями, отличающимися на волновой вектор  $Q$ , или, точнее, между состояниями, которые отличаются на  $q_0 \pm Q$  для любых  $q_0$ . Мы увидим, что эти матричные элементы дают вероятность рассеяния, пропорциональную квадрату амплитуды фононов. Обычно такие процессы рассеяния для  $q_0 = 0$  называют *нормальными процессами*, а процессы рассеяния с  $q_0 \neq 0$  — *процессами переброса*. При малых  $Q$  эти процессы различаются сильно, а при больших  $Q$  они по сути одинаковы. При анализе колебательных спектров мы отмечали, что сателлиты с  $q_0 = 0$  дают отличный от нуля структурный фактор только для продольных колебаний, так что при больших длинах волн вклад в нормальное рассеяние дают только продольные колебания. Соответствующий матричный элемент имеет вид  $-iQ \cdot u\omega_Q$ , такой, как если бы фонон создавал потенциал  $\omega_Q$ , умноженный на дилатацию в точке. Эту величину  $-\omega_Q$  называют *электрон-фононным взаимодействием* с продольными колебаниями. Напомним, что для малых  $Q$  она равна  $2E_F/3$ . Этим термином, к сожалению, часто пользуются и для обозначения других величин. Так как изменение волнового вектора электрона равно волновому вектору испущенного или поглощенного в процессе рассеяния фонона, то можно говорить, что при рассеянии выполняется закон сохранения импульса, причем импульс  $\hbar Q$  можно приписать фонону.

Процессы переброса происходят и с поперечными, и с продольными фононами. Из закона сохранения импульса для такого процесса следует, что решетка как целое принимает на себя импульс, равный  $\hbar q_0$ . Процессы переброса существенны для величины удельного сопротивления, так как благодаря им возможно рассеяние электронов на больших углах при малой частоте фононов (малые  $Q$ ). Эти качественные утверждения

сделаны здесь для того, чтобы ввести нужную терминологию и увязать ее с рассматриваемыми проблемами. Любые количественные расчеты физических величин, например вычисление температурной зависимости удельного сопротивления металлов, требуют подробных расчетов частот и амплитуд колебаний и тщательного отбора тех процессов в рассеянии, которые могут иметь место. Мы изложили суть такого рассмотрения, но проводить его здесь не будем.

### Безразмерная константа связи

Найдем величину хорошо известной безразмерной константы связи  $\lambda$ , играющей важную роль в теории сверхпроводимости (см. Макмиллан [114] или Чакраборти, Пикетт и Аллен [115]). Мы хотим вычислить *полную* вероятность рассеяния электронов в единицу времени при высоких температурах и связать ее затем с другими физическими величинами. Воспользуемся для этого первой строкой формулы (16.21), но без множителя  $(1 - \cos \theta)$ . Мы видели, что матричный элемент  $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle$  пропорционален амплитуде колебания  $u$ . Энергия каждого колебания пропорциональна  $u^2$  и равна  $kT$  при высоких температурах, поэтому интеграл также пропорционален  $kT$ . Все остальные величины, входящие в этот расчет, определяются псевдопотенциалом, частотой и типом колебаний. Поэтому удобно записать полную вероятность перехода электрона в единицу времени в виде

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{2\pi kT}{\hbar} \lambda, \quad (17.24)$$

где  $\lambda$  — безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия, являющаяся характеристикой металла. Ее можно выразить через имеющиеся матричные элементы

$$\lambda = \frac{1}{2kT} \left( \frac{dN}{dE} \right) \frac{\Omega}{A_{FS}} \int \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle^2 dA_{FS}. \quad (17.25)$$

Интересно выяснить, от каких параметров материала зависит константа связи и какой у нее порядок величины. Рассмотрение, основанное на наших формулах для электрон-фононного взаимодействия и для колебательных частот (см. задачу 17.2), приводит к следующему результату:

$$\lambda \sim \frac{1}{E_F^2 k_F^2} \int_0^{2k_F} dq q \omega_q^2. \quad (17.26)$$

Здесь опущен множитель порядка единицы, но это несущественно, так как по ходу вычислений нами уже было сделано

Таблица 17.2

Экспериментальные значения безразмерной константы связи. Данные взяты из работы Макмиллана [114]. Данные из других работ сильно отличаются от этих значений

| 2    | 3    | 4    |
|------|------|------|
| Be   |      |      |
| 0,23 |      |      |
| Mg   | Al   |      |
| —    | 0,38 |      |
| Zn   | Ga   |      |
| 0,38 | 0,40 |      |
| Cd   | In   | Sn   |
| 0,38 | 0,69 | 0,60 |
| Hg   | Tl   | Pb   |
| 1,00 | 0,71 | 1,12 |

много всяких приближений, например, мы пренебрегли процессами переброса. Тем не менее общий характер получившихся зависимостей, например отсутствие зависимости от массы ионов, является точным результатом, имеющим важные следствия.

Из формулы (17.26) следует, что величина  $\lambda$  порядка 0,01, если считать  $\omega_q$  величиной порядка  $0,1 E_F$ . Заметим, что множитель  $q$  уменьшает величину  $\lambda$  при малых  $q$ , где  $\omega_q$  по порядку величины равно  $E_F$ . Оценки  $\lambda$ , сделанные по экспериментальным данным, приведены в табл. 17.2. Из них видно, что  $\lambda$  может быть порядка единицы. Такое различие возникает, по-видимому, за счет процессов переброса, при которых, в частности в многовалентных металлах, нет подавления вкладов в области больших  $\omega_q$ . В рамках применимости формулы (17.26) можно пренебречь отличием полной вероятности рассеяния в единицу времени  $1/\tau_t$  от соответствующей вероятности рассеяния, возникающей в расчетах электропроводности. Отсюда следует, что высокотемпературное удельное сопротивление пропорционально температуре, что хорошо известно.

Большая удельная теплоемкость  
и сверхпроводимость

Другое явление, обусловленное электрон-фононным взаимодействием, состоит в изменении скорости электронов вблизи поверхности Ферми. Оно похоже на поляронный эффект в ионных кристаллах. Так как движение электрона обычно сопровождается деформацией решетки, его скорость от этого умень-

шается, как показывают расчеты, в  $(1+\lambda)$  раз. (Обсуждение этого эффекта и соответствующую литературу можно найти в статье Куинна [116], стр. 58, или Харрисона [94], стр. 469). Уменьшение скорости соответствует уменьшению производной  $dE/dk$  на поверхности Ферми и, следовательно, увеличению плотности состояний в такое же число раз. В гл. 15 мы отмечали, что удельная электронная теплоемкость пропорциональна плотности состояний. Поэтому можно ожидать возрастания экспериментальных значений удельной теплоемкости в  $(1+\lambda)$  раз. Некоторое изменение электронной теплоемкости газа свободных электронов может возникать также за счет изменения самой зонной структуры при учете псевдопотенциала конечной величины. Макмиллан учел это изменение при определении экспериментальных значений  $\lambda$ , приведенных в табл. 17.2.

Третье явление, в котором величина  $\lambda$  играет весьма существенную роль, — это сверхпроводимость. Хорошо известно, что это явление обусловлено электрон-фононным взаимодействием. И чем сильнее такое взаимодействие, тем выше оказывается температура сверхпроводящего перехода. Теоретическое значение температуры перехода равно

$$T_c = \Theta \exp \left( -\frac{1}{\lambda - \mu^*} \right) \quad (17.27)$$

для сверхпроводников со слабой связью (это значит, что  $\lambda$  мало). Вывод этой формулы можно найти в работах Морела и Андерсона [117] и Макмиллана [114]. Здесь  $\Theta = \hbar \omega_D / k$  — температура Дебая, найденная по дебаевской или какой-либо другой характерной частоте (см. разд. 9.3);  $\mu^*$  — константа электрон-электронного взаимодействия, имеющая порядок 0,1. Сверхпроводимость имеет место, только если  $\lambda > \mu^*$ . Оценки  $\lambda$  для щелочных металлов, по-видимому, подтверждают, что для них ее величина меньше  $1/10$ . А отсюда следует, что сверхпроводимость в щелочных металлах не должна наблюдаться.

## 17.5. ПОВЕРХНОСТИ И ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ

Свойства поверхностей простых металлов не следуют непосредственно из теории, построенной для объема, как это было в ковалентных и ионных кристаллах. При описании последних двух методом ЛКАО мы просто обрывали решетку по плоскости и там же обрезали волновые функции метода ЛКАО. Такое обрезание плоских волн, соответствующих свободным электронам, не дает хорошего описания.

### Модель желе

Одно из первых исследований поверхности металла было основано на модели желе (Бардин [118]). Если электронный газ резко обрывается на поверхности желе, то не будет эффективного потенциала, который в состоянии удерживать электроны в металле. Следовательно, электронный газ должен выходить за пределы металла и создавать там дипольный слой, изображенный на рис. 17.5. Бардин выполнил самосогласованный расчет результирующего потенциала. Заметим, что приближение Томаса — Ферми для этого не годится. Из него следует, как нетрудно увидеть, что уровень Ферми должен совпадать с уровнем вакуума. При этом работа выхода металла оказывается равной нулю. Бардин этим методом и не пользовался.

Совсем недавно Ланг и Кон [119] рассмотрели модель желе новейшими методами с помощью современных вычислительных машин. В частности, в приближении свободных электронов они учли обменные члены, которые мы уже обсуждали. Интересно отметить, что потенциальная яма, удерживающая электроны в металле, возникает именно за счет обменного взаимодействия. Электростатический потенциал сам по себе дает совсем маленькую ступеньку, не всегда даже в правильном направлении. Наличие осцилляций Фриделя в плотности заряда создает на поверхности такой дипольный слой, который компенсирует поверхностные диполи.

Прежде чем обсуждать результаты Ланга и Кона по свойствам границы раздела между металлом и вакуумом, рассмот-

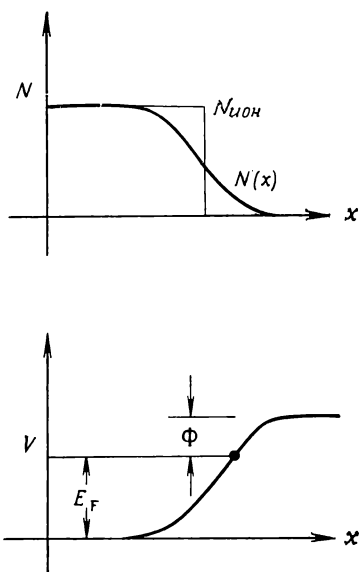


Рис. 17.5. Модель желе для поверхности металла. Плотность ионов  $N_{\text{ион}}$  резко обрывается на поверхности, а электронная плотность тянется значительно дальше. Результирующая плотность заряда, пропорциональная  $N_{\text{ион}} - N$ , приводит к появлению слоя поверхностных диполей и потенциала  $V$ , который удерживает электроны в металле. Минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из металла, равна работе выхода  $\Phi$ . Более точные расчеты показывают, что работа выхода определяется не поверхностными диполями, а обменной энергией.

рим более простую задачу о взаимодействии двух металлов или о взаимодействии твердого и жидкого металлов. Такое рассмотрение проще, так как по обе стороны от границы раздела можно пользоваться одинаковыми приближениями. Ясно, что при равновесии энергия самого высокого заполненного состояния должна быть одинакова по всей рассматриваемой системе. Мы пользовались этим обстоятельством, когда рассматривали упрощенную теорию экранирования, проиллюстрированную на рис. 16.11. В той мере, в которой систему можно описывать набором одноэлектронных уровней, основное состояние можно построить, заполняя их, независимо от расположения, вплоть до пороговой энергии Ферми. Из уравнения Пуассона следует, что вдали от границы раздела, где нет электрического поля, электронная плотность должна быть однородной и такой же, как в бесконечном металле. Таким образом, в приближении свободных электронов будет потенциальная ступенька, т. е. разница в энергиях, соответствующих дну электронных зон ( $k=0$ ) по обе стороны от границы раздела, равна разности кинетических энергий свободных электронов на поверхности Ферми, взятых по обе стороны от границы раздела. Используя (15.4), получим

$$V_1 - V_2 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} [N_2^{2/3} - N_1^{2/3}], \quad (17.28)$$

где  $V_1 - V_2$  — разность потенциальных энергий электронов, взятых по обе стороны от границы раздела;  $N_1$  и  $N_2$  — плотности электронов по обе стороны от границы. Здесь мы не предполагаем, что эти разности малы. Отметим также, что это выражение справедливо лишь на достаточном удалении от границы раздела. Применяя теорию возмущений, можно найти поправки к энергии состояния с  $k=0$ , обусловленные  $\omega_q$ , где  $q$  — вектор обратной решетки. Эти поправки несколько изменяют величину потенциальной ступеньки, так как из-за них изменится число заполненных состояний в зоне, а положение уровня Ферми не изменится. Эти поправки невелики, но мы увидим, что ими нельзя пренебречь на границе раздела металл — полупроводник или на границе раздела двух полупроводников.

Полные расчеты в модели желе

Ланг и Кон [119] рассмотрели полную поверхностную энергию, т. е. энергию, необходимую для образования поверхности, и сравнили ее с поверхностным натяжением жидкого металла. В модели желе единственный входящий в расчеты параметр — это электронная плотность. Ланг и Кон выполнили также оценки электростатической энергии таким же способом, как мы это делали при рассмотрении приближения свободных электронов.

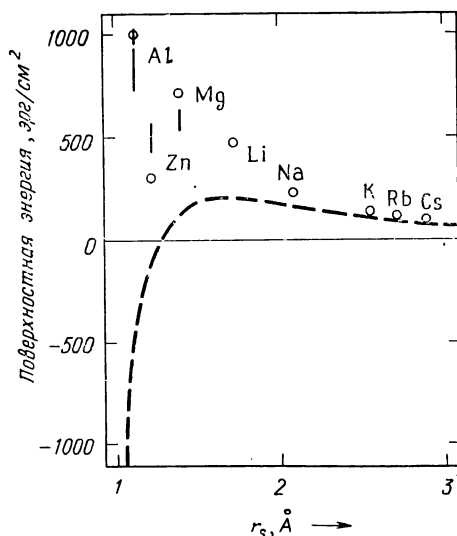


Рис. 17.6. Зависимость теоретических значений поверхностной энергии из работы Ланга и Кона [119] от  $r_s$ , где  $r_s$  связано с плотностью электронов соотношением  $N = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$ . Расчеты, основанные на теории псевдопотенциала, были выполнены для объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решеток. Результаты этих расчетов показаны соответственно верхним и нижним концами вертикальных линий, изображающих электронную плотность каждого металла. Для Na, K, Rb и Cs линии совпадают по размеру с экспериментальными точками и поэтому не изображены. Обозначения:

- — экспериментальные данные,
- о. ц. к. (110) — теория псевдопотенциала,
- г. ц. к. (111) — модель однородного положительно заряженного фона.

Полученная энергия изображена на рис. 17.6 штриховой линией. Она хорошо соответствует данным для щелочных металлов, но для многовалентных металлов с большими значениями электронных плотностей теория оказывается полностью непригодной. Учтя псевдопотенциал пустых остовов, Ланг и Кон сразу получили хорошее согласие с экспериментом.

Расчеты Ланга и Кона потребовали большой вычислительной работы, а упрощенного подхода, имеющего ясную и простую физическую интерпретацию, до сих пор нет. В принципе такие упрощенные расчеты возможны, и, по-видимому, следует ожидать, что электростатический вклад в энергию меняется как  $Z^2/d^3$ , а электронный вклад пропорционален  $r_s^{-4}$  (величина  $r_s$  определена на рис. 17.6). Помимо этого имеется еще целый ряд вопросов, в которых надо разобраться и которые можно понять на основе хорошо разработанных и ясных методов. По-



верхностная энергия, по-видимому, состоит из таких же вкладов, которые мы обсуждали до сих пор и которые можно рассматривать в тех же самых приближениях. При рассмотрении областей, где электронная плотность обращается в нуль и имеется ее большой градиент, никаких принципиальных трудностей не возникает.

Ланг и Кон [120] аккуратно рассмотрели изменение электронной плотности при переходе через границу раздела и вычислили работу выхода. Результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными с точностью до 5—10%. Хорошие результаты, полученные этим методом, позволили Лангу и Вильямсу [121] обобщить теорию на случай атомов, адсорбированных на поверхностях простых металлов. Проблема интересна сама по себе, но, кроме того, содержащаяся в этой теории концепция «резонанса» понадобится нам ниже. Металл эти авторы описывали моделью желе с электронной плотностью для алюминия. Оказалось, что, когда свободный атом адсорбируется на поверхности металла, его узкие атомные уровни энергии смешиваются с уровнями почти свободных электронов металла, становясь, таким образом, частью энергетической зоны металла. В области энергий вблизи уровня изолированного атома возникает дополнительная плотность электронных состояний (в расчете на единичный интервал энергии). Такая локализация электронной плотности в узком интервале энергий называется *резонансом*. Его мы будем подробно обсуждать в гл. 20 в связи с *d*-состояниями переходных металлов. Для атома на поверхности атомное состояние может рассматриваться как очень узкий пик ( $\delta$ -функция) в плотности состояний, который уширяется при увеличении перекрытия волновых функций адсорбированного атома и металла. Если атом поместить внутрь металла, то пик может стать настолько широким, что мы уже можем не рассматривать его как пик, а должны просто включить его в плотность состояний свободных электронов. Однако, как хорошо видно из рис. 17.7, для экспериментально найденных значений расстояния между адсорбированным атомом и подложкой пик еще не настолько уширен.

На рис. 17.7 приведены результаты Ланга и Вильямса [121] для трех различных сортов адсорбированных атомов. *2s*-уровень атома лития расположен значительно выше среднего положения *3s*- и *3p*-уровней алюминия, из которых образовались энергетические зоны металла. Такой полуколичественный вывод можно получить из зависимости уровней энергии атомов от *Z* на рис. 1.8. Можно заключить, что резонанс, связанный с последним занятым состоянием лития, расположен при высоких энергиях. Именно это видно на рис. 17.7. Итак, когда электроны занимают уровни *системы*, состоящей из ме-

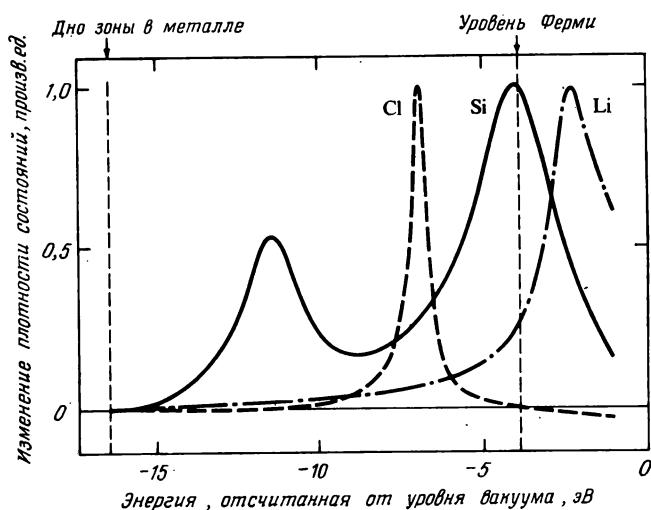


Рис. 17.7. Зависимость электронной плотности состояний, приходящейся на единичный интервал энергий, от энергии для трех разных сортов атомов, адсорбированных на поверхности алюминия [121].

талла и добавленного к нему атома, занятой оказывается лишь небольшая доля резонансных состояний лития. Плотность заряда на литий мала, и с хорошей точностью можно сказать, что атом лития отдает свой электрон металлу, а на поверхности металла остается ион  $\text{Li}^+$ .

Аналогично  $3p$ -уровень хлора расположен ниже уровня алюминия, и, как показано на рис. 17.7, соответствующие резонансу хлора состояния почти полностью заняты. На поверхности металла находится ион  $\text{Cl}^-$ . Для кремния, как это видно из того же рисунка, картина иная. Хотя  $3s$ -уровень кремния расположен низко,  $3p$ -уровень находится вблизи самой энергии Ферми. Поэтому уровни  $p$ -резонанса заполнены наполовину. Говоря о связывающих и антисвязывающих комбинациях волновых функций кремния и металла, можно сказать, что занятыми являются только те состояния, которые участвуют в химической связи. При этом вокруг кремния возникает асимметричное распределение заряда, так что часть заряда локализована между атомом и металлом (заряд на связи). Это также показано на рис. 17.8, где изображены все три случая.

Эти три случая хорошо иллюстрируют возможные варианты адсорбции атомов на поверхности простых металлов. Имеются, конечно, исключения. Например, кислород стремится войти внутрь металла, а не оставаться на его поверхности [122]. Азот, адсорбированный на поверхности титана, располагается

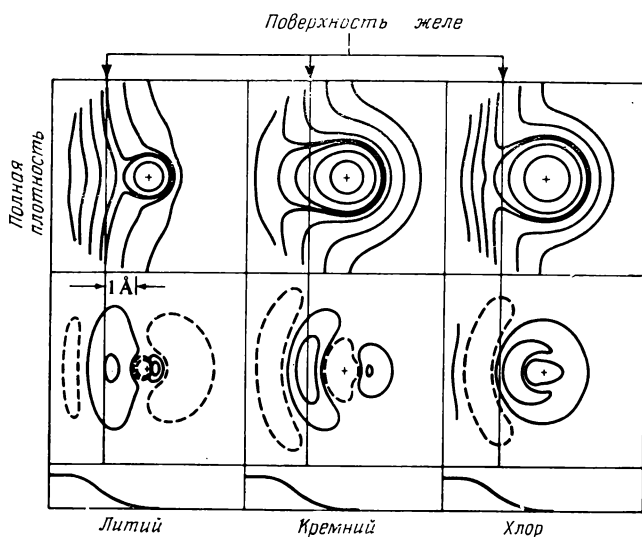


Рис. 17.8. Контуры постоянной электронной плотности для атомов, адсорбированных на поверхности алюминия. Прямая линия соответствует поверхности желе. Средний ряд рисунков соответствует контурам, получающимися для разности полной плотности и суперпозиции плотностей для свободных атомов и для чистой поверхности металла. Нижнему ряду рисунков соответствует плотность чистой поверхности металла.

под поверхностным слоем титана, а не над ним (Ши и др. [123]). Два верхних атомных слоя в этом случае можно представить как мономолекулярный слой  $\text{TiN}$ . Хотя обычно считают, что адсорбированные атомы расположены на поверхности (Строзье, Джемсен, Иона [124]), тем не менее имеются и другие случаи, когда также образуются сложные поверхности.

### Жидкие металлы

Перейти от описания кристалла к описанию жидкого состояния проще, чем учесть в теории поверхность металла. Так же, как и в кристалле, ионы в жидкой фазе имеют плотную упаковку, но с несколько меньшей плотностью. Это изменение плотности можно представить себе, если потрясти ящик с плотноупакованными шариками. Теория свободных электронов, с которой мы начали наше рассмотрение, в равной мере пригодна для описания и кристаллического, и жидкого состояния. При этом псевдопотенциал можно учесть по теории возмущений таким же способом, как мы это делали в кристаллах (см. обзор Фейбера [125], стр. 282).

В отсутствие кристаллической решетки «размазанный» структурный фактор  $S(\mathbf{q})$  зависит уже не от вектора обратной решетки, а от произвольного вектора  $\mathbf{q}$ . Соответствующие фазовые множители будут изменяться сложным образом, но можно вычислить среднее значение величины  $S^*(\mathbf{q})S(\mathbf{q})$ , которое оказывается сферически-симметричным. Именно эта величина нужна для расчета удельного сопротивления жидкого металла. Первый расчет такого рода, выполненный с учетом псевдопотенциала, был сделан Харрисоном [67]. Он похож на давний и простой по своей идее расчет Займана [126]. В нем величина  $S^*(\mathbf{q})S(\mathbf{q})$  определялась экспериментально методом дифракции рентгеновских лучей в жидкости и затем прямо подставлялась в (16.23). Позже выяснилось, что теоретическое значение для  $S^*(\mathbf{q})S(\mathbf{q})$ , полученное Перкусом и Йевином [127] и Перкусом [128], более удобно для расчетов удельного сопротивления и дает такую же точность, как и в экспериментальных измерениях. Этот подход был использован Ашкрофтом и Лекнером [129] для исследования удельного сопротивления всех простых жидких металлов. Формула Перкуса и Йевика зависит только от двух параметров: от диаметра жестких сфер и от степени упаковки. При этом удается получить простой ответ, выраженный через элементарные функции. В работе Ашкрофта и Лекнера [129] подробно обсуждается выбор параметров. По-видимому, их результаты хороши для описания и других простых жидкостей.

### ЗАДАЧА 17.1. СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН

Экспериментальное значение модуля сдвига  $c_{44}$  для алюминия равно  $2,8 \cdot 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>. Электростатический вклад равен  $14,8 \cdot 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup> (см. книгу Харрисона [58], стр. 223, где использовано значение эффективного заряда, превосходящее на 7,9% правильную величину заряда 3,0). Зонную энергию можно определить по разности этих вкладов, равной  $-12,0 \cdot 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>. Даже если бы мы просуммировали все члены, наш результат все равно оказался бы приближенным, так как, во-первых, мы отбросили все члены выше второго порядка и, во-вторых, воспользовались приближенным выражением для псевдопотенциала. Здесь мы учитываем только эффекты от наименьших значений векторов обратной решетки.

Алюминий имеет гранецентрированную кубическую решетку с ребром куба  $a = 4,04$  А. Обратная решетка, следовательно, является объемноцентрированной кубической решеткой. Наименьшее значение вектора обратной решетки в ней равно  $[111] 2\pi/a$ , причем в этой величине следует взять все восемь комбинаций  $\pm 1$ . Пусть к кристаллу приложена деформация  $\epsilon_4$ , которая меняет эти восемь векторов обратной решетки так, как показано на рис. 17.9.

Найдите изменение энергии в расчете на один ион для  $\epsilon_4 = 0,1$  (по отношению к энергии при  $\epsilon_4 = 0$ ), а затем найдите изменение энергии в расчете на единицу объема при такой деформации. Воспользуйтесь для этого фурье-компонентой энергии из (17.6), соответствующей неэкранированному псевдопотенциалу (17.7), и приближением Томаса — Ферми для  $\epsilon(q)$ . Тогда

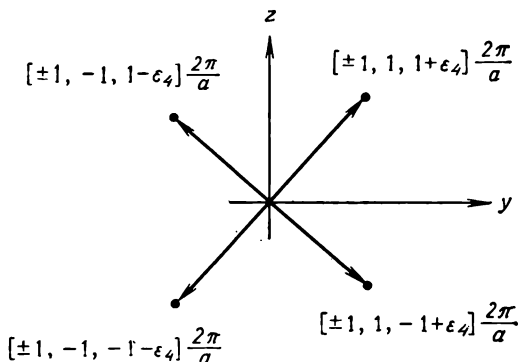


Рис. 17.9.

$[\epsilon(q)-1]/\epsilon(q) = \kappa^2/(\kappa^2+q^2)$ . Параметры возьмите из ОПСЭ. Отметим, что по плотности упругой энергии, равной  $(c_{44}/2)\epsilon_4^2$ , можно получить вклад зонной энергии в  $c_{44}$  и сравнить его с экспериментальным значением  $-12,0 \cdot 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>.

### ЗАДАЧА 17.2. КОНСТАНТА ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Выполните приближенный расчет безразмерной константы связи  $\lambda$  из (17.25). Это легко сделать, если не учитывать процессы переброса и считать колебания чисто продольными и поперечными. В этом случае в константу дают вклад только продольные колебания. Их структурные факторы равны  $-iqu$ . Нами было получено выражение для кинетической энергии в расчете на один ион для каждого колебания; его нужно умножить на  $N_a$  и затем приравнять к  $kT/2$ . Отсюда можно найти значение  $u^2$  для каждого колебания. Так как рассеиваются два колебания, приводящие к двум спутникам, то получающийся интеграл нужно умножить на два. На этом этапе вычислений результат содержит частоты фононов. Далее можно использовать приближение Дебая (т. 1, гл. 9) и воспользоваться формулой Бома — Стейвера для скорости звука и обратной длины экранирования (16.29), входящей в выражение для скорости. В результате должно получиться выражение (17.26), из которого можно найти численное значение искомой константы. Можно было бы воспользоваться псевдопотенциалом пустых остовов и сравнительно просто найти интеграл для любого металла численными методами, однако это едва ли значительно улучшит результаты, так как мы пренебрегли процессами переброса.

# ТЕОРИЯ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ С КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ

---

### Краткое содержание

Приравнивая определенным образом выбранные энергии в модели почти свободных электронов к энергиям, найденным методом ЛКАО, можно найти выражения для межатомных матричных элементов метода ЛКАО. Для получения реалистической зонной картины нужно, как и в металле, учесть еще дополнительно псевдопотенциал. Однако ряд теории возмущений, использовавшийся нами для простых металлов, в случае ковалентных кристаллов неприемлем. Псевдопотенциал в них уже нельзя рассматривать как малую величину. Предположение, что самой большой величиной является фурье-компонента псевдопотенциала с волновым вектором вдоль  $[111]$ , соответствующая наибольшему матричному элементу, позволяет построить полуколичественную теорию связи в ковалентных кристаллах. В этой теории оказывается возможным отождествить четную и нечетную составляющие псевдопотенциала соответственно с энергиями ковалентной и ионной связи в теории ЛКАО. При этом появляется еще одно обоснование зависимости энергии ковалентной связи от длины связи по закону  $d^{-2}$ . Оказывается, что при деформировании решетки, превращающем ковалентный кристалл в ионный, вклад энергии ковалентной связи в полную энергию связи уменьшается.

Теория псевдопотенциала позволяет также просто оценить относительное расположение зон на границе раздела двух полупроводников. Для гетеропереходов такие оценки прекрасно согласуются с результатами, полученными методом ЛКАО. Более того, эта теория оказывается эффективной при рассмотрении границы раздела металл-полупроводник.

---

В гл. 2 уже было отмечено большое сходство между зонами, полученными методом ЛКАО в приближении взаимодействия ближайших соседей, и зонами, полученными в приближении почти свободных электронов. И действительно, при расчете межатомных матричных элементов для ковалентных и ионных кристаллов в последующих главах используются оценки, основанные на этом сходстве. Теперь, когда у нас уже есть полное описание зонной структуры в приближении почти свободных электронов (гл. 16), можно сделать более корректные расчеты коэффициентов в имеющихся формулах. В гл. 2 эти результаты просто приводились в готовом виде.

Сходство зон, найденных методом ЛКАО, и зон, рассчитанных в приближении почти свободных электронов, позволяет заключить, что при *экспериментально наблюдаемых значениях межатомного расстояния свойства твердых тел можно описывать в равной мере как с помощью представлений о металле, так и с помощью представлений об отдельных атомах*. При очень больших межатомных расстояниях это утверждение ста-

новится, очевидно, неверным, так как при этом электронные волновые функции являются чисто атомарными и совсем не похожи на волновые функции свободных электронов. Оно также неверно и при достаточно больших плотностях вещества, где метод ЛКАО неприменим. Результаты, полученные с помощью этих двух методов, схожи только на расстояниях, соответствующих экспериментально наблюдаемым значениям межатомного расстояния в кристаллах.

Хотя на таких расстояниях оба описания хороши, тем не менее интересно найти в рамках теории металлов (основанной на псевдопотенциале) причину качественного различия между металлическими и ковалентными кристаллами, которое продемонстрировано при описании метода ЛКАО на рис. 2.3. Мы видели, что по мере возрастания межатомных матричных элементов происходит некоторое качественное изменение в зонной структуре, превращающее металл в изолятор. Мы видели также, что это превращение возникает и при рассмотрении методом псевдопотенциала. Когда псевдопотенциал становится достаточно большим, металл с почти свободными электронами превращается в диэлектрик. При этом в ковалентных кристаллах мы должны считать основной величиной не кинетическую энергию, как в теории простых металлов, а псевдопотенциал. Аналогичное утверждение в методе ЛКАО сводится к следующему. Хотя при достаточно больших межатомных расстояниях, при которых кристалл является металлическим, основной величиной является  $\epsilon_p - \epsilon_s$ , в ковалентных кристаллах главную роль начинает играть величина расщепления на связывающие и антисвязывающие состояния, определяемая межатомным матричным элементом.

Из этих рассуждений следует, что, хотя псевдопотенциалом можно пользоваться для описания и металлов, и полупроводников, метод теории возмущений по псевдопотенциалу, составляющий суть теории металлов, в полупроводниках непригоден совсем. Теория возмущений по псевдопотенциалу — это разложение в ряд, в котором отношение псевдопотенциала к кинетической энергии  $W/E_F$  считается малым. В ковалентных кристаллах малой является обратная величина  $E_F/W$ . Это различие несущественно, если мы диагонализуем гамильтониан для получения электронных зон, так как при этом нам не нужно знать, какие члены являются малыми. Это различие не было существенным ни в первой работе по псевдопотенциалу Филиппса и Клейнмана [65], ни в более поздних работах Козна с сотрудниками, где использовался псевдопотенциал с параметрами, найденными из эксперимента. Но в приближенных методах, которыми мы пользуемся в этой книге, важно упорядочивать члены по величине должным образом.

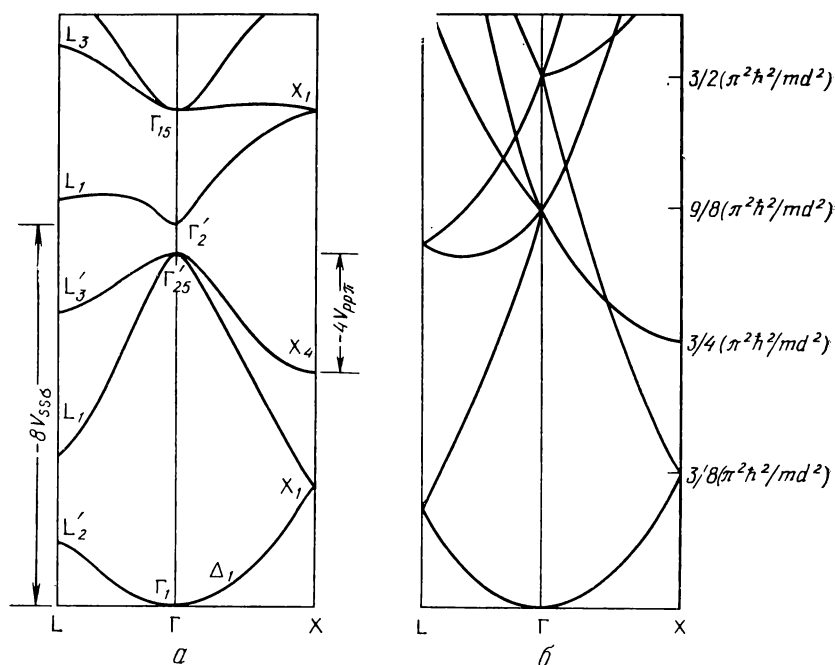


Рис. 18.1. Зонная структура германия.

*a* — зоны, полученные Чади и Козном [132] с помощью метода ЛКАО в приближении ближайших соседей; *б* — зоны, полученные в приближении свободных электронов. На рис. *a* указаны две энергии, которые легко привести в соответствие с зонами на рис. *б*, что позволяет найти теоретические значения межатомных матричных элементов (Фройен и Харрисон [130]).

## 18.1. ТЕОРИЯ МЕЖАТОМНЫХ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Получим теперь выражения для межатомных матричных элементов, которые рассматривались нами в разд. 2.4. Для этого мы приравняем зонную энергию, найденную методом ЛКАО, к энергии, полученной в приближении почти свободных электронов. Будем следовать при этом работе Фройена и Харрисона [130]. Выражение для зонной энергии в точках симметрии было получено нами методом ЛКАО в приближении ближайших соседей [см. формулы (6.1) — (6.6)]. Она записана через межатомные матричные элементы, определенные в (3.26). Будем рассматривать зоны в точках высокой симметрии. Например, в точке  $\Gamma$  зона *s*-типа имеет энергию  $\epsilon_s \pm 4V_{ss\sigma}$ , а зона *p*-типа — энергию  $\epsilon_p \pm (4V_{pp\sigma} + 8V_{pp\pi})/3$ . Кроме того, имеются еще две валентные зоны в точке *X*. Зону проводимости в точке *X* мы не берем, так как ее положение плохо согла-



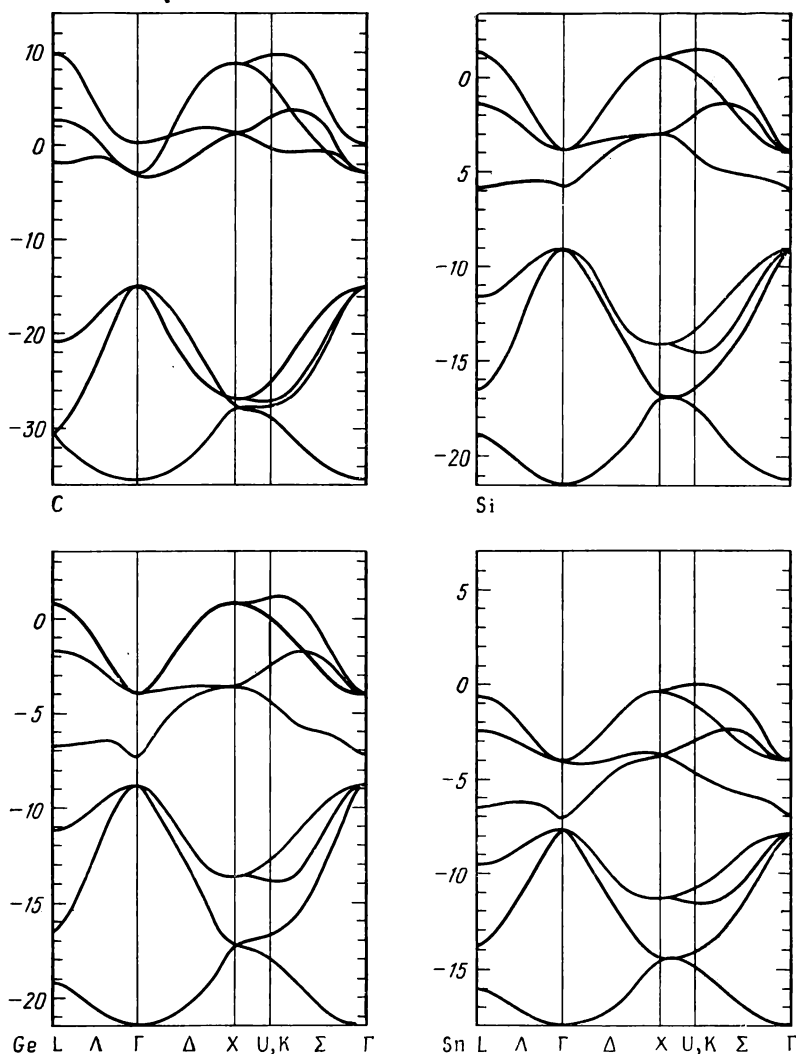


Рис. 18.2. Зоны гомеопольярных полупроводников, полученные методом ЛКАО в приближении ближайших соседей. Межатомные матричные элементы определялись так же, как и на рис. 18.1 (их значения приведены в табл. 2.1). Значения атомных термов брались из ОПСЭ. Все энергии приведены в электрон-вольтах. Отметим, что шкала по оси ординат для *C* изменена (см. работу Фройена и Харрисона [130]).

суется с экспериментом (см. рис. 3.8). Мы приравняем эти шесть энергий соответствующим выражениям, найденным в модели почти свободных электронов. Получившимися при этом шестью уравнениями можно воспользоваться для определения четырех межатомных матричных элементов и энергий  $\epsilon_s$  и  $\epsilon_p$ .

В разд. 16.4 мы подробно рассмотрели, и это показано также на рис. 16.6, как построить зоны в приближении почти свободных электронов. Решетка Бравэ кристалла типа алмаза имеет гранецентрированную кубическую структуру. Поэтому зона Бриллюэна в обратном пространстве и, следовательно, зоны для почти свободных электронов в кристалле со структурой алмаза такие же, как зоны гранецентрированного кубического кристалла с почти свободными электронами, изображенные на рис. 3.8, в. Интересующие нас теперь зоны воспроизведены в большем масштабе на рис. 18.1, б. Минимальное значение энергии в точке X по отношению к минимальному значению в точке Г равно  $(\hbar^2/2m)(2\pi/a)^2 = (3\pi^2/8)(\hbar^2/md^2)$ . Оно соответствует энергии в точке  $X_1$  на рис. 18.1, а. Положение валентной зоны в точке X и остальных четырех зон в точке Г можно также найти без особого труда. В модели почти свободных электронов зоны  $\Gamma_2'$  и  $\Gamma_{25}'$  имеют одинаковую энергию. Из шести уравнений можно определить четыре константы  $\eta_{ss\sigma} = -9\pi^2/64$ ,  $\eta_{sp\sigma} = 3\sqrt{15}\pi^2/64$ ,  $\eta_{pp\sigma} = 21\pi^2/64$ ,  $\eta_{pp\sigma} = -3\pi^2/32$  и величину  $sp$ -расщепления  $\epsilon_p - \epsilon_s = (3\pi^2/4)(\hbar^2/md^2)$ . Если использовать эти параметры и величину  $sp$ -расщепления, то в точке Г получаются нулевая ширина запрещенной зоны и совершенно одинаковая форма зон для C, Si, Ge и Sn (для серого олова зоны действительно имеют структуру такого типа — см. рис. 6.1). В действительности  $sp$ -расщепление не зависит от длины связи в той мере, как это следует из полученной нами формулы. По значениям атомных уравнений из ОПСЭ можно получить правильное значение ширины запрещенной зоны и выявить основные закономерности для всех четырех кристаллов, что показано на рис. 18.2. В этом и состоит по существу схема нашего рассмотрения ковалентных и ионных кристаллов. Разница только в том, что мы брали из табл. 2.1 не теоретические, а подгоночные значения параметра  $\eta u' m$ .

Результаты несколько различаются в зависимости от того, пользуемся ли мы значениями энергий атомов из ОПСЭ или получаем  $\eta_{sp\sigma}$  из шести уравнений, так как в последнем случае решения  $\epsilon_p - \epsilon_s$  и  $\eta_{sp\sigma}$  оказываются зависящими друг от друга. Фройен и Харрисон [130] для устранения этой трудности предложили находить  $\eta_{sp\sigma}$  из условия, что эффективная масса в  $\Gamma_1$  равна массе свободного электрона. Это дает  $\eta_{sp\sigma} = 9\pi^2/32\sqrt{1-16/3\pi^2} = 1,88$  вместо значения 1,79, полученного прямым решением. Значение  $\eta_{sp\sigma} = 1,88$ , которое не зависит от

каких-либо предположений о величине расщепления  $\varepsilon_p - \varepsilon_s$ , по-видимому, оказывается более надежным. Именно эта процедура применялась Фройеном при расчете зон, изображенных на рис. 18.2. Полученные таким образом результаты для простого кубического и тетраэдрического кристаллов были приведены в табл. 2.2.

Согласие найденных недавно теоретических значений параметра  $\eta$  со значениями, определявшимися ранее подгонкой к экспериментальным данным, хорошо видно в табл. 2.1. Замечательно, что такие простые расчеты позволяют независимым образом получить не только общий вид матричных элементов, но и согласующиеся с экспериментом численные значения коэффициентов. Различие между этими данными все же оказывается достаточно большим для того, чтобы сказать, что найденные по экспериментальным данным значения  $\eta$  дают существенно лучшие результаты при вычислении других физических характеристик полупроводников.

Фройен и Харрисон [130] использовали также аналогичную процедуру для определения параметров  $\eta_{ii'm}$  с учетом ближайших соседей из условия совпадения с зонами для гранецентрированного кубического кристалла. Четыре полученных значения равны  $-0,62$  ( $-1,39$ ),  $2,33$  ( $1,88$ ),  $2,47$  ( $3,24$ ) и  $0$  ( $-0,93$ ) (в скобках приведены для сравнения данные для кристаллов с тетраэдрической симметрией). Отличие здесь велико, и поэтому теория ЛКАО в приближении ближайших соседей для расчетов плотноупакованных структур малопригодна. Параметры для тетраэдрической структуры, по-видимому, хорошо описывают ковалентные и ионные кристаллы, но мало подходят для описания простых металлов.

## 18.2. ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ В СХЕМЕ ЗОН ДЖОНСА

Рассмотрим теперь явления, обусловленные конечной величиной псевдопотенциала. Для примера возьмем кремний и рассмотрим свойства газа свободных электронов в кристалле, где на каждый ион приходится четыре электрона. Вместо схемы приведенных зон, изображенной на рис. 18.1, б, воспользуемся схемой расширенных зон и будем считать, что для любых значений  $k$  энергия равна  $\hbar^2 k^2 / 2m$ . Теперь медленно включим псевдопотенциал. На каждой из плоскостей брэгговского отражения происходит дифракция электронов. По мере роста псевдопотенциала сфера Ферми все более искажается и некоторые из участков поверхности Ферми даже сливаются с плоскостями брэгговского отражения. Все это видно на примере алюминия на рис. 16.9, а для кремния на рис. 18.3.

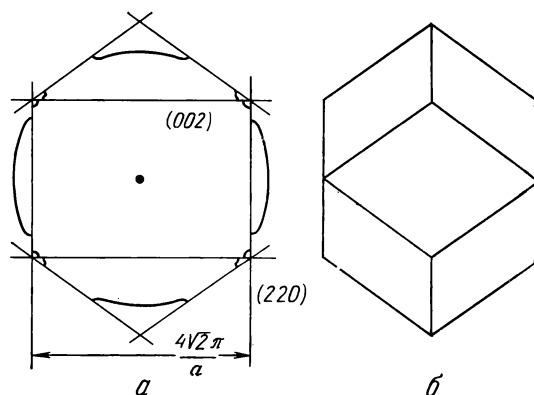


Рис. 18.3. *a* — пересечение поверхности Ферми для свободных электронов плоскостями брэгговского отражения уменьшает площадь поверхности Ферми; *б* — зона Джонса, ограниченная брэгговскими плоскостями (220), в которую помещаются все поверхности Ферми кремния. Оба рисунка сделаны в направлении  $[110]$ .

### Зоны Джонса

Плоскости брэгговского отражения обозначены на рис. 18.3 соответствующими им векторами обратной решетки. Например, имеется вектор обратной решетки  $[220]$   $2\pi/a$ , где  $a$  — ребро куба на рис. 3.1. Плоскость, делящая этот вектор пополам, называется (220)-плоскостью. Плоскость (111), изображенная на рис. 16.9, здесь не показана для упрощения рисунка. Косые линии на рис. 18.3, *a* изображают ребра многогранника, являющиеся пересечениями плоскостей типа (202) или (022) со всеми возможными комбинациями знаков компонент.

Нам известно, что если псевдопотенциал достаточно велик, то от поверхности Ферми ничего не остается: в полупроводниках их поэтому и нет. Из рис. 18.3, *a* видно, что при этом происходит слияние кусков поверхности Ферми с наклонными и вертикальными плоскостями на этом рисунке. Горизонтальные плоскости и неизображенные плоскости (111) роли не играют. Действительно, и наклонные, и вертикальные плоскости входят в число двенадцати плоскостей брэгговского отражения (220). Они и образуют *зону Джонса* (Мотт и Джонс [63, 131], стр. 159), которая, как долго полагали, определяет электронные свойства ковалентных кристаллов. Эта зона схематически изображена на рис. 18.3, *б*. Объем зоны Джонса достаточен, чтобы разместить четыре электрона в расчете на атом. Естественно предположить, что для нашего рассмотрения существенны только те плоскости брэгговского отражения, которые ограничивают зону Джонса. Остальные плоскости в этой полук количественной теории просто не принимаются во внимание.

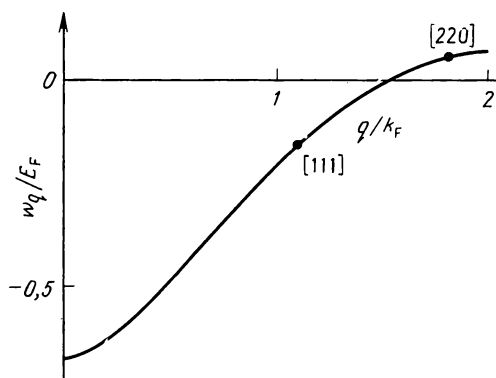


Рис. 18.4. Отношение форм-фактора псевдопотенциала к энергии Ферми свободных электронов  $w_q/E_F$  для кремния, показывающее, что дифракция в направлениях  $[220]$  плоскостей, ограничивающих зону Джонса, мала.

Такой подход привел к трудностям, которые были преодолены совсем недавно. Главная из них состояла в том, что форм-фактор псевдопотенциала оказался слишком малым для такой дифракции. На рис. 18.4 изображен форм-фактор псевдопотенциала для кремния, рассчитанный на основе данных из ОПСЭ. Точкой отмечено значение форм-фактора, получающееся от дифракции  $[200]$ . Эта точка лежит очень близко от оси абсцисс, откуда следует, что псевдопотенциал мал и, по-видимому, связанная с ним дифракция мала. Хейне и Джонс [133] отметили, однако, что дифракционные процессы второго порядка могут приводить к переходам электронов через всю зону Джонса. Это виртуальный переход с изменением волнового вектора электрона на  $[111]2\pi/a$ , сопровождающийся виртуальным переходом с изменением волнового вектора на  $[11\bar{1}]2\pi/a$ .

(Слова «виртуальный переход» стоят здесь просто, чтобы пояснить порядок теории возмущений; это удобное слово, но совсем необязательное в нашем рассмотрении.) Дифракционные процессы второго порядка описываются большими матричными элементами, соответствующими вектору обратной решетки  $[111]2\pi/a$ , показанному на рис. 18.4. Хейне и Джонс правильно заметили, что это главные матричные элементы.

#### Расширенная матрица гамильтониана

Если мы хотим рассматривать состояния на границе зоны Джонса, то при этом должны взять не только волновой вектор, соответствующий этой границе, например  $k_{110} = [110]2\pi/a$  и противоположно направленный волновой вектор  $k_{\bar{1}\bar{1}0}$ , но также учесть волновые векторы тех двух состояний, через которые они могут быть связаны друг с другом, а именно  $k_{001}$  и  $k_{00\bar{1}}$ .

Подчеркнем, что каждое из этих состояний отличается от прочих на вектор обратной решетки. Поэтому если при построении зонной картины для свободных электронов отложить эти векторы в схеме приведенных зон, то все они попадут в одну и ту же точку, в нашем случае в точку  $[001]2\pi/a$ , расположенную в центре одной из квадратных граней зоны Бриллюэна, например в точку X на рис. 3.6. Чтобы вычислить энергию этого состояния, запишем линейную комбинацию четырех соответствующих волновых функций и построим затем матрицу гамильтониана таким же способом, как мы это делали в гл. 6 при расчете энергетических зон. Эту матрицу можно легко выписать (самые существенные матричные элементы мы рассмотрим несколько позже). Она имеет вид

$$H = \begin{bmatrix} \frac{\hbar^2 k_{110}^2}{2m} & W_{220} & W_{111}^* & W_{111}^* \\ W_{220} & \frac{\hbar^2 k_{\bar{1}\bar{1}0}^2}{2m} & W_{111} & W_{111} \\ W_{111} & W_{111}^* & \frac{\hbar^2 k_{001}^2}{2m} & 0 \\ W_{111} & W_{111}^* & 0 & \frac{\hbar^2 k_{00\bar{1}}^2}{2m} \end{bmatrix}. \quad (18.1)$$

Ее можно диагонализировать и записать в аналитической форме (Харрисон [134]) и показать, что энергия, которая при расчете вычитается из диагональных членов, имеет четыре значения. Эти четыре уровня изображены между двумя вертикальными

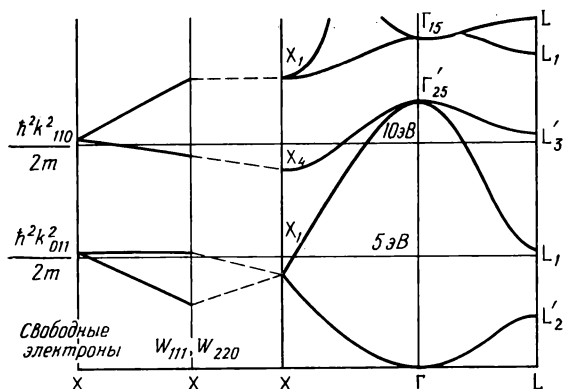


Рис. 18.5. Справа изображены энергетические зоны кремния [137]. В левой части рисунка изображены четыре уровня в точке X, найденные в приближении свободных электронов. В левой части также показано расщепление этих четырех уровней, обусловленное псевдопотенциалом. Оно соответствует параметрам табл. 16.1. Штриховыми линиями изображено окончательное положение уровней и показано соответствие с точной зонной картиной.

линиями на рис. 18.5. Они должны быть сшиты с четырьмя нижними уровнями в точке X в зонной картине кремния. Энергии этих уровней, отсчитанные от минимальной зонной энергии, получены путем теоретического расчета, а не подгонкой к эксперименту, поэтому совпадение можно считать хорошим. Наибольшее расхождение — в величине расщепления нижних уровней — можно легко понять. Оно вызвано тем, что состояния с  $k_{110}$  и  $k_{\bar{1}10}$  также связаны через те же самые точки  $k_{001}$  и  $k_{00\bar{1}}$ , что понижает положение второго уровня и уничтожает расщепление.

Величина расщепления двух верхних уровней определяет, как и следовало ожидать, щель между зоной проводимости и валентной зоной. Речь идет о расщеплении в точке X, так как волновой вектор этой точки  $[001]2\pi/a$  отличается на вектор обратной решетки от волновых векторов четырех рассматриваемых плоских волн. В расчете можно учесть и другие точки в зоне Бриллюэна. Например, мы можем перемещаться по линии от точки X к точке Г (см. рис. 18.5), придавая небольшое приращение в направлении  $[001]2\pi/a$  каждому из четырех волновых векторов. Для двух волновых векторов на границе зоны Джонса  $\pm[110]2\pi/a$  такая процедура только сдвигает их по границе зоны Джонса (по плоскостям, делящим пополам векторы  $\pm[220]2\pi/a$ ). При этом обе энергии, стоящие на диагонали, растут пропорционально квадрату добавки к волновому вектору. (Это хорошо видно на зонах свободных электронов, изображенных на рис. 3.8, в.) Именно по этой причине самая нижняя зона проводимости и самая верхняя валентная зона растут по квадратичному закону параллельно друг другу при изменении волнового вектора от точки X к точке Г. При движении по границе зоны Джонса от точки Г к L имеет место та же ситуация, что и при движении от точки X к точке Г, т. е. есть постоянная по величине щель между зоной проводимости и валентной зоной. Мы уже указывали на такую параллельность зон, когда обсуждали экспериментально установленную структуру зон и выясняли причину появления сильного пика оптического поглощения  $E_2$  в гл. 4, хотя при рассмотрении методом ЛКАО было неясно, почему зоны меняются одинаковым образом. Аналогичное параллельное изменение зон в многовалентных металлах также дает основной пик межзонного оптического поглощения (Харрисон [135]), но там это не так существенно. В ковалентных кристаллах полученная в схеме зон Джонса щель должна соответствовать главному пику оптического поглощения, который мы раньше связывали с межатомными матричными элементами метода ЛКАО. Таким образом, можно установить прямую связь параметров метода ЛКАО с параметрами теории псевдопотенциала. Однако до получения этой связи полезно еще немного упростить рассмотрение методом псевдопотенциала.

### Самое простое приближение

Основной эффект, состоящий в существовании щели между зоной проводимости и валентной зоной, возникает из-за наличия псевдопотенциала, точнее его матричного элемента  $W_{111}$ . Поэтому в самой простой теории следует сохранить только этот матричный элемент. Тогда в матрице (18.1) мы должны положить  $W_{220}=0$  и пренебречь различием  $\hbar^2 k_{110}^2/2m$  и  $\hbar^2 k_{001}^2/2m$ . В этом случае диагонализация матрицы упрощается. Для двух собственных значений, равных среднему от диагональных элементов, сдвига нет. (Если пренебречь различием кинетической энергии, то диагональные элементы будут все одинаковы.) Еще два невырожденных уровня сдвинуты на величину  $\pm 2|W_{111}|$  от этого среднего значения. Таким образом, величина щели между валентной зоной и зоной проводимости равна  $2W_{111}$ , где  $W_{111}$  — значение матричного элемента по модулю, без учета фазы. Этим обозначением мы будем пользоваться и впредь. Такой простейший расчет для кремния дает для ширины запрещенной зоны вместо значения 3,2 эВ, полученного Харрисоном [134] при диагонализации матрицы (18.1), величину 4,1 эВ. Ошибка невелика, и при желании ее можно исправить. Важным обстоятельством является то, что мы пренебрегли различием кинетических энергий. Учет этого различия означал бы разложение по параметру  $(\hbar^2 k_{100}^2/2m)/W_{111}$ , тогда как в простых металлах используется разложение по обратной величине  $W/E_F$ . В начале этой главы мы уже говорили о необходимости изменить параметр в соответствии с требованиями теории ЛКАО, что и было сделано здесь.

То, что ширина запрещенной зоны на грани (220) равна  $2W_{111}$  — важный результат. Аналогичное рассмотрение для уровней, получающихся из двух связанных состояний, взятых на брэгговской плоскости отражения (111), показывает, что один из уровней поднимается на величину  $W_{111}$ , а второй опускается на эту же величину. Ширина щели оказывается также равной  $2W_{111}$ . Эта же ситуация имеет место и в точке L зоны Бриллюэна. Мы видим, что нижние состояния  $L'_2$  и  $L_1$  расщеплены на величину, близкую к величине расщепления уровней  $X_1-X_4$ , расположенных выше. Расщепление  $X_1-X_4$  определяется величиной  $W_{111}$ , а не другими матричными элементами, как могло бы показаться на первый взгляд. Кроме того, это расщепление равно невозмущенной величине  $2W_{111}$ , а не величине  $2W_{111}^2/(\hbar^2 k_{100}^2/2m)$ , которая получается в следующем порядке теории возмущений.

### 18.3. ИОННЫЙ И КОВАЛЕНТНЫЙ ВКЛАДЫ

Рассмотрим подробнее матричный элемент  $W_{111}$ , так как мы сохранили в теории только его. Одновременно постараемся обоб-



щить наше рассмотрение на случай ионных полупроводников. Возвратимся к выражению (16.3) для неэкранированных матричных элементов псевдопотенциала. Мы можем переписать его с учетом экранирования, так как обратный радиус экранирования в модели Томаса — Ферми зависит только от  $k_F$  и следовательно, от длины связи, но совсем не зависит от степени ионности. Рассмотрим для примера кристалл арсенида галлия. Пусть  $\mathbf{r}_i$  — координата атома галлия, а атом мышьяка смещен относительно него на величину  $\boldsymbol{\tau}$ . Если теперь псевдопотенциал галлия обозначить через  $w^c$ , а псевдопотенциал мышьяка — через  $w^a$  и записать отдельно вклады от галлия и мышьяка, то выражение (16.3) примет вид

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_i e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \left[ \int e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)} w^c(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d^3r + \right. \\ \left. + e^{-i\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau}} \int e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i - \boldsymbol{\tau})} w^a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i - \boldsymbol{\tau}) d^3r \right] = \frac{1}{2} [w_q^c + e^{-i(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau})} w_q^a]. \quad (18.2)$$

При получении окончательного выражения мы воспользовались тем, что  $\mathbf{q}$  — вектор обратной решетки для решетки галлия, и вычислили сумму всех  $e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}$  по  $N_a/2$  положениям атома галлия. Затем произвели замену переменных в обоих интегралах и записали их как форм-факторы соответствующих псевдопотенциалов. Величина  $\boldsymbol{\tau}$  равна  $[111]a/4$ , и скалярное произведение  $\boldsymbol{\tau}$  на волновой вектор типа  $[111]2\pi/a$  дает  $\pm\pi/2$  в зависимости от знака компонент (например,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  или  $[111]$ ). Таким образом, второе слагаемое в (18.2) сдвинуто по фазе на  $90^\circ$  относительно первого. Матричный элемент по величине равен

$$W_{111} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{2} (w_q^c + w_q^{a2})^{1/2}, \quad (18.3)$$

где  $\bar{q} = \sqrt{3} \, 2\pi/a$ . Для ковалентных кристаллов  $W_{111} = w_q/\sqrt{2}$ , что равно использованному нами ранее значению в кремнии.

Мы нашли очень простое соотношение между псевдопотенциалом и таким важным параметром, как ширина запрещенной зоны. Полученный нами простейший вариант зонной теории позволяет произвести расчеты других характеристик полупроводников. Подобные расчеты мы уже делали в методе ЛКАО, когда ввели приближение связывающих орбиталей.

### Связь с методом ЛКАО

В качестве первого применения установим связь всех имеющихся в этих двух теориях параметров. Расстояние между параллельными зонами в нашей теории псевдопотенциала равно  $2W_{111}$ , а методом ЛКАО в гл. 4 было получено выражение  $2(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ , где  $V_2$  и  $V_3$  выражаются через матричные элементы гамильтониана по атомным  $p$ -состояниям. Устанавливая

связь двух теорий, мы будем обсуждать расщепление зон не в точке X, а в точке Г, так как в ней все формулы выглядят проще. Произведем сначала сопоставление параметров метода ЛКАО с параметрами метода псевдопотенциала пустых остовов. Мы установим только качественное соответствие величин, так как погрешности в модели пустых остовов здесь будут очень велики. Затем, уже не пользуясь моделью пустых остовов, мы выразим и другие физические величины через матричные элементы псевдопотенциала.

Для выяснения связи параметров запишем формулу (18.3) в виде

$$W_{111} = \left[ \frac{1}{8} (w_q^c + w_q^a)^2 + \frac{1}{8} (w_q^c - w_q^a)^2 \right]^{1/2}. \quad (18.4)$$

Укажем теперь соответствие

$$V_2 \longleftrightarrow \frac{w_q^c + w_q^a}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (18.5)$$

$$V_3 \longleftrightarrow \frac{w_q^c - w_q^a}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Сравним сначала энергию ковалентной связи, учитывая, что в ковалентных кристаллах  $W_{111}$  равно просто  $w_q/\sqrt{2}$ . Все геометрические множители в случае псевдопотенциала пустых остовов можно найти непосредственно. Тогда матричный элемент псевдопотенциала равен

$$W_{111} = \frac{0,2444e^2k_F \cos(1,108k_F r_c)}{1 + 1,0371e^2m/\hbar^2k_F}. \quad (18.6)$$

Значения этого параметра для гомеополярных полупроводников приведены в табл. 18.1, где для сравнения имеются также данные для  $V_2$ . По величине эти параметры отличаются приблизительно в два раза, а общие закономерности, проявляющиеся в них, одинаковы. Различие по величине связано с погрешно-

Таблица 18.1

Сравнение матричных элементов псевдопотенциала для гомеополярных полупроводников с величиной  $V_2$

|    | $V_2$ [по формуле (4.1.6)] | $W_{111}$ [по формуле (18.6)] | $W_{111}$ (МЭП) |
|----|----------------------------|-------------------------------|-----------------|
| C  | 6,94                       | 2,41                          | 7,8             |
| Si | 2,98                       | 1,35                          | 2,0             |
| Ge | 2,76                       | 1,43                          | 2,2             |
| Sn | 2,10                       | 1,28                          | 2,4             |

Примечание: значения  $k_F$  для кристаллов со структурой алмаза имеются в ОПСЭ. Значения матричных элементов, определенных методом эмпирического псевдопотенциала (МЭП), взяты из работы [136]. Все значения приведены в электрон-вольтах.

стями, возникающими при описании псевдопотенциала в модели пустых остовов. Это видно из третьего столбца табл. 18.1, где приведены матричные элементы псевдопотенциала, найденные по экспериментальным данным. Они найдены по тому псевдопотенциалу пустых остовов, который использовался для получения данных второго столбца. На рис. 16.1 были изображены точный псевдопотенциал и его приближенные значения в модели пустых остовов. Из рисунка видно, что в области около  $q/k_F = 1,108$  (соответствующей матричному элементу [111]) относительное различие самое большое. Однако большое различие здесь не означает, что псевдопотенциалом пустых остовов в металлах пользоваться нельзя. Сравнение первого и третьего столбца в табл. 18.1 подтверждает связь параметров теории ЛКАО с параметрами теории псевдопотенциала, в частности с параметрами теории псевдопотенциала с единственным матричным элементом.

Можно также произвести сравнение энергий ионной связи. Это сделать совсем просто, особенно если пользоваться приближением пустых остовов. Тогда можно ожидать, что, например, в арсениде галлия незранированные псевдопотенциалы (т. е. оба параметра  $Z$  и  $r_c$ ) окажутся и для галлия, и для мышьяка такими же, как и в соответствующих чистых материалах. Экранирование определяется только зависимостью от значения волнового вектора на поверхности Ферми. Так как длина химической связи изменяется очень мало для всего изоэлектронного ряда, то полный знаменатель  $\Omega_0(q^2 + \kappa^2)$  должен быть одинаковым для всех форм-факторов, которые соответствуют ряду Ge, GaAs, ZnSe, CuBr. Мы можем, следовательно, легко оценить степень ионности любого соединения этого ряда, подставив в качестве форм-фактора  $\omega_q^c$  или  $\omega_q^a$  в (18.5) выражение, пропорциональное  $Z \cos(1,108 k_F r_c)$ , где в качестве  $k_F$  подставлено значение для соответствующего гомеополярного полупроводника. Результаты приведены в табл. 18.2. Снова общие закономерности оказываются теми же, но отличие от результатов метода ЛКАО довольно большое. Возможно, что в этом случае погрешности не связаны с самой моделью пустых остовов. Значения разностей псевдопотенциалов, входящие в

Таблица 18.2

Степень ионности, найденная методом псевдопотенциала пустых остовов и по соотношениям (18.5)

|             |             |
|-------------|-------------|
| AlP         |             |
| 0,41 (0,51) |             |
| GaAs        | ZnSe        |
| 0,36 (0,48) | 0,52 (0,75) |
| InSb        | CdTe        |
| 0,31 (0,52) | 0,52 (0,78) |

Примечание: в скобках приведены значения параметров, найденные методом ЛКАО. Все величины приведены в электрон-вольтах.

(18.5), были рассчитаны методом псевдопотенциала с параметрами, определенными из эксперимента (Коэн и Бергстрессер [136]). Для GaAs и ZnSe были получены значения соответственно 2,55 и 2,73 эВ. Их надлежит сравнивать со значениями  $V_3$  для этих кристаллов, равными соответственно 1,51 и 3,07 эВ. Отождествление энергии ковалентной связи и псевдопотенциала подкрепляется их одинаковой зависимостью от длины связи, а именно зависимостью  $d^{-2}$ , которая постоянно возникает в нашем рассмотрении. Отношение форм-фактора псевдопотенциала к энергии Ферми как функция  $q/k_F$  изображено на рис. 18.4. Это почти универсальная кривая, стремящаяся к значению  $-2/3$  при малых  $q$  и для большинства кристаллов пересекающая ось абсцисс в точке  $q/k_F = 1,6$  или 1,7. То, что эта кривая почти универсальна, означает, что универсальными являются и  $q/k_F = 1,108$ , и  $W_{111}$ , умноженное на  $\hbar^2/md^2$ . Это находится в соответствии с нашими результатами. Аналогичное рассмотрение для ионных кристаллов или рассмотрение с учетом внешнего давления нельзя сделать таким же ясным и простым. В этих случаях свидетельство эксперимента в пользу зависимости  $d^{-2}$  значительно слабее. Отметим, что это подтверждение  $d^{-2}$ -зависимости совершенно не связано с ее выводом в разд. 18.1.

#### 18.4. ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Рассмотрим теперь применение метода псевдопотенциала для расчета других физических характеристик (этот вопрос подробно обсуждается в работе Харрисона [134]). Для этого удобно определить параметры псевдопотенциала по параметрам модели ЛКАО  $V_2$  и  $V_3$  из (18.5). Из табл. 18.1 видно, что для  $V_2$  это почти эквивалентно использованию метода псевдопотенциала с параметрами, определенными из эксперимента. Рассмотрим сначала диэлектрическую восприимчивость, которая играла очень важную роль при построении метода ЛКАО. Для этой цели наиболее удобной формой записи диэлектрической восприимчивости является формула (4.5), которую мы перепишем в более удобной форме

$$\chi = \frac{2Ne^2\hbar^2}{m^2} \sum_a \frac{\langle b | p_x | a \rangle \langle a | p_x | b \rangle}{(\epsilon_a - \epsilon_b)^3}. \quad (18.7)$$

Это выражение следует еще усреднить по всем занятым состояниям  $|b\rangle$  (отметим, что основной множитель фактически содержит плотность электронов, возникающую из суммы по занятым состояниям) и затем просуммировать по всем незанятым состояниям  $|a\rangle$ . Эти состояния нужно рассматривать более тщательно. (Подробности см. в работе Харрисона [134].) Верх-

нее состояние валентной зоны на границе зоны Бриллюэна,  $X_4$  на рис. 18.5, описывается для гомеополярных полупроводников простой синусоидальной функцией  $\sqrt{2}/\Omega \sin(\mathbf{k}_{111} \cdot \mathbf{r})$ ; нижнее состояние зоны проводимости (верхнее из двух  $X_1$ -состояний на рис. 18.5) описывается простым косинусом  $\sqrt{2}/\Omega \cos(\mathbf{k}_{111} \cdot \mathbf{r})$ . Мы пренебрегли при описании зоны проводимости поправкой порядка  $[\hbar^2 k_{100}^2 / 2m] / 4W_{111}$ . Для ионных полупроводников и синус, и косинус имеют одинаковый сдвиг по фазе. Таким образом, если мы возьмем в качестве верхнего состояния валентной зоны на границе зоны Бриллюэна характерное связывающее состояние, а соответствующее нижнее состояние зоны проводимости рассмотрим как антисвязывающее, то только незанятые состояния *в одной и той же* точке зоны Бриллюэна — здесь в точке  $X$  — дадут отличные от нуля матричные элементы и конечный вклад в выражение (18.7). Такая ситуация у нас уже была при рассмотрении оптического поглощения. Матричные элементы при этом равны

$$\langle b | p_x | x \rangle = \gamma_p \hbar k_{110x} \quad (18.8)$$

как для гомеополярных, так и для ионных полупроводников. Величина  $k_{110x}$  — это  $x$ -компонента вектора  $\mathbf{k}_{110}$ . В матричном элементе мы выделили коэффициент пропорциональности  $\gamma_p$ , так же как в теории ЛКАО вводили коэффициент  $\gamma$ . В простейшей модели этот коэффициент был бы равен единице, но здесь мы считаем, что именно в нем учтены все те приближения, которые мы сделали. Энергетический знаменатель — это ширина запрещенной зоны  $2(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ . И матричные элементы, и выражение для ширины запрещенной зоны надо прямо подставить в (18.7). Тогда можно записать

$$\chi = \frac{Ne^2 \gamma_p^2 \hbar^4 k_{110}^2}{12m^2 (V_2^2 + V_3^2)^{3/2}}. \quad (18.9)$$

Это выражение не слишком похоже на полученное методом ЛКАО выражение (4.26). Однако мы можем придать им одну и ту же форму умножением на  $V_2^2$  и делением на квадрат величины  $2,16 \hbar^2 / md^2$  из (4.18). После несложных алгебраических преобразований имеем

$$\chi = \frac{Ne^2 d^2 (3,2 \gamma_p^2) V_2^2}{12 (V_2^2 + V_3^2)^{3/2}}. \quad (18.10)$$

Оба результата совпадают, если взять  $3,2 \gamma_p^2 = \gamma^2$ .

Наиболее важное свойство нашего результата состоит в том, что обе модели, положенные в основу расчета восприимчивости (одна — основанная на простой теории локализованных орбиталей и другая — основанная на модели плоских волн), оказываются *применимыми одновременно только в том случае, если*

ширина запрещенной зоны зависит от длины связи как  $d^{-2}$ . Именно на этом основаны связь двух приближенных теорий и наше отождествление параметров теории ЛКАО и модели свободных электронов, которое мы сделали в разд. 18.1.

Мы не придаем слишком большого значения численным коэффициентам, в частности тому, что  $\gamma_p$  равно почти половине  $\gamma$ . В каждый из коэффициентов включен целый ряд поправок. Важно, что и  $\gamma$ , и  $\gamma_p$  по порядку величины равны единице.

## 18.5. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ

Перейдем к рассмотрению полной энергии, в частности к вычислению ее зависимости от структуры кристаллов. Эту зависимость мы обсуждали на основе метода ЛКАО в гл. 9. (Подробности этого рассмотрения можно найти опять в статье Харрисона [134].) На рис. 18.5 видно, что учет псевдопотенциала приводит к повышению дна зоны проводимости на  $2W_{111}$  и соответственно к понижению на эту же величину одной из глубоких зон. Подсчет числа уровней здесь не слишком прост, но он становится несколько яснее, если произвести сопоставление с точными зонами, изображенными на рисунке справа. Сравнение удобно производить в точке  $X$  зоны Бриллюэна. Мы видим, что энергии двух самых нижних зон в точке  $X$  понизились, а две верхние зоны остались неизменными. (В точке  $X_4$  имеется двукратное вырождение, так что она соответствует двум зонам.) Снова, считая состояния в точке  $X$  типичными, мы видим, что учет псевдопотенциала приводит к понижению двух из четырех зон на величину  $2W_{111}$ , что соответствует уменьшению энергии в расчете на один электрон на  $W_{111}$ . Это соответствует результату теории ЛКАО, состоящему в уменьшении  $V_2$  в расчете на один электрон. Здесь оно получается из-за понижения двух зон на удвоенную величину. В теории ЛКАО роль полной энергии имеет энергия ковалентной связи по гибридизованным состояниям, а не энергия  $V_2$ .

### Модуль сдвига

В дополнение к найденной связи между параметрами метода псевдопотенциала и теории ЛКАО сделаем расчет устойчивости кристалла со структурой алмаза. Рассмотрим для этого кристалл, расширившийся по оси  $z$  в  $(1+\epsilon)$  раз и сжавшийся в двух перпендикулярных направлениях в  $(1+\epsilon)^{1/2}$  раз. Тогда  $z$ -компонента вектора обратной решетки уменьшится в  $(1+\epsilon)$  раз, а компоненты в перпендикулярных направлениях увеличатся в  $(1+\epsilon)^{1/2}$  раз. Длина каждого волнового вектора в направлении  $[111]$  с точностью до  $\epsilon^2$  при этом увеличивается в

$(1 + \epsilon^2/2)$  раз. Результирующее изменение величины  $W_{111}$  можно найти для ковалентного кристалла из соотношения  $k \frac{\partial W_{111}}{\partial k} \frac{\epsilon^2}{2} = k \frac{\partial w_q}{\partial k} \frac{\epsilon^2}{2^{2/3}}$ . У нас появился новый параметр  $\partial w_q / \partial k$ , который можно оценить либо методом псевдопотенциала пустых остовов, либо, что еще лучше, по точному потенциалу Анималу — Хейне [76]. По этому точному псевдопотенциалу находим, что равенство  $k \frac{\partial w_q}{\partial k} = 0,56 E_F$  выполняется с точностью до одного процента, если взять значение  $q = 1,11 k_F$ , справедливое для кремния, германия и олова. То, что нам достаточно только одного коэффициента 0,56, указывает на универсальный характер нормированного форм-фактора, изображенного на рис. 18.4. Из этой универсальности сразу следует, что  $V_2$  зависит от длины связи как  $d^{-2}$ . Величина  $k \frac{\partial w_q}{\partial k}$  равна в расчете на один электрон энергии  $0,20 E_F \epsilon^2$ . Эту энергию, рассчитанную на один электрон, мы можем связать с упругими постоянными. Для этого ее нужно умножить на плотность электронов и приравнять плотности энергии, записанной через упругие постоянные для деформации рассматриваемого типа, т. е. энергии  $\frac{3}{4} (c_{11} - c_{12}) \epsilon^2$ . Отсюда можно найти величину  $c_{11} - c_{12}$  для алмаза, кремния, германия, и олова, которая равна соответственно 8,7; 1,1, 0,87 и 0,44 в ед.  $10^{12}$  эрг/см<sup>3</sup>. Эти числа хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными значениями для алмаза, кремния и германия: 9,5, 1,0, 0,80 (для Sn у нас не было данных). Как и в теории ЛКАО, такой результат означает, что изменение этой величины от одного материала к другому происходит по закону  $d^{-5}$ , что хорошо подтверждается экспериментом. Любопытно отметить, что в модели псевдопотенциала в оптические характеристики входит только единственная энергия ковалентной связи. Однако мы не склонны придавать этому обстоятельству слишком большое значение, так как в наши формулы был вписан коэффициент пропорциональности, содержащий зависимость  $d^{-2}$ , и поэтому для совпадения результатов достаточно было потребовать совпадения одного-единственного параметра.

Чтобы рассмотреть ионные полупроводники, нам придется сделать некоторое предположение о характере зависимости нечетной части псевдопотенциала  $V_3$  от приложенной деформации. Из предположения о полной независимости  $V_3$  от сдвига, которым мы пользовались в теории ЛКАО, следует, что ионный вклад отличается от ковалентного множителем  $V_2 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2} = \alpha_c$ . Для изоэлектронного ряда Ge, GaAs и ZnSe эта величина

равна соответственно 0,87, 0,81 и 0,74. Соответствующие экспериментальные значения равны 0,80, 0,65 и 0,32. Количественное согласие не очень хорошее, но общая закономерность отражена верно. Для оценки величины  $\alpha_c$  мы пользовались степенью ионности, найденной в модели пустых остовов и приведенной в табл. 18.2. Согласие оказывается несколько лучше, если производить сравнение с результатами метода ЛКАО.

Упругость кристалла в нулевом приближении по псевдопотенциалу

Использование величины  $W_{111}$  в качестве полной энергии в расчете на один электрон может вызывать некоторые сомнения. Дело в том, что кристаллы часто оказываются неустойчивыми даже при учете всех компонент псевдопотенциала во втором порядке теории возмущений (Харрисон [134]). Обсуждение разных вкладов в энергию позволяет понять еще один аспект рассматриваемой в этой главе проблемы, а именно необходимость считать псевдопотенциал самой большой величиной. В теории простых металлов энергия в нулевом приближении является кинетической энергией свободных электронов. Эта энергия не изменяется, если кристалл деформировать при постоянном объеме. Если применять теорию к ковалентным кристаллам, то суммирование приходится выполнять не по сфере, а по зоне Джонса. Однако общий подход с использованием зон Джонса не противоречит замене зоны Джонса сферой. Различие проявляется только тогда, когда мы прикладываем деформацию сдвига. При наличии деформации зона Джонса деформируется, и сфера превращается в эллипсоид. В металле, когда плоскости брэгговского отражения проходят через перфорированную сферу Ферми, соответствующего изменения энергии нулевого приближения нет. В ковалентных кристаллах такое изменение энергии имеется. Средняя кинетическая энергия  $\hbar^2 k^2 / 2m$  для эллипсоида равна  $\frac{\hbar^2 k_F^2}{10m} [2 + 2\epsilon + (1 + \epsilon)^{-2}]$ . Отсюда легко найти изменение энергии при деформации:  $3\hbar^2 k_F^2 \epsilon^2 / 10m$ . Эта величина не зависит от матричного элемента псевдопотенциала до тех пор, пока она достаточно велика, чтобы удерживать электроны в пределах зоны Джонса. Из нее для  $c_{11} - c_{12}$  в кремнии получается величина  $3,2 \cdot 10^{12}$  эрг/см<sup>3</sup>, что в три раза больше экспериментально измеренного значения. Псевдопотенциал, который приводил к неустойчивости ковалентных кристаллов, когда они рассматривались как металлы, должен скомпенсировать этот вклад в энергию. Наличие такого большого вклада нулевого порядка по псевдопотенциалу, не зависящего от величины псевдопотенциала, указывает на непригодность ряда теории возмущений по псевдопотенциалу для описания свойств ковалентных кристаллов.



### Распределение заряда

В рамках теории псевдопотенциала следует обсудить еще одно свойство ковалентных кристаллов, а именно распределение заряда электронов (подробности см. в работе Харрисона [134]). Мы можем рассчитать распределение заряда, снова отбросив все вклады от псевдопотенциала, кроме  $[111]$ -компоненты, которую мы считаем основной при вычислении энергии связи. Результат получается неожиданным: нет пика электронной плотности в центре химической связи. Однако этот пик виден на эксперименте. Рассчитанная плотность заряда в центре химической связи имеет в этом случае седловую точку. Если же рассматривать электроны так же, как и в простых металлах, т. е. не выделять  $W_{111}$ , а вместо этого учитывать все члены ряда теории возмущений, то получается наблюдаемое на эксперименте распределение электронной плотности (Харрисон [58], стр. 254). Результат приведен на рис. 18.6. Смысл всего этого ясен: максимум плотности заряда в центре связи, который мы интуитивно связываем с зарядом на связи, в некотором смысле не зависит от явлений, обеспечивающих устойчивость кристалла. Однако здесь следует соблюдать большую осторожность, так как имеется еще одна сторона проблемы распределения заряда, которая также имеет отношение к зарядам на связях. Экспериментально наблюдается дифракция рентгеновских лучей для волнового вектора в направлении  $[222]$ , которая должна была отсутствовать, если бы плотность заряда можно было

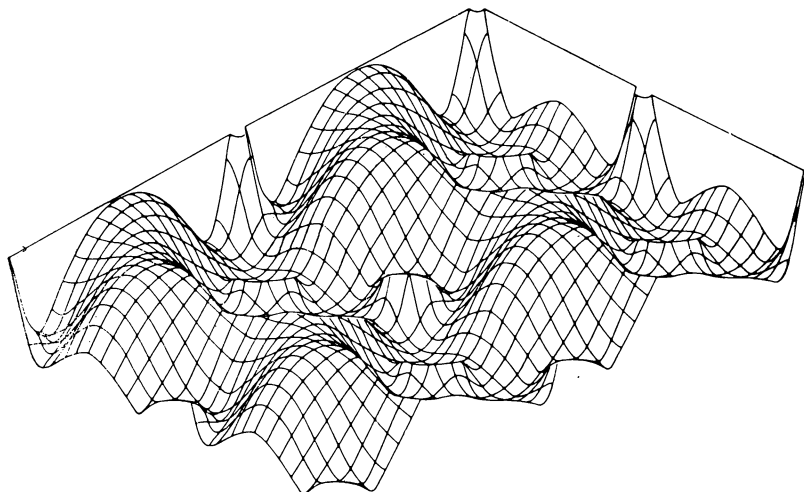


Рис. 18.6. Электронная плотность в плоскости  $(110)$  кремния, рассчитанная в предположении, что кремний является простым металлом (из книги Харрисона [58]).

записать в виде суммы сферически-симметричных плотностей заряда с центрами в атомах. Это следует из равенства нулю  $S(\mathbf{q})$  для такого волнового вектора (см., например, книгу Кита [11], стр. 73). Такую дифракцию нельзя объяснить плотностью заряда, изображенной на рис. 18,6, так как эта плотность получается в результате суммирования сферически-симметричных плотностей. Дифракцию могут дать только поправки к такому распределению за счет  $W_{111}$ . Эти поправки можно найти без использования теории возмущений таким же способом, как мы только что делали. Кроме того, поправки могут появляться за счет того, что электронные состояния заполняют в пространстве волновых векторов не сферу, а зону Джонса. Можно думать, что обе эти причины существенны для устойчивости кристалла. Вклады в дифракцию возникают также из членов высоких порядков в ряде теории возмущений по псевдопотенциалу, но эти вклады, по-видимому, несущественны для устойчивости кристаллов. До сих пор неизвестно, какая суперпозиция этих вкладов нужна для описания каждой физической величины. По-видимому, полная теория псевдопотенциала могла бы дать описание свойств полупроводников и распределения заряда в них (см., например, работу Челиковского и Коэна [138]), но неизвестна роль различных вкладов. Однако недавние исследования поперечного заряда  $e_t^*$  методом псевдопотенциала (Фогель [139]) показали, что можно продвинуться существенно дальше на основе более простой теории.

## 18.6. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Наконец, кратко рассмотрим методом псевдопотенциала ионные кристаллы. При этом мы будем пользоваться некоторыми результатами метода ЛКАО. Основное отличие ионных кристаллов от гомеополарных состоит в их структуре, поэтому нужно рассмотреть структурные факторы. В тех материалах, которые могут иметь и ионную, и ковалентную связь, мы будем использовать одинаковые форм-факторы для обеих структур. Проще всего это сделать, следуя процедуре, предложенной Шиферлом [140]. И кристаллы со структурой цинковой обманки, и кристаллы со структурой каменной соли состоят из вставленных друг в друга гранецентрированных кубических решеток, состоящих каждая из ионов определенного сорта. Чтобы получить из структуры цинковой обманки структуру каменной соли, нужно немного сместить одну подрешетку относительно другой, как показано на рис. 18.7. При таком смещении векторы обратной решетки не изменяются. Поэтому форм-факторы можно считать прежними, но фазовые множители изменяются. Мы можем задать матричный элемент формулой (18.2) в виде  $W_{111} = w_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$

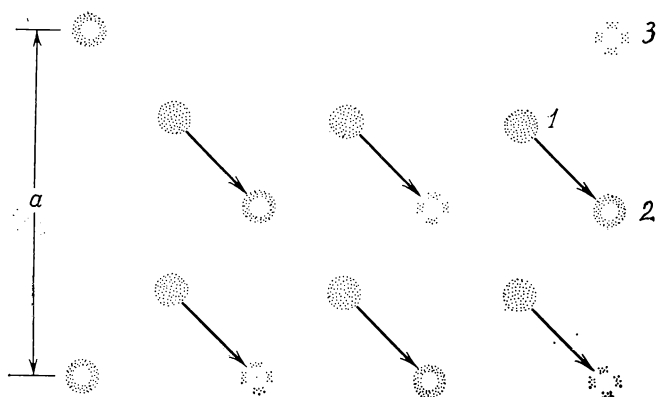


Рис. 18.7. Переход решетки со структурой цинковой обманки в решетку со структурой каменной соли, получающийся при смещении одной из подрешеток. Атомы, обозначенные цифрой 1, лежат в плоскости чертежа, атомы 2 расположены на  $a/4$  выше этой плоскости, а атомы 3 — на  $a/4$  ниже ее. Стрелками указаны смещения в плоскости чертежа.

$+e^{-iq \cdot \tau} w_q^a$ , где  $q = [111]2\pi/a$ . В решетке цинковой обманки  $(q \cdot \tau)$  равно  $\pi/2$ , так что, как мы уже указывали, для двух сортов атомов в полупроводнике рассеяние происходит со сдвигом по фазе на  $90^\circ$ . Записывая по аналогии с (18.5) четную и нечетную компоненты псевдопотенциала через  $V_2$  и  $V_3$ , получим  $W_{111} = (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ .

Раньше в этой главе мы уже установили, что это главный матричный элемент, приводящий к появлению щелей на границах зон Джонса. Он разрушает поверхность Ферми и определяет характер связи в кристалле. Если мы начнем медленно смещать вторую подрешетку так, как показано на рис. 18.7, то щели на границах зоны Джонса останутся без изменений, и когда  $(q \cdot \tau)$  станет приближаться к значению  $\pi$ , соответствующему структуре каменной соли, то  $W_{111}$  превратится просто в  $V_3$ . Четная часть псевдопотенциала, соответствующая энергии ковалентной связи  $V_2$  или межатомному матричному элементу, вычисленному по соседним гибридованным орбиталам, не будет изменяться при сдвиге подрешеток. Однако она не будет больше давать вклада в ширину запрещенной зоны, определяющую основные физические свойства. Это означает, что, как только у атома оказывается шесть ближайших соседей, выполнить унитарное преобразование, порождающее гибридованные орбитали, уже невозможно и нет химической связи со всеми соседями. В кристалле со структурой каменной соли в упрощенном варианте теории связь обеспечивается только ионной энергией.

Если приравнять ширину запрещенной зоны в ионном кристалле псевдопотенциалу, то можно получить еще одно свойство ионного кристалла, которое состоит в том, что в ионных кристаллах отношение  $w_g/E_F$  не зависит от материала и кристаллической структуры. Это позволяет дать разумное объяснение тому экспериментальному факту, что ширина запрещенной зоны и в ионных кристаллах, и даже в кристаллах инертных газов меняется как  $d^{-2}$ . Однако для ионных кристаллов этот результат нельзя доказать столь же убедительно, как это было сделано для ковалентных кристаллов.

### 18.7. ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА И ГЕТЕРОПЕРЕХОДЫ

В разд. 10.6 описание границы раздела двух полупроводников было получено естественным способом при рассмотрении методом ЛКАО. По-видимому, это наилучший подход для рассмотрения границы раздела. Однако метод псевдопотенциала также позволяет корректно рассмотреть это явление. Интересно провести сравнение этих подходов, так как оно, возможно, дает способ рассмотреть границу раздела полупроводник — металл. Исследование границы раздела полупроводников методом псевдопотенциала было выполнено Челиковским и Коэном [141], Френсли и Кремером [142], Бараффом и др. [143]. Здесь мы будем следовать работе Харрисона [144].

#### Скачок в усредненном псевдопотенциале

Можно представить суперпозицию псевдопотенциалов типа изображенной на рис. 16.1, но по обе стороны от границы раздела считать их различающимися. Гамильтониан будет определен полностью, если мы возьмем экранированный потенциал (16.7), которым мы уже часто пользовались ранее. Отметим, однако, что мы впервые используем при рассмотрении ковалентных кристаллов полное выражение для форм-факторов, в котором содержится вклад при малых значениях  $q$ , очень чувствительный к экранированию металлического типа. Разность псевдопотенциалов, усредненную по объему, включающему границу раздела, можно найти, выполнив преобразование Фурье полного псевдопотенциала (Харрисон [144, 145]). При этом должен получиться (и получается) тот же результат, что и в (17.28), так как в нем учтено металлическое экранирование.

В нашем случае этот результат непригоден, так как перераспределение заряда вблизи границы раздела может изменить значение псевдопотенциалов, хотя в случае контакта двух металлов псевдопотенциалы не меняются. Суть дела состоит в том, что приводящее к образованию дипольного слоя перераспределение заряда может поднять уровни энергии по одну сторону от границы относительно уровней по другую сторону. Но

до тех пор, пока потолок валентной зоны с одной стороны от границы не поднимается выше дна зоны проводимости с другой стороны от границы, все уровни, расположенные ниже определенной энергии (или интервала энергий), будут заняты, а все уровни выше этой энергии окажутся пустыми. Эта ситуация и соответствует основному состоянию системы. Пренебречь таким сдвигом можно только в том случае, если полученные результаты совпадают либо с результатами теории ЛКАО, либо с экспериментальными данными, либо с самосогласованными расчетами. К этому вопросу мы еще вернемся.

Выражение (17.28) дает разность усредненных псевдопотенциалов  $\langle k|W|k \rangle$ , взятых по обе стороны от границы раздела. В большинстве расчетов методом псевдопотенциала это усредненное значение считается константой. Чтобы получить относительное расположение зон по обе стороны от границы, в принципе нужно сделать расчет зон по обе стороны, учитывающий различие между усредненными псевдопотенциалами. Мы же просто воспользуемся уже имеющимися расчетами зонной структуры. Наиболее просто получается положение минимума валентной зоны  $\Gamma_1$ , который соответствует энергии  $\langle k|W|k \rangle$  с учетом поправок на  $w_q$ . Мы можем сделать оценку по теории возмущений и учесть только восемь компонент псевдопотенциала  $W_{111}$ , которые в ковалентных кристаллах являются самыми главными. Оценить влияние прочих компонент также несложно: эффект составляет не более 0,1 эВ. Поэтому их изменением при переходе от одного материала к другому можно пренебречь. Результирующее значение энергии в минимуме валентной зоны (отсчитанное от энергии Ферми свободных электронов) равно

$$E_{v,\min} = -\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} - \frac{8W_{111}^2}{\hbar^2 (3\pi/2d)^2/2m}. \quad (18.11)$$

Для получения расстояния между минимумами валентных зон по обе стороны от границы раздела нужно записать разность таких энергий. Но наибольший интерес представляет различие потолков валентных зон по обе стороны от перехода; именно эту разность мы рассматривали в разд. 10.6. Положение потолка валентной зоны определяется суммой  $E_{v,\min}$  и шириной валентной зоны, которую можно взять из работ Челиковского и Козна [138, 141, 146]. Физический смысл в таких системах имеют только разности энергий. Поэтому мы добавим энергию  $-7,60$  эВ к каждому полученному таким способом значению  $E_v$ , чтобы привести результат для германия в соответствие со значениями, найденными методом ЛКАО и приведенными в табл. 10.1. Окончательно получим (сравнить с данными табл. 10.1)

$$E_v = (E_{v,\min} + \text{ширина зоны} - 7,60) \text{ эВ}. \quad (18.12)$$

## Сравнение с теорией ЛКАО

В табл. 18.3 мы поместили два набора данных для сопоставления с теорией ЛКАО. Во-первых, привели данные для ковалентных кристаллов (из них видно, что имеется зависимость от степени металличности) и, во-вторых, данные для ионных полупроводников, изоэлектронных с германием (из них видна зависимость от степени ионности). Мы видим, что зависимость от степени ионности воспроизводится довольно хорошо; она возникает в основном из изменения последнего слагаемого в формуле (18.11). Совпадение результатов хорошее, особенно если принять во внимание, что речь идет о вычислениях, где рассматриваются малые разности больших величин. Любопытно, что эти значения неплохо согласуются (Харрисон [144, 145]) с оценками, сделанными методом псевдопотенциала для трех материалов Френсли и Кремером [142], которые вместо экранированного псевдопотенциала использовали псевдопотенциалы в переходном слое.

Мы получили тот же самый характер зависимости от степени металличности, что и в теории ЛКАО, но она заметно усилилась (Френсли и Кремер нашли обратную зависимость). Тот факт, что в табл. 18.3 и в работе Френсли и Кремера характер указанной зависимости различный, по-видимому, связан с тем, что на границе раздела имеется дипольный слой. Он появляется из-за различия электронных плотностей по обе стороны от границы. Рассмотрение этого слоя требует самосогласованных расчетов методом псевдопотенциала, наши же расчеты и являются

Таблица 18.3

Сравнение параметров теории псевдопотенциала и метода ЛКАО для ковалентных и ионных кристаллов

| Материал                             | $\frac{\hbar^2(3\pi^2N)^{2/3}}{2m}$ | $W_{111}$ | Ширина<br>зоны | $-E_V$ (18.12) | $-E_V$<br>(ЛКАО) |
|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------|----------------|----------------|------------------|
| Зависимость от степени металличности |                                     |           |                |                |                  |
| Si                                   | 12,47                               | -2,47     | 12,5           | 10,77          | 9,50             |
| Ge                                   | 11,57                               | -2,13     | 12,6           | 9,12           | 9,12             |
| Sn                                   | 8,79                                | -1,83     | 11,3           | 7,57           | 8,04             |
| Зависимость от степени ионности      |                                     |           |                |                |                  |
| Ge                                   | 11,57                               | -2,13     | 12,6           | 9,12           | 9,12             |
| GaAs                                 | 11,48                               | -2,12     | 12,55          | 9,08           | 9,53             |
| ZnSe                                 | 11,48                               | -2,49     | 12,25          | 10,35          | 10,58            |

Примечание: значения матричного элемента  $W_{111}$  и ширины зоны взяты из работы Челликовского и Коэна [146]. Начало отсчета энергии выбрано так, чтобы значения  $-E_V$  найденные по формуле (18.12) и методом ЛКАО, совпадали друг с другом.

приближенно самосогласованными. Тем не менее результаты, полученные методом ЛКАО, по-видимому, более надежны, чем наши. По этой причине подход, использованный здесь для ковалентных кристаллов и в разд. 17.5 для металлов, может дать совсем неверные результаты при прямом применении к границе металл — полупроводник.

### Граница металл — полупроводник

Качественно можно легко описать характер явлений на границе металл — полупроводник. Электронный уровень в металле (занятый или свободный) с энергией в области запрещенной зоны полупроводника должен иметь волновую функцию, экспоненциально спадающую в сторону полупроводника. Константа затухания по аналогии с (9.16) должна зависеть от разности энергий этого состояния у края зоны. Таким образом, занятый металлический уровень, расположенный вблизи дна зоны проводимости, будет создавать электронную плотность, заходящую далеко в глубь полупроводника, и дипольный слой, стремящийся увеличить энергию зоны проводимости и поднять край этой зоны относительно уровня Ферми в металле. Аналогично пустой металлический уровень вблизи потолка валентной зоны стремится понизить уровни энергии полупроводника по отношению к уровню энергии Ферми металла. Из самосогласованного решения этой задачи следует, что на границе возникает дипольный слой, хотя предварительные оценки показывают, что этот эффект мал. Р. Сокол сделал расчет и установил, что наведенный дипольный момент не обращается в бесконечность при приближении энергии Ферми к краю зоны, что можно было бы предположить (см. приложение в работе Харрисона [144]). При одинаковом описании зоны проводимости и валентной зоны в полупроводнике и для металла, рассмотренного в модели свободных электронов, Сокол нашел величину скачка энергии  $\delta E$  на границе, который возникает за счет дипольного слоя, в виде

$$\frac{\delta E}{E_c - E_v} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_1} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2 (E_c - E_v)} \right)^{1/2} \left[ \left( \frac{E_c - E_F}{E_c - E_v} \right)^{1/2} - \left( \frac{E_F - E_v}{E_c - E_v} \right)^{1/2} \right]. \quad (18.13)$$

Здесь  $m^* = m_c = m_v$ , а  $E_F$  — окончательное значение энергии Ферми, учитывающее  $\delta E$ . Из этого выражения видно, какой вклад в ступеньку возникает из-за дипольного слоя;  $\epsilon_1$  — диэлектрическая постоянная. Для GaAs формула (18.13) дает максимальный сдвиг порядка 0,02 эВ.

Это означает, что наличие дипольного слоя не очень существенно при определении положения уровня Ферми в металле относительно края зоны проводимости, что свидетельствует про-

тив предположения Луи и Коэна [147] о существенной роли «индуцированных металлом поверхностных состояний» в явлении пиннинга уровня Ферми. Возможно, что экспериментально наблюдаемое явление пиннинга возникает из-за изменения взаимного расположения атомов на границе раздела типа обсуждавшегося в разд. 10.3. Отметим, наконец, что все явления, обсуждающиеся в этом разделе, обусловлены разрывами на границе раздела, а не изгибом зон, который рассматривался в разд. 10.3 и который также имеется в гетероструктурах и на границе металл-полупроводник.

### ЗАДАЧА 18.1. ЧАСТОТА ОПТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ

а. Запишите энергию  $W_{111}$  в явном виде через  $V_2$  и  $V_3$  по (18.5) для произвольного расстояния  $\tau$  между двумя атомами, находящимися в элементарной ячейке.

б. Разложите эту энергию до членов второго порядка по отклонению  $u$  атомов от  $\tau$  для кристалла со структурой цинковой обманки и усредните по всем направлениям  $u$ . Так как  $W_{111}$  обычно равно понижению энергии в расчете на один электрон, то по нему можно прямо найти увеличение упругой энергии, приходящейся на один электрон. Поэтому можно приравнять упругую энергию, приходящуюся на пару атомов, кинетической энергии  $2 \frac{M}{2} \left( \frac{\omega u}{2} \right)^2$

и затем найти из этого равенства частоту. Сравните эту частоту с экспериментальным значением частоты ТО-колебания при  $q=0$  из табл. 9.1 для кристаллов германия и арсенида галлия. Ясно видно, что мы существенно завысили степень ионности кристалла.

в. Аналогично вычислите величину  $W_{111}$  для  $\tau$ , отличающегося на величину  $u$  от соответствующего значения для кристалла со структурой каменной соли (хлористый натрий) во втором порядке по  $u$ . Считая  $V_2 \ll V_3$ , выясните, является ли решетка каменной соли устойчивой относительно рассматриваемой деформации.

### ЗАДАЧА 18.2. КОНТАКТ МЕТАЛЛ — ПОЛУПРОВОДНИК

В разд. 18.7 мы нашли положение максимума валентной зоны, равное  $(E_{v, \min} + \text{ширина зоны})$  относительно искусственно созданного уровня Ферми. Этой величиной можно воспользоваться для расчета положения уровня Ферми металлического контакта относительно потолка валентной зоны полупроводника. Выполните этот расчет для всех полупроводников, перечисленных в табл. 18.3, и сравните полученные значения с эмпирической формулой, которая дает для этой величины оценку, равную одной трети минимальной ширины запрещенной зоны (см. табл. 10.1). Экспериментально подтверждается одно из свойств полученного результата: положение уровня Ферми совсем не зависит от работы выхода металла. Кроме того, хотя сами найденные значения не являются точными, основные закономерности их изменения выполняются очень точно.



## СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

## Краткое содержание

В переходных металлах  $d$ -состояниям соответствуют энергии, сравнимые по порядку величины с энергией валентных  $s$ -состояний. Но так как  $d$ -электроны имеют больший момент количества движения, они находятся ближе к ядру. Их поведение поэтому оказывается промежуточным между валентными электронами и электронами остовов. В некоторых случаях внутриатомные матричные элементы кулоновского взаимодействия оказываются более существенными, чем межатомные матричные элементы, которые мы брали всегда за основу при расчетах зонной структуры. В этих случаях электроны лучше описывать не бегущими волнами, а локализованными состояниями. Такие локализованные состояния имеются в одноокисных переходных металлов. По этой причине они имеют мультиплетную электронную структуру, которая объясняет и свойства проводимости, и электронные спектры этих систем. В противоположность этому кристаллы со структурой перовскита и соединения, содержащие переходные металлы из левой части ряда переходных металлов, имеют хорошо выраженные  $d$ -зоны. Их удобно описывать методом ЛКАО. При этом приходится дополнительно ввести три межатомных матричных элемента, которые учитывают связь  $d$ -состояний с  $s$ - и  $p$ -состояниями кислорода. Они изменяются с изменением расстояния между ядрами как  $d^{-7/2}$ .

Характер связи в перовскитах можно лучше всего понять, если рассматривать межатомные матричные элементы методом теории возмущений, основанным на элементарном наборе орбиталей, в который входят  $d$ -состояние переходного металла и шесть соседних  $sp$ -гибридизованных состояний (например, состояний атома кислорода в  $\text{SrTiO}_3$ ). Теория возмущений второго порядка позволяет и рассмотреть уменьшение жесткости (расплывание заряда) ионов, и рассчитать вклад в энергию связи. Тем не менее для учета нецентральных сил приходится рассматривать и члены четвертого порядка. С членами четвертого порядка связано явление химического захвата, которое объясняет появление нецентральных сил в кристаллах галогенидов щелочных металлов и нецентральной силы в перовскитах. Однако устойчивость кристаллов со структурой перовскита определяется электростатической энергией.

Одними из наиболее важных в технологическом отношении являются соединения с частично заполненными  $d$ -оболочками. Они устойчивы, прочны и по причинам, которые обсуждаются ниже, имеют весьма разнообразные физические свойства. Однако мы сумели найти такой подход к их описанию, который позволяет рассмотреть их с единых позиций. Мы увидим ниже, что энергия связи в них определяется  $s$ - и  $p$ -электронами, которые дают связь того же типа, что и рассматривавшаяся в предшествующих главах. При этом нам просто придется дополнительно учесть эффекты, связанные с  $d$ -электронами. Большин-

ство новых магнитных свойств связано с магнитными моментами, локализованными на ионах переходных металлов. Это уже специальный вопрос, который мы не будем рассматривать подробно, но обсудим лишь некоторые его аспекты.

Начнем с общего рассмотрения природы  $d$ -оболочек в твердых телах и рассмотрим их проявления в физических свойствах. Обсуждение коснется как самих переходных металлов, так и их соединений. Затем мы рассмотрим конкретные кристаллы. Так как свойства соединений переходных металлов понять легче, то эту главу мы начнем именно с их рассмотрения и только затем, в гл. 20, перейдем к самим переходным металлам.

### 19.1. $d$ -ОБОЛОЧКИ В КРИСТАЛЛАХ

У элементов ряда переходных металлов энергии  $d$ -состояний близки к энергиям  $s$ -состояний валентных электронов. Поэтому некоторые из 10 состояний в  $d$ -оболочке могут оказаться заполненными. В ОПСЭ эти металлы расположены слева. Точно так же и для металлов с незаполненными  $f$ -оболочками могут существовать  $f$ -состояния с энергией, сравнимой с энергией  $s$ -состояний валентных электронов. Эти элементы стоят в ОПСЭ справа. Мы будем рассматривать главным образом переходные металлы и только иногда будем говорить о металлах с незаполненными  $f$ -оболочками, хотя в целом лежащие в основе рассмотрения идеи для них одинаковы. (Сходство этих материалов обсуждалось Эллиотом [148], Макинтошем [149], Фриманом и Келлингем [150] и Скрайвером, Андерсеном и Йоханссоном [151].) В гл. 1 мы уже отмечали, что  $d$ -состояния расположены к ядру ближе, чем  $s$ -состояния с той же энергией. Поэтому в кристаллах, содержащих переходные металлы, интегралы перекрытия для  $s$ -электронов обеспечивают такое расстояние между атомами, что  $d$ -оболочки соседних атомов почти не перекрываются. В этом смысле  $d$ -электроны больше похожи на электроны ионных остовов, хотя их энергии по порядку величины такие же, как и у валентных электронов.

Малость перекрытия соседних  $d$ -состояний приводит к картине, которую даже качественно нельзя описать зонной схемой. В кристаллах, содержащих переходные металлы, имеются две конкурирующие энергии: во-первых, энергия, связанная с матричными элементами между  $d$ -состояниями и состояниями на соседних атомах, и во-вторых, энергия  $U$  кулоновского взаимодействия двух  $d$ -электронов на одном и том же атоме. В кристаллах, не являющихся соединениями переходных металлов, мы пользовались одноэлектронным приближением, и энергия  $U$  входила в периодический потенциал и никогда не рассматривалась явно. Результатом такого рассмотрения были зоны элек-

тронных состояний и свободно распространяющиеся по кристаллу электроны. Если, однако, энергия связи между соседними уровнями мала по сравнению с  $U$ , лучше считать, что вначале на каждом атоме имеется одинаковое заданное число электронов, и затем ввести энергию активации, необходимую для переноса электрона с одного атома на другой, даже если состояния, между которыми происходит переход, одинаковы. Такое приближение называется приближением *локализованных электронов*, а наше прежнее описание было описанием *свободно перемещающихся электронов*, соответствующих зонной картине. Кристаллы одноокисей имеют электронные состояния локализованного типа. Мы начнем с их обсуждения. Многие кристаллы со структурой перовскита имеют свободно перемещающиеся  $d$ -электроны. Этот вопрос мы обсудим во вторую очередь, затем сделаем обзор всех прочих соединений такого типа. Как в модели локализованных электронов, так и в модели свободно перемещающихся электронов  $d$ -состояния описываются атомными  $d$ -функциями. Различие этих двух подходов состоит в том, как мы пользуемся этими состояниями. Мы уже говорили, что атомные  $d$ -состояния похожи на электронные состояния ионных остовов, но имеется также и ряд отличий. С их перечисления мы и начнем, прежде чем перейти к рассмотрению конкретных систем.

Во-первых, локализованные волновые функции этих  $d$ -состояний на самом деле простираются гораздо дальше от ядра, чем типичные волновые функции электронов остовов. Поэтому при добавлении в  $d$ -состояние лишнего электрона происходит компенсация заряда ядра, и потенциальная яма вблизи атома становится глубже. (Из приложения 4, где излагается метод псевдопотенциала, видно, что член отталкивания в псевдопотенциале, возникающий за счет  $d$ -электронов, не изменяет состояний  $s$ - и  $p$ -электронов). В более глубокой потенциальной яме уровни  $s$ -электронов понижаются больше, чем уровни  $p$ -электронов, так как, образно говоря, классическая орбита  $p$ -электрона проходит через ядро, а классическая орбита  $s$ -электрона охватывает ядро. Из-за понижения энергии  $s$ -состояния увеличиваются величина  $V_1$  и энергия активации, а энергия ковалентной связи в тетраэдрических кристаллах в указанном выше смысле уменьшается. Как мы увидим в разд. 19.4, кристаллов с тетраэдрической симметрией, содержащих переходные металлы, очень мало.

Во-вторых, увеличение потенциальной ямы приводит к уменьшению радиуса  $s$ -состояния, что уменьшает расстояние между ближайшими соседями по сравнению с соответствующим расстоянием в соединениях непереходных металлов.

В металлах увеличение потенциальной ямы приводит к та-

ким же явлениям, которые обсуждались при выводе (15.16). Отсюда следует, что переходные металлы и их соединения более компактны, имеют большую энергию связи и большую упругость, чем соединения непроводящих металлов. Эти эффекты сначала нарастают при движении по таблице направо, когда увеличивается число  $d$ -электронов, а затем ослабевают, когда из-за увеличения заряда ядра уменьшается размер  $d$ -орбиталей. В гл. 20 мы увидим все это на примере переходных металлов.

В-третьих,  $d$ -оболочки заполнены только частично и поэтому, согласно правилу Хунда (гл. 1), имеют максимальный возможный спин. Поэтому магнитные моменты  $d$ -электронов складываются, и такие заполненные оболочки ведут себя как маленькие магниты. (В осто́ве, или в полностью заполненной  $d$ -оболочке, результирующий момент равен нулю.) Это является причиной удивительных магнитных свойств переходных металлов и их соединений. Если взаимодействие моментов отдельных атомов мало, то эти моменты будут ориентироваться хаотически и результирующий магнитный момент образца в целом будет равен нулю. Приложенное внешнее магнитное поле будет выстраивать эти моменты параллельно, что приведет к большой парамагнитной восприимчивости.

Однако некоторое взаимодействие между моментами имеется всегда. Прямое магнитное взаимодействие очень мало, но, кроме него, имеется немагнитное взаимодействие через валентные электроны, возникающие в конечном счете из обменного взаимодействия. Оно стремится расположить спины соседних электронов либо параллельно, либо антипараллельно. Например, *взаимодействие Рудермана — Киттеля* в простых металлах (Рудерман и Киттель [152]) является взаимодействием моментов через электронный газ. Оно осуществляется так же, как и взаимодействие атомов через эффективное взаимодействие ионов, изображенное на рис. 17.2. В этом взаимодействии имеются осцилляции фриделевского типа, соответствующие попеременному преобладанию параллельных и антипараллельных спинов. Если взаимодействие между моментами велико, то возникает либо ферромагнитное упорядочение, соответствующее параллельному выстраиванию моментов, либо антиферромагнитное или ферримагнитное упорядочение, при котором моменты выстраиваются иначе. Магнитные свойства таких связанных моментов хорошо изучены (см., например, работу Херринга [153]), но, как уже говорилось, мы их здесь подробно рассматривать не будем.

В-четвертых, различие характера локализации  $s$ - и  $d$ -электронов становится менее заметным при больших значениях главных квантовых чисел. Это различие для элементов с

$4d$ -оболочками меньше, чем для элементов с  $3d$ -оболочками. Эффект еще заметнее для элементов с незаполненными  $5d$ -оболочками и уменьшается при перемещении по ряду в таблице налево. Обе закономерности, естественно, вытекают из анализа потенциалов и соответствующих уровней. Обе они могут проявляться в электронной структуре. В титане, стоящем в левом конце ряда переходных металлов,  $3d$ -состояния больше похожи на  $s$ - и  $p$ -состояния валентных электронов. Поэтому они дают вклад в энергию связи. Даже далеко в левой части ряда металлов с незаполненной  $5f$ -оболочкой  $f$ -состояния ведут себя как валентные состояния и образуют, например, в металлическом титане электронные зоны (Фриман и Келлинг [150]). Обе эти тенденции — уменьшение степени локализации при перемещении налево в каждом ряду или при перемещении вниз в периодической системе элементов — являются двумя наиболее важными закономерностями для переходных металлов. Они по-разному проявляются в различных кристаллах, но причина этих проявлений одна и та же.

Мы видели, в частности, при рассмотрении ковалентных кристаллов методом псевдопотенциала, как важно знать с самого начала, какие матричные элементы или эффекты являются большими, а какие затем могут рассматриваться как поправки. Такова же ситуация и в переходных металлах. Разные эффекты играют ведущую роль в различных соединениях переходных металлов. Поэтому первостепенное значение имеет правильное упорядочение вкладов по величине. Для многих соединений переходных металлов оказывается, что зонные расчеты, в частности расчеты Л. Ф. Маттейса, прекрасно описывают их электронную структуру. Маттейс пользовался методом *присоединенных плоских волн* (ППВ-метод), который очень похож на метод ОПВ, обсуждающийся в приложении 4.

## 19.2. ОДНООКИСИ; МУЛЬТИПЛЕТНЫЕ $d$ -СОСТОЯНИЯ

Сначала мы рассмотрим системы, которые являются простыми ионными кристаллами, похожими на обсуждавшиеся в гл. 13 и 14, но имеющими дополнительные электроны в  $d$ -состояниях. Простейшими из таких систем являются окислы переходных металлов  $TiO$ ,  $VO$ ,  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $CoO$  и  $NiO$ . Все они имеют структуру каменной соли. Большинство этих окислов переходных металлов является изоляторами, но два из них, как увидим, обладают металлической проводимостью. Энергию связи в этих материалах можно изучать, рассматривая взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций, и электростатическую энергию, которые мы уже рассматривали в гл. 13 и 14. Здесь же мы обратим внимание на те новые чер-

ты электронной структуры, которые обусловлены  $d$ -состояниями. В своем изложении мы будем следовать работе Койе и Фаликова [154], которые использовали результаты работы Фейнлейба и Адлера [155] и зонную структуру, полученную для всех этих материалов Маттейсом [156]. Самое последнее исследование соединений другого такого же ряда  $\text{SmS}$ ,  $\text{SmSe}$ ,  $\text{SmTe}$ , но в которых  $f$ -оболочки ведут себя аналогично  $d$ -оболочкам, было выполнено Батлоггом, Калдисом, Шлегелем и Вахтером [157].

### Электронная структура

В ОПСЭ переходные металлы пронумерованы следующим образом:  $D3$ ,  $D4$ ,  $D5$ , ...,  $Dn$ , где  $n$  — число электронов в оболочке, следующей за последней заполненной оболочкой типа инертного газа (или за заполненной  $f$ -оболочкой в ряду с незаполненными  $5d$ -оболочками). Окислы переходных металлов содержат ионы кислорода  $\text{O}^{2-}$ , которые затем отбирают два электрона от металла. Это не противоречит тому, что происходит расплывание заряда иона кислорода. При учете взаимодействия, которое приводит к расплыванию заряда ионов, энергия  $p$ -состояний кислорода становится еще меньше, и пересечения уровней при этом нет. Свойства одноокисей можно качественно понять, рассматривая ионы кислорода. Остальные  $(n-2)$  электронов на одном атоме металла (два электрона на атоме  $\text{Ti}$ , три электрона на атоме  $\text{V}$  и т. д.) можно считать в исходном положении находящимися в  $d$ -состояниях металлического иона. Этому соответствует электронная конфигурация аргона плюс  $(n-2)$   $3d$ -электронов.

Забудем на время о  $d$ -состояниях, которые похожи на атомарные состояния. Электронный зонный спектр одноокиси переходного металла такой же, как у ионного кристалла типа  $\text{CaO}$ . Для аналогичной одноокиси  $\text{MnO}$  он изображен на рис. 19.1. Валентные зоны здесь в основном  $2p$ -типа, а зоны проводимости — металлические  $4s$ -зоны. Все  $4s$ -зоны являются началом бесконечного набора перекрывающихся и перемешанных зон проводимости. Удобно выделить из этого набора одну простую  $s$ -зону (Маттейс [156]). Центр тяжести и ширина этой зоны обозначены на рис. 19.1 буквами  $E_s$  и  $W_s$ . Койе и Фаликов отмечали, что минимум зоны расположен ниже  $E_s$  приблизительно на величину  $3W_s/4$  (см. книгу Киттеля [2], приложение F).

Рассмотрим теперь  $d$ -электроны для ряда одноокисей. По правилу Хунда, если число  $n-2$  имеет значения до 5, то все электроны могут иметь один и тот же спин.  $\text{Mn}^{2+}$  имеет по одному электрону на каждой из пяти  $d$ -орбиталей. Все они имеют одинаковый спин, и значение полного спина убывает при добавлении каждого следующего электрона, начиная от  $\text{Fe}$ . Полный

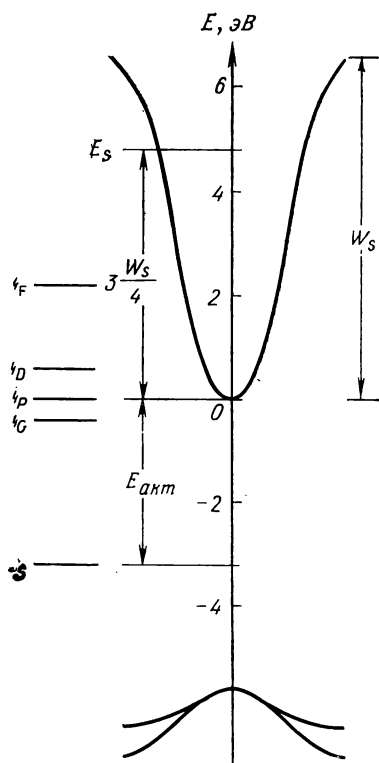


Рис. 19.1. Электронный энергетический спектр  $\text{MnO}$  состоит из валентной зоны, которая похожа на  $2p$ -состояние кислорода, и зоны проводимости, которая похожа на  $4s$ -состояние марганца.  $E_{\text{акт}}$  — энергия, необходимая для перехода электрона из  $d$ -оболочки  $\text{Mn}$  в зону проводимости [154].

$s$ - и  $d$ -состояний, если не учесть кулоновское взаимодействие  $U$ . Более того, как видно из табл. 19.1, энергия, необходимая для переноса одного электрона в некоторое  $s$ -состояние, зависит от того, параллелен или антипараллелен спин этого электрона по отношению к полному спину всех  $d$ -электронов. При рассмотрении состояний в зоне мы можем пользоваться полусуммой таких энергий.

Чтобы понять, чему равны в кристалле эти связанные с переносом электрона энергии, мы можем рассмотреть объединение металлических ионов с ионами  $\text{O}^{2-}$  в кристалл, при котором

орбитальный момент импульса и полный момент импульса  $J$  подчиняются правилам квантовой механики, которые мы подробно рассматривать не будем. В  $\text{Mn}^{2+}$ , электронная структура которого изображена на рис. 19.1, в каждом  $d$ -состоянии имеется один электрон. Полный орбитальный момент при этом равен нулю (это состояние с нулевым орбитальным моментом обозначено буквой  $S$ ), а спин в основном состоянии равен  $5/2$ . (Всего имеется шесть ориентаций спина  $S_z = -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$ . Такое состояние обозначается символом  $^6S$ .)

Энергию, необходимую для переноса одного из  $d$ -электронов в металлическое  $s$ -состояние на свободном ионе, можно взять непосредственно из спектроскопических таблиц (см. стандартные таблицы атомных уровней [15, 16]). Соответствующие энергии для ионов с  $3d$ -оболочками приведены в табл. 19.1. Для переноса  $s$ -электрона основного состояния иона в  $d$ -состояние также нужна энергия. Поэтому в таких системах нельзя найти правильные значения энергии

Таблица 19.1

Электронная структура одноокисей металлов. Конфигурация металл — ион соответствует формуле  $(Ar)(3d)^{n-2}$ . Энергии возбуждения соответствуют переходу в состояние с конфигурацией  $(Ar)(3d)^{n-3}$ . При отрицательных значениях  $\Delta E$  из формулы (19.2) получается металлическая проводимость

| Ион<br>Столбец Dn         |                               | Ti <sup>2+</sup><br>D4 | V <sup>2+</sup><br>D5 | Cr <sup>2+</sup><br>D6 | Mn <sup>3+</sup><br>D7 | Fe <sup>2+</sup><br>D8 | Co <sup>2+</sup><br>D9 | Ni <sup>2+</sup><br>D10 |
|---------------------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| Возбужденные<br>состояния | Конфигурация                  | <sup>3</sup> D         | <sup>4</sup> F        | —                      | <sup>6</sup> D         | <sup>5</sup> G         | <sup>6</sup> D         | <sup>5</sup> F          |
|                           | Энергия $E_{s-d}^{\parallel}$ | 4,7                    | 5,4                   | —                      | 7,8                    | 7,9                    | 5,7                    | 6,7                     |
|                           | Конфигурация                  | <sup>1</sup> D         | <sup>3</sup> F        | —                      | <sup>4</sup> D         | <sup>3</sup> G         | <sup>4</sup> D         | <sup>3</sup> F          |
|                           | Энергия $E_{s-d}^{\ddagger}$  | 5,1                    | 6,1                   | —                      | 8,9                    | 8,7                    | 6,9                    | 7,6                     |
| Ширина зоны $W_s$         |                               | 7,2                    | 6,8                   | —                      | 6,4                    | 6,3                    | 6,1                    | 5,9                     |
| $\Delta E$ (из 19.2)      |                               | —0,6                   | 0,5                   | —                      | 3,4                    | 3,4                    | 1,6                    | 2,6                     |

Примечание: верхние индексы  $\parallel$  и  $\ddagger$  указывают спин электрона в d-состоянии. Величина  $W_s$  оценивалась Койе и Фаликовым [154] по зонным расчетам Маттейса [156].

s-уровни уширяются в зоны. Металлическое s-состояние в основном взаимодействует с соседними p-состояниями кислорода. Поэтому по аналогии с кристаллами галогенидов щелочных металлов, обсуждавшимися в гл. 14, можно ожидать, что минимум зоны останется вблизи энергии s-состояния иона. Зона проводимости расширится вверх от этого минимума. Кроме того, будет более локализованный d-уровень, положение которого будет фиксировано относительно минимума зоны. Койе и Фаликов предположили вместо этого, что зона уширится в обе стороны, а неподвижным остается ее центр тяжести. Такая картина получается, если считать, что основная связь реализуется прямо между металлическими s-состояниями. Разный выбор наиболее существенного взаимодействия, естественно, приводит к разным результатам. Выбор Койе и Фаликова, по-видимому, позволяет хорошо описать свойства проводимости, поэтому мы последуем их рассмотрению, обсудив, однако, предварительно выбранные ими параметры.

Койе и Фаликов отождествили энергию активации иона (усредненную по спине) с суммой энергии активации в кристалле и энергии, равной энергетическому расстоянию от минимума зоны до центра тяжести зоны: в соответствии с обозначениями рис. 19.1  $E_{\text{акт}}^{\text{ион}} = E_{\text{акт}} + \frac{3}{4} W_s$ . Энергия с индексом атомного терма  $^6S$  играет роль энергии полностью заполненной валент-



ной зоны. Оптическое поглощение фотона с энергией  $E_{\text{акт}}$  может перевести электрон из этого состояния в минимум зоны проводимости.

### Оптические спектры

Рассмотрим оптические спектры на примере  $\text{MnO}$ . Для этого можно воспользоваться уже имеющимся у нас описанием, хотя оно недостаточно полное. Во-первых, в  $\text{Mn}^{2+}$  имеются и другие состояния с конфигурацией  $(3d)^5$ . Например, согласно правилу Хунда, более высокую энергию имеет не состояние со спином  $5/2$ , а состояние со спином  $3/2$ . Всего имеется четыре таких состояния с различными орбитальными моментами количества движения, обозначенными на рис. 19.1  ${}^4F$ ,  ${}^4D$ ,  ${}^4P$  и  ${}^4G$  (индекс 4 означает, что есть четыре возможные  $z$ -компоненты спина:  $S_z = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ ). Эти возбужденные состояния системы соответствуют состояниям незаполненной зоны проводимости.

Точно так же, если электрон с иона марганца перенести в зону проводимости, образуется ион  $\text{Mn}^{3+}$ , который может оказаться в разных конечных состояниях. Все они имеют более высокую энергию, чем уровень  ${}^5D$ , о котором мы говорили при определении положения  ${}^6S$ -уровня. Для их возбуждения нужна большая энергия, поэтому все эти уровни будут расположены на рис. 19.1 ниже  ${}^6S$ . Полный набор возможных состояний весьма сложен, но картина в основном такая же, как и для ионного кристалла  $\text{CaO}$ , где дополнительный  $d$ -электрон атома  $\text{Mn}$  помещается в зону проводимости. Имеются также такие  $d$ -состояния, которые ведут себя как пустые в том смысле, что в них разрешен переход из состояния  ${}^6S$ . Но в то же время они ведут себя как заполненные состояния по отношению к валентной зоне, так как переход в них из валентной зоны запрещен. Им соответствуют возбужденные состояния системы, но эти возбуждения не являются одноэлектронными. Кроме того, существуют состояния, в которые переход из валентной зоны разрешен. При таком переходе образуются ионы  $\text{Mn}^{+}$  в различных орбитальных состояниях. Чтобы рассмотреть оптические свойства, нужно построить такие состояния и рассмотреть возможные переходы. Некоторое неудобство состоит в том, что для описания физических свойств не удастся построить одноэлектронные состояния. На рис. 19.1 приведена зонная структура и отмечены соответствующие состояния  $\text{Mn}^{2+}$ . Для описания возбуждений другого типа нам нужно также рассмотреть состояния  $\text{Mn}^{+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ .

Имеется еще одно усложняющее обстоятельство, которое мы не учли, так как рассматривали состояния свободных ионов.

Состояние  ${}^6S$  для Mn имеет сферически-симметричную орбиталь (по одному электрону в каждом  $d$ -состоянии), а другие орбитали, например для основного состояния  ${}^5D$  иона  $Fe^{2+}$  (состояние  ${}^5G$ , приведенное в табл. 19.1, является возбужденным состоянием), не являются таковыми. По этой причине этим состояниям будут соответствовать разные энергии, зависящие от того, как ориентированы ионы по отношению к кристаллографическим осям. Хорошо известно, что потенциал не со сферической, а, скажем, с кубической симметрией расщепляет  $d$ -состояния на два набора, состоящие один из двух, а другой из трех состояний. Такое расщепление называется *расщеплением, обусловленным кристаллическим полем*. Соответственно основное состояние  ${}^5D$  для иона  $Fe^{2+}$  в кристалле расщеплено на величину порядка одного электронвольта. Трехкратно вырожденное состояние здесь имеет наименьшую энергию, т. е. оно будет основным состоянием. Поэтому на энергетической диаграмме для железа, являющейся аналогом рис. 19.1 для Mn, возникает дополнительное расщепление уровня основного состояния. Диаграмма для железа получается из диаграммы для марганца при замене  ${}^6S$  на  ${}^5D$ . Это состояние будет давать дополнительную структуру в оптических спектрах. (Расщепление изменяет также и магнитные свойства, приводя к уменьшению орбитального момента; отметим, что, хотя расщепленные кристаллическим полем состояния составлены из состояний  $d$ -симметрии, эти  $d$ -состояния входят в линейную комбинацию таким образом, что результирующий момент импульса равен нулю.) Такие состояния называют *подавленными*. Мы не будем здесь подробно обсуждать оптические спектры. Энергетические диаграммы типа рис. 19.1 для каждой одноокиси приведены в работе Койе и Фаликова [154]. Важно то, что, по-видимому, можно достаточно точно описать их электронную структуру, добавляя  $d$ -уровни атомного типа (расщепленные кристаллическим полем) к спектру простого ионного кристалла  $CaO$ .

### Сопоставление свойств металлов и изоляторов

При обсуждении природы основного состояния в одноокисях мы будем следовать работе Койе и Фаликова. В табл. 19.1 мы видели, что во всех случаях требуется некоторая энергия, чтобы перевести  $d$ -электрон свободного иона в  $s$ -состояние свободного иона. В кристаллах, как это видно на рис. 19.1,  $s$ -состояние уширено в зону. Поэтому часть этой энергии может быть возвращена обратно, если электрон переходит с уровня  $s$ -состояния свободного иона, соответствующего центру тяжести  $s$ -зоны, на ее дно. Действительно, если выигрыш энергии при этом больше, чем затрата энергии при возбуждении электрона в  $s$ -со-

стояние, то исходное состояние  $(3d)^{n-2}$ , вероятно, окажется неустойчивым: все электроны просто перетекут в  $s$ -зону. Ширина  $s$ -зоны достаточно велика для того, чтобы энергетически выгодным было заполнение всех более низких состояний электронами с обоими значениями спина (это же имело место в простых металлах). Такая система будет, естественно, обладать металлической проводимостью.

Койе и Фаликов положили этот факт в основу критерия, по которому возникает либо диэлектрический, либо металлический кристалл. Они оценили энергию активации в расчете на один ион по энергии активации атома из табл. 19.1, умноженной на число параллельных и антипараллельных спиновых конфигураций. Например, для NiO энергия активации равна

$$\Delta E_{\text{акт}} = \frac{5}{8} E[3d^7 4s(^5F)] + \frac{3}{8} E[3d^7 4s(^3F)] - E[3d^8(^3F)]. \quad (19.1)$$

Выигрыш в энергии при переходе из состояния свободного иона в зонное состояние они оценили по величине энергии, найденной методом ЛКАО для  $s$ -зоны в гранецентрированном кубическом кристалле. Для NiO этот выигрыш в энергии  $\frac{3}{4} W_s$  равен 4,4 эВ. Таким образом, если разность

$$\Delta E = \Delta E_{\text{акт}} - \frac{3}{4} W_s \quad (19.2)$$

отрицательна, то основное состояние оказывается металлическим. Результаты Койе и Фаликова приведены в табл. 19.1. Они предсказали, что TiO должен быть металлом, и так оно и есть на самом деле. VO имеет малые положительные значения  $\Delta E$ , и его поведение в экспериментах оказывается сложным (обсуждение этого вопроса можно найти у Мотта [158], стр. 285). Кристалл VO обычно содержит большую концентрацию вакансий (15%) и поэтому имеет сложные электрические и магнитные свойства. Другие одноокиси с большим положительным значением  $\Delta E$  оказываются хорошими диэлектриками.

Во всем этом обсуждении свойств одноокисей можно было рассматривать  $d$ -уровни как узкие атомные уровни. Уширенной была только  $s$ -зона. Следствием такого подхода было то, что спиновый магнитный момент каждого иона мог ориентироваться произвольно и образовывать антиферромагнитное состояние. Это приводило к резкому изменению магнитных свойств (Вилсон [159], Гуденаф [160], Адлер [161]). Нетрудно увидеть, как эта картина может полностью измениться в других соединениях, если учесть упомянутое выше расщепление из-за кристаллического поля. Мы рассмотрим этот эффект на примере электронной структуры MnO, изображенной на рис. 19.1, хотя в этом

кристалле расщепление из-за кристаллического поля мало и не приводит к заметным эффектам.

Если бы расщепление кристаллическим полем оказалось таким большим, чтобы, например, нижний из уровней, возникших из  ${}^4G$  состояния  $Mn^{2+}$  на рис. 19.1, оказался бы ниже нерасщепленного  ${}^6S$ -состояния, то спин основного состояния оказался бы равным не  $5/2$ , а  $3/2$ . Это означало бы качественное изменение состояния системы. При этом разность орбитальных энергий была бы больше обменной энергии, которая приводит к правилу Хунда. Можно было бы ожидать, что при дальнейшем уменьшении спина вплоть до нулевого значения получится дополнительный выигрыш в энергии. В этом случае электронная структура имела бы вид зон, в которых каждое состояние занято двумя электронами, и одноэлектронное описание, которым мы пользовались для непереходных металлов, снова оказалось бы применимым. Именно так обстоит дело в кристаллах со структурой перовскита, которые мы теперь и рассмотрим.

### 19.3. КРИСТАЛЛЫ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА; $d$ -ЗОНА

Перейдем теперь к обсуждению очень важного класса материалов, имеющих химическую формулу  $ABC_3$ , где  $C$  — часто атом кислорода. Хорошо известным примером такого соединения является титанат стронция, и мы воспользуемся им для иллюстраций. Титан стоит в столбце  $D4$  в ОПСЭ. У него есть четыре электрона, которые находятся вне остова, имеющего замкнутую электронную конфигурацию типа аргона. Стронций имеет два электрона вне остова с конфигурацией типа криптона. Поэтому шесть указанных валентных электронов оказываются перенесенными на три атома кислорода, что ведет к образованию простого ионного кристалла. Мы увидим, однако, что  $d$ -состояния титана образуют самую нижнюю зону проводимости и дают также существенный вклад в энергию связи кристалла.

#### Структура перовскита

Титанат стронция кристаллизуется в структуре перовскита, изображенной на рис. 19.2. В ней каждый ион переходного металла окружен шестью ионами кислорода. Существуют перовскиты, в которых совсем нет элементов переходных металлов, например  $NaMgF_3$ . Такова и структура вольфрамовой бронзы  $Na_xWO_3$ , в которой  $x$  может меняться и даже быть равным нулю. (При этом в кристалле  $WO_3$  есть деформации, не имеющие кубической симметрии, но топология структуры остается неизменной.) Структура кристалла  $WO_3$  (где нет  $Na$ ) настолько далека от плотноупакованной, что в нем возникают эффекты

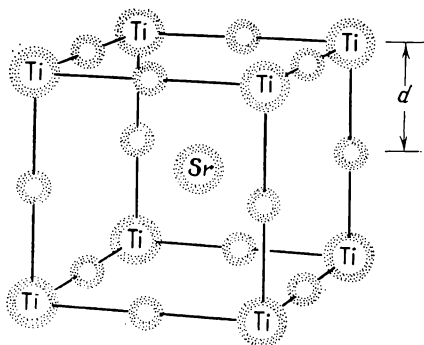


Рис. 19.2. Структуру перовскита  $\text{SrTiO}_3$  можно представить как простую кубическую решетку ионов титана, где посередине каждого ребра куба помещен ион кислорода. Ионы стронция расположены в центрах кубов. Кристалл  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  имеет такую же структуру, но в нем число занятых центральных узлов в кубе является переменным.

типа ковалентной связи, но нет тетраэдрической симметрии, которая характерна для  $sp$ -связи. Поэтому при обсуждении энергии связи таких кристаллов естественно исходить из  $sd$ -гибридизованных состояний. На первый взгляд такая идея кажется многообещающей. Однако, как и во флюоритах (где ионы фтора образуют тетраэдрические окружения), которые обсуждались в разд. 13.1, любая попытка выделить элементарный набор орбиталей приводит к тому, что этим набором оказываются орбитали изолированного иона. Ниже мы увидим, что в этом случае имеет смысл ввести элементарный набор орбиталей с долей ионной связи. Использование  $sd$ -гибридизованных орбиталей в этом случае, по-видимому, не дает адекватного описания, так как рассматриваемой системе приписываются свойства, которыми она не обладает.

### Электронная структура перовскита

Электронная структура  $\text{SrTiO}_3$  в настоящее время хорошо известна. Маттейс [182] сделал методом ППВ точные расчеты зонной структуры для этого кристалла и других похожих соединений, которые мы обсудим ниже. Экспериментальные исследования этих кристаллов продолжаются (см., например, работу Пертоса и Мишель-Календини [163]).

Маттейс рассмотрел эту зонную структуру в рамках метода ЛКАО, и мы воспользуемся здесь его интерпретацией. Полученные им результаты для четырех соединений для направления  $[100]$  в обратной решетке показаны на рис. 19.3. Рассмотрим зонную структуру  $\text{SrTiO}_3$ . Состояния остова  $\text{Sr}$  не представля-

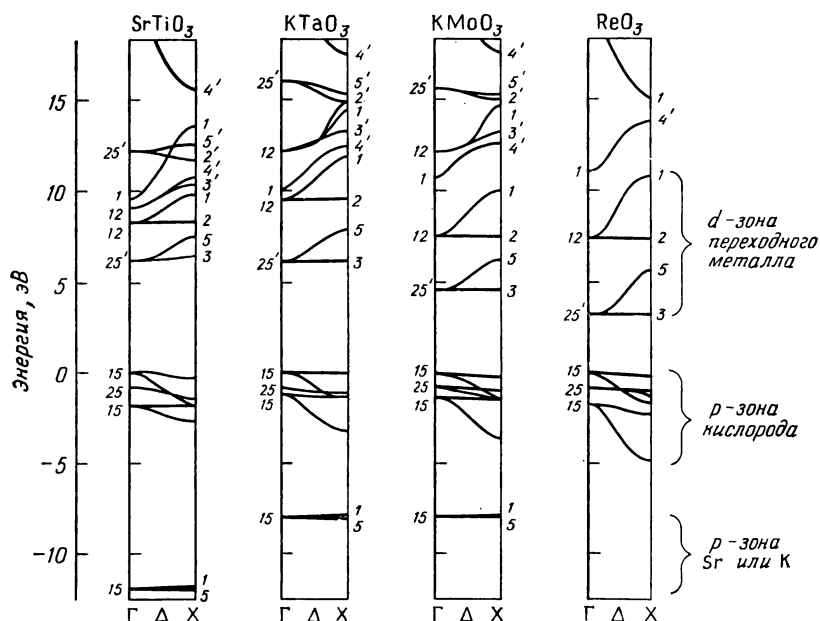


Рис. 19.3. Электронный энергетический спектр в направлении  $[100]$  для четырех соединений со структурой перовскита, полученный Маттейсом [162]. Показаны атомные уровни, лежащие в основе этой зонной структуры.  $2s$ -зона кислорода расположена при  $-16$  эВ, что соответствует  $sp$ -расщеплению в атомах.

ют интереса, и мы будем рассматривать  $s$ -состояния кислорода, которые лежат приблизительно на десять электронвольт ниже. Мы относим  $p$ -состояния к валентной зоне: они все полностью заняты;  $d$ -зоны переходных металлов, которые в  $\text{SrTiO}_3$  пусты, образуют зону проводимости. Нас не будут интересовать ни зоны, получившиеся из  $s$ -состояния  $\text{Ti}(\Gamma_1-X_1)$ , ни  $d$ -зоны стронция (верхние зоны с индексами  $\Gamma_{12}$  и  $\Gamma_{25}'$ ).

На рис. 19.3 приведены также данные для  $\text{KTaO}_3$ , имеющего ту же структуру, что и  $\text{SrTiO}_3$ . Тантал находится в столбце  $D5$  в ОПСЭ. Он имеет по сравнению с  $\text{Ti}$  еще один внешний электрон. Калий имеет на один электрон меньше, чем стронций. Таким образом, валентная зона оказывается заполненной, а зона проводимости — пустой. Такое же рассуждение показывает, что соединение  $\text{WO}_3$ , обсуждавшееся выше, также является изолятором с полностью заполненной валентной зоной. Третье соединение на этом рисунке —  $\text{KMoO}_3$ . Молибден находится в столбце  $D6$  в ОПСЭ и поэтому имеет один дополнительный электрон. Он попадает в зону проводимости, и соединение

оказывается металлом. Такой же вывод справедлив для  $\text{ReO}_3$ , так как Re стоит в столбце *D7* и имеет такое же число внешних электронов. Он имеет в зоне проводимости *d*-типа по одному электрону с каждого атома и оказывается хорошим металлом. Эта ситуация характерна для соединений со структурой перовскита, содержащих переходные металлы из далекого левого края периодической системы (см. обзор Гуденафа [160], стр. 145, где рассмотрены свойства более пятидесяти соединений со структурой перовскита). Чтобы решить, является ли соединение металлом или диэлектриком, нужно, как мы это только что делали, подсчитать число электронов. Однако имеются соединения, похожие на обсуждавшиеся в гл 13 кристаллы с десятью валентными электронами. В этих соединениях, например в  $\text{PbTiO}_3$ , два электрона в элементарной ячейке остаются в *s*-зоне либо Ti, либо Pb, лежащей ниже зоны проводимости *d*-типа. Если эти соединения оказываются металлами, то ясно, что электроны находятся не в мультиплетных состояниях, которые имеются у одноокисей, а в зонных состояниях. Но даже и в диэлектриках свободные носители можно получить за счет легирования или за счет изменения концентрации  $x$ , например в  $\text{K}_x\text{MoO}_3$ .

Когда подсчет дает большое число электронов в расчете на один ион, то может возникнуть мультиплетная структура. Она имеется, например, в  $\text{KMnF}_3$  (или в  $\text{KFeF}_3$ ,  $\text{KCoF}_3$  и  $\text{KCuF}_3$ ). K и Mn вместе отдают восемь электронов, три из них переходят на ионы фтора, а пять электронов оказываются на мультиплетном уровне марганца. При этом возникает ферромагнитная структура; система является изолятором. Если бы электроны находились только в зонах, то нечетное число (пять) электронов означало бы, что система является металлом. В наших же мультиплетных системах замена марганца на железо не приводит к появлению электронов в зоне. Вместо этого они распределяются по разным мультиплетам на некоторых ионах.

Конечно, иногда возникают и промежуточные ситуации. Антиферромагнитный диэлектрик можно описать как упорядоченную решетку мультиплетных состояний, в которой созданное светом свободное состояние может перемещаться. Возможно, это легче себе представить как туннелирование между узлами. Антиферромагнитное состояние можно также объяснить расщеплением зон за счет обменного взаимодействия. Тогда можно сказать, что движение дырки усложнено из-за корреляции между электронами. Мы не будем больше обсуждать здесь такие системы с промежуточными свойствами (подробное их обсуждение и классификацию можно найти у Гуденафа [160]), а ограничимся случаями, аналогичными рис. 19.2, где четко видна зонная структура.

## Описание в рамках теории ЛКАО

Маттейс отождествил рассчитанную им зонную структуру с зонами, полученными методом ЛКАО, таким же способом, как мы это сделали в гл. 6 для кристаллов с тетраэдрической симметрией. Мы воспользовались параметрами зонной структуры тетраэдрических кристаллов для расчета коэффициентов, входящих в матричные элементы из табл. 2.1, а затем использовали эти коэффициенты для расчетов разных физических величин для материалов с *sp*-связью. Таким же способом мы воспользуемся результатами подгонки, сделанной Маттейсом для кристаллов со структурой перовскита, и вычислим коэффициенты в матричных элементах *sd*- и *pd*-типа. Эти матричные элементы получены в гл. 20. Они приведены в ОПСЭ и будут широко нами использоваться.

В анализе ЛКАО Маттейс пользовался базисом, состоящим из четырнадцати атомных орбиталей в элементарной ячейке. Им соответствуют пять *d*-состояний переходного металла и девять *s*- и *p*-состояний для трех атомов кислорода. На первый взгляд можно было бы рассматривать *s*-состояния кислорода как состояния остова и не учитывать их в рассмотрении. Так мы делали для кристалла  $\text{SiO}_2$ . Однако расчеты Маттейса методом ППВ показали, что *s*-состояния имеют заметное уширение (например, 0,66 эВ в  $\text{SrTiO}_3$ ) и существенным образом влияют на другие зоны. Следовательно, их важно учесть, и мы даже увидим, что расчет энергии связи при этом упрощается. Расчеты методом ППВ позволили понять электронную структуру этих соединений на таком уровне, который до этого не был доступен.

В теорию входят в приближении ближайших соседей только те матричные элементы по четырнадцати волновым функциям, которые связывают *d*-состояния переходного металла с *s*- и *p*-состояниями соседнего атома кислорода. При этом, как мы увидим, в теорию входят три независимых параметра. Чтобы получить хорошее согласие с зонной картиной, найденной точными методами, Маттейс ввел еще несколько малых матричных элементов взаимодействия со вторыми соседями, различные диагональные матричные элементы для *p*-состояний с  $\sigma$ - и  $\pi$ -ориентациями (см. приложение 2) и интегралы перекрытия. Для наших целей достаточно выполнить упрощенный анализ и взять в качестве параметров для трех состояний базиса атомные энергии, три матричных элемента между состояниями ближайших соседей и еще один матричный элемент между *p*-состояниями вторых ближайших соседних атомов кислорода. Это в значительной мере упрощает задачу, так как вычислительные сложности связаны в основном с числом функций в базисе. Мы ис-



пользуем тот же базис, которым пользовался и Маттейс. Все наши параметры также получаются тем же способом, что и у него, кроме матричного элемента для вторых соседей, который мы найдем своим способом.

Ясно, что при наличии базиса из четырнадцати функций мы должны воспользоваться соображениями симметрии. Проще всего это сделать с помощью теории групп (см., например, книгу Тинкхэма [164]). Рассмотрим состояние с волновым вектором  $k$  вдоль направления  $[001]$ , т. е. направления  $z$ . Анализ симметрии мы проведем для тех читателей, которые знакомы с теорией групп. Все остальные могут пропустить эту часть и перейти прямо к результатам, так как для понимания зонной структуры как таковой анализ симметрии не нужен. Встречающиеся там символы можно рассматривать просто как индексы, которыми отмечены зоны.

Группа симметрии для волнового вектора, направленного по  $[001]$ , является группой симметрии квадрата, лежащего в плоскости  $xy$ . Это группа  $\Delta$ , состоящая из восьми элементов и имеющая пять неприводимых представлений. При такой симметрии пять  $d$ -состояний дают линейные комбинации, преобразующиеся по неприводимым представлениям, как  $\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_2' + \Delta_5$ . В элементарной ячейке имеются три атома кислорода, и из трех линейных комбинаций  $s$ -состояний две преобразуются, как  $\Delta_1$ , а еще одна — как  $\Delta_2$ . Результат аналогичной процедуры приведения для девяти  $p$ -состояний имеется в табл. 19.2, где также приведены угловые зависимости атомных орбиталей, записанные по тем же правилам, что и в гл. 1. По симметрии атомных  $d$ -состояний можно понять, как преобразуются различные линейные комбинации волновых функций кислорода при отражениях и поворотах, переводящих кристалл сам в себя, и можно найти соответствующие инварианты из волновых векторов.

Каждое состояние в зоне должно иметь симметрию, указанную в правом столбце табл. 19.2, и поэтому должно быть линейной комбинацией волновых функций с одинаковой симметрией. В этом и состоит суть теоретико-группового анализа: нужно уменьшить число волновых функций, которые должны рассматриваться одновременно. Например, мы видим, что имеется всего один набор  $d$ -состояний  $\Delta_2'$ , который никак не смешивается с другими состояниями. Так как мы пренебрегаем всеми матричными элементами между  $d$ -состояниями соседних атомов (поскольку эти атомы являются вторыми соседями), то зоны получаются совершенно плоскими. Выполненное Маттейсом исследование зоны проводимости показывает, что это приближение дает очень хорошие результаты. (См. рис. 19.3. В обозначениях этого рисунка  $\Delta_2'$  соответствует крайняя точка  $X_3$ .) В нашем приближении — это чисто атомные  $d$ -состояния.

Таблица 19.2

Симметрия орбиталей для состояния с волновым вектором  $k$ , параллельным оси  $z$ , в кристаллах со структурой перовскита

| Атомная орбиталь                   | Угловая зависимость   | Представление         |
|------------------------------------|---|-----------------------|
| $s$ -состояние кислорода           | Изотропно   | $2\Delta_1, \Delta_2$ |
| $p$ -состояние кислорода           | $\frac{z}{r}$   | $2\Delta_1, \Delta_2$ |
|                                    | $\frac{x}{r}, \frac{y}{r}$  | $3\Delta_5$           |
| $d$ -состояния переходных металлов | $\frac{\sqrt{3}}{2} \left( \frac{z^2}{r^2} - \frac{1}{3} \right)$ | $\Delta_1$            |
|                                    | $\frac{x^2 - y^2}{2r^2}$  | $\Delta_2$            |
|                                    | $\frac{xy}{r^2}$  | $\Delta'_2$           |
|                                    | $\frac{zx}{r^2}, \frac{yz}{r^2}$                                  | $\Delta_5$            |
|                                    |   |                       |

### Межатомные матричные элементы

Все прочие зоны определяются межатомными матричными элементами. Следовательно, нам надо обобщить выражения для матричных элементов по волновым функциям  $s$ - и  $p$ -типа, которые мы рассматривали в разд. 2.4. Так же, как и раньше, введем сферическую систему координат относительно межатомного расстояния и определим межатомные матричные элементы  $V_{sd\sigma}$ ,  $V_{pd\sigma}$  и т. д. Примеры таких матричных элементов имеются на рис. 19.4, *a*. Мы можем затем записать угловые зависимости, приведенные в табл. 19.2, через сферические функции  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  и получить все прочие матричные элементы, изображенные на рис. 19.4, *b—e*. Для более сложных ориентаций нужно знать правила преобразования при поворотах. Здесь они нам не понадобятся, хотя их можно найти в табл. 20.1. Здесь же нас интересуют только три матричных элемента  $V_{pd\sigma}$ ,  $V_{pd\pi}$  и  $V_{sd\sigma}$ , которые изображены на рис. 19.4, *a—в*, и один матричный элемент для вторых соседей  $E_{x,x} = \frac{1}{2} (V_{pp\sigma}^{II} + V_{pp\pi}^{II})$ . Нам нужны также

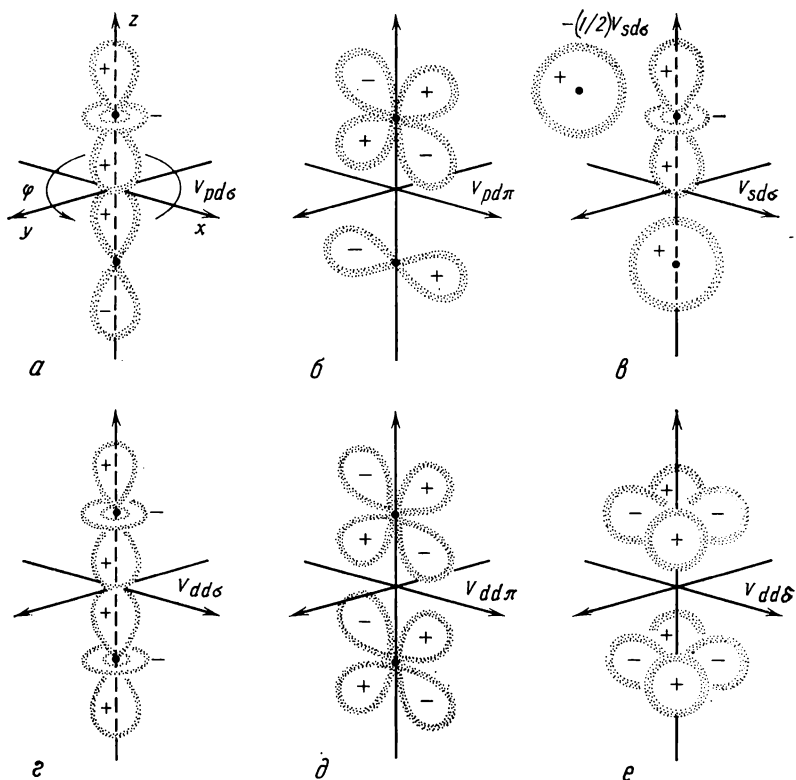


Рис. 19.4. Матричные элементы по атомным орбиталям можно выразить через сферические функции, взятые относительно оси вдоль межъядерного расстояния. Соответствующая геометрия показана на рис. а.

а — верхнее состояние соответствует  $p$ -орбитали с  $m=0$ , а нижнее состояние  $d$ -орбитали с  $m=0$ . Угловая зависимость в этом случае имеет вид  $\frac{\sqrt{3}}{2} \left( \frac{z^2}{r^2} - \frac{1}{3} \right)$ . Для других  $d$ -орбиталей (с  $m \neq 0$ ) легко найти другие зависимости, которые также можно записать в декартовых координатах. Так, например, рис. д соответствует зависимости  $\frac{zx}{r^2}$ , а рис. е — зависимости  $\frac{xy}{r^2}$ .

Эти зависимости приводят к тем же значениям матричных элементов, что и при расчетах со сферическими функциями. Имеется только один независимый матричный элемент  $sd$ -типа. Для него различные возможности, показанные на рис. в в правом верхнем углу, можно получить путем алгебраических преобразований или разложения типа (19.21). Два независимых матричных элемента  $pd$ -типа показаны на рис. а и б, а три независимых матричных элемента  $dd$ -типа — на рис. г, д и е. Знаки волновых функций выбраны так, что все матричные элементы, кроме  $V_{pd\pi}$  и  $V_{dd\pi}$ , оказываются отрицательными.

Таблица 19.3

Параметры кристаллов со структурой перовскита (в эВ).

|                                     | SrTiO <sub>3</sub> | KTaO <sub>3</sub> | KMoO <sub>3</sub> | ReO <sub>3</sub> |
|-------------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Данные из ОПСЭ                      |                    |                   |                   |                  |
| $d, \text{Å}$                       | —1,95              | 1,99              | 1,96              | 1,87             |
| $\epsilon_s$                        | —29,14             | —29,14            | —29,14            | —29,14           |
| $\epsilon_p$                        | —14,13             | —14,13            | —14,13            | —14,13           |
| $\epsilon_d$                        | —11,04             | —9,57             | —11,56            | —12,35           |
| $V_{sd\sigma}$                      | —2,61              | —3,35             | —2,99             | —3,53            |
| $V_{pd\sigma}$                      | —2,43              | —3,12             | —2,78             | —3,29            |
| $V_{pd\pi}$                         | 1,13               | 1,45              | 1,29              | 1,53             |
| $E_{x,x}^{1)}$                      | 1,22               | 1,17              | 1,21              | 1,70             |
| Данные из работ Маттейса [156, 162] |                    |                   |                   |                  |
| $\epsilon_d^{2)}$                   | —10,22             | —9,99             | —10,14            | —12,66           |
| $V_{sd\sigma}$                      | —2,56              | —3,41             | —3,00             | —3,53            |
| $V_{pd\sigma}$                      | —2,25              | —3,06             | —2,77             | —3,54            |
| $V_{pd\pi}$                         | 1,14               | 1,39              | 1,25              | 1,62             |
| $E_{x,x}$                           | 0,159              | 0,097             | 0,117             | 0,129            |

Примечания: 1) получено по формуле для ближайших соседей, непригодной в данном случае.

2) Среднее значение величины  $\epsilon_d - \epsilon_p$  из работы Маттейса сложено со значением  $\epsilon_p$  из верхней части таблицы.

значения  $\epsilon_d$ ,  $\epsilon_s$  и  $\epsilon_p$ ; они приведены в табл. 19.3 и взяты из ОПСЭ. В табл. 19.3 также даны соответствующие параметры Маттейса. Мы фактически воспользуемся при нашем построении зон его параметрами. (Сравнение зонной структуры, полученной по данным из ОПСЭ, с результатами Маттейса будет в каком-то смысле самосогласованным, так как при заполнении соответствующей части ОПСЭ мы широко использовали данные Маттейса.)

### Матрица гамильтониана

Рассмотрим сначала зоны, волновые функции для которых преобразуются по представлению  $\Delta_1$ . Нужную симметрию имеет только первое из  $d$ -состояний, перечисленных в табл. 19.2, а также по одному состоянию  $s$ - и  $p$ -типа для каждого из ионов кислорода. Соответствующие орбитали изображены на рис. 19.5, где ионы кислорода двух сортов отмечены цифрами

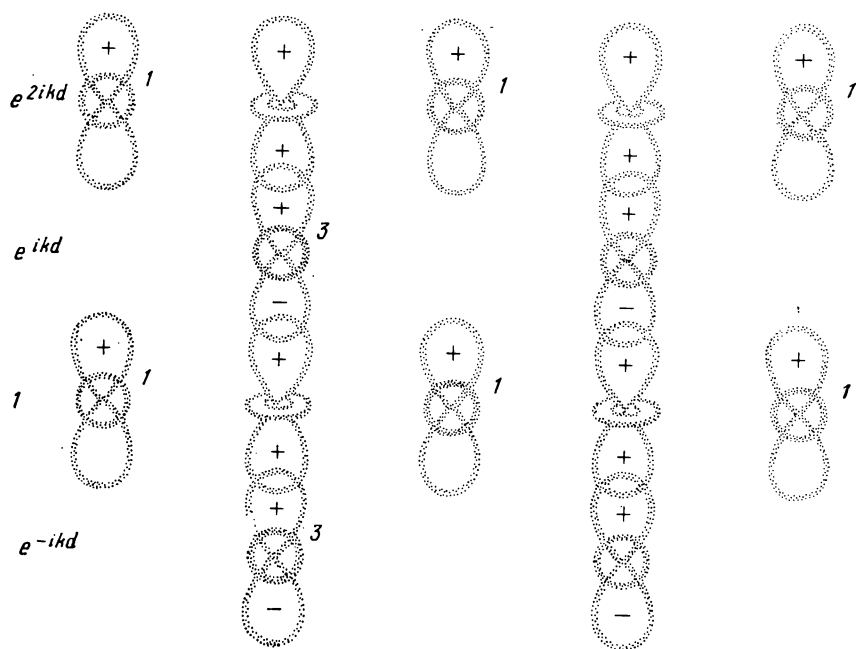


Рис. 19.5. Орбитали состояний с симметрией  $\Delta_1$  в направлении  $z$  (на рисунке направление вверх) и фазовые множители, соответствующие каждой плоскости. Атомы кислорода, для каждого из которых изображены  $s$ - и  $p$ -орбитали, отмечены цифрами 1 и 3. Те атомы кислорода, которые следовало бы отметить цифрой 2, смещены на величину  $d$  из плоскости рисунка.

1 и 3. Ион кислорода третьего типа, который следовало бы пронумеровать индексом 2, лежит выше или ниже иона переходного металла. При такой симметрии коэффициенты для волновых функций ионов кислорода, обозначенных индексами 1 и 2 и лежащих в одной плоскости  $z = \text{const}$ , должны быть одинаковы. Снова указаны фазовые множители, дающие разность фаз соответствующих ионов, лежащих в разных плоскостях  $z = \text{const}$ . Несложно построить матрицу гамильтониана таким же способом, как мы это делали раньше. Используя линейные комбинации волновых функций вида

$$|s_{1,2}\rangle = (|s_1\rangle + |s_2\rangle) \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad |p_{1,2}\rangle = (|p_{z1}\rangle + |p_{z2}\rangle) \frac{\sqrt{2}}{2},$$

вместо четырех волновых функций отдельных состояний мы можем получить матрицу гамильтониана с размерами  $(5 \times 5)$ :

$$H = \begin{pmatrix} s_3 & s_3 & p_3 & s_{1,2} & p_{1,2} & d \\ \varepsilon_s & 0 & 0 & 0 & 0 & 2V_{sd\sigma} \cos kd \\ 0 & \varepsilon_p & 2\sqrt{2} E_{x,z} \cos kd & 2iV_{pd\sigma} \sin kd & 0 & 2iV_{pd\sigma} \sin kd \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_s & 0 & -\sqrt{2} V_{sd\sigma} \\ p_{1,2} & 0 & 2\sqrt{2} E_{x,z} \cos kd & 0 & \varepsilon_p & 0 \\ d & 2V_{sd\sigma} \cos kd & -2iV_{pd\sigma} \sin kd & -\sqrt{2} V_{sd\sigma} & 0 & \varepsilon_d \end{pmatrix} \quad , \quad (19-3)$$

Рассмотрим, как получается вклад  $d$ -состояния в эту матрицу. Оно связано с состоянием  $|s_3\rangle$  двумя одинаковыми меж-атомными матричными элементами, из которых один умножается на фазовый множитель  $e^{ikd}$ , а второй — на другой фазовый множитель  $e^{-ikd}$ . Из рис. 19.4 видно, что это матричные элементы типа  $V_{sd\sigma}$ . В сумме они дают матричный элемент  $2V_{sd\sigma} \cos kd$  в матрице (19.3).  $d$ -состояние также связано с двумя состояниями типа  $|p_3\rangle$ . Соответствующие матричные элементы имеют противоположный знак, и поэтому мы имеем элемент  $2iV_{pd\sigma} \sin kd$  в матрице (19.3). Далее,  $d$ -состояние связано также с четырьмя атомными состояниями типа  $|s_1\rangle$  или  $|s_2\rangle$  матричными элементами  $-V_{sd\sigma}/2$ , которые нужно еще умножить на множитель  $\sqrt{2}/2$ , содержащийся в линейной комбинации  $|s_{1,2}\rangle$ . Мы пренебрегли связью  $s$ -состояний со всеми прочими состояниями, кроме  $d$ -состояний ближайших соседей. Поэтому все прочие матричные элементы, содержащие  $s$ -состояния, равны нулю. Наконец, каждое из  $|p_3\rangle$ -состояний связано с четырьмя состояниями типа  $|p_1\rangle$  или  $|p_2\rangle$ , которые входят в  $|p_{1,2}\rangle$  с множителем  $\sqrt{2}/2$ . Таким образом, мы рассмотрели все отличные от нуля матричные элементы.

### Определение собственных значений матрицы

Собственные значения матрицы (19.3) легко найти в точках  $\Gamma(k=0)$  и  $X(k=\pi/2d)$ . В точке  $\Gamma$  состояния  $|p_3\rangle$  и  $|p_{1,2}\rangle$  связаны только друг с другом, и соответствующие собственные значения можно найти из матрицы с размерами  $2 \times 2$ :

$$\Gamma_{15} = \epsilon_p \pm 4\sqrt{2}E_{x,x}. \quad (19.4)$$

Секулярное уравнение для остающейся матрицы с размерами  $(3 \times 3)$  дает

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= \epsilon_s; \\ \Gamma_{12} &= \frac{\epsilon_s + \epsilon_d}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_d - \epsilon_s}{2}\right)^2 + 6V_{sd\sigma}^2}. \end{aligned} \quad (19.5)$$

Обозначения для энергий в точке  $\Gamma$  соответствуют рис. 19.3.

Найти собственные значения в точке  $X$  еще проще, так как в этой точке состояния  $|s_3\rangle$  и  $|p_{1,2}\rangle$  оказываются несвязанными. Тогда

$$X_1 = \epsilon_s, \quad X_4' = \epsilon_p. \quad (19.6)$$

Остающаяся матрица с размерами  $(3 \times 3)$  дает секулярное уравнение

$$(\epsilon_p - E)(\epsilon_s - E)(\epsilon_d - E) - 2(\epsilon_p - E)V_{sd\sigma}^2 - 4(\epsilon_s - E)V_{pd\sigma}^2 = 0, \quad (19.7)$$

которое можно решить численно. Такое численное решение с параметрами из табл. 19.3 для  $\text{SrTiO}_3$  дает три значения энергии:  $-6,85$ ,  $-16,78$  и  $-29,85$  эВ. Удобный способ получения этого результата состоит в следующем. Если разделить уравнение на  $(\epsilon_s - E)(\epsilon_d - E)$  и перенести  $E$  в правую часть, то получим

$$E = \frac{\epsilon_p - [2(\epsilon_p - E)V_{sd}\sigma^2 + 4(\epsilon_s - E)V_{pd}\sigma^2]}{(\epsilon_s - E)(\epsilon_d - E)}.$$

Это уравнение можно решить методом последовательных приближений, приняв за нулевое приближение  $E = \epsilon_p$ .

Построение матрицы гамильтониана для состояний, преобразующихся по представлению  $\Delta_5$ , похоже на то, которое мы сейчас выполнили для  $\Delta_1$  (см. также задачу 19.1). Решение в точке  $\Gamma$  имеет вид

$$\begin{aligned}\Gamma_{25}' &= \epsilon_d, \\ \Gamma_{25} &= \epsilon_p, \\ \Gamma_{15} &= \epsilon_p \pm 4\sqrt{2}E_{x,x}.\end{aligned}\tag{19.8}$$

Для точки  $X$  имеем

$$\begin{aligned}X_5' &= \epsilon_p \pm 4E_{x,x}, \\ X_5 &= \frac{\epsilon_d + \epsilon_p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_d - \epsilon_p}{2}\right)^2 + 4V_{pd}\sigma^2}.\end{aligned}\tag{19.9}$$

Кроме того, имеется одна зона с симметрией  $\Delta_2'$ , энергия которой  $\epsilon_d$  не зависит от  $k$ .

Состояния с симметрией  $\Delta_2$  обладают простым свойством. Из того, что при отражении в плоскости  $x=y$  волновая функция должна стать отрицательной, следует, что все волновые функции атома кислорода с номером 3 оказываются исключенными из рассмотрения. Поэтому нет матричных элементов по волновым функциям с разными фазами, и решение в этом случае не зависит от  $k$ . Все орбитали на рис. 19.6 изображены в некоторой плоскости  $z = \text{const}$ . Из соображений симметрии следует, что коэффициенты при состояниях  $|s_1\rangle$  и  $|s_2\rangle$  равны и имеют противоположный знак. Таким же свойством обладают коэффициенты при состояниях  $|p_1\rangle$  и  $|p_2\rangle$  (этих состояний нет на рис. 19.6). Таким образом, симметрию  $\Delta_2$  имеют связанные друг с другом состояния  $|s_{1,2}\rangle$  и  $|d\rangle$  и независимые состояния  $|p_{1,2}\rangle$ . Соответствующие энергии имеют вид

$$\begin{aligned}\Delta_2 &= \epsilon_p, \\ \Delta_2 &= \frac{\epsilon_s + \epsilon_d}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_d - \epsilon_s}{2}\right)^2 + 6V_{sd}\sigma^2}.\end{aligned}\tag{19.10}$$



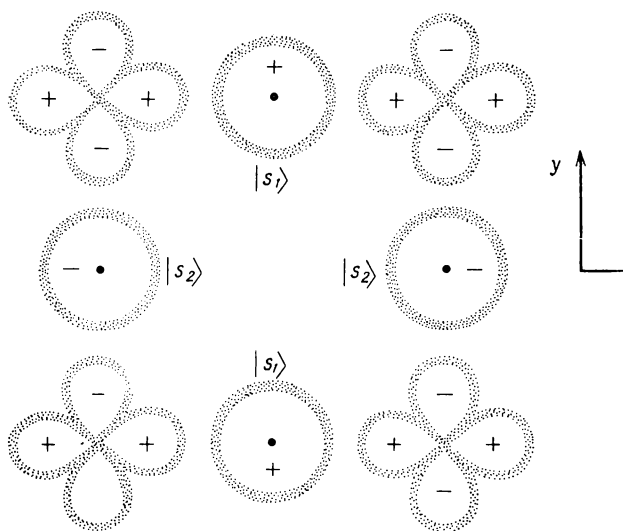


Рис. 19.6.  $s$ - и  $d$ -орбитали в плоскости постоянной фазы, которые входят в орбитали с симметрией  $\Delta_2$ . Они не связаны с орбиталями в других плоскостях теми матричными элементами, которые мы считаем отличными от нуля. Они не связаны также с  $p_z$ -состояниями, которые находятся в этой же плоскости, но ориентированы перпендикулярно к ней. Матричный элемент между одним из изображенных  $s$ -состояний и  $d$ -состоянием равен  $-\sqrt{3} V_{sd\sigma}/2$ .

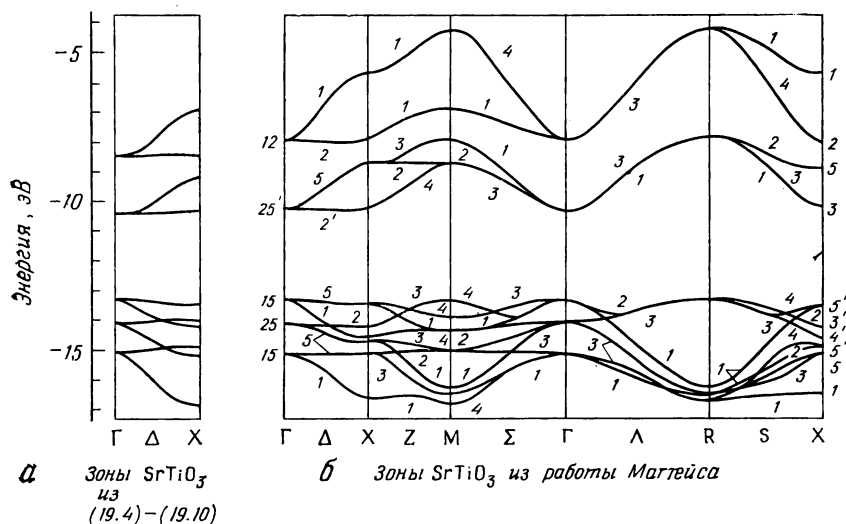


Рис. 19.7. Валентная зона и зона проводимости  $\text{SrTiO}_3$ . Слева изображены зоны, полученные в нашей книге по параметрам Маттейса из табл. 19.3, подставленным в уравнения (19.4)–(19.10). Остальные зоны просто взяты из работы Маттейса [162]. Обе зоны в направлении  $\Gamma\Delta X$  можно сравнить непосредственно. Отметим, что симметрия зон в точках  $\Gamma$  и  $X$  соответствует зонам Маттейса. В выбранной системе отсчета  $s$ -зона кислорода расположена при  $-29$  эВ.

Заметим, что эти два решения в точке  $\Gamma$  равны  $\Gamma_{12}$  из (19.5) и переходят в  $X_2$  в точке  $X$ . Первое решение из (19.10) идет от  $\Gamma_{25}'$  к  $X_3'$ .

Используя значения параметров, приведенных в табл. 19.3, мы можем полностью описать зонную структуру. Такой же анализ легко выполнить и для значений волновых векторов в других направлениях. Мы произвели сравнение нашей зонной структуры по направлению ГДХ с более точными расчетами Маттейса на рис. 19.7. Его расчеты, воспроизведенные на рис. 19.7, б, выполнены для нескольких направлений симметрии в зоне Бриллюэна. Только левая часть рис. 19.7, б подлежит сравнению с результатами нашей упрощенной теории. Отметим, что в его расчетах все энергии приведены относительно потолка валентной зоны. Мы находим абсолютные значения энергии, приравнивая полученную Маттейсом энергию  $p$ -состояния нашему значению из ОПСЭ.

Небольшое отличие нашей структуры зон от его результатов возникает из-за пренебрежения некоторыми матричными элементами, интегралами перекрытия и расщеплением  $p$ -состояний за счет кристаллического поля.

Поправки такого типа, по-видимому, пренебрежимо малы по сравнению с точностью расчетов. Маттейс рассчитал зонную структуру с хорошей точностью. Однако нам удалось показать, что достаточно хорошее описание можно получить и со значительно меньшим числом параметров. В спектре имеются низкоэнергетические  $s$ -состояния кислорода и валентные зоны, которые соответствуют  $p$ -состояниям кислорода. Зона проводимости образуется  $d$ -состояниями переходного металла, причем эти состояния стронция (или калия) не играют существенной роли. Внутриатомное электрон-электронное взаимодействие, приводящее к мультиплетной структуре и определяющее электронный спектр одноокисей, здесь не играет существенной роли, так как его влияние сводится лишь к изменению величины параметров зонной структуры. Мы коротко обсудим эти параметры.

Роль центральных ионов в объемноцентрированной решетке

Любопытной чертой нашего рассмотрения является то, что ионы  $K$  или  $Sr$  оказались только поставщиками электронов для валентной зоны  $p$ -типа или зоны проводимости  $d$ -типа. Однако зоны проводимости, возникающие из состояний ионов калия или стронция, расположены настолько выше всех прочих зон, что они не играют никакой роли. Это приводит к тому, что, например, нет почти никакой разницы в электронной структуре  $SrTiO_3$  и  $BaTiO_3$  или между  $KWO_3$  и  $ReO_3$  (имеется только небольшое различие  $d$ -состояний в  $W$  и  $Re$ ). В большинстве слу-

чаев ситуация оказывается именно такой, хотя, как мы увидим ниже, положительный ион в центре куба (например  $K^+$ ) может влиять на устойчивость системы через свой вклад в энергию Маделунга.

Можно из ОПСЭ непосредственно оценить матричные элементы между *рл*-состояниями кислорода и теми *s*-состояниями Sr, к которым они направлены. Оценка дает 3,69 эВ. Матричные элементы взаимодействия с *p*-орбиталями Sr имеют еще большие значения. Эти состояния имеют более высокие энергии, но значения энергий все еще отрицательные. Соответствующие матричные элементы достаточно велики, и ими нельзя пренебречь по сравнению с разностями энергий порядка 10 эВ. По-видимому, ситуация здесь та же, что и при описании простых металлов методом ЛКАО. Матричных элементов так много, и они настолько велики, что описание методом ЛКАО становится неудобным. При этом многие уровни возбужденных состояний сливаются с зоной свободных электронов (или с ионизованными состояниями исследуемого иона). Любой эффект, к которому приводит учет этих состояний, должен содержаться в уже имеющихся параметрах и не требовать учета дополнительных состояний в методе ЛКАО.

## Параметры

Параметры, использованные для построения первой энергетической диаграммы на рис. 19.7, были взяты из расчетов Маттейса, сделанных методом ППВ при условии, что рассчитанная ширина запрещенной зоны бралась равной ее экспериментальному значению. Параметры Маттейса приведены в табл. 19.3. Эти данные вместе с различными теоретическими соображениями использовались для расчета полного набора обобщенных параметров, приведенных в ОПСЭ. Значения этих параметров из ОПСЭ также приведены в табл. 19.3, и они несколько отличаются от параметров Маттейса. Ниже мы изложим рассуждения, позволившие получить наши параметры.

Рассмотрим сначала энергию *d*-состояния  $\epsilon_d$ . Единственное существенное расхождение между результатами расчетов Маттейса и экспериментально наблюдавшимися спектрами состоит в том, что ширина запрещенной зоны в расчетах Маттейса оказалась завышенной на 3 эВ. Так как ширина запрещенной зоны, грубо говоря, равна  $\epsilon_d - \epsilon_p$ , то ошибка связана с завышением этой разности. Действительно, рассчитанное им расположение зон приблизительно согласуется с расщеплением, получающимся по данным для атомных уровней энергии из работы Хермана Скиллмана [165], однако расчеты по данным Хермана—Скиллмана тоже дают завышенные значения по сравнению с резуль-

татами расчетов методом Хартри — Фока. Отсюда следует, что значения  $\varepsilon_d$  следует искать методом Хартри — Фока. Именно такие значения приведены в ОПСЭ и также в табл. 19.3. К. Каландра<sup>1)</sup>, рассматривая переходные металлы, независимо высказал предположение, что параметры, полученные методом Хартри — Фока, дают лучшие относительные энергии для зон  $d$ -типа и  $sp$ -типа.

Исследование уровней энергии, рассчитанных Фишером [166] по методу Хартри — Фока, показывает (см. приложение 1), что энергии для валентных  $s$ - и  $p$ -состояний близки к значениям энергий Хермана и Скиллмана, приведенным в ОПСЭ. Поэтому методом Хартри — Фока мы всегда получаем более надежное рассмотрение параметров; оно хорошо описывает переходные металлы, а для других систем более-менее безразлично, каким набором параметров пользоваться. Причина, по которой мы выбирали параметры Хермана — Скиллмана, чисто историческая. Так как приближения типа использованного Херманом — Скиллманом успешно применяются в физике твердого тела, то вполне возможно, что использование параметров, найденных методом Хартри — Фока, только ухудшило бы согласие с имеющимися точными расчетами зон (см. приложение 1). В любом случае отличия для  $s$ - и  $p$ -состояний незначительны.

Обсудим теперь матричные элементы  $sd$ - и  $pd$ -типа. Рассмотрение, основанное на теории псевдопотенциала для переходных металлов из разд. 20.5, приводит к следующему выражению для матричного элемента:

$$V_{ldm} = \eta_{ldm} \frac{\hbar^2 r_d^{3/2}}{m d^{7/2}}. \quad (19.11)$$

Параметры  $r_d$  для всех переходных элементов имеются в ОПСЭ. Теория, использованная в разд. 20.5, не приводит к каким-либо разумным значениям трех универсальных констант  $\eta_{sd\sigma}$ ,  $\eta_{pd\sigma}$  и  $\eta_{pd\pi}$ . Теория МТ-орбиталей дает следующее соотношение между двумя последними параметрами:  $\eta_{pd\sigma} = -\sqrt{3}\eta_{pd\pi}$ . Лучшее соотношение получается подгонкой под зонную структуру Маттейса:

$$\eta_{pd\sigma} = -2,17\eta_{pd\pi}. \quad (19.12)$$

Мы выбираем для этих параметров значения, средние по четырем кристаллам со структурой перовскита. Эти значения равны соответственно

$$\begin{aligned} \eta_{sd\sigma} &= -3,16, \\ \eta_{pd\sigma} &= -2,95, \\ \eta_{pd\pi} &= 1,36. \end{aligned} \quad (19.13)$$

<sup>1)</sup> Неопубликованная работа.

Именно они приведены в ОПСЭ. Значения матричных элементов из табл. 19.3 найдены по формуле (19.11) и параметрам из ОПСЭ. Хорошее согласие со значениями параметров, найденными подгонкой под точно рассчитанные зоны, подтверждает правильность формулы (19.11). Отметим, что значения параметров (19.13) получились бы почти такими же, если бы мы их определяли подгонкой к точным зонным расчетам для одного из перовскитов, например  $\text{SrTiO}_3$ . Тогда предсказанные с помощью этих параметров значения для других трех перовскитов могли бы послужить хорошей проверкой этой формуле. Существенно, что ни один из этих параметров (за исключением  $d$ ) не зависел от экспериментальных данных для этих рассматриваемых соединений. Правильное предсказание закономерностей, наблюдающихся при переходе от одного материала к другому, служит дополнительным аргументом в нашу пользу.

Учет матричных элементов для вторых ближайших соседей несколько более проблематичен. В этом случае расстояние между ядрами на 40% больше расстояния между ближайшими соседями. Чтобы быть последовательными, мы должны считать различие равным нулю, как мы делали при рассмотрении других кристаллов, например галогенидов щелочных металлов. Тогда не возникает фактически никаких проблем при рассмотрении энергии связи и диэлектрических свойств, так как в эти расчеты  $E_{x,x}$  просто не входит. Для  $E_{x,x}$  существенно только взаимодействие между занятыми  $p$ -состояниями кислорода, оно аналогично матричному элементу  $V_1$ , связывающему занятые состояния в кристаллах с тетраэдрической структурой. Рассматриваемые свойства определяются связью занятых и пустых состояний. С другой стороны, сами по себе валентные зоны сильно зависят от  $E_{x,x}$ , поэтому, выполняя сопоставление результатов, мы все же должны учесть эти матричные элементы. Оценка  $E_{x,x}$ , сделанная по формулам ОПСЭ для ближайших соседей (в предположении отсутствия взаимодействия со вторыми соседями), приведена в верхней части табл. 19.3. Видно, что эти данные неточны. Поэтому при построении энергетической диаграммы на рис. 19.7 использовались значения Маттейса для  $E_{x,x}$  из нижней части табл. 19.3. Была получена картина зон, которая хорошо согласуется с результатами точных расчетов зонной структуры. Ниже эти данные для  $E_{x,x}$  нам не будут нужны.

#### 19.4. ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Хотя мы здесь рассматриваем со всеми подробностями только кристаллы со структурой каменной соли и перовскита, дадим все же краткий обзор свойств и других систем. Более подробное рассмотрение можно найти, например, у Гуденафа [160], а зонная структура обсуждается Калэ [167].

Обсуждавшиеся в разд. 19.2 одноокиси имеют структуру каменной соли по тем же причинам, что и кристаллы галогенидов щелочных металлов: из-за характера электростатического взаимодействия и возможности ввести ионные радиусы. Как и среди соединений непереходных металлов, здесь также имеется большее число других соединений, в которых нет равного числа противоположно заряженных ионов. Минимизация электростатической энергии в этих соединениях соответствует образованию более сложных кристаллических структур типа указанных в табл. 13.1. Некоторые такие соединения имеют структуру, названную по соответствующему соединению переходного металла с такой структурой. Важным примером является кристалл  $\text{TiO}_2$  со структурой рутила. Двуокиси переходных металлов могут быть уже и металлами, и полупроводниками, и диэлектриками, которые могут оказываться и ферромагнетиками, и антиферромагнетиками или могут быть совсем немагнитными. Недавно Гребнер, Грейнер и Райден [168] выполнили исследование трех металлических окислов  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{OsO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ . Зонная структура этих соединений подробно исследована Маттейсом [169] для тех же направлений симметрии, что и для перовскита (см. предыдущий раздел).

Рутил, как и многие другие кристаллы соединений переходных металлов, имеет плотную упаковку и высокое координационное число (число ближайших соседей). Характер связи в них такой же, как и в ионных кристаллах, и поэтому можно ввести энергию Маделунга и ионные радиусы. Вспомним, однако, что анализ структуры  $\text{CsCl}$  был выполнен именно таким способом, но при более глубоком рассмотрении ясность исчезла. Хотя этот аспект теории переходных металлов еще недостаточно изучен, чтобы оценить правильность использованных в настоящей книге соображений о типе упаковки жестких сфер, тем не менее необходимость вводить разные ионные радиусы для различных зарядовых состояний иона и т. п. указывает на ограниченную применимость таких представлений. Мы решили опустить вопрос о причине возникновения той или иной структуры этих соединений, как мы это делали и раньше при обсуждении других соединений. С известными оговорками, которые будут указаны ниже, можно рассматривать соединения переходных металлов как ионные кристаллы. Тогда мы сможем ввести в рассмотрение явление химического захвата, которое приводит к появлению нецентральных сил в ионных кристаллах, и сможем увидеть, как оно меняет устойчивость структур без плотной упаковки, таких, как структура перовскита. Мы увидим также, что свойства кристаллов со смешанной ковалентно-ионной связью можно понять, выполняя разложение энергии вблизи предельного значения, соответствующего чисто ионной связи (но

не вблизи предельного значения, соответствующего ковалентной связи), и учитывая явление химического захвата.

Рассмотрим сначала такие соединения переходных металлов, которые являются ковалентными в том же смысле, что и кристаллы с тетраэдрической симметрией и двухэлектронными химическими связями, которые мы рассматривали раньше. Таких кристаллов немного. Кристаллы NbN и TaN имеют структуру вюрцита. Мы предположим, что для устойчивости такой структуры нужно взять связывающие орбитали, составленные из  $sp^3$ -гибридизованных орбиталей. Для этого нужно взять в связь по три электрона от каждого иона переходного металла. Оба иона переходного металла стоят в столбце *D5* в ОПСЭ. Поэтому мы примем, что остающиеся два электрона будут образовывать мультиплет  $^3F$  (такой же, как в основном состоянии  $Ti^{2+}$ ). Тогда эффекты, связанные с *d*-электронами, просто добавляются к обычной картине ковалентного кристалла. Аналогичное рассмотрение было выполнено для одноокисей, где *d*-электроны вносили дополнительные эффекты в простую ионную систему. MnS, MnSe и MnTe также имеют структуру вюрцита и, по-видимому, могут рассматриваться таким же способом. Однако эта группа соединений невелика, и поэтому исследуется не слишком активно.

Многочисленными и важными являются такие соединения переходных металлов, которые похожи на твердые растворы кристаллов с тетраэдрической структурой. Циркон ( $ZrSiO_4$ ), например, имеет структуру типа  $SiO_2$ , и химические связи в нем могут рассматриваться аналогичным образом. Так как цирконий стоит в столбце *D4* в ОПСЭ, то у него имеется достаточное число электронов, чтобы замещать кремний. Так же, как в  $SrTiO_3$ , в нем в основном состоянии нет занятых *d*-состояний, а имеются циркониевые зоны проводимости *d*-типа. Существуют также арсенаты и фосфаты переходных металлов, имеющие точно такую же структуру. Имеются и промежуточные ситуации, когда природа связи не вполне ясна. Гранаты имеют формулу  $R_3^{2+}R_2^{3+}(SiO_4)_3$ , где металлический атом *R* может быть, но может и не быть переходным металлом. В них иногда кремний заменен атомом переходного металла, например железом. По-видимому, из-за того, что железо находится в столбце *D8* далеко справа в этом ряду, у него будут оставаться электроны в мультиплетных состояниях. Действительно, гранаты являются одними из самых важных магнитных соединений переходных металлов. Чтобы установить характер связи в них, следует понять, можно ли в них выделить какую-нибудь структурную единицу химической связи либо они являются ионными кристаллами. Это еще не выяснено. Аналогичная ситуация существует и со шпинелями, имеющими формулу  $R_2^{3+}R^{2+}O_4$ . Эти струк-

туры можно понять, используя, как и для других соединений, представления об упаковке сфер. Но делать это здесь мы не будем.

### Расчеты физических характеристик

Для всех этих соединений, даже с тетраэдрической структурой, возможной отправной точкой для расчетов физических характеристик является картина электронной зонной структуры ионного кристалла, к которой затем по теории возмущений вычисляются поправки от межатомных матричных элементов. Как мы уже упоминали и как мы увидим в следующем разделе, таким способом можно рассматривать даже кристаллы со смешанной ионно-ковалентной связью, содержащие ионы переходных металлов. Поэтому физические свойства соединений переходных металлов можно рассматривать так же, как мы рассматривали свойства простых ионных кристаллов.

Все необходимые межатомные матричные элементы приведены в ОПСЭ, и сравнение их значений в табл. 19.3 показывает, что можно хорошо предсказать закономерности их изменения при переходе от одного соединения к другому. Л. Ф. Маттейс указал<sup>1)</sup>, что те параметры модели ЛКАО, которые он нашел для  $\text{SrTiO}_3$ , дают хорошие результаты и для  $\text{TiO}$ , и для  $\text{TiO}_2$ . Свитендик<sup>2)</sup> установил, что это верно и для ряда других соединений переходных металлов. Поэтому есть основание полагать, что рассчитанные и подгоночные значения параметров  $\eta_{ldm}$  из ОПСЭ пригодны для изучения физических свойств, хотя до сих пор сделано еще мало таких исследований.

Нет однозначных данных о диагональных матричных элементах  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_p$  и  $\epsilon_d$ , в частности о разностях  $\epsilon_d$  и двух других энергий. Значения, найденные методом Хартри—Фока и приведенные в табл. 19.3, оказываются неплохими для перовскитов. Но маловероятно, что значения  $\epsilon_d$  (точнее, значения  $\epsilon_d$  для правого края ряда переходных металлов) больше по величине, чем значения  $\epsilon_p$  для кислорода. По-видимому, энергия  $d$ -состояний может существенно изменяться при переходе от одного соединения к другому за счет разной заселенности орбиталей в различных соединениях. Это изменение может возникать за счет внутриатомного кулоновского взаимодействия  $U$ , которое мы обсуждали в разд. 19.1. Чтобы научиться надежно выбирать параметр  $\epsilon_d$ , нужен несколько больший опыт.

Эта же внутриатомная энергия ответственна за обсуждавшуюся в разд. 19.2 мультиплетную структуру. Учет этой струк-

<sup>1)</sup> Не опубликовано.

<sup>2)</sup> Не опубликовано.



туры требует совсем иного подхода к рассмотрению энергетического спектра электронов, необходимого для анализа электропроводности и оптических свойств. Однако вполне возможно представить себе такие физические характеристики кристалла, которые не зависят от того, являются ли электронные состояния зонными или мультиплетными. Суть в том, что мы всегда ищем поправки к атомным орбиталям по теории возмущений. При образовании мультиплетов, так же как и при образовании зон, относительные энергии и, следовательно, оптические свойства меняются, а полная энергия и полное распределение заряда не меняются. Как и в кристаллах с простой структурой, этого достаточно для описания характера связи.

Кристалл со структурой перовскита  $\text{KNiF}_3$ , который обладает мультиплетной структурой и является антиферромагнитным диэлектриком, был исследован Маттейсом [156] тем же методом, что и другие перовскиты. Параметры для этой системы были найдены путем сопоставления с точными расчетами методом ЛКАО. Полученные им межатомные матричные элементы равны  $V_{sd\sigma} = -1,15$  эВ,  $V_{pd\sigma} = -1,05$  эВ,  $V_{pd\pi} = 0,51$  эВ [162] и хорошо согласуются со значениями, полученными по формулам из ОПСЭ и по значению  $d = 2,01$  Å:  $V_{sd\sigma} = -1,26$  эВ,  $V_{pd\sigma} = -1,17$  эВ и  $V_{pd\pi} = 0,55$  эВ. В качестве начала отсчета энергии возьмем из ОПСЭ значение  $\epsilon_p$  для фтора, равное  $-16,99$  эВ. Однако при этом значение разности  $\epsilon_d - \epsilon_p$  по ОПСЭ оказывается равным  $-1,05$  эВ, что отличается от соответствующего результата Маттейса  $\epsilon_d - \epsilon_p = 8,27$  эВ. Это различие возникает из-за упомянутых выше сложностей в выборе диагональных матричных элементов. Их величина существенно зависит от внутриатомного кулоновского взаимодействия  $U$ . При существующем положении вещей лучше всего пользоваться просто атомными спектрами, как мы это делали при рассмотрении одноокисей в разд. 19.2. Эта общая схема непригодна для определения значений  $\epsilon_d$  в переходных металлах, расположенных справа в соответствующем ряду периодической системы.

### Соединения металлов

До детального рассмотрения энергии связи перовскитов следует упомянуть два важных класса веществ, которые могут быть причислены либо к соединениям переходных металлов, либо к самим переходным металлам. К первой группе относятся карбиды или нитриды переходных металлов, которые имеют структуру каменной соли. Примером является  $\text{NbC}$ . Их называют *огнеупорными соединениями*, так как у них большая энергия связи и соответственно высокая температура плавления. Для нескольких таких соединений были рассчитаны энергетические

зоны. Расчеты для NbC сделаны недавно в работе Шварца [170], в которой имеются ссылки и на другие работы. Упрощенная картина зон, построенная Вебером [171] и Гейлом и Петтифором [172], соответствует этим расчетам. Согласно этой картине, два  $d$ -состояния переходного металла имеют такую же сильную связь с  $p$ -состояниями углерода, как и в перовскитах. Если координатные оси направить по главным осям кристалла, то симметрия этих двух  $d$ -состояний соответствует двум последним строчкам в формуле (1.21). Если переходный металл относится к столбцу D4, то соответствующий кристалл может быть диэлектриком. Такая же ситуация имеет место и у перовскитов. Ниобий относится к столбцу D5, и поэтому NbC оказывается металлом, в котором один из зонных электронов берется из остальных  $d$ -состояний [первые три строчки в (1.21)].

Вторая группа соединений, которые являются хорошими металлами, называется группой соединений A15 (это название связано с кристаллической структурой этих соединений). Они состоят из длинных цепочек расположенных близко друг к другу атомов переходных металлов. Примером может служить Nb<sub>3</sub>Sn. Зонная структура некоторых из них также рассчитывалась Маттейсом [173]. Упрощенная картина зон, основанная на представлении о цепочках, была предложена Лаббе и Фриделем [174]. В ней  $d$ -состояниям каждого типа соответствует независимая зона. Это позволяет дать простое объяснение свойствам сверхпроводимости в этих соединениях. Материалы такого типа имеют большую практическую ценность, так как они являются сверхпроводниками с самой высокой критической температурой, известной на сегодняшний день.

## 19.5. «ДУХОВЫЕ» ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПЕРОВСКИТАХ

Мы видели, что почти для всех соединений переходных металлов исходным представлением при расчетах зонной структуры является представление о них, как о ионных кристаллах. Однако из табл. 19.3 можно увидеть, что для перовскита применение теории возмущений вызывает затруднения. Мы можем, например, вычислять эффективный заряд  $Z^*$  кислорода, начиная с состояния иона O<sup>2-</sup>, имеющего замкнутые электронные оболочки. Возмущение каждого  $p\sigma$ -состояния кислорода соседним  $d\sigma$ -состоянием переносит долю  $[V_{pd\sigma}/(\epsilon_d - \epsilon_p)]^2$  электронов с кислорода на соседний ион переходного металла. Для SrTiO<sub>3</sub> эта доля равна 0,33. Перенос происходит на два соседних атома Ti и в состоянии с обоими спинами, так что заряд кислорода уменьшается на величину 1,32 электрона. Еще доля 0,68 электрона переносится из  $p\pi$ -состояний кислорода и доля 0,33 — из  $s$ -со-

стояний кислорода. В результате кислород оказывается положительно заряженным. Такой нефизический результат указывает на необходимость рассматривать взаимодействие между атомами аккуратнее.

### Учет $sp$ -гибридизованных состояний

По параметрам табл. 19.3 видно, каким путем можно получить более точное описание взаимодействия. Мы видели, что матричные элементы  $V_{sd\sigma}$  и  $V_{pd\sigma}$  почти равны друг другу. Это значит, что если мы построим две  $sp$ -гибридизованные орбитали на атоме кислорода  $(|s\rangle + |p\rangle)/\sqrt{2}$ , то каждая из них будет иметь большой матричный элемент взаимодействия с  $d$ -состоянием соседнего атома, расположенного с одной стороны, и очень маленький матричный элемент, связывающий эту же орбиталь с  $d$ -состоянием соседнего атома, расположенного с другой стороны. Далее выполним соответствующее унитарное преобразование состояний и получим связывающие и антисвязывающие комбинации  $d$ -состояний и соседних  $sp$ -гибридизованных состояний. Антисвязывающее состояние оказывается при этом почти независимым от прочих состояний, так как его основная составляющая  $d$ -типа имеет пренебрежимо малые матричные элементы с соседними гибридными состояниями кислорода. При этом  $p$ -составляющая антисвязывающей орбитали настолько мала сама по себе, что, хотя внутриатомные матричные элементы велики, т. е.  $\langle h' | H | h \rangle = (\epsilon_p - \epsilon_s)/2 = 7,5$  эВ, влияние их оказывается все равно малым. Поэтому эти антисвязывающие состояния, названные  $d$ -зонами на рис. 19.3, можно легко и точно считать. Мы также видели, что матричные элементы  $V_{pd\pi}$  существенно меньше (в 0,46 раза) матричных элементов  $V_{sd\sigma}$  и  $V_{pd\sigma}$ , а так как взаимодействие входит в вычисляемые физические величины в квадрате (с множителем 0,21), то при первом рассмотрении мы можем отбросить их вклад в энергию связи. Его можно будет учесть позже. В  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{KTaO}_3$  антисвязывающие состояния оказываются пустыми. Но в двух других соединениях из табл. 19.3 они содержат по одному электрону на атом переходного металла.

Это и есть вся необходимая нам информация. Сначала мы возьмем атомные орбитали для кислорода и переходного металла. Если бы они все были заняты, мы имели бы заполненные оболочки кислорода и еще десять электронов на переходном металле. После унитарного преобразования ситуация остается такой же. Если затем мы опустошим шесть  $d$ -состояний с  $\pi$ -ориентацией, то, так как мы пренебрегли матричными элементами  $V_{pd\pi}$ , уровни кислорода останутся неизменными. Наконец, мы опустошим оставшиеся  $d$ -состояния и смешанные с ними по ан-

тисвязывающему типу  $sp$ -гибридизованные состояния кислорода. Эти состояния являются сопровождающими состояниями, как бы «духами»  $d$ -состояний; именно они определяют энергию связи. Их принято называть *духовыми состояниями в перовскитах*. Средняя энергия таких духовых состояний из всех  $s$ - и  $p$ -состояний кислорода не меняется при выполнении усреднения атомных энергий, так как эти состояния были получены унитарным преобразованием. Поэтому при увеличении энергии духовых состояний полная энергия всех занятых состояний должна уменьшаться на ту же величину, так что и энергию связи можно вычислять, рассматривая только эти духовые состояния. Более того, те же соображения об унитарности позволяют сказать, что реальную плотность заряда можно получить по состояниям заполненных оболочек с поправкой на плотность заряда духовых состояний.

Для расчета физических величин с помощью духовых состояний перовскитов нужно знать энергию ковалентной связи, равную матричному элементу между  $d$ -состоянием с  $\sigma$ -ориентацией и соседним  $sp$ -гибридизованным состоянием

$$W_2 = -(V_{pd\sigma} + V_{sd\sigma}) \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad (19.14)$$

и энергию ионной связи, которую можно записать в виде

$$W_3 = \frac{1}{2} \left[ E_d - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_p}{2} \right]. \quad (19.15)$$

Значения этих энергий для четырех рассматриваемых материалов приведены в табл. 19.4.

Таблица 19.4

**Матричные элементы между  $d$ -состояниями с  $\sigma$ -ориентацией и  $sp$ -гибридизованными состояниями кислорода, приводящими к духовым состояниям в перовскитах**

| Матричный элемент  | SrTiO <sub>3</sub> | KTaO <sub>3</sub> | KMoO <sub>3</sub> | ReO <sub>3</sub> |
|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| $W_2$              | 3,40               | 4,57              | 4,08              | 5,00             |
| $W_3$              | 5,71               | 5,82              | 5,75              | 4,49             |
| $Z^*$              | 1,65               | 1,38              | 1,50              | 0,76             |
| $\delta Z_{\pi}^*$ | -0,68              | -0,90             | -0,65             | —                |

*Примечание:* внутриатомный матричный элемент между двумя гибридными состояниями кислорода  $W_1 = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_s}{2} = 7,5$  эВ.  $Z^*$  — эффективный заряд кислорода, меньший 2 из-за образования духовых состояний. Имеется дополнительный перенос заряда  $\delta Z_{\pi}^*$ , обусловленный состояниями с  $\pi$ -ориентацией.

Примесь каждого гибридного состояния кислорода в  $d$ -состоянии оставляет долю  $W_2^2/(2W_3)^2$ . Это доля каждого электрона, остающегося на каждом из шести соседних атомов кислорода. В низшем порядке теории возмущений для  $\text{SrTiO}_3$  она равна 0,09. Эта величина достаточно мала, что и служит оправданием для применения теории возмущений, хотя в таких простых системах можно было бы сделать и более точный расчет. Мы увидим, что связь  $d$ -состояний с  $sp$ -гибридными состояниями поднимает энергию  $d$ -состояния на 3 эВ выше энергии  $d$ -состояния. Матричный элемент между  $d$ -состоянием и соседним гибридным состоянием кислорода (или связывающим состоянием) равен  $W_1W_2/2W_3$ , где величина  $W_1$  равна половине  $sp$ -расщепления для кислорода. Этот матричный элемент определяет сдвиг уровня  $d$ -состояния, который равен  $W_1^2W_2^2/(2W_3)^3$ . Для  $\text{SrTiO}_3$  эта величина равна 0,44 эВ. Этим сдвигом мы пренебрежем, когда будем рассматривать  $d$ -состояния в качестве элементарного набора орбиталей. Другими словами, каждое  $d$ -состояние будет считаться независимым. Такое приближение напоминает приближение связывающих орбиталей в кристаллах с ковалентной связью. Здесь это будет единственное сделанное приближение.

Использование  $d$ -состояний при расчете физических величин является скорее математическим приемом, так как  $d$ -состояния с  $\sigma$ -ориентацией относительно данного атома кислорода будут иметь в то же самое время ненулевые матричные элементы с другими атомами кислорода. Причины, по которым эти матричные элементы можно отбросить, мы обсудим в следующем разделе. Сейчас же мы просто пренебрежем ими и получим в этом приближении два интересных результата.

### Эффективный заряд

$d$ -состояние уменьшает заряд соседних ионов кислорода и тем самым изменяет их эффективный заряд. Проще всего рассмотреть это перераспределение заряда, если вернуться к единственному гибриднему состоянию кислорода и рассчитать перенос в наиболее сильно с ним связанное  $d$ -состояние переходного металла доли электронов —  $[W_2/2W_3]^2$  с каждым спином. Такой же перенос связан и со вторым гибридным состоянием, так что полный эффективный заряд кислорода оказывается равным

$$Z^* = 2 - \frac{W_2^2}{W_3^2}. \quad (19.16)$$

Значения этих эффективных зарядов приведены в табл. 19.4. Эти данные соответствуют учету только  $d$ -состояний. Ко-

нечно, имеется также перенос заряда из  $p$ -состояний с  $\pi$ -ориентацией. Этот перенос можно оценить по теории возмущений для четырех  $\pi$ -электронов, которые связаны со своими двумя соседями:

$$\delta Z_{\pi}^* = -8 \left[ \frac{V_{pd\pi}}{\epsilon_d - \epsilon_p} \right]^2 \text{ для диэлектрика.} \quad (19.17)$$

В случае металла одно из  $d$ -состояний занято, и величина  $Z^* + \delta Z_{\pi}^*$  содержит дополнительный множитель  $5/6$ . Все эти изменения заряда в конечном итоге уменьшают эффективный заряд кислорода до единицы. Это хорошо видно из табл. 19.4. Аналогичная ситуация имела место и в смешанных кристаллах с тетраэдрической симметрией. В конкретном случае  $\text{ReO}_3$  величина  $\delta Z_{\pi}$  больше 7, и теорией возмущений пользоваться нельзя. В наших расчетах мы полностью пренебрегли переносом заряда к Sr (или K). По-видимому, это правильно, так как эти состояния не играют большой роли в расчетах зонной структуры. Они попадают в область сплошного спектра, т. е. ионизованных состояний. Мы об этом уже говорили ранее. Таким образом, величина эффективного заряда  $Z^*$  должна быть одинаковой и для  $\text{BaTiO}_3$ , и для  $\text{SrTiO}_3$ . Для вычисления поперечного эффективного заряда  $e_T^*$ , имеющего прямой физический смысл, нужно знать зависимость матричных элементов от длины связи. Выражение (9.11) содержит зависимость  $d^{-1/2}$ . Оценка  $e_T^*$ , выполненная по этой формуле для  $\text{SrTiO}_3$ , имеется в задаче 19.2.

Точно таким же способом, как мы это делали для ионных кристаллов в разд. 14.2, через эти параметры можно выразить диэлектрическую восприимчивость. Однако довольно большое по сравнению с шириной запрещенной зоны взаимодействие, упоминавшееся при выводе  $Z^*$ , приводит здесь к тому, что результаты могут оказаться не слишком точными. Такая же ситуация была и в простых ионных кристаллах с сильной связью.

### Уровни энергии

Наконец, интересно установить связь уровней, которые мы здесь получаем с помощью простого элементарного набора орбиталей, состоящего из  $d$ -орбиталей переходного металла и шести гибридных орбиталей кислорода, с обсуждавшейся ранее зонной структурой. Матричные элементы между тремя  $d$ -состояниями с  $\sigma$ -ориентацией и гибридными состояниями равны нулю, и матричные элементы  $\pi$ -типа мы отбрасываем. Эти три состояния соответствуют трехкратно вырожденному состоянию с симметрией  $\Gamma'_{25}$  и энергией  $\epsilon_d$ . Два других  $d$ -состояния сдвигаются вверх на одну и ту же величину. Снова значительно проще приравнять этот удвоенный сдвиг ушестиренно-

му сдвигу  $W_2^2/2W_3$  уровней гибридных состояний иона кислорода. Энергия этого дупетного состояния равна

$$\epsilon_{\text{дуп}} = \epsilon_d + 3W_2^2/2W_3. \quad (19.18)$$

Для  $\text{SrTiO}_3$  эта формула дает два уровня с энергией, превышающей на 3,04 эВ энергию  $d$ -состояний; она равна —7,18 эВ, что, как видим из рис. 19.7, приблизительно согласуется с положением двух зон, оканчивающихся в точке  $\Gamma_{12}$ . Уровни энергии гибридных состояний кислорода и эти  $d$ -уровни похожи на уровни, соответствующие связывающим состояниям в ковалентных кристаллах. Энергии этих уровней определяют энергию связи, хотя в реальных кристаллах эти узкие уровни уширены в зоны из-за других матричных элементов. В частности, матричный элемент  $W_1$  расщепляет уровень гибридных состояний на два набора зон, разнесенных почти на 15 эВ.

## 19.6. ЯВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ЗАХВАТА

Обсудим теперь полную энергию в соединениях переходных металлов. Мы считаем, что, как и в ионных кристаллах, взаимодействие из-за перекрытия волновых функций и электростатическая энергия Маделунга более существенны, чем взаимодействие, осуществляемое центральными силами и силами сцепления. Мы не будем снова рассматривать взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций, а обсуждение электростатической энергии отложим до разд. 19.7. Рассмотрим вклад в энергию, зависящий от углов между связями, т. е. явление химического захвата, о котором мы упоминали при обсуждении ионных кристаллов, но не рассматривали подробно. *Химический захват* — это явление, обусловленное межатомными матричными элементами взаимодействия между состояниями потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Его не следует смешивать с взаимодействием заполненных  $d$ -уровней с пустыми  $s$ -уровнями *одного и того же* атома, которое приводило к деформации ионов в галогенидах благородных металлов (разд. 8.2). Чтобы сказать, какие матричные элементы существенны, нужно знать зонную структуру каждой рассматриваемой системы.

Мы воспользуемся теорией возмущений, но сначала отметим, что во втором порядке этой теории нецентральные силы оказываются равными нулю. Поэтому ряд теории возмущений (1.14) следует продолжить до членов четвертого порядка. Такой вывод требует некоторого искусства. Поставим четко задачу, выпишем результат, а затем уже сделаем расчет, который приводит к правильному ответу. Нас интересуют орбитали двух типов. Один набор (мы будем называть его нижним) состоит,

скажем, из  $p$ -состояний кислорода в  $\text{SrTiO}_3$ . Диагональный матричный элемент по этим состояниям равен  $-W_3$ , а недиагональных матричных элементов просто нет. Мы будем отмечать эти состояния индексами  $\alpha$  или  $\beta$ . Второй набор орбиталей (мы будем называть его верхним), например набор  $d$ -состояний на Ti, имеет диагональные матричные элементы  $+W_3$ , которые мы будем отмечать индексами  $\gamma$  или  $\delta$ , и связан с нижним набором орбиталей. Уравнения для собственных значений, соответствующие (1.10) и (1.26), имеют в этом случае вид

$$-W_3 u_\alpha + \sum_{\gamma} W_{\alpha\gamma} u_\gamma = E u_\alpha, \quad (19.19)$$

$$\sum_{\beta} W_{\delta\beta} u_\beta + W_3 u_\delta = E u_\delta.$$

Сумму  $n_1$  энергий нижнего набора можно вычислить по следующей формуле:

$$\begin{aligned} \sum_i E_i = & -n_1 W_3 - \frac{1}{2W_3} \sum_{\alpha\gamma} W_{\alpha\gamma} W_{\gamma\alpha} + \\ & + \frac{1}{(2W_3)^3} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} W_{\alpha\gamma} W_{\gamma\beta} W_{\beta\delta} W_{\delta\alpha}. \end{aligned} \quad (19.20)$$

Один из возможных выводов этой формулы состоит в том, чтобы исключить из уравнений (19.19) коэффициенты для верхнего набора. Тогда получается уравнение для собственных значений  $E^2$  матрицы  $\delta_{\alpha\beta} W_3^2 + \sum_{\gamma} W_{\alpha\gamma} W_{\gamma\beta}$ . Сумма собственных значений (точнее, сумма  $E^2$ ) по всему нижнему набору в точности равна следу этой матрицы. Аналогично сумма  $E^4$  по всему набору в точности равна следу квадрата матрицы. Можно записать эту сумму так же, как сумму по  $E_i = -W_3 + \Delta_i$ , где  $\Delta_i$  содержит члены второго и четвертого порядка теории возмущений. Затем можно разрешить это уравнение относительно суммы энергий, тогда получится (19.20). Правильность этого ответа с точностью до членов четвертого порядка можно легко проверить на частном случае двух связанных состояний простым разложением точного решения  $\pm \sqrt{W_{12}^2 + W_3^2}$  по  $W_{12}$ .

Члены второго порядка

Покажем сначала, что члены второго порядка в (19.20) не приводят к нецентральной силе. Рассмотрим для примера ион титана. Для каждого из  $d$ -состояний с номером  $\gamma$  мы должны выполнить суммирование по соседним ионам кислорода. Эти суммы независимы. Мы можем вначале построить  $d$ -состояния



в форме, приведенной в табл. 19.2 и относящейся к некоторой лабораторной системе координат. Затем можно перейти к  $d$ -состояниям в системе координат, ось  $z$  которой направлена к рассматриваемому иону кислорода. Детали расчета здесь не очень существенны, но при рассмотрении членов четвертого порядка они окажутся важными, поэтому этот вопрос следует обсудить подробно (более подробное рассмотрение можно найти в работах Роуза [175] или Вейсблата [176]).

Рассмотрим две координатные системы с общим началом отсчета. Пусть  $\theta_1$  и  $\varphi_1$  — угловые координаты в первой из них, а  $\theta_2$  и  $\varphi_2$  — угловые координаты во второй. Эти координатные системы связаны друг с другом тремя углами Эйлера:  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Нам здесь не понадобится их точное определение, и нужно будет только знать, что  $b$  — это угол между соответствующими осями  $z$ . Удобно разложить атомные волновые функции по сферическим функциям так, как это было сделано в (1.19). Тогда сферическую функцию  $Y_l(\theta_2, \varphi_2)$  во второй системе координат можно записать как сумму сферических функций в первой системе:

$$Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) = \sum_{m'} D_{mm'}^l(a, b, c) Y_l^{m'}(\theta_1, \varphi_1). \quad (19.21)$$

Набор коэффициентов  $D_{mm'}$  составляет унитарную матрицу (так как в каждой системе сферические функции ортогональны друг другу). Заметим, например, что состояние с  $l=2$  разлагается в ряд только по состояниям с  $l=2$ .

Рассмотрим теперь сумму по  $\gamma$  в члене второго порядка в (19.20). Пусть состояния  $\gamma$  заданы во второй системе координат с углами  $\theta_2$  и  $\varphi_2$ . Можно пронумеровать эти состояния индексом  $m$ , который пробегает  $2l+1$  значений. Пусть теперь состояние  $|\alpha\rangle$  относится к некоторому определенному соседнему атому кислорода. Пусть оно, например, имеет либо  $\sigma$ -ориентацию, либо  $\pi$ -ориентацию по отношению к состоянию между кислородом и титаном (нас интересуют больше  $sp$ -гибридизованные состояния с  $\sigma$ -ориентацией). В принципе оно может иметь ненулевые матричные элементы с каждым из  $(2l+1)$  состояний  $|m\rangle$ . Однако если разложить каждое из этих состояний по функциям  $Y_l^m(\theta_1, \varphi_1)$ , относящимся к системе координат с осью  $z$ , направленной вдоль связи между титаном и кислородом, то отличные от нуля матричные элементы для  $p$ -состояния с  $\sigma$ -ориентацией будут получаться только для  $m'=0$ . При этом легко получить ответ и для состояний с  $\pi$ -ориентацией:

$$W_{\alpha\gamma} = \langle \alpha | H | m \rangle = \sum_{m'} \langle \alpha | H | m' \rangle D_{mm'}^l(a, b, c) \quad (19.22)$$

и

$$W_{\gamma\alpha} = \sum_{m''} D_{m''m'}^l(a, b, c)^* \langle m'' | H | \alpha \rangle, \quad (19.23)$$

тогда в сумме  $\sum_{\gamma} W_{\alpha\gamma} W_{\gamma\alpha}$  суммирование по  $\gamma$  является суммированием по  $m$ . В силу условия унитарности

$$\sum_m D_{m''m'}^l(a, b, c)^* D_{mm'}^l(a, b, c) = \delta_{m''m'}. \quad (19.24)$$

Таким образом,

$$\sum_{\gamma} W_{\alpha\gamma} W_{\gamma\alpha} = \sum_{m'} \langle \alpha | H | m' \rangle \langle m' | H | \alpha \rangle, \quad (19.25)$$

где состояния  $m'$  построены относительно оси  $z$ , взятой вдоль расстояния между ионами. На этом доказательство для членов второго порядка завершено, так как результат для каждого атома кислорода оказывается независимым ни от выбора исходной системы координат, ни, следовательно, от ориентации любого другого атома кислорода. Сумма в (19.25) для  $sp$ -состояний кислорода с  $\sigma$ -ориентацией равна  $W_2$ , а для  $p$ -состояний кислорода с  $\pi$ -ориентацией равна  $V_{pd\pi}$ . Во втором приближении теории возмущений ион титана «кажется» кислороду сферически-симметричным. Нецентральных сил нет, и этот член можно включить во взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций. Результат определяется только суммированием по всей электронной оболочке с одним и тем же значением  $W_3$  для каждого состояния.

#### Члены четвертого порядка

Для тех членов четвертого порядка, для которых оба состояния  $|\alpha\rangle$  и  $|\beta\rangle$  относятся к одному и тому же атому кислорода, мы можем применить те же рассуждения (независимо для суммы по  $\gamma$  и для суммы по  $\delta$ ). Нецентральных сил при этом снова не получается. Однако для тех членов, где  $|\alpha\rangle$  и  $|\beta\rangle$  относятся к разным атомам кислорода, сумму в членах четвертого порядка упростить не удастся. В сумме  $\sum_{\gamma} W_{\alpha\gamma} W_{\gamma\beta}$  мы можем взять систему координат с осью  $z$ , направленной на атом с номером  $\alpha$ . Тогда отличный от нуля вклад дает только  $W_{\alpha\gamma}$ , и у нас остается коэффициент  $D_{mm'}^l(a, b, c)$ , в котором  $b$  — это угол между направлениями на два разных иона кислорода. Величины  $m$  и  $m'$  — это квантовые числа тех  $d$ -состояний титана, с которыми связана каждая орбиталь кислорода (для состояния кислорода с  $\sigma$ -ориентацией  $m=0$ , а для  $\pi$ -ориентации  $m=\pm 1$ ).

Простейшим вкладом, который мы здесь рассмотрим подробно, является вклад, в котором и  $|\alpha\rangle$ , и  $|\beta\rangle$  имеют  $\sigma$ -ориентацию. В этом случае отличные от нуля матричные элементы получаются только для  $m=m'=0$  (состояние с  $m=0$  относительно оси  $z$  — это состояние  $\Delta_1$  в табл. 19.2. Состояния  $\Delta_2$  и  $\Delta_2'$  являются линейными комбинациями состояний с  $m=\pm 2$ , а состояния  $\Delta_5$  — это линейная комбинация состояний с  $m=\pm 1$ ). Тогда для двух ионов кислорода, направления на которые составляют угол  $b$ , вклад в член четвертого порядка из (19.20) будет равен

$$\frac{2}{(2W_3)^3} \sum_{\gamma\delta} W_{\alpha\gamma} W_{\gamma\beta} W_{\beta\delta} W_{\delta\alpha} = 2W_2^4 / (2W_3)^3 D_{00}^2(b)^* D_{00}^2(b). \quad (19.26)$$

Коэффициенты  $D_{00}^2(b)$  имеют совсем простой вид

$$D_{00}^2(b) = \frac{3}{2} \cos^2 b - \frac{1}{2}. \quad (19.27)$$

Таким же способом мы можем рассмотреть случай, когда  $|\alpha\rangle$  имеет  $\sigma$ -ориентацию, а  $|\beta\rangle$  имеет  $\pi$ -ориентацию. Более общее выражение для коэффициента оказывается тоже достаточно простым:

$$|D_{0m}^l(a, b, c)| = \left( \frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_l^m(b, c). \quad (19.28)$$

Формула (19.27) является частным случаем (19.28). Отметим, что произведение матричных элементов в этом случае равно  $W_2^2 V_{pd\pi}^2$ . Так как  $V_{pd\pi} = 0,34 W_2$  для  $\text{SrTiO}_3$ , то этот вклад составляет максимально 11%. В нашем упрощенном рассмотрении мы учли  $p$ -состояния только с  $\sigma$ -ориентацией. В кристаллах с  $sp$ -связью оснований для этого еще больше, так как там отношение матричного элемента  $pp\pi$ -типа к матричному элементу  $pp\sigma$ -типа равно 0,25. В табл. 20.1 мы увидим, как можно пропустить учет полного набора матричных элементов.

Выделим теперь в (19.20) вклады в энергию, определяемые нецентральными силами. Мы назовем их всех вместе энергией химического захвата. Но сейчас мы рассмотрим только ту часть, которая соответствует  $\sigma$ -ориентации. На каждом ионе (здесь ионе титана) мы построим векторы, направленные к каждому соседнему иону, и обозначим угол между двумя такими векторами  $\theta_{\alpha\beta}$  (до сих пор это был угол  $b$ ). Каждая пара векторов входит дважды, и надо учесть оба спина, поэтому результат можно записать в виде

$$E_{\text{захват}} = - \frac{4W_2^4}{|2W_3|^3} \sum_{\alpha>\beta} P_l(\cos \theta_{\alpha\beta})^2, \quad (19.29)$$

где  $P_l(\cos \theta)$  — полином Лежандра, который для конкретного случая  $d$ -состояний равен  $D_{00}^2(\theta)$  из (19.27). Нам понадобится этот полином и для  $p$ -состояний:  $P_1(\cos \theta) = \cos \theta$ .

Мы записали здесь абсолютное значение  $|W_3|$ , чтобы подчеркнуть положительную определенность этого выражения. В нашем рассмотрении мы исходили из двух взаимодействующих друг с другом наборов состояний, для которых члены четвертого порядка уменьшают энергетическую щель между наборами. (В отличие от членов второго порядка этот вклад дает притяжение уровней, а не их отталкивание.) В случае когда заняты только нижние уровни (и так как средняя энергия всех уровней не изменяется при выполнении необходимых для решения задачи унитарных преобразований), член четвертого порядка всегда увеличивает *полную* энергию.

#### Применение к кристаллам галогенидов щелочных металлов

Прежде чем применить все эти формулы к перовскитам, рассмотрим коротко их применение к ионным и простым ковалентным кристаллам. Результаты такого исследования применительно к ионным кристаллам мы уже приводили в гл. 13. В галогенидах щелочных металлов мы рассматривали в основном занятые  $p$ -состояния иона галогена и вычисляли химический захват, связанный с взаимодействием этого иона с  $s$ -состояниями щелочного металла. Такого же типа взаимодействия мы учитывали, когда рассматривали размазывание заряда ионов в разд. 14.3. Взаимодействие  $W_2$  из (19.29) соответствует матричному элементу  $V_{sp\sigma} = 1,84\hbar/md^2$ , а величину  $2W_3$  можно отождествить с величиной  $E_g = 9,1\hbar^2/md^2$ , которая приведена в табл. 14.2. Тогда (19.29) для кристаллов галогенидов щелочных металлов примет вид

$$E_{\text{захват}} = \frac{0,060\hbar^2}{md^2} \sum_{\alpha < \beta} \cos^2 \theta_{\alpha\beta}. \quad (19.30)$$

Теперь мы рассмотрим в таких кристаллах две независимые деформации сдвига, такие же, как мы рассматривали в кристаллах с тетраэдрической симметрией в гл. 8. Деформация, описываемая упругой постоянной  $c_{12}$ , соответствует растяжению по оси  $y$  и сжатию по оси  $x$  (см., например, рис. 8.1), но при этом нет изменения угла между двумя направлениями от иона галогена к двум ближайшим соседним атомам. Следовательно, сумма (19.30) не дает вклада нецентрального типа в  $c_{12}$ . С другой стороны, деформация  $\epsilon_4$ , связанная с  $c_{44}$ , создает (см., например, рис. 8.5) скольжение плоскостей  $z = \text{const}$  относительно

друг друга в направлении  $y$ . Поэтому для каждого ближайшего соседа иона галогена, расположенного по оси  $z$ , угол между направлениями на два других соседа, лежащих в направлении  $y$ , меняется на величину  $\delta\theta_{\alpha\beta} = \pm \varepsilon_4$  рад.

Заметим в первую очередь, что в NaCl шесть ближайших соседей лежат на осях четвертого порядка куба. Для щелочных атомов, расположенных на направлениях под углом  $90^\circ$  друг к другу,  $\cos \theta_{\alpha\beta}$  равен нулю. При этом любое изменение угла приводит к повышению энергии и заставляет кристалл сопротивляться такой деформации;

$$\cos \theta_{\alpha\beta} = \delta \cos \left( \frac{\pi}{2} \pm \varepsilon_4 \right) = \delta \sin (\pm \varepsilon_4) \approx \pm \varepsilon_4.$$

Для деформации рассматриваемого типа нет изменения угла для соседей, имеющих исходный угол  $180^\circ$ . Поэтому изменение энергии химического захвата для каждого иона галогена равно из (19.30)

$$\delta E_{\text{захват}} = \frac{0,24\hbar^2}{md^3} \varepsilon_4^2. \quad (19.31)$$

Если эту энергию умножить на плотность ионов галогена  $4/(2d)^3$ , то получим плотность энергии, которая равна  $(\delta c_{44}/2) \varepsilon_4^2$ , где  $\delta c_{44}$  — зависящий от угла вклад в  $c_{44}$ , обусловленный химическим захватом:

$$\delta c_{44} = \frac{0,24\hbar^2}{md^5} = \frac{29,2 \cdot 10^{11}}{d^5} \frac{\text{эрг} \cdot \text{\AA}^5}{\text{см}^3}. \quad (19.32)$$

Этой величиной определяется отклонение от соотношения Коши.

В табл. 19.5 сравниваются результаты расчетов по формуле (19.32) со значениями  $(c_{44} - c_{12})$ , найденными по экспериментальным величинам упругих постоянных (см. табл. 13.5). Соответствие это уже обсуждалось в гл. 13. Согласие здесь лишь полуколичественное. Отметим, во-первых, что формула (19.32) дает только положительный вклад в  $\delta c_{44}$ , тогда как из эксперимента известно, что более тяжелые щелочные металлы имеют отрицательное  $\delta c_{44}$ . Из этого следует, что должны существовать и другие вклады в нецентральные силы. Например, ион  $A$  может индуцировать диполь на ионе  $B$ . Этот диполь в свою очередь действует на ион  $C$ . Такой механизм тоже дает вклад нецентральных сил, приводящий к отклонению от соотношения Коши. Тем не менее порядок величины и характер ее изменения от одного материала к другому для соединений, содержащих Li или Na, по-видимому, воспроизводятся достаточно хорошо, если учесть еще, что экспериментальные данные не слишком надежны (на это указывает отсутствие гладких зависимостей). Весьма заманчиво связать отклонение от соотношения Коши в

Таблица 19.5

Сравнение теоретических значений разности  $c_{44}-c_{12}$ , найденных по формуле (19.32), со значениями (в скобках), полученными прямым вычитанием соответствующих упругих постоянных, найденных экспериментально (см. табл. 13.5)

|    | Li             | Na              | K               | Rb              |
|----|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| F  | 0,90<br>(1,8)  | 0,44<br>(0,37)  | 0,22<br>(-0,21) | 0,16<br>(-0,47) |
| Cl | 0,26<br>(0,18) | 0,16<br>(0,02)  | 0,10<br>(-0,03) | 0,08<br>(-0,14) |
| Br | 0,18<br>(0,06) | 0,12<br>(-0,07) | 0,08<br>(-0,04) | 0,06<br>(-0,10) |
| I  | 0,12<br>—      | 0,08<br>(-0,16) | 0,06<br>(-0,08) | 0,04<br>(-0,08) |

Примечание: все значения приведены в ед.  $10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>.

соединениях K и Rb также с незанятыми  $d$ -состояниями, так как эти два элемента непосредственно предшествуют в периодической системе переходным металлам. Мы могли бы учесть и явление химического захвата, связанное с этими состояниями, тем же способом, как мы рассматривали влияние незаполненных  $d$ -оболочек в перовскитах. Там было видно, что химический захват этих  $d$ -состояний дает отрицательный вклад в  $c_{44}$ , что и требуется для согласия с экспериментом (см. табл. 19.5). Мы, однако, рассматривали наши параметры с точки зрения количественного согласия. Нужно также исследовать упомянутый выше эффект поляризации ионов. Однако этого тоже еще никто не сделал.

### Применение к кристаллам с тетраэдрической структурой

Рассмотрим явление химического захвата в кристаллах со смешанной ионно-ковалентной связью. Это означает, что мы должны начать с рассмотрения предельного случая, когда степень ионности равна единице,  $V_3/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2} = 1$ , и затем с помощью теории возмущений ввести энергию ковалентной связи. Это можно сделать так же, как в случае кристаллов галогенидов щелочных металлов: сначала мы рассмотрим захват, связанный с  $p$ -состояниями неметаллического атома, и, возможно, также захват, связанный с  $d$ -состояниями атома металла. Чтобы установить соответствие с теорией из гл. 8, по-видимому, полезно проследить схему вычислений. Рассмотрим

химический захват, связанный с  $p$ -состояниями неметаллического атома и  $s$ -состояниями или  $sp$ -гибридизованными состояниями металлического атома. Запишем межатомный матричный элемент  $V_2$ . (Мы не делаем различия между  $V_2$  и  $V_2^h$ .) Эта величина заменит нам  $W_2$  в (19.29). Ширина запрещенной зоны  $2W_3$  равна не  $2V_3$ , а  $2(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ . Эти величины различаются только в высоких порядках по  $V_2$ . Тогда формула (19.29) будет иметь вид

$$E_{\text{захват}} = \frac{4V_2^4}{8(V_2^2 + V_3^2)^{3/2}} \sum_{\alpha > \beta} \cos^2 \theta_{\alpha\beta}. \quad (19.33)$$

Это выражение можно разложить в ряд по малому отклонению  $\delta_{\alpha\beta}$  от значения угла в тетраэдрической решетке (косинус этого угла равен  $-1/3$ ). Линейные члены при суммировании дают нуль, и

$$E_{\text{захват}} = \frac{7}{18} \frac{V_2^4}{(V_2^2 + V_3^2)^{3/2}} \sum_{\alpha > \beta} \delta_{\alpha\beta}^2. \quad (19.34)$$

Эту формулу можно записать в виде  $\frac{1}{2} C_1 \sum_{\alpha > \beta} \delta_{\alpha\beta}^2$ . Видно, что она похожа на выражение для валентных сил (8.18), за исключением того, что там мы рассматривали угловые зависимости, связанные как с металлическими, так и с неметаллическими атомами. Поэтому наше выражение нужно разделить на два и уже затем приравнять  $\frac{1}{2} C_1 \sum_{\alpha > \beta} \delta_{\alpha\beta}^2$  и найти  $C_1$ . Сравнивая результат с выражением (8.22), получим

$$C_1 = 2\lambda V_2^h (\alpha_c^h)^3 / 3 = \frac{4\lambda (V_2^h)^4}{3 [(V_2^h)^2 + (V_3^h)^2]^{3/2}}. \quad (19.35)$$

Сравнивая (19.34) и (19.35), видим, что учет химического захвата приводит к выражению, которое мы получали методом связывающих орбиталей для кристаллов с тетраэдрической симметрией при  $\lambda = 7/12$ . В частности, мы получили зависимость  $V_2 \alpha_c^3$ , которая имеется в соотношении (8.15).

Поскольку мы не делали различия между возникающими в расчетах матричными элементами, то точное значение  $\lambda$  не имеет особого смысла. Мы уже отмечали, что формула (19.35), выведенная при учете упрощенных матричных элементов по гибридным состояниям, дает лишь приближенное выражение для результатов, которые Сокол получил при полном рассмотрении. Формулы внешне похожи, частично за счет того, что мы подставляли в знаменатель величину  $(V_2^2 + V_3^2)^{3/2}$  вместо  $V_3^3$ . Более того, оба расчета в действительности являются двумя разными математическими приближенными выражения-

ми для одной и той же полной энергии, поэтому, если приближения верны, эти формулы *обязаны* совпадать. Полезно, однако, было получить в (19.35) зависимость  $V_2^4$ , которая не возникает при рассмотрении методом связывающих орбиталей и которая имеется в более полном рассмотрении Сокола. Вызывает удовлетворение и тот факт, что в случае большой степени ионности химический захват в состоянии описывать также кристаллы с тетраэдрической структурой.

Интересно отметить, что большой разброс результатов, найденных в гл. 8 при расчете модулей упругости для кристаллов с тетраэдрической симметрией, существует только в галогенидах благородных металлов. На первый взгляд резонно связать это расхождение результатов с наличием  $d$ -состояний благородных металлов. Казалось бы, его можно описать в рамках явления химического захвата. Сложность состоит в том, что  $d$ -состояния заполнены и заполнены (в том смысле, как это бывает в ионных кристаллах) также  $s$ - и  $p$ -состояния соседних ионов галогена. При этом понижение энергии первых компенсируется повышением энергии вторых, и явления химического захвата в этом случае нет. Вместо этого наиболее важный вклад возникает из-за деформации ионов (см. гл. 8). При таком рассмотрении полной энергии *первый важный шаг состоит в выборе тех атомных орбиталей, которые необходимы для описания электронной структуры, и в выяснении того, какие из этих орбиталей заполнены*. Только после этого можно воспользоваться теорией возмущений и найти соответствующее изменение полной энергии.

### Применение к перовскитам

Вернемся, наконец, к рассмотрению химического захвата, связанного с  $d$ -состояниями в кристаллах со структурой перовскита. Записав выражение для малого отклонения  $\delta_{\alpha\beta}$  угла  $\theta_{\alpha\beta}$  от  $90^\circ$ , можно по формулам (19.27) и (19.29) найти энергию

$$E_{\text{захват}} = -\frac{3W_2^4}{4W_3^3} \sum_{\alpha > \beta} \delta_{\alpha\beta}^2. \quad (19.36)$$

(В два раза больший вклад от отклонения  $\delta_{\alpha\beta}$  угла от  $180^\circ$  в это выражение не входит.)

Рассмотрим деформацию  $\epsilon_4$  (изображенную для кристалла другой структуры на рис. 8.5) и соответствующую упругую постоянную  $c_{44}$ . Эта деформация изменяет на каждом ионе переходного металла каждый из четырех углов на величину  $\epsilon_4$ . Если энергию (19.36) разделить на объем  $(2d)^3$ , приходящийся на один ион переходного металла, то получим плотность энергии, равную  $(c_{44}/2)\epsilon_4^2$ . По ней можно найти соответствующий



вклад в  $c_{44}$ . Используя данные из табл. 19.3 и табл. 19.4, мы получаем для  $\text{SrTiO}_3$  величину  $-1,2 \cdot 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>, а для  $\text{KTaO}_3$  величину  $-3,40 \cdot 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>. Так же, как и в кристаллах галогенидов тяжелых щелочных металлов химический захват уменьшает модуль сдвига для перовскита с кубической структурой. Чтобы объяснить устойчивость такой структуры, нужно рассмотреть еще и электростатическую энергию. Мы сделаем это в следующем разделе, но результаты обсудим уже здесь.

Электростатический вклад в упругую постоянную для  $\text{SrTiO}_3$  можно получить, рассматривая точечный заряд  $2e$  в узле Sr, точечный заряд  $4e$  в узле Ti и заряд  $-2e$  в узле кислорода. Такой подход, как мы увидим, дает вклад в  $c_{44}$  порядка  $24,7 \times 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup> для  $\text{SrTiO}_3$  и  $26,2 \cdot 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup> для  $\text{KTaO}_3$  (а также значения  $27,8 \cdot 10^{11}$  и  $34,7 \cdot 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup> соответственно для  $\text{KMoO}_3$  и  $\text{ReO}_3$ ). Эти значения существенно выше экспериментальных значений порядка  $5 \cdot 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>. (На самом деле экспериментальных данных для этих материалов нет, и поэтому вместо них использовались оценки для похожих кристаллов.)

Полученное здесь уменьшение энергии из-за химического захвата все же недостаточно велико. Энергию можно еще несколько уменьшить за счет расплывания зарядов ионов. Это видно по значениям упругих постоянных для ионных соединений с высокой валентностью, приведенных в табл. 13.5. Кроме того, учет членов четвертого порядка может изменить величину  $W_2$  еще в два раза. Этого вполне достаточно, чтобы привести результаты в соответствие. Таким образом, можно, по-видимому заключить, что основной физический механизм установлен правильно, хотя полученные численные оценки часто неточны.

### Устойчивость структуры

Эти результаты позволяют, в частности, выявить две закономерности, касающиеся устойчивости структур. Соединения  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$  и  $\text{WO}_3$  имеют одинаковое число внешних электронов. Из табл. 19.6 видно, что при переходе от одного соединения к другому электростатический вклад в модуль сдвига возрастает на 20%. Экспериментально установлено, что кристалл  $\text{WO}_3$  неустойчив относительно деформации типа  $\epsilon_4$ . Это можно объяснить, если предположить наличие очень сильного химического захвата. Из приведенной выше оценки видно, что этот эффект возрастает в три раза при переходе от  $\text{SrTiO}_3$  к  $\text{KTaO}_3$ . Конечно, для количественной проверки правильности этого утверждения следовало бы сделать численный расчет и для  $\text{WO}_3$ .

Вторая закономерность проявляется при добавлении натрия (или любого другого щелочного металла) к  $\text{WO}_3$ . При этом вос-

Таблица 19.6

Экспериментальное значение модуля  
сдвига  $\alpha$  для кристаллов  
со структурой перовскита

|       | $Z=0$  | $Z=1$ | $Z=2$ | $Z=3$ |
|-------|--------|-------|-------|-------|
| $Q=0$ | -0,593 | 1,075 | 5,29  | 6,68  |
| $Q=1$ | 10,95  | 14,00 | 14,24 | 11,68 |
| $Q=2$ | 29,39  | 28,48 | 24,76 | 18,24 |

Примечание: вклад в  $c_{44}$  равен  $\alpha e^2/a^4$ , где  $a$  — ребро куба;  $Z$  — заряд в центре куба (Sr в  $\text{SrTiO}_3$ ),  $Q$  — заряд в середине ребра куба (O в  $\text{SrTiO}_3$ );  $(6-Z)$  — заряд в вершине куба (Ti).

становливаются кубическая симметрия. Из табл. 19.6 видно, что добавление натрия к каждому иону вольфрама приводит только к уменьшению электростатического вклада в модуль упругости на 3%. По-видимому, именно ослабление дестабилизирующего химического захвата является причиной возвращения к кубической структуре. Этот захват возникает за счет взаимодействия занятых уровней кислорода и пустых  $d$ -состояний переходного металла. Заполняя частично  $d$ -состояния, мы уменьшаем их влияние пропорционально доле заполненных состояний. Так как в  $d$ -состояниях может разместиться десять электронов (в расчете на элементарную ячейку), то добавленные электроны уменьшают интенсивность захвата на 10%. Этого, по-видимому, достаточно для преобладания электростатического вклада, который стремится сформировать кубическую структуру.

### 19.7. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРОВСКИТОВ

Исследование устойчивости кристаллов со структурой перовскита относительно деформации сдвига дает хороший повод для детального рассмотрения электростатической энергии, которую мы обсуждали при рассмотрении ионных кристаллов и простых металлов. Электростатическая энергия кристалла с двумя ионами в элементарной ячейке дается выражением (13.1). Перепишем этот результат для произвольного числа ионов с зарядом  $Z_i$  в ячейке. Пусть кристалл состоит из  $N_c$  элементарных ячеек, тогда

$$E_{\text{электро}} = \frac{1}{2N_c} \sum_{i,j} Z_i Z_j \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (19.37)$$

Для  $\text{SrTiO}_3$  в ячейке будет один ион Sr с  $Z_i=2$ , один ион Ti с  $Z=4$  и три иона кислорода с  $Z_i=-2$ . Найдем теперь изменение

этой энергии при деформации. Электростатический потенциал совокупности ионов запишем в виде  $\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{q'} \varphi_{q'} e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}}$ . Фурье-компоненту потенциала можно получить в явном виде, если умножить обе части этого равенства на  $e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$  и проинтегрировать:

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathbf{q}} &= \frac{e}{\Omega} \sum_i \int \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} d^3r = \\ &= -\frac{4\pi e}{q^2 \Omega_c} \frac{1}{N_c} \sum_i Z_i e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}. \end{aligned} \quad (19.38)$$

Сумма по  $i$  не равна тождественно нулю, только если  $\mathbf{q}$  — вектор обратной решетки. В этом последнем случае все суммы по ячейкам одинаковы и

$$S_c(\mathbf{q}) = \sum_{i \text{ в ячейке}} Z_i e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (19.39)$$

Будем вычислять электростатическую энергию умножением каждого заряда на потенциал в точке расположения этого заряда и суммированием по всем зарядам. Потенциал  $\varphi(\mathbf{r})$  в точке, где расположен заряд, обращается в бесконечность, и поэтому мы получим расходящийся результат. Однако если интересоваться только изменением электростатической энергии при деформации, то расходящиеся члены компенсируют друг друга и правильный ответ получается, если мы их вовсе не учитываем. Мы увидим это, если воспользуемся методом Эвальда — Фукса (см., например, книгу Харрисона [58], гл. 5). Итак, электростатическая энергия в расчете на одну элементарную ячейку равна

$$E_{\text{электро}} = -\frac{1}{2} \frac{4\pi e^2}{\Omega_c} \sum_{\mathbf{q}} \frac{S_c^*(\mathbf{q}) S_c(\mathbf{q})}{q^2}. \quad (19.40)$$

Для вычисления этой суммы, строго говоря, в нее нужно ввести множитель  $e^{-q^2/4\eta}$ , обеспечивающий ее сходимость (Харрисон [58]), но мы сделаем все вычисления таким способом, что это не повлияет на результат. Можно прямо вычислить изменение этой энергии при любой интересующей нас деформации и затем применить результат к конкретному случаю структуры перовскита. (Следует указать по ходу дела, что наши результаты можно привести к форме, соответствующей гранецентрированной кубической, объемноцентрированной и простой кубической решеткам. Результат для простой кубической решетки можно преобразовать в результат для гранецентрированной решетки и решетки со структурой каменной соли, если добавить соответствующие члены и в пространстве волновых векторов, и в реальном пространстве. Способ рассмотрения во многом такой же,

каким мы пользовались при расчетах структуры алмаза (Харрисон [58]), однако он требует специального математического приема.

Вектор обратной решетки для структуры перовскита изображен на рис. 19.2 и равен

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{a} (n_x, n_y, n_z), \quad (19.41)$$

где  $a$  — ребро куба,  $a=2d$ , а  $n_x, n_y, n_z$  — целые числа. Заряд О равен  $Z_i = -2$ , заряд Sr обозначим через  $Z$ , а заряд Ti запишем в виде  $(6-Z)$ . При этом получим выражение для структурного фактора, которое будет пригодно и для других перовскитов. Отметим, что здесь мы следим за выполнением условия нейтральности элементарной ячейки, чего не делали в случае простых металлов. Тогда

$$S_c(\mathbf{q}) = 6 - 2 [(-1)^{n_x} + (-1)^{n_y} + (-1)^{n_z}] + \\ + Z [(-1)^{n_x+n_y+n_z} - 1]. \quad (19.42)$$

Далее,

$$\Omega_c = a^3 \quad \text{и} \quad q^2 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$$

Рассмотрим теперь такую деформацию сдвига, при которой атом в точке  $[x, y, z]$  смещается в направлении  $y$  на величину  $\epsilon x$  (симметрия в этом случае не допускает появления относительных смещений атомов). Вектор обратной решетки в деформированном кристалле можно найти из формул (16.11) и (16.16). Он равен

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{a} [n_x, n_y - n_x \epsilon, n_z]. \quad (19.43)$$

Величину  $1/q^2$  можно разложить в ряд по  $\epsilon$  до членов второго порядка малости. Тогда

$$\delta\left(\frac{1}{q^2}\right) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^{-2} \left(\frac{4n_x^2 n_y^2}{n^6} - \frac{n_y^2}{n^4}\right) \epsilon^2, \quad (19.44)$$

где  $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ . Величина  $S_c(\mathbf{q})$  остается неизменной. Поэтому вклад членов второго порядка в (19.40) можно вычислить непосредственно. Изменение энергии каждой ячейки при такой деформации можно записать через упругие постоянные  $\delta E = \frac{1}{2} c_{44} \epsilon^2 a^3$ . Тогда сумма прямо дает вклад электростатической энергии в модуль сдвига:

$$c_{44} = \frac{e^2}{\pi a^4} \sum_{\mathbf{n}} S_c^2 \left(\frac{2\pi \mathbf{n}}{a}\right) n_y^2 \left(\frac{4n_x^2}{n^6} - \frac{1}{n^4}\right). \quad (19.45)$$

Сначала вычислим сумму по  $n_z$ , используя тождество

$$\sum_{n_z=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{a^2 + b^2 n_z^2} = \frac{\pi}{ab} \operatorname{cth} \frac{\pi a}{b} \quad (19.46)$$

(Харрисон [58]). В этой сумме  $a^2$  равно  $n_x^2 + n_y^2$  (не смешивать с ребром куба  $a$ ). Видно, что структурный фактор  $S_c$  принимает чередующиеся значения, соответствующие четным и нечетным значениям  $n_z$ . Поэтому нужны две разные суммы по  $n_z$ : одна сумма с  $b=1$  и значением  $S_c^2$  для нечетных  $n_z$  и вторая сумма с  $b=2$  и разностью  $S_c^2$  ( $n_z$  четные) —  $S_c^2$  ( $n_z$  нечетные) вместо  $S_c^2$ . Выражение для суммы по  $n^{-4}$  получается из (19.46) дифференцированием по  $a$ . Выражение для суммы по  $n^{-6}$  получается еще одним дифференцированием по  $a$ .

Это один из немногих расчетов в этой книге, который сложно выполнить без компьютера с большими возможностями, чем Хьюлетт — Паккард HP25. Однако сумма по  $n_z$  так же, как и суммы по  $n_x$  и  $n_y$ , легко поддается программированию. Сходимость оказывается лучшей, чем кажется на первый взгляд из вида суммы (19.45). Главный член убывает только как  $n^{-2}$  при суммировании по  $n_y$  при малых  $n_x$ , однако сходимость оказывается довольно хорошей, если суммировать сначала по  $n_x$  (беря несколько сотен значений), а затем по  $n_y$  (взяв четыре значения). Получается неплохой результат с точностью до одного процента (хотя суммирование до больших значений  $n_y$  приводит к заметным ошибкам. Удобно выразить этот результат через безразмерную упругую постоянную  $\alpha$ , которую можно определить как  $c_{44} = \alpha e^2/a^4$ , где  $a=2d$  — длина ребра куба (см. рис. 19.2). Группа кристаллов со структурой перовскита очень важна, и поэтому в табл. 19.6 мы привели для них различные параметры. Ионам, изображенным на рис. 19.2, можно приписать следующие заряды: заряд Ti равен  $(6-Z)$ , заряд Sr равен  $Z$  и заряд O равен  $Q$ . Для четырех рассматриваемых перовскитов  $Q=2$ . Далее, для  $\text{SrTiO}_3$   $Z=2$ , для  $\text{KTaO}_3$  и  $\text{KMoO}_3$   $Z=1$ , а для  $\text{ReO}_3$   $Z=0$ . Соответствующие значения  $c_{44}$  приведены в разд. 19.6.

Как мы отмечали в предыдущем разделе, эти значения существенно больше получаемых из эксперимента. По-видимому, эти теоретические значения можно несколько уменьшить за счет учета явления химического захвата. К такому же эффекту приводит и уменьшение расплывания ионов, связанное с уменьшением ионного заряда. Однако при рассмотрении упругих постоянных кристаллов галогенидов щелочных металлов этот эффект оказался не слишком заметным. Так как полная энергия связи кристалла — это энергия, необходимая для того, чтобы собрать вместе ионы, находившиеся вначале на больших рас-

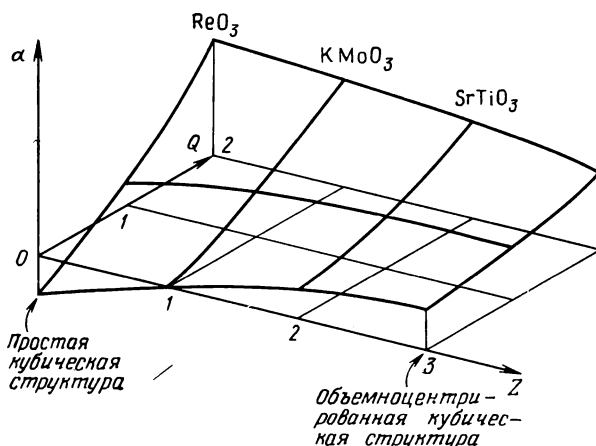


Рис. 19.8. Двумерная диаграмма, изображающая зависимость электростатической постоянной  $\alpha$  для кристаллов со структурой перовскита от заряда  $Z$  иона, расположенного в центре куба, и от заряда  $Q$  иона, находящегося в середине ребра куба. Ионы в вершинах куба имеют заряд  $6-Z$ . Показаны зависимости для трех обсуждающихся здесь соединений, а также для простой и объемноцентрированной кубических решеток, которые можно рассматривать таким же способом.

стояниях, то в нее входит именно полный суммарный заряд. В деформированном состоянии использование представления о полном заряде подразумевает, что электронный заряд смещается жестко вместе с ионом. Например,  $O^{2-}$  перемещается как целое. Для ионов с большим зарядом, например для  $Ti^{4+}$  или  $Re^{6+}$ , такое описание представляется несколько сомнительным ( $Re$  расположен в столбце  $D7$  из ОПСЭ, а дополнительный электрон считается находящимся в зоне проводимости, связанной с  $Re$ ). Вполне вероятно, что это может привести к заметной поправке.

Интересно знать упругую постоянную  $\alpha$  и для других значений параметров. Добавляя  $Na$  к  $WO_3$ , мы можем непрерывно менять значение  $Z$  от нуля до единицы. Поэтому интересна зависимость упругой постоянной от нецелочисленных значений  $Z$ , изображенная на рис. 19.8. Заряд  $Q$  тоже оказывается не равным двум, что соответствует нарушению нейтральности, либо, более точно, ионам, помещенным в компенсирующий электронный газ. Тогда случай  $Z=3$ ,  $Q=0$  соответствует объемноцентрированному кубическому простому металлу (трехвалентному), что находится в согласии с давно имеющимися данными (Фукс [96]). Заряды  $Z=0$ ,  $Q=0$  соответствуют простому кубическому кристаллу (шестивалентному), а отрицательное значение  $\alpha$  в этом случае говорит об электростатической неустойчивости.

## 19.8. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В разд. 19.4 отмечалось, что в соединениях A15 металлические зоны полностью образованы орбиталями с одинаковой симметрией. Для таких однозонных кристаллов и для кристаллов, которые мы считаем такими приближенно, при учете только взаимодействия между ближайшими соседями можно сравнительно простым и физически ясным способом записать электрон-фононное взаимодействие. Вывод принадлежит Барришичу, Лаббе и Фриделю [177]. Мы увидим, что в предельном случае длинных волн оно с точностью до множителя порядка единицы может быть записано через псевдопотенциал. Этот результат имеет довольно общее значение. В то же время надо ясно представлять, что однозонное приближение может иногда приводить к неверным выводам. Из него следует, например, что безразмерную константу электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$ , обсуждавшуюся в разд. 17.4, можно вычислить по формуле (17.25) для любой совокупности зон, причем эта константа может оказаться разной для различных зон. В действительности недавние эксперименты по определению  $\lambda(\mathbf{k})$  для ниобия, выполненные Крабтри и др. [178], показали, что  $\lambda$  слабо меняется по поверхности Ферми. В то же время зонные характеристики электрона, например его скорость, менялись в широком диапазоне (см. также работу Батлера и Вильямса [179] с аналогичным обсуждением теплопроводности целого ряда переходных металлов и с похожими выводами). Предположение в (19.50), которое приводит нас к заметным ошибкам, состоит в том, что мы учли только изменение матричного элемента, обусловленное изменением расстояния между ионами. Если учесть угловую зависимость, то появляются дополнительные члены, дающие связь разных зон. Из-за них при более точных расчетах величина  $\lambda(\mathbf{k})$  оказывается почти постоянной. Тем не менее мы здесь будем пользоваться простейшей теорией. Она удобна для учета электрон-фононного взаимодействия в методе ЛКАО, и при этом ясно, как можно произвести учет других членов.

В приближении единственной орбитали электронное состояние недеформированного кристалла можно записать в форме, принятой в методе ЛКАО:

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_a}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} |j\rangle. \quad (19.47)$$

Соответствующая энергия, аналогичная (2.5), равна

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_a + \sum_j H_{ij} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_j}. \quad (19.48)$$

Здесь  $H_{ij}$  — межатомный матричный элемент между некоторым состоянием  $i$  и состоянием соседнего атома, находящегося на расстоянии  $\mathbf{d}_j$ . При этом скорость электрона из формулы (2.9) имеет вид

$$\mathbf{v}_\mathbf{k} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \sum_j H_{ij} \mathbf{d}_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_j}. \quad (19.49)$$

Если создать в решетке деформацию, напоминающую колебание решетки, то при неизменном значении  $H_{ij}$  волновая функция (19.47) будет собственной функцией системы (с тем же значением  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j$ ) для того же значения энергии. Никакой связи между разными состояниями не будет. Отсюда видно, что электрон-фононное взаимодействие возникает только при *изменении* матричных элементов  $H_{ij}$ . Мы учитываем здесь только изменение  $H_{ij}$ , обусловленное изменением междядерного расстояния

$$\frac{\partial H_{ij}}{\partial d} = \eta \frac{H_{ij}}{d}. \quad (19.50)$$

Ниже мы увидим, что для  $d$ -зон параметр  $\eta = -5$ . Мы учитываем здесь только взаимодействие ближайших соседей, и поэтому величину вектора  $\mathbf{d}_j$  обозначим как  $d$ .

Произведем теперь деформацию решетки

$$\delta \mathbf{r}_j = \mathbf{u} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j}. \quad (19.51)$$

Из-за этой деформации не возникает новых матричных элементов с другими орбиталями. Поэтому возникает только взаимодействие между измененными состояниями тех же орбиталей [этот результат не имеет места, если взять изменение  $H_{ij}$  в более общем виде, чем в (19.50)]. Оценим матричный элемент между двумя такими состояниями в первом порядке по  $\mathbf{u}$ . Запишем

$$\begin{aligned} H_{ij} &\longrightarrow H_{ij} + \eta \frac{H_{ij}}{d^2} (\mathbf{d}_j \cdot [\delta \mathbf{r}_j - \delta \mathbf{r}_i]) = \\ &= H_{ij} + \eta \frac{H_{ij}}{d^2} \mathbf{u} \cdot \mathbf{d} \left( e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} - e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i} \right). \end{aligned} \quad (19.52)$$

Здесь только второе слагаемое имеет отличный от нуля матричный элемент между состояниями с разными значениями волнового вектора  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ :

$$\langle \mathbf{k}' | H | \mathbf{k} \rangle = \sum_{ij} \frac{\eta H_{ij}}{N_a d^2} \mathbf{u} \cdot \mathbf{d} \left( e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} - e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i} \right) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_i} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}. \quad (19.53)$$

Чтобы вычислить сумму от первого слагаемого в скобках, запишем  $e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_i}$  в виде  $e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{d}_j}$  и будем выполнять суммирование



вание по  $\mathbf{r}_j$  при фиксированном  $\mathbf{d}_j$ . Сумма отлична от нуля, только если  $\mathbf{k} + \mathbf{Q} - \mathbf{k}'$  равно нулю или вектору обратной решетки. При такой записи нет различия нормальных процессов и процессов переброса. Если  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{Q}$ , то сумма равна  $N_a$  и остающееся суммирование нужно выполнять по  $\mathbf{d}_j$ . Аналогичное суммирование второго слагаемого в скобке дает  $N_a e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{d}_j}$ . Тогда из (19.53) получим

$$\langle \mathbf{k}' | H | \mathbf{k} \rangle = \frac{\eta}{d^2} \mathbf{u} \sum_j H_{ij} \mathbf{d}_j \left( e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{d}_j} - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_j} \right). \quad (19.54)$$

Воспользуемся теперь соотношением (19.49) и перепишем (19.54) в виде

$$\langle \mathbf{k}' | H | \mathbf{k} \rangle = \eta \frac{\hbar}{d^2} i \mathbf{u} \cdot (\mathbf{v}_\mathbf{k} - \mathbf{v}_{\mathbf{k}'}). \quad (19.55)$$

Этот результат был получен Вармой и Вебером [180]. Они отметили очень важное свойство этого выражения, которое состоит в том, что взаимодействие велико там, где скорости у электронов большие и, следовательно, плотность состояний малая. Многие физические величины определяются квадратом такого матричного элемента, а в плотность состояний он входит в первой степени. Поэтому наибольший вклад может возникать совсем не из той части электронного спектра, которая играет наибольшую роль при определении плотности состояний.

Интересно установить связь результата Вармы — Вебера с матричным элементом, найденным в гл. 17 методом псевдопотенциала. В теории псевдопотенциала  $\mathbf{v}_\mathbf{k} - \mathbf{v}_{\mathbf{k}'}$  для нормального рассеяния заменяется на  $\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}')/m = -\hbar \mathbf{Q}/m$ . Тогда электрон-фононное взаимодействие примет вид

$$\langle \mathbf{k}' | H | \mathbf{k} \rangle \longrightarrow -i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u} \eta \hbar^2 / (md^2). \quad (19.56)$$

В разд. 17.4 мы видели, что теория псевдопотенциала дает для этого матричного элемента величину  $-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u} \omega_\mathbf{Q}$  и что  $\omega_\mathbf{Q}$  при больших длинах волн стремится к  $-2E_F/3$ .

Любопытно, что мы установили уже известную нам зависимость  $d^{-2}$  даже в случае  $d$ -состояний, когда межатомный матричный элемент изменяется как  $d^{-5}$ . Более того, при отрицательных  $\eta$  мы получили тот же самый знак и порядок величины электрон-фононного взаимодействия. Это вселяет уверенность в том, что использование этой зависимости или ее некоторого обобщения справедливо в самых разных случаях.

### ЗАДАЧА 19.1. ЗОННАЯ СТРУКТУРА ПЕРОВСКИТА

Энергетические зоны с симметрией  $\Delta_5$  (направление по оси  $z$ ) для  $\text{SrTiO}_3$  дважды вырождены. Их можно рассчитать тем же способом, которым мы в этой главе рассмотрели зоны  $\Delta_1$ . Набор волновых функций можно по-

строить из  $d$ -состояний, имеющих симметрию  $zx/r^2$ , и из трех  $p_x$ -состояний атома кислорода. Все остальные орбитали можно не учитывать на основании соображений симметрии, например условия, что волновая функция становится отрицательной при отражении в  $yz$ -плоскости. (Нужно рассмотреть только этот набор из четырех орбиталей. Еще один набор таких же зон получается с орбиталями  $yz/r^2$  и  $p_y$ .) Постройте рисунок, аналогичный рис. 19.5 для орбиталей  $zx/r^2$  и кислородных  $p_x$ -состояний. Постройте матрицу гамильтониана с размерами  $(4 \times 4)$  по аналогии с (19.3) и проверьте правильность решений в точках  $\Gamma$  и  $X$  из (19.8) и (19.9).

### ЗАДАЧА 19.2. ПОПЕРЕЧНЫЙ ЗАРЯД В ПЕРОВСКИТАХ

В разд. 19.5 мы вычислили вклад в эффективный заряд кислорода  $Z^*$ , обусловленный матричным элементом  $W_2$  между  $sp$ -гибридизованным состоянием и  $d$ -состоянием и матричным элементом  $V_{pd\pi}$ . При смещении атома кислорода в направлении, перпендикулярном оси  $Ti-O$ , теоретическое значение поперечного заряда равно просто этому  $Z^*$ . Но при смещениях вдоль оси  $Ti-O$  возникают вклады, обусловленные переносом заряда между ионами. Эффект такой же, как и в кристаллах галогенидов щелочных металлов, для которых мы и ввели поперечный заряд в разд. 14.3.

Вычислите эти вклады и полный поперечный заряд для смещений атома кислорода вдоль оси  $Ti-O$  в  $SrTiO_3$ , воспользовавшись для этого соотношением

$$\frac{d}{W_2} \frac{\partial W_2}{\partial d} = \frac{d}{V_{pd\pi}} \frac{\partial V_{pd\pi}}{\partial d} = \eta,$$

где  $\eta = -7/2$  [оно следует из формулы (19.11)].

В  $SrTiO_3$  взаимодействие действительно очень сильное (см. работу Бёрля [181] и имеющуюся там литературу). Количественных оценок поперечного заряда, выполненных на основе экспериментальных данных, нет, поэтому сравнивать теоретические значения не с чем.

### ЗАДАЧА 19.3. ХИМИЧЕСКИЙ ЗАХВАТ

Воспользуйтесь уравнением (19.30) и рассмотрите влияние явления химического захвата на частоту оптического колебания при  $k=0$  в кристалле  $NaCl$ .

### Краткое содержание

Энергетические зоны для переходных металлов строятся на основе минимального базисного набора атомных орбиталей. Пользуясь методом МТ-орбиталей, удается свести одиннадцать возникающих при этом параметров к двум: ширине  $d$ -зоны  $W_d$  и ее положению  $E_d$  относительно минимума  $s$ -зоны. Соотношения, позволяющие записать  $W_d$  и все межатомные матричные элементы через радиус  $d$ -состояния  $r_d$  и межатомные расстояния, приведены в ОПЭС наряду со значениями  $r_d$  и  $E_d$  для всех переходных металлов. Зная эти параметры, можно выполнить упрощенные расчеты зонной структуры переходных металлов с любым атомным объемом.

Характер поверхностей Ферми, соответствующих таким зонам, изучен на примере хрома, имеющего объемноцентрированную кубическую решетку. Показано, что в этом случае имеются вложенные друг в друга поверхности, что является причиной антиферромагнетизма. Для этого кристалла и для кристалла с плотноупакованной структурой вычислена плотность состояний. Это позволяет исследовать зависимость различных физических величин от числа электронов, приходящихся на один атом. Затем плотность состояний рассматривается в приближении модели Фриделя, где она представлена в виде суммы плотности состояний свободных электронов и однородной плотности состояний для  $d$ -зоны, равной  $10/W_d$ . Так как заполнена только нижняя часть  $d$ -зоны, полная энергия связи оказывается большой в средней части каждого ряда переходных металлов. Из того что ширина этой зоны обратно пропорциональна пятой степени межатомного расстояния, следует, что эти металлы имеют большую плотность.

Зонная структура переходных металлов рассмотрена в модели свободных электронов, в которой дополнительно учтен  $d$ -резонанс. Это позволяет найти связь ширины зоны  $W_d$  с шириной резонанса  $\Gamma$ . Затем эта же зонная структура описывается методом псевдопотенциала для переходных металлов, в котором гибридизация свободных состояний и  $d$ -состояний электронов учтена по теории возмущений. Теория псевдопотенциала позволяет определить радиус  $d$ -состояний и вычислить через него все межатомные матричные элементы и эффективную массу свободных электронов. Таким образом мы получаем все необходимые параметры теории ЛКАО и простой метод расчета физических величин. Ситуация оказывается такой же, как и в простых металлах.

Ферромагнетизм переходных металлов рассмотрен сначала с помощью модели Фриделя для плотности состояний. Найдено условие возникновения ферромагнетизма. Это условие выполняется только для кобальта и никеля. Отсутствие ферромагнетизма в марганце и железе при расчетах в этой модели говорит о том, что имеются существенные отклонения от такой модели плотности состояний. Затем с помощью резонансных  $d$ -состояний рассмотрено образование локальных магнитных моментов отдельных ионов, что позволяет описать ферромагнитные металлы выше температуры Кюри, а также антиферромагнитные металлы.

---

В этой главе мы, наконец, рассмотрим сами переходные металлы. В начале гл. 19 мы уже обсудили основные эффекты, которые возникают в металлах из-за частично заполненных  $d$ - и  $f$ -оболочек. Были отмечены два разных случая: случай локализованных электронов (как в  $\text{SrTiO}_3$ ) и случай подвижных электронов (как в  $\text{SrTiO}_3$ ). Модель локализованных электронов хорошо описывает редкоземельные элементы и более тяжелые актиниды. Рассматривая эти вещества в теории для простых металлов, нужно дополнительно учесть  $f$ -оболочки, и тогда любые физические величины можно рассчитать теми же методами, которые обсуждались в предыдущих главах.

Для описания переходных металлов (левая часть ряда с незаполненными  $d$ -оболочками в ОПСЭ) удобно воспользоваться представлением о нелокализованных электронах, но учет  $d$ -зон требует при этом специального рассмотрения. Следует указать с самого начала, что, хотя картина свободных электронов хороша для переходных металлов, имеются и некоторые сложности, связанные с наличием мультиплетных состояний, которые будут обсуждаться в разд. 20.6; с ними связано образование локализованного момента, который можно рассматривать (так же, как экситон) как поправку к зонной структуре.

## 20.1. ЗОННАЯ СТРУКТУРА

Зонная структура  $3d$ -переходных металлов была рассчитана в работе Маттейса [182]; результаты расчетов показаны на рис. 20.1. Расчеты для  $4d$ -ряда переходных металлов выполнили Морруци, Янак и Вильямс [183]. Выделять общие закономерности в ряду этих соединений довольно сложно, так как они имеют разную кристаллическую структуру. (Кристаллическая структура указана под каждым рисунком: г.п.у. — гексагональная с плотной упаковкой, г.ц.к. — гранецентрированная кубическая, о.ц.к. — объемноцентрированная кубическая.) Таких проблем не возникает, если рассматривать ряд V, Cr, Fe (Ti при высоких температурах также имеет объемноцентрированную решетку) и ряд Co, Ni и Cu, в которых все элементы имеют одинаковую кристаллическую структуру. В обоих случаях имеется пять зон, соответствующих  $d$ -состояниям, которые пересекают зоны почти свободных электронов. Мы увидим ниже, что при расчете физических характеристик это явление удобно рассматривать как  $d$ -резонанс в сплошном спектре газа свободных электронов, хотя с точки зрения понимания структуры зон его удобно описывать методом ЛКАО.

Из рис. 20.1 видно, что при перемещении вдоль ряда энергия  $d$ -зон уменьшается по отношению к уровню  $\Gamma_1$  и, кроме того, происходит некоторое сужение  $d$ -зон. Сдвиг качественно со-

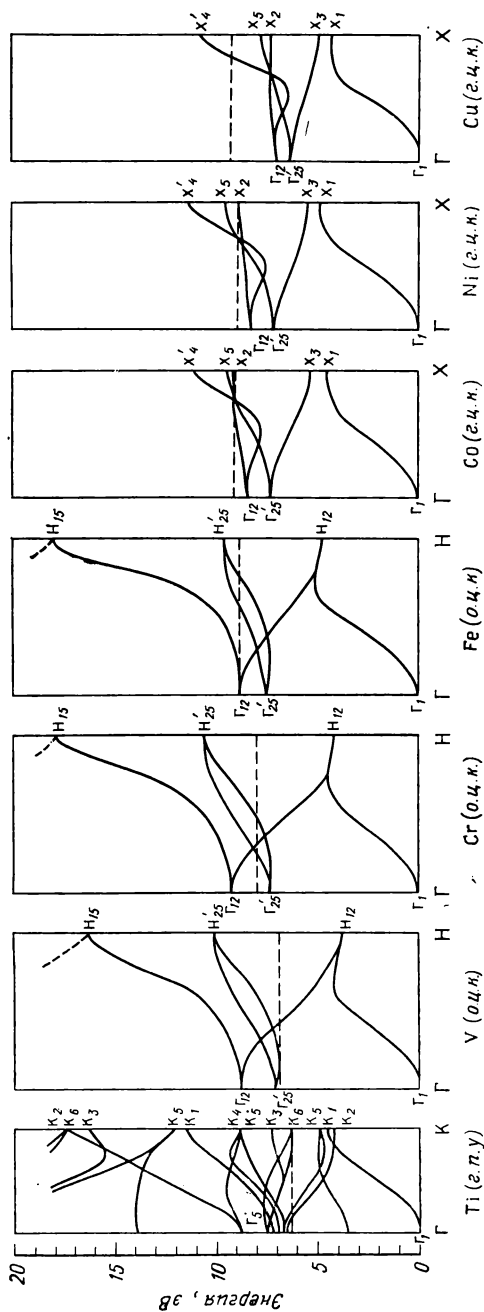


Рис. 20.1. Зависимость электронных зонных энергий для ряда переходных металлов Ti, V, Cr (Mn, имеющий более сложную структуру, пропущен), Fe, Co, Ni и Cu от волнового вектора в направлении симметрии соответствующей зоны Бриллюэна. Для гранцентрированного кубического кристалла (г.п.к.) и объемноцентрированного кубического кристалла (о.п.к.) направлением симметрии является направление  $[100]$ . Для гексагональной плотноупакованной решетки (г.п.у.) оно направлено к ближайшему соседу в плоскости основания призмы. Штриховая линия соответствует оценочному положению зон [182].

гласуется со сдвигом относительных энергий атомных состояний элементов ряда, который приведен на рис. 1.8. Степень заполнения зон, т. е. энергия Ферми, показана на рис. 20.1 штриховой линией. Она также растет слева направо. В цинке, элементе, следующем за медью,  $d$ -зоны опускаются ниже уровня  $\Gamma_1$  и при увеличении атомного номера быстро превращаются в уровни атомных остовов.

Эти зоны в течение длительного времени интерпретировались как  $d$ -зоны в модели ЛКАО, пересекающиеся и гибридизующиеся с зоной почти свободных электронов (Саффрен [184], Ходж и Эренрейх [185], Мюллер [186]). Используя одиннадцать параметров (матричные элементы псевдопотенциала, межатомные матричные элементы, поправки на неортогональность и параметры гибридизации), эти известные зоны можно воспроизвести очень точно. Мы также выполним анализ этих зон методом ЛКАО, но введем в него некоторые усовершенствования, позволяющие уменьшить число независимых параметров до двух для каждого металла. Эти параметры для любого металла, которые легко вычислить по данным из ОПСЭ, могут служить основой для расчетов многих свойств переходных металлов.

### Постановка задачи в методе ЛКАО

Для описания электронной зонной структуры методом ЛКАО нужен минимальный набор базисных функций (т. е. все орбитали, которые могут быть заняты в основном состоянии атома), состоящий по меньшей мере из пяти функций  $d$ -состояний и одной функции  $s$ -состояния в расчете на один атом. Анализ зонной структуры, изображенной на рис. 20.1, показывает, что самые верхние изображенные уровни (например,  $H_{15}$  и  $X_4'$ ) имеют симметрию  $p$ -типа. Поэтому их нельзя получить с нашим минимальным набором базисных функций. Но зоны с такими энергиями, как правило, не заполнены, поэтому они не дают вклада во многие физические величины, и выбранный набор функций хорошо описывает металл. Для построения зонной картины удобнее всего записывать угловые зависимости волновых функций  $d$ -состояний в декартовых координатах, т. е. так, как это сделано в формуле (1.21). Мы выполним здесь полный расчет для хрома, имеющего объемноцентрированную кубическую решетку. Для гранецентрированной кубической решетки решение получено в задаче 20.1. Похожее рассмотрение зонной структуры гексагонального плотноупакованного кристалла было выполнено недавно Бертони, Биси и Манги [187]. Для кубического кристалла оси координат, в которых записаны угловые зависимости волновых функций  $d$ -состояний, выбира-

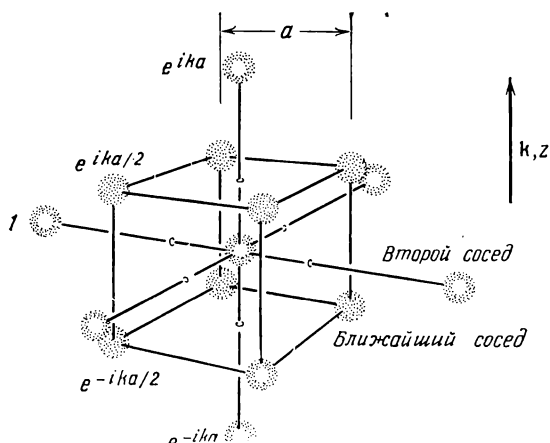


Рис. 20.2. Объемноцентрированная кубическая структура. Центральный атом находится в центре куба, образованного его восемью ближайшими соседями. Эти соседние атомы на рисунке затемнены, чтобы их можно было отличить от других атомов. При этом следует иметь в виду, что для каждого атома его окружение в кристалле одинаково. Шесть вторых соседей находятся на расстоянии, которое на 15% больше. Мы строим блоховскую волновую функцию с волновым вектором в направлении оси  $z$ . На рисунке показаны фазовые множители, соответствующие плоскостям с постоянным значением  $z$ .

ются вдоль ребер куба. В наших расчетах волновые векторы направлены по оси  $z$ .

Объемноцентрированный кубический кристалл хрома похож на кристалл хлористого цезия, изображенный на рис. 2.1,  $a$ , в котором Cs и Cl заменены атомами Cr. Этот кристалл показан на рис. 20.2, где ось  $z$  направлена вертикально. Для каждой из шести орбиталей ( $\alpha=1, 2, 3, \dots$ ) каждого атома мы построим по аналогии с (3.19) блоховские волновые функции в виде суммы по  $N_a$  атомам кристалла:

$$\chi_\alpha(\mathbf{k}) = \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} |i, \alpha\rangle N_a^{1/2}. \quad (20.1)$$

На рис. 20.2 показаны фазовые множители для нескольких атомных плоскостей (плоскостей  $z = \text{const}$ ). Мы должны построить матрицу гамильтониана по этим шести блоховским волновым функциям для каждого значения волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Соответствующие матричные элементы имеют вид

$$\begin{aligned} H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) &= \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \langle j, \alpha | H | i, \beta \rangle / N_a = \\ &= \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \langle 0, \alpha | H | i, \beta \rangle. \end{aligned} \quad (20.2)$$

Последнее равенство мы записали, замечая, что в рассматриваемой решетке с одним атомом в элементарной ячейке суммирование по всем  $i$ -м соседям для каждого атома с номером  $j$  дает один и тот же результат. Поэтому достаточно вычислить сумму для  $i=0$  в точке  $\mathbf{r}_j=0$  и умножить результат на  $N_a$ . Зонная структура получается из решения системы шести не зависящих от времени уравнений

$$\sum_{\beta} H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) u_{\beta} = E_k u_{\alpha}. \quad (20.3)$$

### Межатомные матричные элементы

Теперь нам нужны атомные матричные элементы  $\langle 0, \alpha | H | i, \beta \rangle$ , которые были найдены Слэтером и Костером [188]. Вектор  $\mathbf{r}_i$  можно записать в виде  $(l\hat{x} + m\hat{y} + n\hat{z})d$ , где  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$  — единичные векторы по осям куба, а  $l$ ,  $m$ ,  $n$  — направляющие косинусы вектора, идущего из атома, волновая функция которого стоит в матричном элементе слева, к атому, волновая функция которого стоит справа. Тогда матричные элементы можно обозначить через  $E$  с индексами, отражающими соответствующую угловую зависимость волновых функций. Первый индекс у  $E$  ставится для левого состояния ( $\alpha$ ), а второй — для правого состояния ( $\beta$ ). Например, символ  $E_{xy, yz}$  означает матричный элемент  $\langle 0, \alpha | H | i, \beta \rangle$ , где  $\alpha$  имеет симметрию  $xy$ , а  $\beta$  — симметрию  $yz$ . Матричный элемент зависит от вектора  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0 = \mathbf{r}'_i$  и, следовательно, от  $l$ ,  $m$ ,  $n$ . Слэтер и Костер записали эти матричные элементы через  $V_{dd\sigma}$  и  $V_{dd\pi}$  и т. д. (см. рис. 19.4). Они зависят от  $d$ , и оценочные значения для них имеются в ОПСЭ. К обсуждению того, как строятся такие выражения, мы вернемся позже. В табл. 20.1 приведены выражения для матричных элементов, которые эти авторы получили из правила преобразования (19.21). Мы воспроизводим здесь всю таблицу, включая для полноты матричные элементы, учитывающие  $s$ - и  $p$ -состояния. Теперь у нас есть все необходимое для получения матрицы гамильтониана и, следовательно, зонной структуры.

### Матрица гамильтониана

Если вектор  $\mathbf{k}$  выбран вдоль одного из направлений симметрии, например вдоль оси  $z$ , то из-за компенсации различных членов в сумме (20.2) многие матричные элементы  $H_{\alpha\beta}$  оказываются равными нулю. Какие именно матричные элементы равны нулю, можно установить из соображений симметрии, используя либо теорию групп, либо прямое вычисление. Оказы-



Зависимость межатомных матричных элементов от направляющих косинусов  $l$ ,  $m$  и  $n$  вектора, проведенного из левого атома в правый. Все прочие матричные элементы можно построить перестановкой индексов

---

|                    |  |
|--------------------|--|
| $E_{s,s} =$        | $V_{ss\sigma}$   |
| $E_{s,x} =$        | $lV_{sp\sigma}$  |
| $E_{x,x} =$        | $l^2V_{pp\sigma} + (1 - l^2)V_{pp\pi}$   |
| $E_{x,y} =$        | $lmV_{pp\sigma} - lmV_{pp\pi}$   |
| $E_{x,z} =$        | $lnV_{pp\sigma} - lnV_{pp\pi}$   |
| $E_{s,xy} =$       | $3^{1/2}lmV_{sd\sigma}$  |
| $E_{s,x^2-y^2} =$  | $\frac{1}{2}\sqrt{3}(l^2 - m^2)V_{sd\sigma}$   |
| $E_{s,3z^2-r^2} =$ | $\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right]V_{sd\sigma}$  |
| $E_{x,xy} =$       | $\sqrt{3}l^2mV_{pd\sigma} + m(1 - 2l^2)V_{pd\pi}$  |
| $E_{x,yz} =$       | $\sqrt{3}lmnV_{pd\sigma} - 2lmnV_{pd\pi}$  |
| $E_{x,zx} =$       | $\sqrt{3}l^2nV_{pd\sigma} + n(1 - 2l^2)V_{pd\pi}$  |
| $E_{x,x^2-y^2} =$  | $\frac{1}{2}\sqrt{3}l(l^2 - m^2)V_{pd\sigma} + l(1 - l^2 - m^2)V_{pd\pi}$                                      |
| $E_{y,x^2-y^2} =$  | $\frac{1}{2}\sqrt{3}m(l^2 - m^2)V_{pd\sigma} - m(1 + l^2 - m^2)V_{pd\pi}$                                      |
| $E_{z,x^2-y^2} =$  | $\frac{1}{2}\sqrt{3}n(l^2 - m^2)V_{pd\sigma} - n(l^2 - m^2)V_{pd\pi}$  |
| $E_{x,3z^2-r^2} =$ | $l\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right]V_{pd\sigma} - \sqrt{3}ln^2V_{pd\pi}$                               |
| $E_{y,3z^2-r^2} =$ | $m\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right]V_{pd\sigma} - \sqrt{3}mn^2V_{pd\pi}$                               |
| $E_{z,3z^2-r^2} =$ | $n\left[n^2 - \frac{1}{2}(l^2 + m^2)\right]V_{pd\sigma} + \sqrt{3}n(l^2 + m^2)V_{pd\pi}$                       |
| $E_{xv,xy} =$      | $3l^2m^2V_{dd\sigma} + (l^2 + m^2 - 4l^2m^2)V_{dd\pi} + (n^2 + l^2m^2)V_{dd\delta}$                            |
| $E_{xv,yz} =$      | $3lm^2nV_{dd\sigma} + ln(1 - 4m^2)V_{dd\pi} + ln(m^2 - 1)V_{dd\delta}$   |
| $E_{xv,zx} =$      | $3l^2mnV_{dd\sigma} + mn(1 - 4l^2)V_{dd\pi} + mn(l^2 - 1)V_{dd\delta}$   |
| $E_{xy,x^2-y^2} =$ | $\frac{3}{2}lm(l^2 - m^2)V_{dd\sigma} + 2lm(m^2 - l^2)V_{dd\pi} +$<br>$+ \frac{1}{2}lm(l^2 - m^2)V_{dd\delta}$ |

---

$$\begin{aligned}
E_{yz, x^2-y^2} &= \frac{3}{2} mn (l^2 - m^2) V_{dd\sigma} - mn [1 + 2 (l^2 - m^2)] V_{dd\pi} + \\
&\quad + mn \left[ 1 + \frac{1}{2} (l^2 - m^2) \right] V_{dd\delta} \\
E_{zx, x^2-y^2} &= \frac{3}{2} nl (l^2 - m^2) V_{dd\sigma} + nl [1 - 2 (l^2 - m^2)] V_{dd\pi} - \\
&\quad - nl \left[ 1 - \frac{1}{2} (l^2 - m^2) \right] V_{dd\delta} \\
E_{xy, 3z^2-r^2} &= \sqrt{3} lm \left[ n^2 - \frac{1}{2} (l^2 + m^2) \right] V_{dd\sigma} - \\
&\quad - \sqrt{3} 2lmn^2 V_{dd\pi} + \frac{1}{2} \sqrt{3} lm (1 + n^2) V_{dd\delta} \\
E_{yz, 3z^2-r^2} &= \sqrt{3} mn \left[ n^2 - \frac{1}{2} (l^2 + m^2) \right] V_{dd\sigma} + \\
&\quad + \sqrt{3} mn (l^2 + m^2 - n^2) V_{dd\pi} - \\
&\quad - \frac{1}{2} \sqrt{3} mn (l^2 + m^2) V_{dd\delta} \\
E_{zx, 3z^2-r^2} &= \sqrt{3} ln \left[ n^2 - \frac{1}{2} (l^2 + m^2) \right] V_{dd\sigma} + \\
&\quad + \sqrt{3} ln (l^2 + m^2 - n^2) V_{dd\pi} - \\
&\quad - \frac{1}{2} \sqrt{3} ln (l^2 + m^2) V_{dd\delta} \\
E_{x^2-y^2, x^2-y^2} &= \frac{3}{4} (l^2 - m^2)^2 V_{dd\sigma} + [l^2 + m^2 - (l^2 - m^2)^2] V_{dd\pi} + \\
&\quad + \left[ n^2 + \frac{1}{4} (l^2 - m^2)^2 \right] V_{dd\delta} \\
E_{x^2-y^2, 3z^2-r^2} &= \frac{1}{2} \sqrt{3} (l^2 - m^2) \left[ n^2 - \frac{1}{2} (l^2 + m^2) \right] V_{dd\sigma} + \\
&\quad + \sqrt{3} n^2 (m^2 - l^2) V_{dd\pi} + \\
&\quad + \frac{1}{4} \sqrt{3} (1 + n^2) (l^2 - m^2) V_{dd\delta} \\
E_{3z^2-r^2, 3z^2-r^2} &= \left[ n^2 - \frac{1}{2} (l^2 + m^2) \right]^2 V_{dd\sigma} + 3n^2 (l^2 + m^2) V_{dd\pi} + \\
&\quad + \frac{3}{4} (l^2 + m^2)^2 V_{dd\delta}
\end{aligned}$$

*Примечание:* общий вид этих матричных элементов и явные выражения через  $f$ - и  $g$ -орбитали имеются в работе Шармы [189]; таблица взята из работы Слэтера и Костера [188].

вается, что отличные от нуля матричные элементы имеются между блоховскими функциями, составленными из  $s$ -состояний и из  $d$ -состояний с симметрией  $3z^2 - r^2$ . Все остальные  $H_{\alpha\beta}$  при  $\beta \neq \alpha$  равны нулю. Для этих последних матричных элементов система (20.3) дает независимые уравнения вида  $E_k = H_{\alpha\alpha}$ , которые можно решить сразу.

Прежде всего приходит мысль учесть только межатомные матричные элементы между волновыми функциями каждого атома и его восьми ближайших соседей в объемноцентрированной кубической решетке. Мы увидим, однако, что картина зон при этом получается совершенно неудовлетворительной. Связано это со спецификой объемноцентрированного кубического кристалла, в котором вторые соседи отстоят всего на 14% дальше, чем первые. Правильная зонная картина получается, если учесть еще шесть вторых соседей, воспользовавшись теми же выражениями из ОПСЭ для межатомных матричных элементов. Для гранецентрированного кубического кристалла (задача 20.1) и гексагонального плотноупакованного кристалла достаточно учесть двенадцать ближайших соседей. Для восьми вторых ближайших соседей в объемноцентрированном кубическом кристалле (рис. 20.2) все направляющие косинусы  $l$ ,  $m$ ,  $n$ , через которые записаны матричные элементы в табл. 20.1, равны  $1/\sqrt{3}$ . Встречаются все комбинации плюсов и минусов:  $1/\sqrt{3}(111)$ ,  $1/\sqrt{3}(\bar{1}11)$ ,  $1/\sqrt{3}(1\bar{1}1)$ ,  $1/\sqrt{3}(11\bar{1})$ ,  $1/\sqrt{3}(1\bar{1}\bar{1})$ ,  $1/\sqrt{3}(\bar{1}1\bar{1})$ ,  $1/\sqrt{3}(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $1/\sqrt{3}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ .

Матричные элементы с положительным направляющим косинусом  $n$  (в положительном направлении оси  $z$ ) имеют фазовый множитель  $e^{\frac{ika}{2}}$ , а при отрицательном  $n$  фазовый множитель равен  $e^{\frac{-ika}{2}}$ . Для состояния с симметрией  $zx$  сделаем расчет в явном виде. Межатомного матричного элемента  $E_{zx, zx}$  в табл. 20.1 нет, но ясно, что перестановка индексов  $z$  и  $y$  в них (а значит, в самих волновых функциях) просто меняет местами направляющие косинусы  $n$  и  $m$  (они задают  $z$ - и  $y$ -компоненты вектора  $\mathbf{r}_i$ ). Таким образом,

$$E_{zx, zx} = 3l^2n^2V_{dd\sigma} + (l^2 + n^2 - 4l^2n^2)V_{dd\pi} + (m^2 + l^2n^2)V_{dd\delta}. \quad (20.4)$$

Матричный элемент  $V_{dd\delta}$  всегда очень мал, и, как указано в ОПСЭ, мы берем  $\eta_{dd\delta} = 0$  и отбрасываем последний член в (20.4). Это сделано для уменьшения числа свободных параметров еще до того, как между ними будут установлены теоретические соотношения. В последующем рассмотрении удобнее сохранить все свободные параметры. Для конкретного вида мат-

ричного элемента (20.4) межатомные матричные элементы одинаковы для всех ближайших соседей и равны  $\frac{1}{3}V_{dd\sigma} + \frac{2}{9}V_{dd\pi}$  (обычно они оказываются разными для различных соседей).

Половина из них имеет фазу  $e^{\frac{ika}{2}}$ , а вторая половина  $e^{-\frac{ika}{2}}$ . Суммируя по восьми ближайшим соседям, мы получим вклад ближайших соседей в  $H_{\alpha\alpha}(\mathbf{k})$ , равный  $\left(\frac{8}{3}V_{dd\sigma} + \frac{16}{9}V_{dd\pi}\right)\cos\frac{ka}{2}$ .

Аналогично можно найти вклад вторых ближайших соседей с направляющими косинусами (100), (010), (001),  $(\bar{1}00)$ ,  $(0\bar{1}0)$  и  $(00\bar{1})$  и фазовыми множителями соответственно 1, 1,  $e^{ika}$ , 1, 1,  $e^{-ika}$ , который равен  $2V_{dd\pi}^{II}(1 + \cos ka)$ . Энергия этой зоны с вектором  $\mathbf{k}$  вдоль оси  $z$  получается добавлением этих двух вкладов к внутриатомному матричному элементу  $\epsilon_d$ . Результат приведен в табл. 20.2, где он обозначен как  $E_k^5$ . Индекс 5 отражает симметрию состояния, обозначаемую в теории групп  $\Lambda_5$ . Его можно воспринимать здесь просто как индекс зоны. Блоховским волновым функциям с угловой зависимостью типа  $zy$  соответствует одна и та же энергия. Симметрия требует, чтобы в рассматриваемом направлении обе зоны имели одну и ту же энергию. Аналогичное рассмотрение для состояния с симметрией  $xy$  дает несколько иной результат, так как, например, второй сосед в точке  $(00a)$ , которому соответствует фазовый множитель  $e^{ika}$ , при этом оказывается связанным не матричным элементом  $V_{dd\pi}$ , а матричным элементом  $V_{dd\sigma}$ . Взаимодействия с остальными вторыми соседями чередуются точно таким же образом. Результат приведен в табл. 20.2. Ему соответствует первое из значений  $E_k^2$ . Аналогично вычисленная энергия для блоховских волновых функций, построенных из  $d$ -состояний с симметрией  $x^2 - y^2$ , дает энергетическую зону, которой соответствует второе значение  $E_k^2$  в табл. 20.2.

Наконец, рассмотрим две блоховские волновые функции, построенные из  $s$ - и  $d$ -состояний с симметрией  $3z^2 - r^2$ . Диагональный вклад в энергию от блоховской функции  $d$ -типа равен  $\epsilon_d + \frac{16}{3}V_{dd\pi}\cos\frac{ka}{2} + 2V_{dd\sigma}^{II}\left(\cos ka + \frac{1}{2}\right)$ . Такой же вклад от бло-

ховских функций  $s$ -типа равен  $\epsilon_s + 8V_{ss\sigma}\cos\frac{ka}{2} + 2V_{ss\sigma}^{II}(2 + \cos ka)$ . Зоны  $s$ -типа очень плохо описываются в рамках метода ЛКАО по тем же самым причинам, которые для простых металлов обсуждались в начале гл. 15. Поэтому мы мало потеряли в точности, взяв  $\epsilon_d = \epsilon_s$ ,  $V_{ss\sigma}^{II} = 0$  и подобрав  $V_{ss\sigma}$  так, чтобы наши зоны совпадали с точно рассчитанными при  $\mathbf{k} = 0$ . Эта энергия обозначена в табл. 20.2 как  $E_k^s$ . В этом выраже-

Таблица 20.2

Энергетические зоны в направлении ребра куба для объемноцентрированного кубического кристалла, найденные при учете взаимодействия с первыми и вторыми соседями

$$\begin{aligned}
 E_k^s &= 8V_{ss} \cos \frac{ka}{2} \\
 E_k^d &= \frac{16}{3} V_{dd\pi} \cos \frac{ka}{2} + 2V_{dd\sigma} \text{II} \left( \cos ka + \frac{1}{2} \right) \\
 E_k^{sd} &= -4V_{\text{II}sd\sigma} \sin^2 \frac{ka}{2} = 2V_{sd\sigma} \text{II} (\cos ka - 1) \\
 E_k^2 &= \left( \frac{8}{3} V_{dd\sigma} + \frac{16}{9} V_{dd\pi} \right) \cos \frac{ka}{2} + 4V_{dd\pi} \text{II} \\
 E_k^2 &= \frac{16}{3} V_{dd\pi} \cos \frac{ka}{2} + 3V_{dd\sigma} \text{II} \\
 E_k^5 &= \left( \frac{8}{3} V_{dd\sigma} + \frac{16}{9} V_{dd\pi} \right) \cos \frac{ka}{2} + 2V_{dd\pi} \text{II} (1 + \cos ka)
 \end{aligned}$$

**Примечание:** матричные элементы  $V_{dd\delta}$ ,  $V_{dd\delta}^{\text{II}}$ ,  $V_{ss\sigma}^{\text{II}}$  и величина  $\epsilon_d - \epsilon_s$  считались равными нулю. Все энергии отсчитываются относительно  $\epsilon_d$ .

нии вместо  $V_{ss\sigma}$  стоит  $V_{ss}$ , так как рассмотрение  $s$ -зон у нас довольно приближенное, и поэтому мы не вправе ожидать соответствия с матричным элементом  $V_{ss\sigma}$ , который мы раньше определяли для кристаллов, не содержащих ионов переходных металлов. Конечно, можно было бы получить несколько лучшее согласие, если воспользоваться двумя дополнительными подгоночными параметрами. Матричный элемент по блоховским волновым функциям, равный  $2V_{sd\sigma}^{\text{II}} (\cos ka - 1)$ , приведен в табл. 20.2 и обозначен как  $E_k^{sd}$ . Эта широкая полоса плохо описывается волновыми функциями в виде разложения по  $s$ -состояниям, и для нее следует использовать приближение свободных электронов, как мы делали это при рассмотрении простых металлов. Именно такой подход, о котором мы уже говорили в начале главы, использовался Саффреном [184]. Мы вернемся к нему в разд. 20.5. Здесь же использование  $s$ -состояний имеет то преимущество, что оно позволяет получить оценку взаимодействия по независимым данным, т. е. из энергетических зон перовскитов. Решение системы двух уравнений (20.3) имеет вид

$$E_k = \frac{E_k^d + E_k^s}{2} \pm \sqrt{\left( \frac{E_k^d - E_k^s}{2} \right)^2 + (E_k^{sd})^2}. \quad (20.5)$$

## Выбор параметров

Ясно, почему для описания зон переходных металлов требовалось такое большое число параметров. Первоначально наша постановка задачи содержала матричные элементы  $V_{dd\sigma}$ ,  $V_{dd\pi}$ ,  $V_{dd\sigma}^{II}$ ,  $V_{dd\pi}^{II}$ ,  $V_{ss\sigma}$ ,  $V_{ss\sigma}^{II}$ ,  $V_{dd\delta}$ ,  $V_{dd\delta}^{II}$ ,  $\epsilon_d - \epsilon_s$ . (Для других направлений  $k$  вошел бы еще параметр  $V_{sd\sigma}$ .) В принципе для каждого металла для получения согласия с точными расчетами необходимы все одиннадцать параметров. Однако из такой же формы зон для объемноцентрированного кубического кристалла типа показанного на рис. 20.1 следует, что на самом деле имеется всего два независимых существенных параметра: средняя энергия  $d$ -зоны  $E_d$ , вычисленная относительно дна  $s$ -зоны, и ширина  $d$ -зоны  $W_d$ . Мы воспользуемся МТ-методом (описанным в разд. 20.4) и теорией псевдопотенциала, чтобы найти связь всех необходимых параметров с этими двумя. Численные данные в ОПСЭ, необходимые для расчетов каждого металла, находились именно таким способом.

Четыре матричных элемента по состояниям  $d$ -зоны  $V_{dd\sigma}$ ,  $V_{dd\pi}$  и  $V_{dd\sigma}^{II}$ ,  $V_{dd\pi}^{II}$  можно найти из формулы

$$V_{ddm} = \eta_{ddm} \frac{\hbar^2 r_d^3}{m d^5}, \quad (20.6)$$

где  $r_d$  — длина, характерная для каждого переходного металла. Ее значения приведены в ОПСЭ; для хрома она равна 0,90 Å. Два коэффициента  $\eta_{dd\sigma}$  и  $\eta_{dd\pi}$  найдены теоретическим расчетом в разд. 20.5 и равны соответственно —14,3 и 9,6. Но для согласования таких зон с рассчитанными Маттейсом типами зон  $\Gamma_{25}' - H_{25}'$  и  $\Gamma_{12} - H_{12}$  для хрома их пришлось взять равными —16,2 и 8,75. Эти подгоночные значения приведены в ОПСЭ. Матричный элемент  $V_{sd\sigma}^{II}$  также имеется в ОПСЭ. Однако точные расчеты показали, что это значение слишком мало, поэтому мы в наших расчетах воспользовались в два раза большей величиной. Наконец, из табл. 20.2 видно, что для объемноцентрированного кубического кристалла дно  $s$ -зоны сдвинуто на энергию  $8V_{ss}$  относительно энергии  $\epsilon_d$ . (Для гранецентрированного кубического кристалла этот сдвиг равен  $12V_{ss}$ .) Таким образом,  $E_d = -8V_{ss}$  для хрома. Если выразить эту энергию через параметр  $k_d$ , который приведен для всех переходных металлов в ОПСЭ (связь  $E_d$  с  $k_d$  имеется там же), то получим

$$V_{ss} = -\frac{\hbar^2 k_d^2}{16m} \left( 1 + \frac{5r_d^3}{\pi r_0^3} \right). \quad (20.7)$$

Теперь у нас имеются все необходимые матричные элементы. Отметим, что для хрома  $r_0 = 1,42$  Å,  $d^3 = 3^{1/2} \pi r_0^3$  для ближайших

соседей в объемноцентрированном кристалле, а для вторых соседей величина  $d$  больше в  $2/\sqrt{3}$  раза. У нас получилось, что  $V_{dd\sigma} = -0,93$  эВ,  $V_{dd\pi} = 0,50$  эВ,  $V_{dd\sigma}^{II} = -0,45$  эВ,  $V_{dd\pi}^{II} = 0,24$  эВ и  $V_{ss} = -1,02$  эВ.

### Расчет зонной структуры методом ЛКАО

Используя эти данные и значения межатомных матричных элементов из табл. 20.2, мы получили зонную структуру, изображенную на рис. 20.3, б. Зоны, полученные Маттейсом, приведены на рис. 20.3, в. (Для сравнения на рис. 20.3, а приведены результаты, получающиеся при полном пренебрежении матричными элементами взаимодействия со вторыми соседями. Ясно видно, что учет этих матричных элементов необходим для получения правильной зонной структуры. По-видимому, эти матричные элементы важны и при расчете других физических величин в металлах.) Чтобы улучшить согласие, пришлось немного изменить еще четыре параметра ( $\eta_{dd\sigma}$ ,  $\eta_{dd\pi}$ ,  $V_{sd\sigma}$ ,  $E_d$ ). Но если учесть сложность рассматриваемой зонной структуры, то согласие все же кажется очень хорошим. Более того, мы могли бы воспользоваться этими подгоночными параметрами

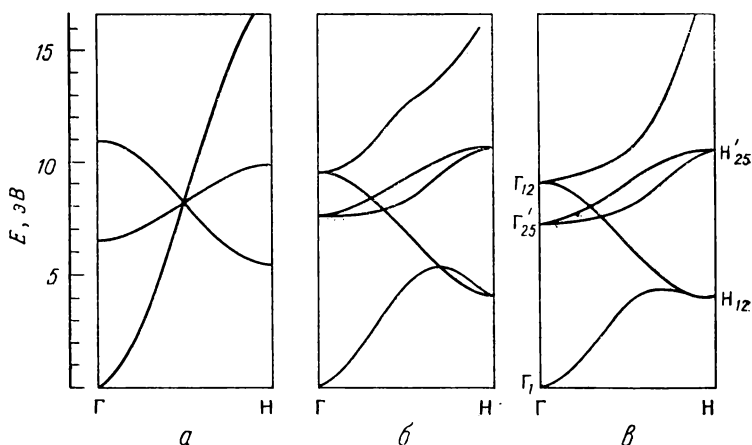


Рис. 20.3. В центральной части рисунка (б) изображены зоны, построенные методом ЛКАО для объемноцентрированного кубического кристалла хрома. Четыре параметра этой теории были немного изменены, чтобы получить лучшее согласие с точными зонами для хрома, изображенными на рис. 20.1. Эти точные зоны воспроизведены здесь в правой части рисунка (в) [182]. Все подгоночные параметры, за исключением  $V_{sd}$ , имеются в ОПСЭ. Этот последний параметр был взят равным его удвоенному значению из ОПСЭ. (Матричный элемент  $V_{sd}$  для ближайших соседей в рассмотрение не входит.) В левой части рисунка (а) приведены зоны, которые получаются в пренебрежении взаимодействием со вторыми ближайшими соседями.

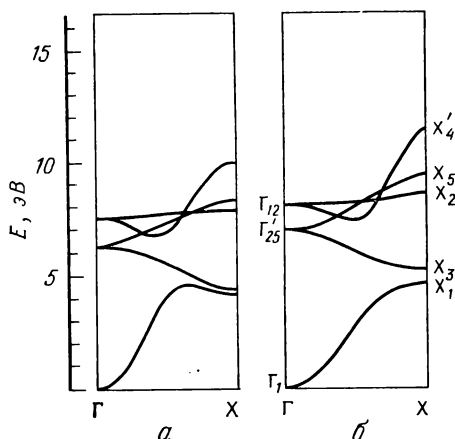


Рис. 20.4. *а* — зоны никеля, имеющего гранецентрированную кубическую структуру. Они получены методом ЛКАО в приближении ближайших соседей с параметрами из ОПСЭ. Расчет сделан в задаче 20.1; *б* — для сравнения воспроизведены точные зоны никеля из рис. 20.1. На рис. *а* приведены результаты независимого расчета, а не подгонки к рис. *б*, взятому из работы Маттейса [182].

для расчета зон любого объемноцентрированного кубического кристалла без какой-либо дополнительной подгонки и фактически для любого другого кристалла или любого другого атомного объема.

Для других структур нужно заново выполнить анализ, который привел к табл. 20.2. Для гранецентрированного кубического металла это сделано в задаче 20.1. Эти расчеты несколько проще, так как достаточно учета только ближайших соседей. Соответствующие зоны для никеля показаны на рис. 20.4, *а*. (В этих расчетах значение параметра  $V_{sd\sigma}$  из ОПСЭ использовано без каких-либо изменений.) Так как все параметры были взяты для этого из ОПСЭ, то зоны на рис. 20.4, *а* получены независимым расчетом, а не подгонкой к зонной структуре Маттейса. Поэтому хорошее согласие с зонной структурой Ni, рассчитанной Маттейсом и приведенной для сравнения на рис. 20.4, *б*, производит большое впечатление. Самое большое расхождение на этих рисунках можно было бы ликвидировать, увеличив  $E_d$  по отношению к величине, получающейся по значению  $k_d$  из ОПСЭ. Такое  $E_d$  можно найти умножением на некоторый множитель величины  $E_d$  для хрома.

### Ширина разрешенной зоны

В объемноцентрированном кубическом кристалле естественно определить ширину  $W_d$  как разность уровней  $H_{12}$  и  $H_{25}'$  (см. рис. 20.3). Их энергии можно получить из табл. 20.2 при



$ka=2\pi$ . Выполнив соответствующую подстановку и найдя разность энергий, получим

$$W_d = -\frac{8}{3} V_{dd\sigma} + \frac{32}{9} V_{dd\pi} - 3V_{dd\sigma}^{II} + 4V_{dd\pi}^{II}. \quad (20.8)$$

Подставляя сюда (20.6) и подгоночные параметры, получим

$$W_d = 115\hbar^2 r_d^3 / md^5 = 6,83\hbar^2 r_d^3 / mr_0^5. \quad (20.9)$$

Здесь в первом выражении  $d$  равно расстоянию между ближайшими соседями в объемноцентрированном кубическом кристалле. Второе выражение записано через радиус атомной сферы. Так как в него входят только атомный параметр  $r_d$  и радиус атомной сферы, то им можно воспользоваться для определения ширины разрешенной  $d$ -зоны также и для других кристаллических структур.

При изучении физических свойств переходных металлов удобнее всего описывать электронную зонную структуру двумя параметрами  $W_d$  и  $E_d$ . Выражение (20.9) зависит от подгонки параметров  $\eta_{adm}$  к зонной картине хрома на рис. 20.1. Поэтому по рис. 20.3 нельзя проверить правильность значений этих параметров. Лучшей проверкой служит расчет  $W_d$ , основанный на подгонке разности  $H_{25}' - H_{12}$  для других объемноцентрированных кубических металлов из ряда с незаполненными  $3d$ -оболочками к значениям, полученным по формуле (20.9) и из

Таблица 20.3

**Сравнение ширины  $d$ -зоны  $W_d$  и энергии  $d$ -зоны  $E_d$ , полученных подгонкой к точным зонам на рис. 20.1, со значениями  $W_d$  и  $E_d$  из ОПСЭ**

| Элемент | $r_0, \text{\AA}$ | $W_d$    |      | $E_d$    |      |
|---------|-------------------|----------|------|----------|------|
|         |                   | подгонка | ОПСЭ | подгонка | ОПСЭ |
| Sc      | 1,81              | —        | 5,13 | —        | 7,05 |
| Ti      | 1,61              | —        | 6,08 | —        | 7,76 |
| V       | 1,49              | 6,56     | 6,77 | 7,71     | 8,13 |
| Cr      | 1,42              | 6,85     | 6,56 | 8,18     | 8,01 |
| Mn      | 1,43              | —        | 5,60 | —        | 7,91 |
| Fe      | 1,41              | 5,25     | 4,82 | 7,90     | 7,64 |
| Co      | 1,39              | 5,05     | 4,35 | 7,56     | 7,36 |
| Ni      | 1,38              | 4,62     | 3,78 | 7,47     | 6,91 |
| Cu      | 1,41              | 3,47     | 2,80 | 6,46     | 5,90 |

*Примечание:* данные из ОПСЭ найдены по параметрам из работы Андерсена и Джепсена [191] и подгонкой к точным зонам хрома. Все энергии приведены в эВ. Здесь же указаны значения радиуса атомной сферы  $r_0$ . Расхождение данных для хрома связано с различной расшивкой кривых и является в некоторой степени мерой точности.

ОПСЭ. Для гранецентрированного кубического металла величину  $W_d$  можно получить по разности  $X_1$  и  $X_5$  (см. для сравнения рис. 20.1). Экспериментальное значение  $E_d$  было получено по данным из табл. 20.1 и из выражения  $E_d = \left( \frac{2}{5} \Gamma_{12}' + \frac{3}{5} \Gamma_{25}' \right) - \Gamma_1$ . Его следует сравнить со значением, найденным по (20.7) и из ОПСЭ. Сопоставление, выполненное в табл. 20.3, показывает, что общие закономерности выполняются правильно и что правильным получается и порядок величины, во всяком случае в пределах точности расчетов зон на рис. 20.1. Аналогичное сравнение для переходных металлов ряда с незаполненными  $4d$ -оболочками можно сделать с теоретическими расчетами Петифора [190].

Значения  $E_d$ , полученные Петифором, меньше значений из ОПСЭ, а его значения  $W_d$  находятся в хорошем согласии с ОПСЭ. Очень удобно иметь один и тот же универсальный набор параметров для всех металлов и при подгонке к точным данным для разных материалов просто вводить коэффициенты пропорциональности. Именно это и позволяет сделать ОПСЭ.

## 20.2. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ

### Поверхности Ферми

На рис. 20.1 ясно видно, что вдоль указанного направления симметрии в зоне Бриллюэна для каждого металла имеются две или три зоны, пересекающие энергию Ферми. Поэтому возникают довольно сложные поверхности Ферми. Поверхности Ферми подробно исследовались различными экспериментальными методами, обсуждавшимися в связи с простыми металлами. Любая попытка дать полное обсуждение этого вопроса здесь оказалась бы неуместной. Вместо этого мы обсудим поверхность Ферми для единственного кристалла — хрома. По видимому, это наиболее интересный случай, который иллюстрирует все основные эффекты, имеющиеся и в других кристаллах. Затем мы рассмотрим плотность состояний, определяющую многие электронные явления.

Поверхность Ферми хрома была исследована Ратом и Каллауэем [62] с помощью метода ЛКАО. Они получили зонную структуру, очень похожую на показанную на рис. 20.1 и 20.3. Они нашли также некоторые сечения поверхностей Ферми. На рис. 20.5 изображено сечение плоскостью (001), проведенной через центр зоны Бриллюэна и содержащей направление [100]. Можно сопоставить точки пересечения поверхности Ферми с на-

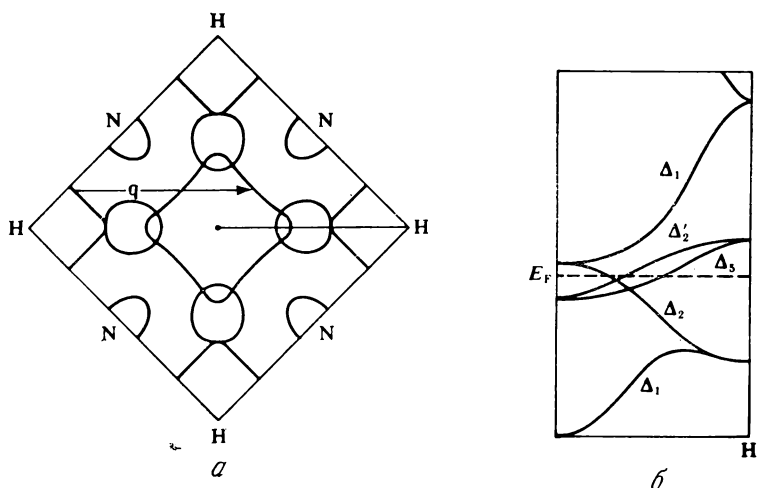


Рис. 20.5. Сечение зоны Бриллюэна объемноцентрированного кубического кристалла плоскостью (001). Видны сечения поверхности Ферми для хрома. Для сравнения справа приведен ход зон из точки  $\Gamma$  в точку Н. Эти зоны взяты из рис. 20.1. Поверхности Ферми, находящиеся на расстоянии  $q$ , создают антиферромагнитное упорядочение [62].

правлением  $[100]$ , изображенной на рис. 20.5, а, с точками пересечения зонной картины из рис. 20.1, для удобства также воспроизведенной на рис. 20.5, б. Если двигаться от точки  $\Gamma$ , то первое пересечение происходит с зоной  $\Delta_2$ , изображенной на рис. 20.5, б. Энергия этой зоны убывает с увеличением  $k$ , поэтому зона заполнена справа от точки пересечения и пуста слева от нее. Этому на диаграмме соответствуют овальные участки поверхности Ферми, которые «залиты» электронами внутри и остаются пустыми снаружи. Позже мы вернемся к тому обстоятельству, что в этом направлении имеется еще одно пересечение с поверхностью Ферми. Следующее пересечение происходит с зоной  $\Delta_2'$ , энергия которой растет с ростом  $k$ . Соответствующее сечение с центром в точке  $\Gamma$  также является сечением электронной поверхности Ферми, имеющей огранку алмаза. Третье пересечение происходит с двукратно вырожденной зоной  $\Delta_5$ . Одна зона соответствует наружному краю поверхности овала, а вторая — началу поверхности Ферми для «дырок» (имеющей пустые состояния внутри). Дырочная часть поверхности Ферми также имеет алмазоподобную форму. В схеме расширенных зон ее центр в точке Н. Эти поверхности соприкасаются, так как вдоль этого направления зоны вырождены.

Получавшаяся картина может ввести в заблуждение, так как вырождение зон здесь имеет место только на линиях и

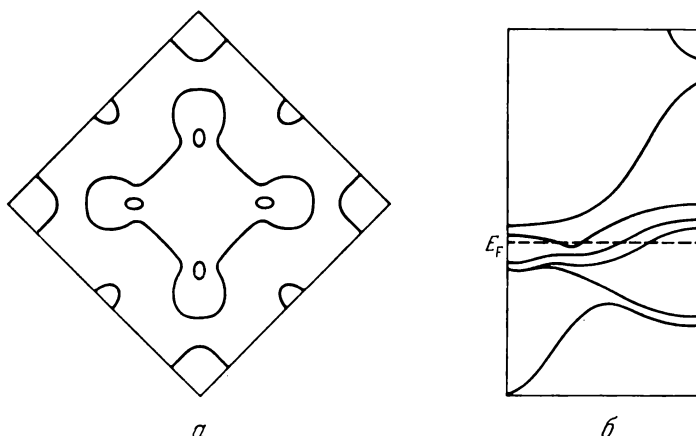


Рис. 20.6. Сечение поверхности Ферми плоскостью, несколько смещенной от плоскости, изображенный на рис. 20.5.

плоскостях симметрии. Если бы мы построили зоны в плоскости, несколько смещенной относительно центральной плоскости (001), то все вырождения были бы сняты и можно было бы увидеть действительную топологию поверхности Ферми. Такая плоскость изображена на рис. 20.6. Мы видим, что большое электронное сечение с центром в точке  $\Gamma$  (его иногда называют «валетом») имеет форму правильного октаэдра с шаровидными наростами в вершинах. «Валет» относится к четвертой энергетической полосе (или к четвертой зоне Бриллюэна). Внутри наростов имеются маленькие сечения электронной поверхности Ферми для пятой энергетической зоны. Поверхность Ферми для дырок, имеющая форму октаэдра с центром в точке  $H$ , не имеет наростов в вершинах. Естественно, что поверхности Ферми молибдена и вольфрама, которые стоят в столбце D6 и обладают объемноцентрированной структурой, имеют такой же вид.

Исследование кинетических явлений с помощью таких поверхностей Ферми в принципе не сложнее, чем в многовалентных металлах, но в этом случае нет простой схемы расширенных зон для свободных электронов, которая позволяет яснее понять эти явления. Осцилляции Фриделя возникают в этом случае из-за разрыва функции распределения на каждой из этих поверхностей так же, как и на сферической поверхности Ферми. Если поверхность Ферми имеет плоские участки, как, например, на гранях октаэдра на рис. 20.6, эти осцилляции становятся очень сильными и имеют выраженную направленность. Аналогичный эффект возникает, когда две сравнительно плоские поверхности Ферми оказываются параллельными, как,

например, в электронных и дырочных октаэдрах. В системе при этом спонтанно возникает осциллирующая спиновая плотность с волновым вектором, равным расстоянию между двумя поверхностями в пространстве волновых векторов (вектор  $\mathbf{q}$  на рис. 20.5). Это общепринятое объяснение антиферромагнетизма хрома, основанное на представлении о вложенных друг в друга поверхностях Ферми, было впервые предложено Ломером [192].

### Плотность состояний

Большое число зон может приводить не только к усложнению структуры поверхностей Ферми, но и к существенному изменению плотности состояний вблизи нее. Это обстоятельство оказывается очень важным для целого ряда физических свойств. Плотность состояний в некотором интервале энергий можно непосредственно вычислить методом, обсуждавшимся в разд. 2.5. Рат и Каллауэй выполнили такой расчет для хрома. Результаты, приведенные на рис. 20.7, показывают, что для объемноцентрированного кубического кристалла плотность состояний имеет два пика. Плотность состояний гексагонального плотноупакованного и гранецентрированного кубического кристаллов оказывается более гладкой функцией, чем для объемноцентрированного кубического кристалла. Это хорошо видно на рис. 20.8, *а*, где приведена плотность состояний для осмия, имеющего плотноупакованную гексагональную структуру (из работы Джепсена, Андерсена и Макинтоша [193]). Авторы пользо-

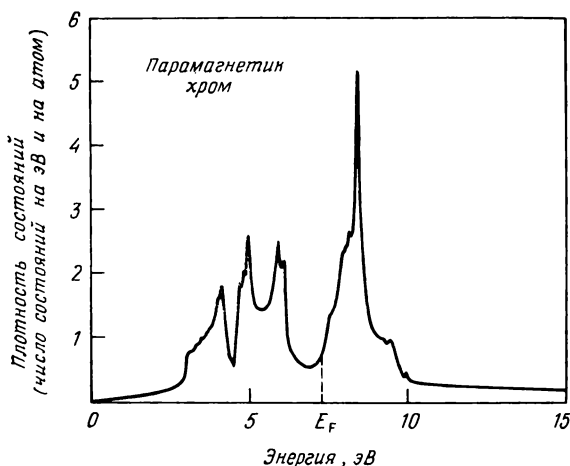


Рис. 20.7. Полная плотность состояний хрома, рассчитанная Ратом и Каллауэем [62] с помощью метода из разд. 2.5. Отмечено значение энергии Ферми для хрома, соответствующее пяти электронам на атом.

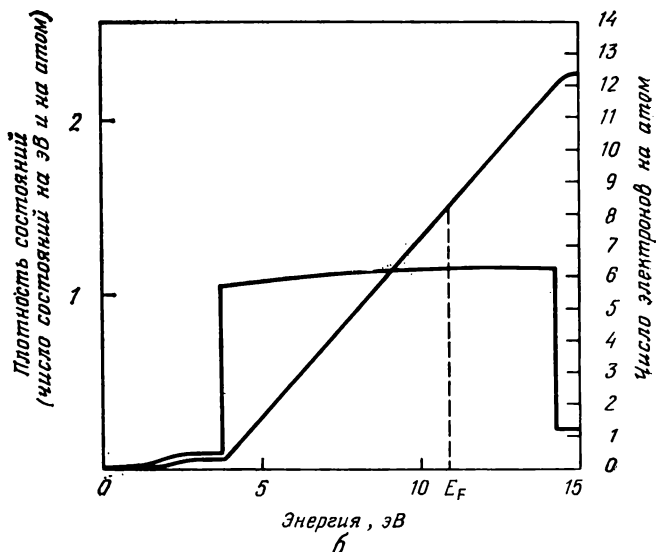
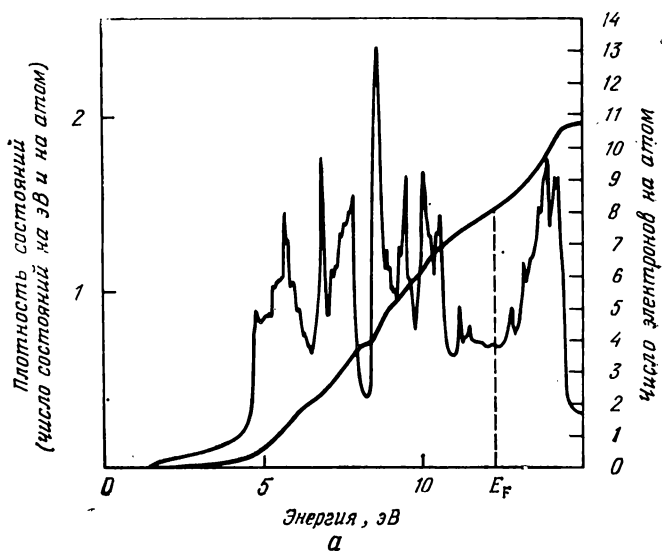


Рис. 20.8. Плотность состояний осмия, имеющего гексагональную плотноупакованную структуру. Штриховой линией указано положение уровня Ферми. Монотонно возрастающая линия соответствует интегралу от плотности состояний. Соответствующая шкала изображена справа. Кривые на рис. а взяты из работы Джемсена, Андерсена и Макинтоша [193]. Кривые рис. б соответствуют модели Фриделя с параметрами из ОПЭС.

вались для расчета линеаризованным МТ-методом Андерсена [194], тесно связанным с методом, который будет обсуждаться в разд. 20.4.

На рис. 20.8, *a* видна сложная структура, которая, несмотря на очень мелкий масштаб, имеет реальный физический смысл и не отражает статистической погрешности. Заметим, что она не очень похожа на кривую рис. 20.7 для объемноцентрированного кубического кристалла. С другой стороны, при сравнении с плотностями состояний для других переходных металлов с гексагональной плотноупакованной структурой, полученными в тех же работах, видно большое сходство между ними. На первый взгляд можно говорить об универсальной плотности состояний для металлов с гексагональной плотноупакованной структурой (и столь же универсальной плотности состояний для металлов с гранецентрированной кубической решеткой и для объемноцентрированных кубических металлов). Более подробный анализ кривых показывает, что энергии, при которых имеются пики и провалы, заметно меняются от одного кристалла к другому, однако сама эта структура выявляется при одной и той же степени заполнения. Смысл этого утверждения ясен из подписи к рис. 20.8, *a*. Глубокий провал плотности состояний вблизи 8 эВ соответствует энергии, ниже которой на один атом приходится четыре электрона. Действительно, на правой шкале, нанесенной для плавно поднимающейся вверх интегральной плотности состояний, этому провалу соответствует число четыре. Такой же точно глубокий провал имеется в плотности состояний любого гексагонального плотноупакованного металла. Он всегда соответствует четырем электронам в расчете на один атом (хотя положение провала может несколько сдвигаться по энергии). Такое же соответствие можно установить и для других пиков и провалов. Это означает, что плотность состояний в расчете на атом является универсальной функцией отношения числа электронов к числу атомов при *заданной структуре* кристалла. Такая закономерность имеет место, несмотря на то что существует заметный сдвиг зон в зависимости от атомного номера, показанный на рис. 20.1. На самом деле тот факт, что металлы с одинаковым числом электронов на атом имеют одинаковую структуру и, следовательно, плотность состояний вблизи уровня Ферми является универсальной функцией числа электронов, приходящихся на атом, давно уже известен экспериментально. Из этого, однако, нельзя делать вывод, что плотность состояний  $n(E)$  не зависит от структуры и даже что  $n(E)$  определяется только структурой кристалла. Отсюда следует лишь то, что  $n(E_F)$  как функция полного числа электронов  $n$ , приходящихся на один атом, является универсальной функцией для данной структуры. Этот ре-

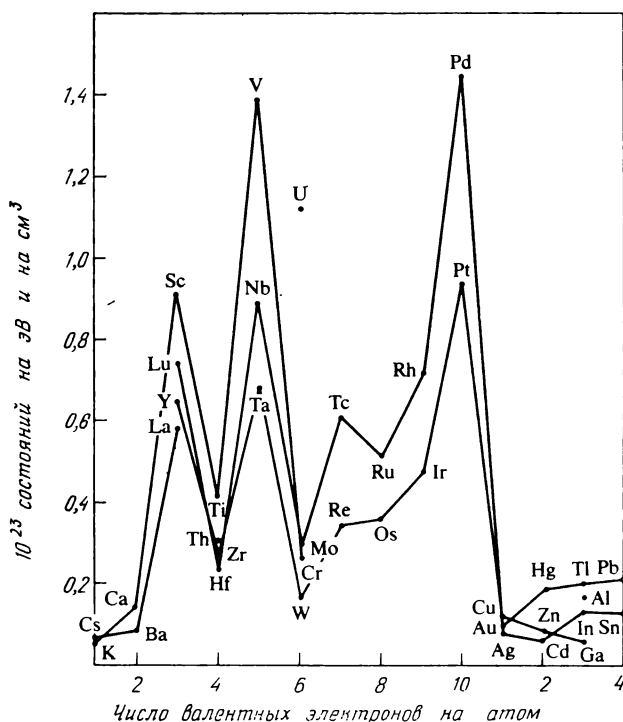


Рис. 20.9. Плотность состояний, определенная по экспериментальным данным для электронной теплоемкости (см. работу Глэдстоуна, Йенсена и Шриффера [195]).

зультат можно проиллюстрировать на примере удельной теплоемкости.

При обсуждении простых металлов мы уже отмечали, что удельная электронная теплоемкость при низких температурах зависит от температуры линейно и пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми. Плотности состояний, полученные из удельной теплоемкости, изображены на рис. 20.9, и сходство между ними очевидно.

Укажем, в частности, на провал при плотности, равной четырем электронам на атом для кристаллов Ti, Zr и Hf, имеющих гексагональную плотноупакованную структуру. Это такой же провал, который мы отмечали в плотности состояний, изображенной на рис. 20.8, а. Аналогично минимум при шести электронах на атом соответствует минимуму плотности состояний на уровне Ферми, изображенной на рис. 20.7 для объемно-центрированного кубического кристалла Cr.



Рассматривая сплавы, можно экспериментально проследить зависимость плотности состояний от числа электронов на атом. Например, исследования объемноцентрированных кубических сплавов, выполненные Ченгом, Гуптой, ван Реутом и Беком [196], позволили обнаружить острый пик при концентрациях между шестью и семью электронами на атом. По-видимому, этот пик соответствует наивысшему энергетическому пику в плотности состояний объемноцентрированного кубического кристалла (см. рис. 20.7).

Таким образом, свойства тех физических величин, которые определяются плотностью состояний, вполне ясны. Для каждой кристаллической структуры можно построить зависимость плотности состояний от числа электронов на атом как для чистых металлов, так и для сплавов. Такие расчеты для ряда переходных металлов с незаполненной  $4d$ -оболочкой (ряд Zr) выполнил Петифор [190], но он рассмотрел только значения для наблюдавшихся структур, дающих зависимости типа изображенных на рис. 20.9, которые действительно прекрасно согласуются с экспериментом. Петифор [197] рассмотрел также и константу электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$ . Мы здесь ограничимся обсуждением только характера связи в таких металлах.

### **20.3. ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ, ДЛИНА СВЯЗИ И СЖИМАЕМОСТЬ**

Из обсуждения в предыдущих двух разделах становится ясной та процедура, которую можно положить в основу расчетов полной энергии. Мы должны рассчитать энергетические зоны, найти плотность состояний и положение уровня Ферми, соответствующее заданному числу электронов на атом. Так как потенциал определяется только занятыми состояниями, то эту процедуру следует сделать самосогласованной. Энергию можно получить, выполняя соответствующее интегрирование по плотности состояний. Собственную энергию и энергию ион-ионного взаимодействия, необходимые для получения полной энергии, можно рассчитать методом, обсуждавшимся в гл. 7. Если полная энергия как функция объема известна, то по ней можно найти равновесное значение плотности, полную энергию связи и сжимаемость. Это очень сложная задача, но она была решена Моруцци, Вильямсом и Янаком [198] для переходных металлов с незаполненными  $3d$ - и  $4d$ -оболочками. Подробности можно найти в написанной ими книге [183]. Окончательные результаты и сравнение с экспериментом показаны на рис. 20.10.

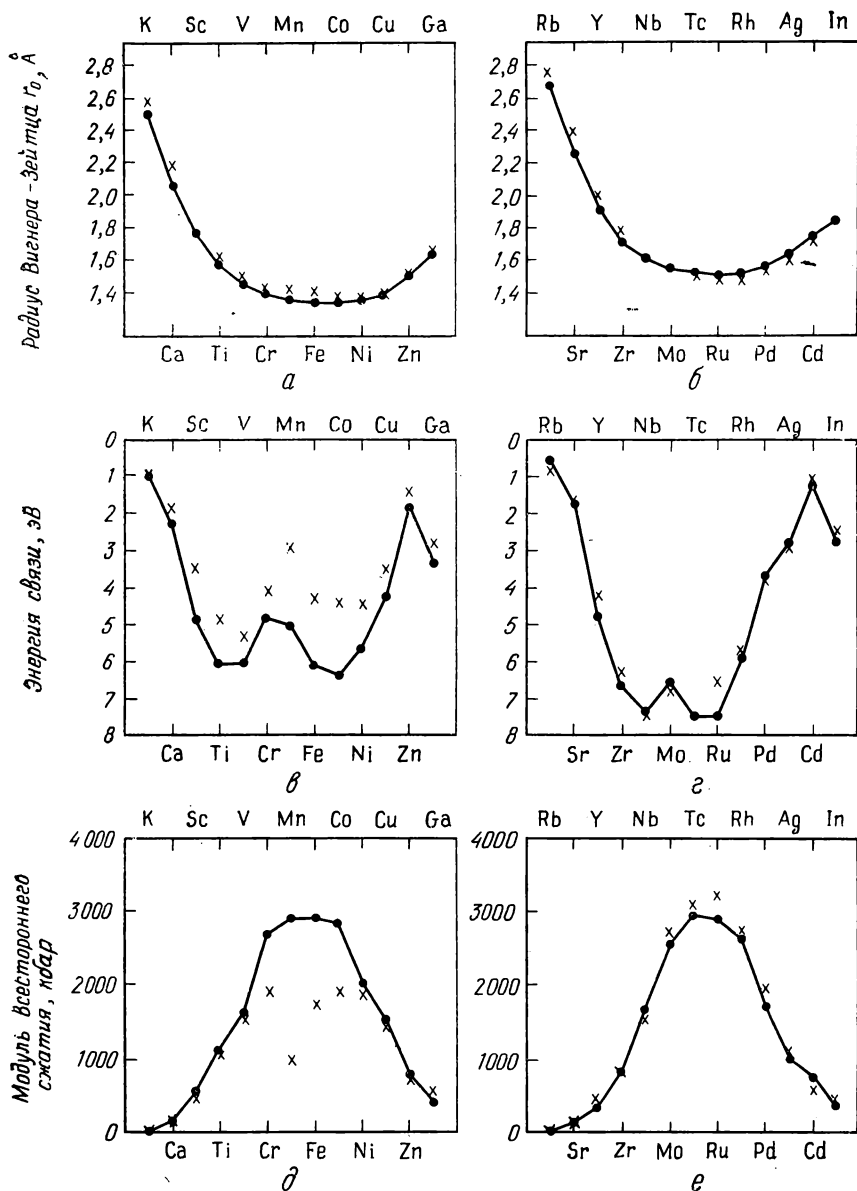


Рис. 20.10. Зависимости радиуса Вигнера—Зейтца, энергии связи и модуля всестороннего сжатия от атомного номера из работы Моруцци, Вильямса и Янака [198]. На рис. а и б показаны зависимости равновесного межъядерного расстояния от  $r_0$ —радиуса Вигнера—Зейтца или радиуса атомной сферы (объем, приходящийся на атом, равен  $4\pi r_0^3/3$ ). На рис. в и г изображена энергия связи в электрон-вольтах. На рис. д и е—модуль всестороннего сжатия в килобарах. На рис. а, в, д атомный номер меняется с единичным шагом от 19 до 31. На рис. б, г и е атомный номер меняется от 37 до 49. Крестиками указаны экспериментальные данные при низких температурах в тех случаях, когда они имелись [198].

Прекрасное согласие с экспериментом указывает на то, что одноэлектронное приближение, если им пользоваться аккуратно, пригодно для полного и адекватного описания таких систем. Даже немонотонная зависимость энергии связи для элементов из середины ряда переходных металлов, возникающая за счет связанной с правилом Хунда спиновой поляризации, описана довольно хорошо. Единственное существенное расхождение результатов теории и эксперимента имеется для модуля всестороннего сжатия для сильных магнетиков из середины ряда железа.

### Модель Фриделя

Выполним теперь основную часть этого расчета, используя приближенное рассмотрение, основанное на описанной здесь зонной структуре переходных методов. Основное приближение состоит в замене довольно сложной плотности состояний, возникающей за счет  $d$ -зон и изображенной для осмия на рис. 20.8, *a*, постоянной плотностью состояний типа показанной на рис. 20.8, *б*. Такое приближение было предложено Фриделем [199]. Даже для осмия, имеющего гексагональную плотную упаковку, большая часть структуры оказывается при этом смазанной, пригодность такого приближения вызывает сомнения. Однако если учесть, что это приближение соответствует небольшому сглаживанию интегральной плотности состояний, изображенной на рис. 20.8, *a*, то оно кажется не таким уж плохим. Полная энергия выражается интегралом такого же типа, и все интегральные характеристики должны получаться довольно хорошо.

В модели Фриделя плотность состояний содержит два вклада. Первый вклад — это плотность состояний  $d$ -типа, расположенная вблизи энергии  $E_d$  и размазанная по области с шириной  $W_d$ . Параметры  $E_d$  и  $W_d$ , которыми мы уже пользовались в этой главе, хорошо подходят для такого описания. Соответствующая плотность состояний  $d$ -типа равна

$$n_d(E) = \frac{10}{W_d} \text{ на 1 атом } \left( E_d - \frac{1}{2} W_d \right) < E < \left( E_d + \frac{1}{2} W_d \right), \quad \left. \vphantom{\frac{10}{W_d}} \right\} (20.10)$$

$$n_d(E) = 0 \text{ во всех прочих случаях}$$

для десяти  $d$ -электронов на один атом (с учетом двух состояний по спину). Кроме того, имеется плотность состояний, возникающая от  $s$ -электронов. Мы уже говорили, что соответствующие зоны похожи на зоны почти свободных электронов. Поэтому лучше и проще пользоваться вместо плотности состояний  $s$ -зоны плотностью состояний для свободных электронов (у ко-

торой оставлен, несмотря на это, индекс  $s$ )

$$n_s(E) = \frac{2}{3\pi} \left( \frac{2m_s r_0^2}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (20.11)$$

Эффективная масса  $m_s$  будет рассчитана в разд. 20.5. Она равна  $m/[1+5r_d^3/(\pi r_0^3)]$ . Складывая эти две плотности состояний и подставляя в суммарную плотность соответствующие параметры из ОПСЭ, мы получим плотность состояний осмия, изображенную на рис. 20.8, б. Важно отметить, что здесь изображена теоретическая кривая, найденная по параметрам из ОПСЭ, а не по подгоночным параметрам, подобранным в соответствии с точной кривой рис. 20.8, а. Так как нам известны параметры для всего ряда переходных металлов, можно построить для всех них приближенную плотность состояний. Это приближение позволит понять основные закономерности, возникающие при переходе от одного металла к другому. По-видимому, можно будет понять и зависимости от объема. Ниже мы будем следовать более раннему рассмотрению Фриделя, дополненному в нужных местах подробными данными из расчетов Петифора [190, 197] для  $4d$ -металлов. Эти расчеты основаны на приближении атомных сфер.

### Свободные электроны

Рассмотрим сначала электроны из  $s$ -зоны, т. е. свободные электроны. Если учесть только эти электроны, то теория сведется к рассмотрению простых металлов. В этом случае энергия как функция  $r_0$  дается полученным для простых металлов выражением (15.16), в котором теперь стоит эффективная масса  $m_s$ . Проблемы возникают при использовании псевдопотенциала пустых остовов. В переходных металлах  $d$ -электроны находятся настолько далеко от ядер, что потенциал стремится к нужному значению  $-\frac{e^2}{r}$  только на расстояниях, которые много больше разумных значений радиусов ионных остовов. Тогда, если взять энергию  $s$ -состояния атома (6,76 эВ для Сг) и заряд иона порядка единицы, то расчет, описанный в задаче 16.2, приведет к значению радиуса остова порядка 0,6 Å. Однако по виду волновых функций  $3d$ -состояний хрома, которые будут приведены на рис. 20.13, ясно, что плотность заряда  $d$ -состояния на расстоянии 0,6 Å еще велика. Таким образом, потенциал  $-\frac{e^2}{r}$  для  $r > r_c$  (и нуль при  $r < r_c$ ) настолько далек от действительности, что, описывая верно энергию  $s$ -состояния, он не дает ни правильной зависимости полной энергии от объема, ни правильных значений других физических величин. С одним подгоночным параметром можно установить согласие между тео-

ретической и экспериментальной зависимостями только в одной точке.

Так как метод псевдопотенциала сам по себе является очень общим и строгим методом (см. приложение 4), то правильное описание объемных свойств можно получить, если взять более сложное выражение для псевдопотенциала. Однако в более сложном псевдопотенциале содержится большее число параметров, и остается неясным, имеется ли от этого выигрыш. Петифор [190], например, воспользовался значением радиуса потенциала пустых остовов, в два раза большим, чем наше значение 0,6 Å. При этом ему пришлось ввести такой эффективный заряд иона, чтобы вне остова потенциал был равен  $-Z^*e^2/r$ . Получающиеся формулы дают правильное положение минимума энергии в зоне для широкого интервала значений объема, но при этом они содержат еще один параметр.

Проблема несколько проще для металлов с незаполненными  $f$ -оболочками, в частности для металлов ряда с незаполненными  $4f$ -оболочками;  $f$ -электроны [в большинстве случаев  $(n-3)$  электронов в столбце  $F_n$  для  $4 \leq n \leq 17$ ] настолько сильно локализованы, что их можно рассматривать как электроны ионных остовов. Соответствующие значения  $r_c$  рассчитывались по потенциалу ионизации атомов (см. задачу 16.2, в) и приведены в ОПСЭ. Энергию связи металлов с незаполненными  $f$ -оболочками можно найти таким же способом, как для простых металлов (или, если велико влияние  $d$ -электронов, как для элементов из начала ряда переходных металлов), а эффекты, связанные с  $f$ -оболочками (например, магнитные свойства, обсуждающиеся в разд. 20.6), рассмотреть затем независимо. В качестве примера в задаче 20.2 вычисляется равновесное расстояние между ионами в редких землях, причем в этом расчете полностью пренебрегается влиянием  $d$ -состояний. Это довольно грубое приближение, так как наличие трех электронов не  $f$ -типа приводит к частичному заполнению  $d$ -зоны.

Хотя для описания свободных электронов в переходных металлах мы отказались от модели псевдопотенциала пустых остовов, тем не менее мы не отказались от самого приближения свободных электронов, для которых минимум зоны  $E_d$  расположен несколько ниже центра  $d$ -зоны, а плотность состояний задана формулой (20.11). При обсуждении зависимости полной энергии от объема мы можем ввести в рассмотрение эту зависимость феноменологически, т. е. так, как мы делали при обсуждении ковалентных кристаллов, для которых прямое вычисление этой энергии оказалось также слишком сложным. Феноменологической зависимостью можно будет воспользоваться таким же способом, как мы воспользовались бы выражением (15.16), если бы оно было пригодно для переходных металлов.

# *d*-электроны

Вернемся к обсуждению *d*-состояний, которые в каждом переходном металле при заданном значении  $r_0$  можно охарактеризовать средней энергией  $E_d$ , отсчитанной от минимума энергии зоны свободных электронов, и шириной  $W_d$ . Соответствующая модельная плотность состояний изображена на рис. 20.8, б. Зная  $W_d$  и  $E_d$ , мы легко можем вычислить значение  $E_F$ , соответствующее числу имеющихся электронов.

Как все это нужно сделать, показано на рис. 20.11, где заново изображена повернутая на  $90^\circ$  модельная плотность состояний из рис. 20.8, б и отдельно приведены плотности состояний для свободных электронов и для *d*-электронов. Для металла из столбца Dn из ОПСЭ ( $3 \leq n \leq 11$ )  $E_F$  следует взять таким, чтобы интеграл по всем занятым состояниям от двух вкладов в плотность состояний, определяемых из (20.10) и (20.11), был равен полному числу электронов  $n$ . Это сделано в задаче 20.3, где определяется число  $Z_s$ -свободных электронов на атом. Результаты приведены в табл. 20.4. Мы увидим в разд. 20.6, что из магнитной восприимчивости для металлов ряда с незаполненными 3*d*-оболочками  $Z_s = 0,6$ . Различие невелико, если иметь в виду, что полагалась постоянная плотность *d*-состояний.

Зависимость полной энергии от объема

Как следует из соотношения (20.9), при изменении  $r_0$  ширина зоны изменяется как  $r_0^{-5}$ . В теории ЛКАО  $E_d$  было равно  $8V_{ss}$ , что означало пропорциональность  $r_0^{-2}$ . Оказывается, на этот результат не влияет учет более далеких соседних атомов или *p*-состояний. Мы воспользуемся этой зависимостью, хотя в численных расчетах Петифора [190] предполагалась более слабая зависимость от  $r$ .

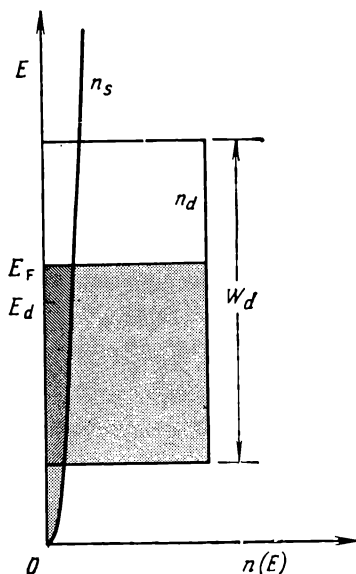


Рис. 20.11. Схематическая плотность электронных состояний осмия, полученная по параметрам из ОПСЭ. Она соответствует рис. 20.8, б. Плотности состояний *d*-типа  $n_d$  и плотности состояний *s*-типа  $n_s$  изображены отдельно. Показана степень заполнения состояний в каждом случае.

Ширина  $d$ -зоны  $W_d$  и ее средняя энергия  $E_d$  (в эВ).  $Z_s$ —число свободных электронов, найденное в задаче 20.3.  
 $\Gamma$ — ширина резонанса (в эВ)

| Параметр | Столбец и элемент |       |       |       |       |       |       |          |          |  |  |
|----------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|--|--|
|          | $D_3$             | $D_4$ | $D_5$ | $D_6$ | $D_7$ | $D_8$ | $D_9$ | $D_{10}$ | $D_{11}$ |  |  |
|          | Sc                | Ti    | V     | Cr    | Mn    | Fe    | Co    | Ni       | Cu       |  |  |
| $W_d$    | 5,13              | 6,08  | 6,77  | 6,56  | 5,60  | 4,82  | 4,35  | 3,78     | 2,80     |  |  |
| $E_d$    | 7,05              | 7,76  | 8,13  | 8,01  | 7,91  | 7,64  | 7,36  | 6,91     | 5,90     |  |  |
| $Z_s$    | 0,46              | 0,58  | 0,69  | 0,76  | 0,82  | 0,84  | 0,84  | 0,81     | 1,00     |  |  |
| $\Gamma$ | 2,97              | 2,56  | 2,26  | 1,82  | 1,73  | 1,45  | 1,19  | 0,90     | 0,56     |  |  |
|          | Y                 | Zr    | Nb    | Mo    | Tc    | Ru    | Rh    | Pd       | Ag       |  |  |
| $W_d$    | 6,59              | 8,37  | 9,72  | 9,98  | 9,42  | 8,44  | 6,89  | 5,40     | 3,63     |  |  |
| $E_d$    | 6,75              | 7,17  | 7,29  | 7,12  | 6,67  | 6,02  | 5,08  | 4,52     | 2,49     |  |  |
| $Z_s$    | 0,39              | 0,47  | 0,57  | 0,67  | 0,72  | 0,73  | 0,66  | 0,59     | 1,00     |  |  |
| $\Gamma$ | 3,47              | 2,86  | 2,36  | 1,95  | 1,47  | 1,07  | 0,69  | 0,53     | 0,12     |  |  |
|          | Lu                | Hf    | Ta    | W     | Re    | Os    | Ir    | Pt       | Au       |  |  |
| $W_d$    | 7,81              | 9,56  | 11,12 | 11,44 | 11,02 | 10,31 | 8,71  | 7,00     | 5,28     |  |  |
| $E_d$    | 8,44              | 9,12  | 9,50  | 9,45  | 8,99  | 8,38  | 7,35  | 6,51     | 5,18     |  |  |
| $Z_s$    | 0,54              | 0,67  | 0,82  | 0,96  | 1,04  | 1,09  | 1,02  | 0,94     | 1,00     |  |  |
| $\Gamma$ | 5,62              | 4,87  | 4,48  | 3,98  | 3,22  | 2,57  | 1,88  | 1,46     | 0,86     |  |  |

Мы хотим найти зависимость полной энергии от объема, в частности зависимость энергии от значений величины  $W_d$ , которая линейно зависит от  $r_0$ . При вычислении этого вклада пренебрежем зависимостью  $Z_s$  от  $r_0$ , так как выигрыш в энергии, обусловленный переносом электрона между зонами вблизи уровня Ферми, пропорционален квадрату изменения  $Z_s$ . Отсюда следует, что предположение о зависимости  $E_d$  от  $r_0^{-2}$  не влияет на этот вклад в энергию.

Таким образом, зависимость полной энергии от  $r_0$  содержится в двух вкладах. Первый из них возникает за счет  $d$ -электронов, ширина зоны которых берется равной нулю при постоянном числе электронов и которые поэтому рассматриваются фактически как электроны остовов. Другой вклад дают остальные электроны (не  $d$ -типа). Он равен полной энергии свободных электронов в простом металле. Однако, как мы уже отмечали, использование модели псевдопотенциала пустых остовов в этом последнем случае приводит иногда к сложностям. Еще один вклад  $\delta E_b$ , связанный с  $d$ -электронами, равен отсчитанной от  $E_d$  сумме энергии  $d$ -электронов в зоне с шириной  $W_d$ . Эту энергию можно записать в явном виде, используя рис. 20.11, с помощью формул (20.10) и (20.11). Вклад в энергию в расчете на один атом от  $Z_d$  электронов, находящихся в  $d$ -зоне, дается выражением

$$\delta E_b = -\frac{W_d}{2} + Z_d \frac{W_d}{10} - \int_{-\frac{W_d}{2}}^{\frac{W_d}{2}} dE \left( \frac{10}{W_d} \right) E = 5W_d \left[ -\frac{Z_d}{10} + \left( \frac{Z_d}{10} \right)^2 \right], \quad (20.12)$$

которое эквивалентно полученному Фриделем [199]. Минимум этой энергии расположен при  $Z_d=5$ , что соответствует максимуму полной энергии связи, показанному на рис. 20.10. Из-за пропорциональности  $W_d$  величине  $r_0^{-5}$ , следующей из (20.9), энергия (20.12) быстро убывает при уменьшении  $r_0$ :

$$\frac{\partial \delta E_b}{\partial r_0} = \frac{25W_d}{r_0} \left[ \frac{Z_d}{10} - \left( \frac{Z_d}{10} \right)^2 \right]. \quad (20.13)$$

Этот эффект максимален для элементов из середины ряда переходных металлов, так как для них выражение в квадратных скобках в (20.13) имеет наибольшую величину. Такая сжимаемость решетки и рост полной энергии связи к середине ряда переходных металлов являются главными закономерностями, ясно видными из рис. 20.10. Долгое время считалось, что сжимаемость обусловлена энергией химической связи наполовину заполненной  $d$ -оболочки. Модель Фриделя ясно показывает, в чем суть дела в действительности.



Чтобы довести рассмотрение до численных результатов, нужно знать центральные силы взаимодействия, не связанные с электронами (см. 20.13). Предположение об одинаковой величине вкладов для всех членов ряда переходных металлов и определение параметров по модулю всестороннего сжатия для одного из металлов в сочетании с формулой (20.13) дает минимальное значение  $r_0$  в центре ряда. Разброс теоретических значений  $r_0$  имеет правильный порядок величины. Однако минимальное теоретическое значение  $r_0$  в ряду переходных металлов с незаполненными  $4d$ -оболочками соответствует молибдену, а не рутению. Такое же несоответствие имеет место и в других рядах. Для численного расчета  $r_0$  нужно поэтому использовать более сложное описание, например такое, которое использовал Петифор [190, 197].

Фридель заметил, что ширина  $d$ -зоны  $W_d$  слабо зависит от структуры кристалла, даже если плотность состояний оказывается чувствительной к ней. Именно по этой причине для рядов переходных металлов получаются плавные кривые даже при изменении структуры. По той же причине теплота плавления переходных металлов оказывается гораздо меньше теплоты сублимации. Величина энергии связи от структуры зависит слабо.

Дути и Петифор [200] рассмотрели  $d$ - и  $s$ -зоны для редкоземельных элементов и, подробно рассчитав плотность состояний для разных структур, нашли зависимость от кристаллической структуры (расчет выполнялся в приближении атомных сфер, рассмотренном в разд. 20.4). Они теоретически рассчитали последовательность четырех кристаллических структур, которые возникают при увеличении давления или при уменьшении атомного номера в ряде редкоземельных элементов.

Йохансон и Розенгрэн [201] связали такую корреляцию с отношением объема остова к объему атома. Однако Дути и Петифор в отличие от них считают, что важно только число электронов в  $d$ -зоне, которое лишь случайно связано и с объемом остова.

#### 20.4. МТ-МЕТОД И ПРИБЛИЖЕНИЕ АТОМНЫХ СФЕР

И энергетические зоны, и целый ряд других физических характеристик были рассмотрены здесь с помощью метода ЛКАО, в котором матричные элементы выражаются формулами вида (20.6). Обсудим теперь происхождение этих формул и рассмотрим электронную структуру, которая потребуется для расчета других физических величин. Выражения для матричных элементов были фактически получены методом псевдопотенциала для переходных металлов. Но основные результаты можно получить в приближении, когда потенциал считается сферически-

симметричным в сферической области вблизи каждого атома и постоянным в промежутках между атомами<sup>1)</sup>). С него мы и начнем наше обсуждение. Основная идея этого приближения лежит в основе метода псевдопотенциала для вычисления межатомных матричных элементов переходных металлов. Весь анализ этого и следующих разделов похож на теорию свободных электронов, которой мы пользовались для определения вида и величины матричных элементов теории ЛКАО, а получающиеся здесь следствия не менее важны и многообразны, чем там.

### Метод Вигнера — Зейтца

Волновые функции МТ-метода по основным своим свойствам похожи на волновые функции из давней работы Вигнера и Зейтца [202], в которой рассчитывалась зонная структура щелочных металлов. Они рассматривали элементарную ячейку с одним атомом, в которой потенциал считался почти сферически-симметричным, т. е. рассматривалась только область вблизи данного атома, присутствие же других атомов не учитывалось. Затем они заменили элементарные ячейки сферами такого же объема. Это и есть сферы радиуса  $r_0$ , которые мы вводили при рассмотрении простых металлов. Для гранецентрированной кубической решетки соответствующая картина изображена на рис. 20.12. Вигнер и Зейтц искали энергию у дна зоны, т. е. состояние  $\Gamma_1$  для такой сферической ячейки, а затем

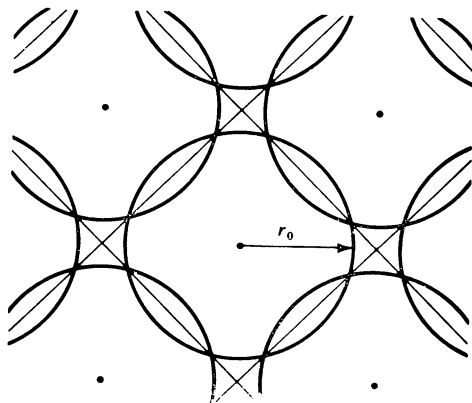


Рис. 20.12. Сечение гранецентрированной кубической решетки плоскостью (100). Вблизи каждого атома построены атомная ячейка и атомная сфера равного объема.

<sup>1)</sup> В литературе на английском языке такой потенциал называют «muffin-tin potential», т. е. потенциал в виде противня с лунками для выпекания булочек, сокращенно МТ-потенциал. — *Прим. перев.*

по ней находили полную энергию связи кристалла. Впоследствии Андерсен [203] использовал такие же сферические ячейки и нашел средние энергии зон для переходных металлов и их ширины. Это приближение он назвал приближением атомных сфер. По состояниям атомных сфер он построил локализованные орбитали; они-то и называются орбиталями МТ-метода или МТ-орбиталями. По своим свойствам они похожи на орбитали метода ЛКАО. По этим МТ-орбиталям можно найти матричные элементы метода ЛКАО. Мы рассмотрим сначала их свойства, а затем вернемся к обсуждению приближения атомных сфер.

### Волновые функции МТ-метода

Из рис. 20.13, *а* видно, что атомные волновые функции быстро спадают с расстоянием до нуля. Соответствующий атомный потенциал изображен в нижней части этого рисунка. В кристалле из-за наличия соседних атомов возникает дополнительный вклад в потенциал, который изображен штриховой линией в нижней части рис. 20.13, *а*. Поэтому пользоваться волновыми функциями потенциала, который монотонно растет при больших  $r$ , неправильно. Обычный прием, устраняющий эту сложность, состоит в использовании МТ-потенциала, который считается сферически-симметричным вблизи атомов в сфере радиуса  $r_{\text{MT}}$  (радиус МТ-потенциала) и постоянным в пространстве между сферами. Геометрическое построение этого потенциала возможно только в том случае, когда радиус  $r_{\text{MT}}$  настолько мал, что сферы не перекрываются. По-видимому, радиус сферы должен вписываться в атомную ячейку.

В связи с этим можно сделать два важных замечания. Во-первых, так как это приближение имеет физический смысл для некоторого интервала значений  $r_{\text{MT}}$ , наши физические результаты должны не зависеть от  $r_{\text{MT}}$ . Это приводит к важным следствиям при определении зависимости физических величин от объема. Во-вторых, опыт численных расчетов показал, что при последовательном нахождении подробных аналитических результатов (или результатов численных расчетов на ЭВМ) в области больших значений  $r_{\text{MT}}$ , соответствующих перекрывающимся сферам, лучшее согласие с экспериментом получается при  $r_{\text{MT}} = r_0$ , где  $r_0$  — радиус атомной сферы (сферы Вигнера — Зейтца). Эти два требования на первый взгляд кажутся противоречивыми, но никаких вычислительных сложностей не создают. Желательно сохранять величину  $r_{\text{MT}}$  до конца расчетов, а в численных оценках брать  $r_{\text{MT}} = r_0$ .

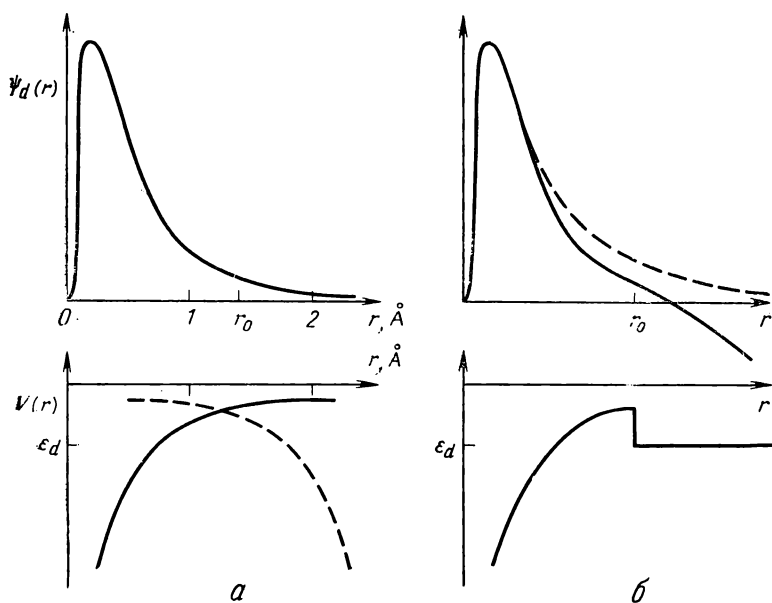


Рис. 20.13. *a* — атомная волновая функция  $d$ -орбитали хрома  $\psi_d(r)$ . Ниже показан потенциал  $V(r)$ , которому она соответствует;  $r_0$  — радиус атомной сферы. Штриховой линией изображен потенциал взаимодействия с ближайшим соседним атомом хрома.

*б* — Постоянный потенциал вне атомной сферы; его значение равно энергии  $d$ -состояния. С этим потенциалом рассчитана волновая функция, соответствующая этой энергии и изображенная на верхнем рисунке сплошной линией. Волновая функция уже не обращается в нуль на больших расстояниях и ведет себя как  $Ar^2 + Br^{-3}$ . Вычитая  $Ar^2$  из этой волновой функции и выполняя перенормировку, мы получаем МТ-орбиталь, которая изображена на верхнем рисунке штриховой линией.

Андерсен пользовался волновыми функциями атомного типа, определяющимися по потенциалу, который равен потенциалу атома при  $r \leq r_{\text{MT}}$  и константе при  $r > r_{\text{MT}}$ . По-видимому, такое приближение описывает металл лучше, чем точные атомные волновые функции. Для каждого значения энергии волновую функцию можно получить интегрированием уравнения Шредингера по радиальной переменной от центра сферы МТ-потенциала. Решение общего вида вне сферы затем сшивается при  $r_{\text{MT}}$  с решением внутри сферы. Оно зависит от вида решения внутри сферы через значение производной от волновой функции и значения самой волновой функции в точке  $r_{\text{MT}}$ , найденные интегрированием в пределах сферы.

Форма волновой функции снаружи определяется величиной постоянного потенциала вне сферы. Андерсен установил, что

результаты почти не зависят от величины этого потенциала, и брал их для простоты равными энергии рассматриваемого состояния. Таким образом, кинетическая энергия в этой области оказалась равной нулю. Такой потенциал изображен на рис. 20.13, б. Как мы увидим в этом и следующем разделах, последствия такого выбора потенциала оказываются очень важными. Общее решение уравнения Шредингера в этом случае имеет вид

$$\psi_{lm}(r) = \left[ A \left( \frac{r}{r_{MT}} \right)^l + B \left( \frac{r}{r_{MT}} \right)^{-(l+1)} \right] Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (20.14)$$

при  $r \geq r_{MT}$ .

Здесь  $A$  и  $B$  выбираются из условия сшивания на сфере волновой функции  $(A+B)$  и ее производной  $[lA - (l+1)B] \frac{1}{r_{MT}}$ .

Чтобы получить правильные сильно локализованные волновые функции, Андерсен вычел величину  $A(r/r_{MT})^l$  из решения, справедливого при всех значениях  $r$ . Затем он приравнял  $r_{MT}$  величине  $r_0$  и нашел постоянный множитель из условия нормировки. Такую орбиталь он назвал *MT-орбиталью*. Она изображена на рис. 20.13, б. Эта орбиталь является решением вне сферы, гладко сшивающимся на сфере с решением внутри сферы, но внутри сферы оно уже решением не является.

### Матричные элементы по MT-орбиталям

Основная идея MT-метода состоит в том, чтобы построить такие же линейные комбинации MT-орбиталей, как в методе сильной связи [см. (20.1)], и потребовать, чтобы «хвосты» всех соседних MT-орбиталей компенсировали слагаемое  $-A(r/r_{MT})^l$ , добавленное к потенциалу центральной сферы. В результате мы получаем решение уравнения Шредингера, которое справедливо везде, но вычисления теперь сводятся к расчетам в пределах одной сферы. Условие того, что величина  $-A(r/r_{MT})^l$  скомпенсирована, получается таким же, как условие (20.3) в теории ЛКАО, в котором величина  $H_{\alpha\beta}/E_k$  заменена коэффициентом в разложении «хвостов» от соседних атомов по сферическим функциям центральной ячейки. Такая постановка задачи дает быстрый и эффективный метод расчетов зонной структуры, и, кроме того, она позволяет выполнить ряд приближенных оценок. Здесь нас больше всего интересует связь коэффициентов разложения с межатомными матричными элементами теории ЛКАО, которая позволяет оценить относительно величину различных матричных элементов и последовательно установить все параметры теории ЛКАО. Такая работа была сделана Андерсеном, Клозе и Нолом [204] и Петифором [190].

Вычисление этих коэффициентов можно легко выполнить, и мы сделаем это на примере матричных элементов  $pp$ -типа. Рассмотрим МТ-орбиталь с симметрией  $z/r$ , которая получается вычитанием  $Az/r_{MT}$  из решения уравнения Шредингера. Такая МТ-орбиталь равна  $Br_{MT}^2 z/r^3$  при  $r \gg r_{MT}$ . Рассмотрим такую же МТ-орбиталь с центром на соседнем атоме, находящемся на расстоянии  $d = [00d]$ . Хвост этой орбитали можно найти, если записать разложение функции  $\psi_{MT}$  вблизи центрального атома:

$$\psi_{MT} = B \frac{r_{MT}^2 (r-d) \cdot d}{|r-d|^3 d} = -Br_{MT}^2 \frac{1}{d^2} + \frac{2z}{d^3} + \dots \quad (20.15)$$

Отношение слагаемого, пропорционального  $z$ , к вычитаемой величине  $Az/r_{MT}$  равно  $-2Br_{MT}^3/d^3 A$ . В теории МТ-орбиталей это отношение играет такую же роль, что и отношение  $H_{\alpha\beta}$  к энергии состояния в теории ЛКАО. Здесь выбрана геометрия, которая соответствует матричному элементу  $V_{pp\sigma}$ . Если бы мы взяли соседний атом в положении  $[d, 0, 0]$ , то ряд для хвоста волновой функции начинался бы с  $Bzr_{MT}^2/d^3$ , а отношение  $Br_{MT}^3/d^3 A$  соответствовало матричному элементу  $V_{pp\pi}$ . Из этого можно сделать два вывода. Во-первых, мы видим, что  $V_{pp\sigma} = -2V_{pp\pi}$  (к этому соотношению мы еще вернемся), и, во-вторых, отсюда следует зависимость матричного элемента по  $p$ -состояниям от расстояния  $(r_{MT}/d)^3$ . Легко обобщить эту зависимость от расстояния на случай матричных элементов между орбиталью с квантовым числом момента импульса  $l$  и орбиталью с квантовым числом  $l'$ . Соответствующее рассмотрение дает

$$V_{ll'm} = C_{ll'm} d^{-(l+l'+1)}. \quad (20.16)$$

Найденные выше матричные элементы типа  $V_{ppm}$  являются частным случаем соотношения (20.16). Коэффициент  $C_{ll'm}$  содержит множитель  $r_{MT}^{l+l'+1}$  и изменяется от одного металла к другому. Это изменение определяется отношением сферической части волновой функции при заданных  $l$  и  $l'$  к ее производной, взятым на расстоянии, равном радиусу МТ-потенциала. Возражение Андерсена состояло в том, что такой матричный элемент не должен зависеть от радиуса МТ-потенциала, и, следовательно, коэффициент  $C_{ll'm}$  для каждого металла должен зависеть только от своих трех индексов  $ll'm$ . В частности, он не должен зависеть от объема. Именно по этой причине мы сохраняли зависимость от радиуса  $r_{MT}$  в явном виде и не считали радиус равным  $r_0$ , что сразу дало бы зависимость от объема. Соображения Андерсена привели к выводу, что любая возможная зависимость от объема приблизительно компенсируется. Это очень важное заключение, следующее прямо из

предположения о независимости матричного элемента от  $\Gamma_{MT}$ . Отсюда следует, что изменение матричного элемента при переходе от одной пары атомов в металле к другой паре при фиксированном объеме равно изменению матричного элемента для данной пары при изменении расстояния между атомами в результате сжатия. Инвариантность такого типа имела в виду, когда мы брали матричные элементы только между  $s$ - и  $p$ -состояниями в виде  $\eta_{ll'm} \hbar^2 / (md^2)$ .

Если применить соотношение (20.16) к  $s$ - и  $p$ -состояниям, видно, что для  $V_{ss\sigma}$  получается зависимость  $d^{-1}$ , для  $V_{sp\sigma}$  — зависимость  $d^{-2}$  и для  $V_{pp\sigma}$  и  $V_{pp\pi}$  — зависимость  $d^{-3}$ . В приближении свободных электронов для всех трех матричных элементов получается зависимость  $d^{-2}$ . Это не удивительно: такое уменьшение с расстоянием по закону  $d^{-(l+l'+1)}$  не дает конечного сходящегося результата при суммировании по всем ближайшим соседям. (Отметим, что сумму по всем соседним атомам на больших расстояниях можно заменить интегралом по объему  $1/\Omega_0 \int 4\pi r^2 dr$ . Даже если матричный элемент в подынтегральном выражении пропорционален  $r^{-3} = d^{-3}$ , интегрирование дает  $\ln r$ , который обращается в бесконечность на верхнем пределе.) Нужно несколько изменить рассуждения, если производить учет только ближайших соседей. Для  $s$ - и  $p$ -состояний это было сделано с помощью теории свободных электронов, которая привела для матричных элементов соседних атомов к зависимости  $d^{-2}$ , как если бы оба состояния имели квантовое число  $l=1/2$ .

Матричные элементы  $dd$ -типа в бесконечность не обращаются, так как они спадают с расстоянием по закону  $d^{-5}$  [см. (20.16)]. Мы запишем выражение для матричного элемента  $dd$ -типа в форме, которая более ясно демонстрирует установленные свойства матричных элементов:

$$V_{ddm} = \eta_{ddm} \frac{\hbar^2 r_d^3}{md^5}. \quad (20.17)$$

Здесь  $r_d$  имеет размерность длины; тогда  $\eta_{ddm}$  — безразмерная величина, если  $V_{ddm}$  имеет размерность энергии. Отношение различных коэффициентов  $\eta_{ddm}$ , согласно МТ-теории, не зависит от материала, поэтому мы считаем их универсальными константами. Радиус  $r_d$  имеет характерное для каждого элемента значение. При такой записи в матричном элементе зависимость от материала и зависимость от  $m$  выделены. Именно такая запись использовалась в разд. 20.1 при выводе матричных элементов (20.6).

Теория МТ-орбиталей позволяет найти также отношение параметров  $\eta_{dd\sigma}$ ,  $\eta_{dd\pi}$ ,  $\eta_{dd\delta}$  таким же способом, которым мы

уже нашли отношение  $\eta_{pp\sigma}$  к  $\eta_{pp\pi}$ . При этом коэффициент пропорциональности зависит от выбора  $r_d$ . В следующем разделе мы еще раз получим выражение (20.17) из теории псевдопотенциала и дадим там соответствующее определение  $r_d$ . При этом легко найти величины  $\eta_{ddm}$ , соотношение между которыми окажется таким же, как в теории МТ-орбиталей (Андерсен, Клозе и Нол [204]).

Из теории МТ-орбиталей (Андерсен, Джепсен [191]) также следует, что матричные элементы между состояниями с разными  $l$  (или между состояниями атомов разных сортов) соотносятся друг с другом как среднее геометрическое матричных элементов, найденных для каждого состояния в отдельности. Это следует с очевидностью из выполненного ранее вывода матричных элементов  $pp$ -типа. А отсюда следует, что для сплавов матричные элементы между  $d$ -состояниями атома сорта 1 и атома сорта 2 равны

$$V_{ddm}^{1,2} = \eta_{ddm} \frac{\hbar^2 (r_d^{(1)} r_d^{(2)})^{3/2}}{md^3}. \quad (20.18)$$

Можно высказать соображение и о форме матричных элементов  $sd$ - и  $pd$ -типа. Мы уже видели, что можно взять  $l=1/2$  и для  $s$ -, и для  $p$ -состояния, что дает для матричных элементов  $ss$ -,  $pp$ - и  $sp$ -типа зависимость  $\hbar^2/(md^2)$ . Тогда матричные элементы  $ld$ -типа имеют вид

$$V_{ldm} = \eta_{ldm} \frac{\hbar^2 r_d^{3/2}}{md^{7/2}}, \quad (20.19)$$

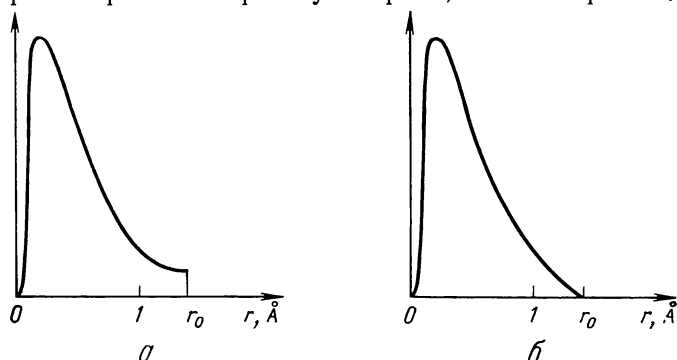
где коэффициенты  $\eta_{sd\sigma}$ ,  $\eta_{pd\sigma}$  и  $\eta_{pd\pi}$  являются универсальными безразмерными константами.

Такие выражения для матричных элементов получены с помощью наводящих соображений. Они отличаются по форме от результата Андерсена и Джепсена (20.16). В разд. 20.5, используя теорию псевдопотенциала для переходных металлов, мы покажем, как вычисляются такие матричные элементы, и убедимся в правильности найденного нами выражения для  $\eta_{ldm}$ . Для значений  $l=0$  или 1 теория МТ-орбиталей позволяет найти только отношение  $\eta_{pd\sigma}/\eta_{pd\pi}$ , так как в ней можно только сравнивать матричные элементы с одинаковой зависимостью типа  $d^{-(l+l'+1)}$ . Это отношение оказывается равным  $-3^{1/2}$ , но мы пользуемся большим значением ( $-2,17$ ), полученным в гл. 19 из сравнения с точными зонами для перовскита. Мы видели также, что из теории МТ-орбиталей получается соотношение  $\eta_{pp\sigma} = -2\eta_{pp\pi}$  вместо соотношения  $\eta_{pp\sigma} = 4\eta_{pp\pi}$ , которое мы получали подгонкой к точным зонам полупроводников.



### Приближение атомных сфер

Рассмотрим теперь параметры  $W_d$  и  $E_d$  или  $r_d$  и  $k_d$  для конкретных материалов. Мы определили величину  $W_d$  для объемноцентрированного кубического кристалла как разность зонных энергий  $H_{12}$  и  $H_{25}'$ . Для соответствующего волнового вектора  $2\pi/a$  [100] фазовые множители в (20.1) имеют при учете ближайших соседей противоположные знаки. Теоретико-групповой анализ этих состояний или анализ полученных выше приближенных выражений показывает, что волновые функции с индексом  $H_{25}'$  обращаются в нуль на плоскости, делящей пополам расстояние до ближайшего соседнего атома, а для волновых функций с индексом  $H_{12}$  на этой плоскости равна нулю производная по нормали. Таким образом, обе эти энергии можно получить из уравнения Шредингера для атомной ячейки с граничными условиями указанного типа. Андерсен [203] заменил ячейку сферой равного объема, так же как это делали Вигнер и Зейтц [202]. Затем он взял нулевые граничные условия для волновой функции и ее нормальной производной и получил энергию потолка и дна  $d$ -зоны, а по ним, следовательно, и  $W_d$ . Соответствующие пояснения даны на рис. 20.14. Положение центра каждой зоны он нашел из условия того, что МТ-орбиталь для заданного значения энергии должна быть решением уравнения Шредингера как вне, так и внутри сферы. Отсюда следует, что отношение радиальной производной к самой волновой функции на сфере должно быть равно  $-(l+1)/r_0$ . Эта энергия играет в теории ту же роль, что и энергия  $\epsilon_l$  в тео-



**Рис. 20.14.** Минимальное значение энергии в  $d$ -зоне, полученное в приближении атомных сфер. При  $r < r_0$  использован потенциал, изображенный на рис. 20.13, а. Взято значение энергии, которое соответствует нулю производной от волновой функции при  $r=r_0$  (см. рис. а). Энергия потолка  $d$ -зоны получается из условия, что волновая функция обращается в нуль при  $r=r_0$  (см. рис. б). Энергия центральной части зоны получается из требования, чтобы соответствующее интегрирование в МТ-потенциале из рис. 20.13, б не давало бы вклада, растущего как  $r^2$  (т. е.  $A=0$ ).

рии ЛКАО, и имеет смысл средней энергии зоны. В приближении атомных сфер все значения энергий получаются интегрированием сферического потенциала по радиальной переменной. Эти расчеты для всех переходных металлов были сделаны Андерсеном и Джепсеном [191]. Чтобы вычислить величины  $E_d$ ,  $W_d$ , нужно несколько уменьшить входящие в их теорию параметры. Например, они ввели эффективную массу  $m_d$  как коэффициент пропорциональности при определении зонной энергии, т. е.  $W_d$  считалось пропорциональным  $\hbar^2/m_d r_0^2$ . Масса  $m_d$  вычислялась для значения  $r_0$ , взятого из эксперимента. Коэффициент пропорциональности равен приблизительно 25/2 [Петифор [190], уравнение (10)]. Мы взяли близкое к этому значение, а именно  $W_d = 12,39 \hbar^2/m_d r_0^2$ , чтобы отсюда получались правильные зоны для хрома. Об этом мы уже говорили в предыдущем разделе. Получившиеся значения  $W_d$  для всех переходных металлов приведены в табл. 20.4. Они были получены по значениям  $r_0$  (приведенным также и в ОПСЭ) и  $m_d$  из работы Андерсена и Джепсена [191]. Найденные по этим параметрам значения  $r_d$  из (20.9) также указаны в ОПСЭ.

Вычисление  $E_d$  по данным Андерсена и Джепсена не вполне однозначно. В их теорию входит энергетическое расстояние между центрами  $d$ - и  $s$ -зон, а  $E_d$  — это энергетическая разность между центром  $d$ -зоны и *дном*  $s$ -зоны. Следовательно, мы должны добавить полуширину  $s$ -зоны, пропорциональную  $\hbar^2/m_s r_0^2$ . Для  $m_s$  было использовано значение Андерсена и Джепсена [191], а коэффициент пропорциональности был взят равным числу 1,08, которое является средним из трех чисел, необходимых для получения значений  $E_d$  для трех объемно-центрированных кубических кристаллов из табл. 20.3. Это и приводит к данным табл. 20.4. Чтобы найти значения  $k_d$ , приведенные в ОПСЭ,  $E_d$  полагалось равным  $\hbar^2 k_d^2 / 2m_s$ , где  $m_s$  было получено из формулы (20.48). Так как приближение атомных сфер может прямо давать оба заложенных в теорию параметра, то предложенный способ определения  $W_d$  и  $E_d$  позволяет просто получить несколько меньшие значения параметров.

Мы пользовались приближением атомных сфер только для определения значений  $W_d$  и  $E_d$ . Но этим методом можно воспользоваться и для более сложных расчетов, например таких, которые были сделаны Петифором [190, 197] для ряда переходных металлов с незаполненными  $4d$ -оболочками.

#### Перенормированная атомная теория

Ватсон, Эренрейх и Ходжес [205] предложили подход, который тесно связан с приближением атомных сфер и носит название *перенормированной атомной теории* (см. также:

работы Ватсона и Эренрейха [206], Ходжеса и др. [207] и особенно Джилата, Эренрейха и Ватсона [208]). Это название дано по методу построения потенциала. Плотность заряда каждого атома вычислялась по волновым функциям, которые обрезались либо сферой Вигнера — Зейтца, либо атомной сферой. Затем плотность заряда каждого состояния домножалась на такой коэффициент (перенормировалась), чтобы скомпенсировать отброшенную плотность заряда за пределами сферы.

Найденное при этом значение электронной плотности является приближенным. Вычисленная по такой плотности заряда потенциальная энергия, учитывающая также и обменную энергию свободных электронов, оказалась очень хорошей. Минимальные и максимальные энергии всех зон были получены описанными выше методами путем решения уравнения Шредингера со сферическим потенциалом и с граничными условиями на атомной сфере, наложенными на связывающие и анти-связывающие состояния. Тогда энергию Ферми, отсчитанную от дна зоны проводимости, можно найти остроумным методом, предложенным Ллойдом [209]. Если единственная представляющая интерес зона является зоной свободных электронов, то энергию Ферми можно найти прямо по известной средней электронной плотности. По теории свободных электронов она равна  $-\hbar^2 k_F^2 / 2m$ , где  $k_F$  задается выражением (15.4). Однако учет потенциальной энергии каждого атома приводит к появлению  $d$ -зон и, следовательно, к появлению вблизи каждого атома дополнительных электронов. Числа таких локализованных электронов на уровнях атома вплоть до пороговой энергии можно найти по сдвигу фазы, обсуждающемуся в разд. 20.5, с помощью правила сумм Фриделя (20.56). Эту величину как функцию энергии можно получить по потенциалу внутри атомной сферы, а энергия Ферми при этом определяется по полному числу имеющихся на атоме электронов ( $n$  электронов на атом для столбца  $Dn$  ряда переходных металлов) без расчета зонной структуры. Приближенный расчет такого типа мы уже делали в разд. 20.3, где задавали очень простую модель для плотности состояний и рассчитывали по ней  $Z_s$ .

### Когерентный потенциал

По-видимому стоит упомянуть метод, которым можно описывать также электронную структуру сплавов переходных металлов. Он называется *методом когерентного потенциала* (Совен [210], Велички и др. [211]; см. также обзор Каллауэя [212], стр. 440). Идея этого метода состоит в замене области вне каждой из атомных сфер некоторой эффективной средой так, чтобы задача снова сводилась к рассмотрению одной-

единственной сферы. Однако свойства этой эффективной среды для данной сферы определяются всеми прочими сферами, и можно построить условие самосогласования, состоящее в том, что в эффективной среде в среднем нет рассеяния данной рассматриваемой сферой. При решении этой задачи можно пользоваться методом, который не является методом теории возмущений (например, по псевдопотенциалу); он эффективен в том случае, когда потенциалы отдельных атомов настолько велики, что создают локализованные состояния или новые зоны. Теория когерентного потенциала довольно сложна и идейно, и математически. Мы не можем здесь ею воспользоваться и поэтому не будем рассматривать подробно.

## 20.5. *d*-РЕЗОНАНСЫ И ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Обсудим теперь два других возможных подхода к описанию электронной структуры *d*-состояний. Они связаны друг с другом математической процедурой, но, как это было при рассмотрении ковалентных кристаллов методом ЛКАО и методом псевдопотенциала, при обсуждении разных вопросов уместными оказываются различные приближенные методы.

### Теория рассеяния

Построим сферы вокруг всех атомов переходного металла. В качестве модели потенциала возьмем МТ-потенциал, построенный в промежутке между сферами и сферически-симметричный внутри сфер. В этом разделе удобнее считать, что сферы не перекрываются. Имея такую картину металла, можно вполне строго считать электроны между сферами свободными, а влияние сфер учесть, рассматривая рассеяние свободных электронов на них. При этом весь эффект от сфер содержится в граничных условиях, наложенных на волновые функции на границе сфер. Эта процедура очень похожа на то, что мы делали в методе псевдопотенциала, однако при рассмотрении *d*-зон сложность их электронной структуры находит свое отражение в сложном характере рассеяния. Этот эффект можно понять, рассматривая единственный атом, который для удобства можно поместить в центре большой сферы (много большей объема атома) радиуса  $R$ . Потенциал берется постоянным при  $r_{\text{MT}} < r < R$ . Волновую функцию системы можно построить в виде разложения по сферическим функциям  $Y_l^m$ , причем структура *d*-состояния требует учета только состояний с  $l=2$ .

Решение соответствующего уравнения для радиальной части волновой функции хорошо известно (см., например, книгу

Шиффа [103]). Вне атомных сфер имеются два независимых решения: сферические функции Бесселя  $j_l(kr)$  и функции Неймана  $n_l(kr)$ . Эти функции соответствуют энергии  $\hbar^2 k^2/2m$ . Для простоты их можно просто представлять как синус и косинус соответственно. Тогда общее решение вне сферы можно записать в виде

$$R_l(r) = A [\cos \delta_l \cdot j_l(kr) - \sin \delta_l \cdot n_l(kr)]. \quad (20.20)$$

Две произвольные постоянные записаны как  $A \cos \delta_l$  и  $-A \sin \delta_l$ . Асимптотическая форма этого решения при больших  $r$  (см. книгу Шиффа [103]) имеет вид

$$R_l(r) \longrightarrow (kr)^{-1} A \sin \left( kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right). \quad (20.21)$$

Это решение должно обращаться в нуль на сфере радиуса  $R$  (т. е.  $R_l(R) = 0$ ) и удовлетворять граничным условиям на атомной сфере. Функция  $j_l(r)$  регулярна в начале координат. Поэтому, если потенциал постоянен вне сферы, точное решение будет просто равно  $j_l$ , т. е. «сдвиг фазы»  $\delta_l$  оказывается равным нулю. Наличие рассеивающего потенциала приводит к отличному от нуля сдвигу фазы, что видно в асимптотическом выражении (20.21), где действительно имеется отличный от нуля сдвиг фазы синусоидальных колебаний.

Влияние рассеивающего центра при  $l=2$  полностью определяется соответствующим значением  $\delta_l$ , зависящим от энергии. Именно в таком смысле вместо  $d$ -состояний говорят о  $d$ -резонансе, который дает сдвиг фазы. Для энергии  $E$  вблизи резонансной энергии  $E_d$  он имеет вид

$$\operatorname{tg} \delta_l(E) = \frac{\Gamma}{2} \left| (E_d - E), \right. \quad (20.22)$$

где  $\Gamma$  — константа (см., книгу Мессиа [213]; более полное обсуждение можно найти в книге Харрисона [94], стр. 211). Таким образом,  $d$ -резонанс определяется двумя параметрами  $E_d$  и  $\Gamma$  точно так же, как в предыдущем рассмотрении  $d$ -зоны определялись двумя параметрами  $E_d$  и  $W_d$ . Ниже мы установим связь  $\Gamma$  и  $W_d$ , но до этого посмотрим, к каким следствиям приводит наличие фазового сдвига, в частности для резонанса (20.22).

Если рассеяния нет, то  $\delta_l$  обращается в нуль, и внешнее граничное условие оказывается выполненным, если  $(kR - \pi)$  равно целому кратному  $\pi$  [см. (20.21)]. Это дает набор уровней, похожий на уровни в простых металлах, определяемые условиями (15.2). Резонанс вида (20.22) дает сдвиг фазы, который возрастает от нуля до  $\pi$  при изменении энергии в интервале  $\Gamma$ . В результате этого в последовательность уровней

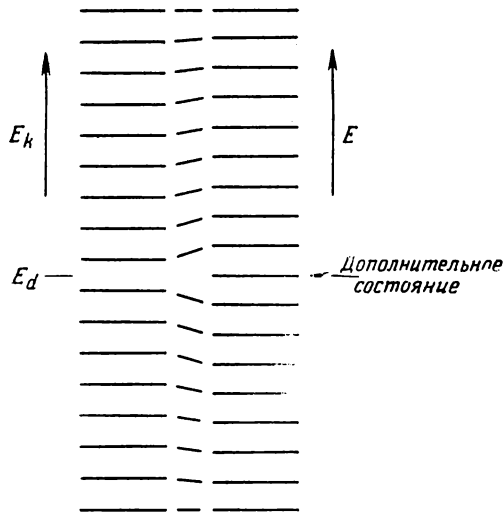


Рис. 20.15. Схема расположения уровней при наличии дополнительного уровня, связанного с резонансом в рассеянии.

«встраивается» дополнительный уровень, изображенный на рис. (20.15). Вдали от резонанса уровни, полученные с учетом рассеяния и без него, совпадают. Вблизи же резонанса имеется заметный сдвиг. В результате добавления атомного потенциала появляется пять дополнительных уровней (соответствующих пяти значениям  $m$ ).

Можно вычислить полное изменение энергии электронного газа (в зоне свободных электронов), обусловленное добавлением этого единственного атома. Внешнее граничное условие имеет вид

$$kR - \pi + \delta_l = (\text{целое число}) \cdot \pi. \quad (20.23)$$

Изменение энергии, связанное со сдвигом фазы  $\delta_l$ , равно

$$\delta E = \frac{\hbar^2 k}{m} \delta k = -\hbar^2 k \frac{\delta_l}{mR}. \quad (20.24)$$

Число уровней с учетом спина и всех компонент момента импульса в интервале  $dk$  равно

$$dn = \frac{R}{\pi} 2(2l+1) dk. \quad (20.25)$$

Таким образом, полное изменение энергии зоны можно записать в виде

$$\delta E_b = \int \delta E dn = -2(2l+1) \int_0^{E_F} dE \frac{\delta_l}{\pi}. \quad (20.26)$$

Если уровень Ферми расположен много ниже энергии резонанса, то  $\operatorname{tg} \delta_l$  можно заменить на  $\delta_l$  в (20.22). Тогда изменение энергии похоже на обычный результат теории возмущений:

$$\delta E_b = 2(2l+1) \int_0^{\Gamma} \frac{\Gamma/2\pi}{E - E_d} dE. \quad (20.27)$$

Если такой замены в (20.22) не делать, то мы можем рассмотреть с помощью этой формулы случай  $E_F$  вблизи резонанса, если записать знаменатель в виде  $E - E_d + i\Gamma/2$  и взять вещественную часть получившегося выражения (см. Мориарти [214]). Но для определения параметров нам будет достаточно выражения (20.27).

Установим теперь связь  $\Gamma$  с шириной зоны. Этот вывод был выполнен Хейне [215], который воспользовался такими же граничными условиями на атомной сфере, которые мы рассматривали в связи с приближением атомных сфер. Положение дна  $d$ -зоны определялось из условия равенства нулю на атомной сфере производной от волновой функции  $d$ -состояния для каждого атома:

$$\cos \delta_l \cdot j_l'(kr_0) - \sin \delta_l \cdot n_l'(kr_0) = 0. \quad (20.28)$$

Аналогично для определения положения потолка  $d$ -зоны приравняем нулю на границе атомной сферы волновую функцию

$$\cos \delta_l \cdot j_l(kr_0) - \sin \delta_l \cdot n_l(kr_0) = 0. \quad (20.29)$$

Из обоих уравнений мы можем определить  $\operatorname{tg} \delta_l$  и, используя, (20.22), найти обе интересующие нас энергии. Вычитая одну из другой, получаем

$$W_d = \frac{\Gamma}{2} \left( \frac{n_l'}{j_l'} - \frac{n_l}{j_l} \right). \quad (20.30)$$

Хейне выполнил разложение функции Бесселя по малому аргументу:  $j_2(\sigma) \rightarrow \sigma^2/15$ ,  $n_2(\sigma) \rightarrow -3/\sigma^3$  (см. книгу Шиффа [103], стр. 85) и вычислил энергию при значении волнового вектора, равном  $k_d$ . Это дает  $W_d = 225\Gamma/(4k_d^5 r_0^5)$ . Подставляя сюда второе равенство из (20.9), получаем

$$\Gamma = 0,1214 \hbar^2 k_d^5 r_0^3 / m. \quad (20.31)$$

Это и есть искомый результат. Возможность разложения по малому параметру в этом случае представляется сомнительной, так как характерное значение  $k_d r_0$  в этом случае равно 1,5. Вероятно, ее несколько оправдывают соображения Андерсена (разд. 20.4) о том, что плоскую часть МТ-потенциала можно

выбрать произвольно. Величину (20.31) можно вычислить по параметрам из ОПСЭ. Результаты такого расчета приведены в табл. 20.4. Получающееся значение равно 0,56 эВ для меди. Его следует сравнить с результатом Мориарти [216], равным 0,33 эВ. Вместо обозначения  $\Gamma$  Мориарти обозначил ширину резонанса через  $W_d$ . Видно, что для каждого ряда переходных металлов ширина резонанса  $\Gamma$  уменьшается слева направо.

На первый взгляд может показаться, что при выводе  $W_d$ , сделанном перед формулой (20.31) в предположении, что  $\Gamma$  и  $k_d$  не зависят от  $r_0$ , мы снова получаем пропорциональность  $W_d$  величине  $r_0^{-5}$ . В действительности, как мы уже указывали при обсуждении  $d$ -состояний в разд. 20.4, величина  $k_d$  пропорциональна  $r_0^{-1}$ . Следовательно, из (20.31) видно, что  $\Gamma$ , так же как и  $W_d$ , пропорционально  $r_0^{-5}$ .

### Псевдопотенциалы переходных металлов

Разложение по степеням  $\Gamma/(E_d - E_F)$  указывает на возможность рассмотрения резонансных явлений в рамках теории возмущений. Это позволяет применить теорию возмущений по псевдопотенциалу, построенную для простых металлов, к переходным металлам, что и было сделано Харрисоном [217]; применения метода псевдопотенциала подробно разработаны Мориарти [214, 216, 218, 219]. Однако конкретные расчеты были сделаны только для крайних элементов ряда переходных металлов, для которых использование такого разложения более обоснованно.

Применение метода псевдопотенциала к переходным металлам предшествовало их рассмотрению методом орбитальных поправок (см. приложение 5), хотя теория псевдопотенциала для переходных металлов по сути является частным случаем этого метода. В этом методе волновые функции записываются в виде суммы линейной комбинации плоских волн (или ортогонализированных плоских волн) и линейной комбинации атомных состояний  $d$ -типа. Если бы потенциал в металле был такой же, как в атоме, то атомные  $d$ -состояния были бы собственными функциями и для металла и не существовало бы матричных элементов гамильтониана с другими состояниями. На самом деле атомный потенциал в металле *отличается* от нулевой величины  $\delta V(\mathbf{r})$ , и существуют отличные от нуля матричные элементы  $\langle \mathbf{k} | H | d \rangle = \langle \mathbf{k} | \delta V | d \rangle$ , гибридирующие  $d$ -состояния с состояниями свободных электронов. Подробный анализ (Харрисон [217]) показывает, что истинное возмущение отличается от  $\delta V$  на константу. Потенциал гибридизации мож-



но взять в виде

$$\Delta(\mathbf{r}) = \delta V - \langle d | \delta V | d \rangle. \quad (20.32)$$

Отметим, что добавление константы к  $\delta V$  не изменяет матричного элемента  $\langle \mathbf{k} | \Delta | d \rangle$ , так как постоянный потенциал *не приводит* к связи состояний. Отметим также, что если бы  $|\mathbf{k}\rangle$  и  $|d\rangle$  были ортогональны, то  $\langle \mathbf{k} | \Delta | d \rangle$  было бы равно  $\langle \mathbf{k} | \delta V | d \rangle$ . Потенциал гибридизации изменяет энергию свободных электронов следующим образом:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle + \sum_d \frac{\langle \mathbf{k} | \Delta(\mathbf{r}) | d \rangle \langle d | \Delta(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle}{E_k - E_d}. \quad (20.33)$$

Таким образом, из-за гибридизации с  $d$ -состояниями псевдопотенциал заменяется на величину

$$W + \sum_d \frac{\Delta(\mathbf{r}) | d \rangle \langle d | \Delta(\mathbf{r})}{E_k - E_d}. \quad (20.34)$$

Слагаемое, учитывающее гибридизацию, можно записать в виде суммы вкладов отдельных атомов, т. е. так же, как это делалось в методе псевдопотенциала. Таким образом, гибридизация просто изменяет форм-фактор, связанный с взаимодействием различных плоских волн. Результат показан на рис. 20.16. (см. также статью Харрисона [217] и книгу Харрисона [94]). Будет показано, что диагональный матричный элемент, т. е. слагаемое, добавляемое к  $\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle$  в (20.33), дает вклад в эффективную массу.

Большой интерес здесь представляет теория Петифора [221], в которой псевдопотенциал, учитывающий гибридизацию, используется для получения связи между  $d$ -состояниями различных атомов через газ свободных электронов. При этом можно найти явный вид межатомных матричных элементов

$$V_{ddm} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle d' | \Delta | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \Delta | d \rangle}{(E_d - E_k)}, \quad (20.35)$$

где состояние  $|d'\rangle$  берется на соседнем атоме и оба состояния считаются имеющими одинаковое квантовое число проекции момента импульса  $m$  на ось, соединяющую ядра. Такое выражение получается прямо по теории возмущений, и оно использовалось Мориарти [219] для установления связи матричного элемента  $V_{ddm}$  с шириной резонанса. Мы воспользуемся более простыми выражениями, которые получаются из МТ-теории и которые также можно получить из формул Мориарти в соответствующем предельном случае.

Предположение Андерсена о том, что МТ-потенциал равен энергии  $d$ -состояния, которое в предыдущем разделе использо-

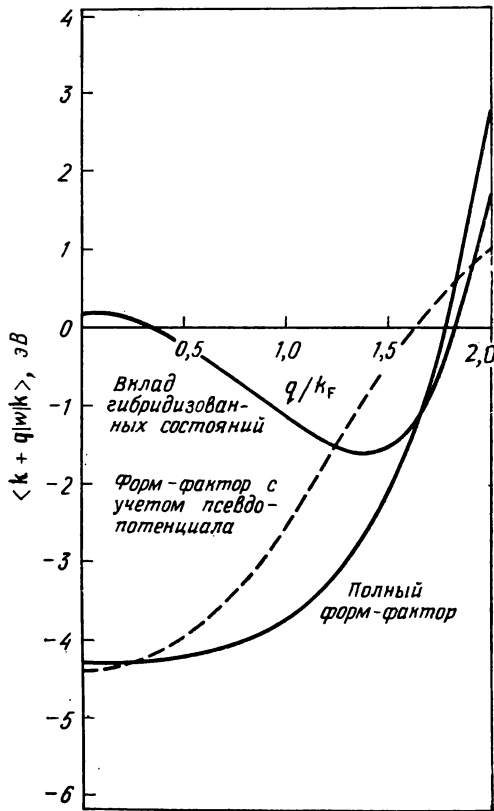


Рис. 20.16. Форм-фактор псевдопотенциала, вклад гибридизованных состояний и полный форм-фактор, полученные Мориарти [214, 216, 219] для меди. Здесь существенно усовершенствован учет обмена (Линдгрэн [220]) по сравнению с ранними работами Харрисона [94, 217] и работой Мориарти [218].

валось для получения МТ-орбиталей, применяется здесь дважды. (Этот анализ был сделан совсем недавно. См. работу Харрисона и Фройена [222].) Оно было использовано, во-первых, для получения матричного элемента  $\langle k | \Delta | d \rangle$  и, во-вторых, в равенстве  $E_d - E_k = -\hbar^2 k^2 / 2m$ , которое подставляется в (20.35). Начнем с вычисления матричного элемента  $\langle k | \Delta | d \rangle$ .

Вычисление матричного элемента, учитывающего гибридизацию

Предположим снова, что плоская часть МТ-потенциала равна энергии  $\epsilon_d$ , как мы это уже делали на рис. 20.13, б. Но теперь нужно взять МТ-радиус  $r_{MT} < r_0$ , так что потенциал оста-

нется непрерывным при  $r_{\text{MT}}$ . Измененная картина изображена на рис. 20.17. Выбирая такой МТ-потенциал в качестве потенциала металла, мы сразу видим, что разность потенциала в металле и потенциала свободного атома равна

$$\delta V(r) = \varepsilon_d - V_a(r) \quad \text{при } r \geq r_{\text{MT}}, \quad (20.36)$$

$$\delta V(r) = 0 \quad \text{при } r \leq r_{\text{MT}};$$

здесь  $V_a(r)$  — потенциал свободного атома.

Чтобы записать матричный элемент, возьмем систему координат с осью  $z$ , направленной по вектору из атома  $|d'\rangle$  в атом  $|d\rangle$ . Запишем волновую функцию  $d$ -состояния в виде (1.19):  $|d\rangle = |2, m\rangle = R_{n2}(r) Y_2^m(\theta_1, \varphi_1)$ . Плоскую волну, нормированную на объем системы  $\Omega$ , можно также представить в виде разложения по сферическим функциям, взятым относительно этого же атома. (Шифф [103], стр. 119). Таким образом,

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \left(\frac{4\pi}{\Omega}\right)^{1/2} \sum_l (2l+1)^{1/2} j_l(kr) Y_l^0(\theta_2, \varphi_2), \quad (20.37)$$

где углы в этом случае отсчитываются в системе координат, ось  $z$  которой направлена по  $\mathbf{k}$ . Эти сферические функции можно записать в системе координат  $\theta_1, \varphi_1$ , используя формулы (19.21) и (19.28). После выполнения интегрирования по углам остается только член с  $l=2$  и значениями  $m$ , соответствующими  $d$ -состояниям рассматриваемого атома:

$$\langle \mathbf{k} | \delta V | 2, m \rangle = \frac{4\pi}{V\Omega} Y_2^m(\theta_k, \varphi_k) \int_0^\infty j_2(kr) \delta V(r) R_{n2}(r) r^2 dr, \quad (20.38)$$

где  $\theta_k$  и  $\varphi_k$  задают ориентацию вектора  $\mathbf{k}$  относительно системы координат с осью  $z$  вдоль вектора, соединяющего ядра. Для завершения вычислений матричного элемента гибридного потенциала  $\Delta(r)$  запишем выражение

$$\langle 2, m | \delta V | 2, m \rangle = \int_0^\infty R_{n2}^2(r) \delta V r^2 dr \quad (20.39)$$

и

$$\langle \mathbf{k} | 2, m \rangle = \frac{4\pi}{V\Omega} Y_2^m(\theta_k, \varphi_k) \int_0^\infty j_2(kr) R_{n2}(r) r^2 dr. \quad (20.40)$$

Для численных расчетов удобно воспользоваться выражением (20.36) и затем с помощью уравнения Шредингера записать матричный элемент  $\delta V$  через матричный элемент оператора

кинетической энергии (Харрисон и Фройен [222]). Здесь же мы прямо воспользуемся результатами нашего расчета.

Наиболее существенно, что при заданном значении  $k$  интегралы, входящие в формулы (20.38) — (20.40), зависят только от потенциала и волновых функций свободных атомов и не содержат ни одного параметра металла. Прямо из предположения Андерсена получается важный вывод о виде потенциала (20.36). Вычисление сделано для сильно локализованного  $d$ -состояния, когда  $j_2(kr)$  можно разложить в ряд по малому значению аргумента и оставить старший член разложения  $k^2 r^2/15$ . Из (20.38) следует

$$\langle k | \delta V | 2, m \rangle = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} Y_2^m(\theta_k, \varphi_k)$$

$$\frac{k^2}{15} \int_0^\infty r^4 \delta V R_{n2}(r) dr. \quad (20.41)$$

Запишем объем кристалла как произведение числа атомов  $N_a$  на объем атомной ячейки  $4\pi r_0^3/3$ . Так как матричный элемент имеет размерность энергии, то интеграл должен иметь размерность длины в степени  $3/2$ , умноженной на  $\hbar^2/m$ . Такой же вид имеет и произведение  $\langle k | d \rangle \langle d | \delta V | d \rangle$ , содержащееся в  $\langle k | \Delta | d \rangle$ . Таким образом, гибридный матричный элемент можно записать в виде

$$\langle k | \Delta | 2, m \rangle = \frac{\hbar^2 k^3}{N_a^{1/2} m} \left( \frac{r_d}{r_0} \right)^{3/2} Y_2^m(\theta_k, \varphi_k), \quad (20.42)$$

где  $r_d$  — это радиус  $d$ -состояния, являющийся характеристикой атома. Его можно вычислить по имеющимся здесь интегралам и таблицам атомных  $d$ -орбиталей. Вместо этого мы нашли  $r_d$  из условия совпадения наших результатов с результатами приближения атомных сфер.

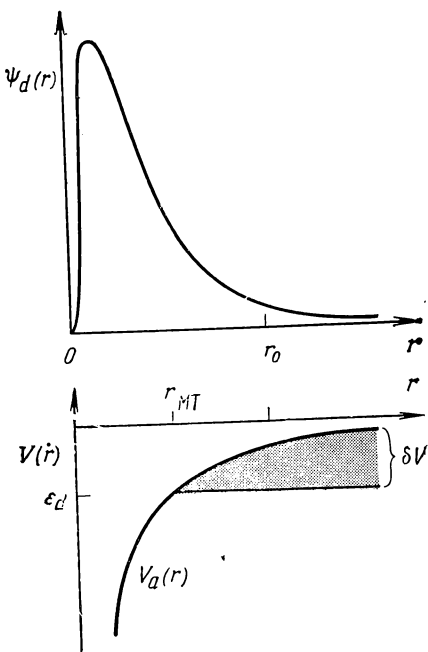


Рис. 20.17. Атомное  $d$ -состояние хрома и атомный потенциал  $V_a(r)$  из рис. 20.13. МТ-потенциал строится так, чтобы при  $r_{MT}$  потенциал был непрерывен и равен  $\epsilon_d$  при  $r \gg r_{MT}$ . Разность МТ-потенциала и  $V_a$  соответствует затемненной области и равна потенциалу, приводящему к гибридизации  $d$ -состояний.

Точность разложения по малым  $r$ , которое приводит к (20.41), можно проверить, если вычислить интеграл в (20.38). Это было сделано Харрисоном и Фроейном [222] и найдены довольно большие поправки, приводящие к дополнительным членам в (20.42), пропорциональным  $k^4$  и более высоким степеням  $k$ . Выбирая значения радиуса  $r_d$  в соответствии с окончательным значением ширины зоны  $W_d$ , найденным Андерсеном и Джепсеном [191], мы частично учитываем поправки на эти члены. При этом нам удается сохранить простую теорию, основанную на выражении (20.42). Имея это выражение и беря значения  $r_d$  из ОПСЭ, мы можем воспользоваться таким же методом псевдопотенциала, как и для простых металлов, но с псевдопотенциалом для переходных металлов вида (20.34).

### Межатомные матричные элементы

Интересно обсудить здесь выражение (20.35), дающее связь  $d$ -состояний различных атомов. Здесь  $E_k$  — энергия свободных электронов, отсчитываемая от плоской части МТ-потенциала. Согласно предположению Андерсена, эта плоская часть потенциала берется равной энергии  $d$ -электронов  $\varepsilon_d$ . Поэтому знаменатель в (20.35) равен просто  $-\hbar^2 k^2/2m$ . Если начало координат выбрать в атоме с состоянием  $|d'\rangle$ , то, чтобы пользоваться формулой (20.42), нам придется сдвинуть начало координат при вычислении второго матричного элемента гибридизованного потенциала. При этом возникает множитель  $e^{ik \cdot d}$ , где  $d$  — радиус-вектор второго атома. Тогда (20.35) примет вид

$$V_{ddm} = \frac{\hbar^4}{N_a m^2} \left( \frac{r_d}{r_0} \right)^3 \sum_k \frac{k^4 Y_2^{m*}(\theta_k, \varphi_k) Y_2^m(\theta_k, \varphi_k) e^{ik \cdot d}}{(-\hbar^2 k^2/2m)}. \quad (20.43)$$

От суммирования по волновому вектору можно перейти к интегралу по пространству волновых векторов с плотностью состояний в этом пространстве  $\Omega/(2\pi)^3 = N_a r_0^3/6\pi^2$ . Показатель степени  $k \cdot d$  равен  $kd \cos \theta_k$ ; сферические функции можно выразить через присоединенные полиномы Лежандра  $P_2^m(\cos \theta_k)$ .  $\cdot e^{im\varphi_k}$  (Шифф [103], стр. 80); интегрирование по  $\varphi_k$  выполняется. Тогда имеем

$$V_{ddm} = -\frac{5\hbar^2 r_d^3 (2 - |m|)!}{6\pi^2 m (2 + |m|)!} \int e^{ikd \cos \theta_k} P_2^m(\cos \theta_k)^2 \sin \theta d\theta k^4 dk. \quad (20.44)$$

Остающийся интеграл также можно взять, но вычисления довольно трудоемки. В подынтегральное выражение мы вместо присоединенного полинома Лежандра подставим полином чет-

вертой степени по  $\cos \theta_k$ . Основные члены в разложении для  $(P_2^m)^2$  равны  $9/4 \cos^4 \theta_k$ ,  $-9 \cos^4 \theta_k$  и  $9 \cos^4 \theta_k$  соответственно для  $m=0, 1$ , и  $2$ . Интеграл

$$\int_0^\pi e^{ikd \cos \theta_k} \cos^4 \theta_k \sin \theta_k d\theta_k$$

дает слагаемое  $4! 2 \sin kd / (kd)^5$  плюс еще члены, имеющие при  $k=0$  меньшую расходимость. Для вычисления интеграла по  $k$  мы замкнем контур в верхней полуплоскости. Из-за  $k^4$  в подынтегральной функции только этот вклад, расходящийся как  $1/k^5$ , имеет полюс. Окончательно интеграл равен величине  $4! \pi/d^5$ , умноженной соответственно на  $9/4$  для  $m=0$ , на  $-9$  для  $m=1$  и на  $9$  для  $m=2$ . Подставляя значение интеграла в (20.44), получаем

$$V_{ddm} = \eta_{ddm} \frac{\hbar^2 r_d^3}{md^5}, \quad (20.45)$$

где  $\eta_{ddm} = -45/\pi$ ,  $\eta_{dd\pi} = 30/\pi$  и  $\eta_{dd\delta} = -15/(2\pi)$ . Это и есть нужный результат, полученный точным вычислением интеграла в (20.43). Мы уже пользовались им при расчетах зонной структуры объемноцентрированного кубического кристалла по (20.8). Но теперь еще наряду с  $V_{dd\sigma}$  и  $V_{dd\pi}$  учтено  $V_{dd\delta}$ , что позволяет установить связь (20.9) между  $W_d$  и  $r_d$ . При расчетах зон, при построении ОПСЭ коэффициент  $\eta_{dd\delta}$ , который здесь равен  $1/6 \eta_{dd\sigma}$ , считался равным нулю. Коэффициенты  $\eta_{dd\sigma}$  и  $\eta_{dd\pi}$  были немного изменены, но так, чтобы сохранить прежнее соотношение между  $W_d$  и  $r_d$ . Точно такие же соотношения между разными матричными элементами были получены Андерсеном, Клозе и Нолом [204] методом МТ-орбиталей. Они нашли такую же зависимость  $d^{-5}$ . Теперь методом псевдопотенциала найдем связь с величиной  $r_d$ .

### Зоны свободных электронов

Методом псевдопотенциала можно получить зависимости и других зонных параметров от радиуса  $d$ -состояния  $r_d$ . Рассмотрим теперь электронную структуру, построенную с учетом  $d$ -состояний, которые связаны соотношением (20.45). Как видно из (20.33), эти состояния также взаимодействуют с зоной свободных электронов. Теперь, когда мы знаем вид гибридизованных матричных элементов, это соотношение требует проверки. Рассмотрим сначала энергию в точке  $k=0$ , где  $\hbar^2 k^2/2m=0$ . Так как  $\langle k | \Delta | d \rangle$  пропорционально  $k^2$ , то и этот вклад равен нулю. Энергия равна просто  $\langle 0 | W | 0 \rangle$ . Мы отсчитываем энер-

гию от плоской части МТ-потенциала, которая берется на уровне энергии  $d$ -состояния. Отсюда следует, что

$$\langle 0 | W | 0 \rangle = -E_d. \quad (20.46)$$

Рассмотрим теперь состояние с  $k \neq 0$ . Предположим, что, как и в простых металлах,  $\langle 0 | W | 0 \rangle$  не зависит от энергии. Последний член в (20.33) представляет наибольший интерес. Знаменатель можно записать в виде  $\hbar^2 k^2 / 2m$ . Тогда

$$\begin{aligned} \sum_d \frac{\langle k | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | k \rangle}{\hbar^2 k^2 / 2m} &= \\ = \frac{2\hbar^2 k^2 r_d^3}{N_a m r_0^3} \sum_d Y_2^m(\theta_k, \varphi_k)^* Y_2^m(\theta_k, \varphi_k). \end{aligned} \quad (20.47)$$

Значение волнового вектора  $k$  в сумме фиксировано, так что  $d$ -состояния можно строить относительно оси  $z$ , направленной по  $k$ . От нуля отличен только член с  $m=0$ . Стоящее под знаком суммы выражение в этом случае равно  $5/(4\pi)$ , (Шифф [103]). Для каждого из  $N_a$  атомов в сумме имеется один член, так что (20.47) равно

$$\sum_d \frac{\langle k | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | k \rangle}{\hbar^2 k^2 / 2m} = \frac{5\hbar^2 k^2 r_d^3}{\pi 2m r_0^3}.$$

Если этот вклад добавить в (20.33), то результат можно записать в виде  $\hbar^2 k^2 / 2m_s$ , где эффективная масса определяется соотношением

$$\frac{m_s}{m} = \left( 1 + \frac{5r_d^3}{\pi r_0^3} \right)^{-1}. \quad (20.48)$$

Интересно, что оказалось возможным записать массу свободных электронов через тот же радиус  $d$ -состояния  $r_d$ , который определяет ширину  $d$ -зоны и гибридизацию со свободными электронами. При обсуждении приближения атомных сфер отмечалось, что Андерсен выразил эффективную массу  $d$ -электронов через ширину  $d$ -зоны  $W_d = 12,5 \hbar^2 / m_d r_0^2$ . Это выражение связано с формулой (20.9), дающей зависимость  $W_d$  от  $r_d$ . Отсюда можно найти отношение  $m_s/m = (1 + 2,91 \frac{m}{m_d})^{-1}$ . В приближении атомных сфер  $m_s$ ,  $m_p$  и  $m_d$  рассматриваются как независимые величины. Оба значения  $m_s$  и  $m_p$ , найденные Андерсеном и Джепсеном [191], довольно близки к значению эффективной массы  $m_s$ , полученному из соотношения  $m_s/m = (1 + 2,91 \frac{m}{m_d})^{-1}$ .

Отметим, что отличие массы  $m_s$  от массы свободных электронов возникает за счет взаимодействия с  $d$ -состояниями. Так как

мы собираемся рассмотреть это взаимодействие более полно, то для энергии невзаимодействующей зоны следует взять выражение  $\hbar^2 k^2/2m + \langle 0|W|0\rangle$ . Если сюда подставить массу  $m_s$ , то взаимодействие окажется учтенным дважды.

### Связь $sd$ - и $pd$ -состояний

Наконец, для оценки матричных элементов между  $d$ -состояниями и  $s$ - и  $p$ -состояниями мы воспользуемся теорией псевдопотенциала для переходных металлов. Такое описание неслишком хорошо для самих переходных металлов, так как их зонная структура лучше описывается  $d$ -зоной, связанной не с  $s$ - и  $p$ -зонами, а с зоной свободных электронов с энергией  $\hbar^2 k^2/2m + \langle 0|W|0\rangle$ . Однако матричные элементы  $V_{sd\sigma}$  и все прочие матричные элементы прямо определяют зонную структуру переходных металлов. И поэтому нужно выразить эти матричные элементы через радиус  $d$ -состояния  $r_d$ . Чтобы выполнить это, мы запишем энергию зон через псевдопотенциал и затем приравняем ее энергии, найденной в разд. 20.1 методом ЛКАО.

Мы рассматриваем плоскую волну с волновым вектором  $k$ , направленным по оси  $z$ . Из (20.42) видно, что она связана только с  $d$ -состоянием с  $m=0$ . Это следует из того, что сферическая функция  $Y_0^m(0, \varphi) = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2}$  для  $m=0$  и равна нулю для  $m=\pm 1, \pm 2$  (Шифф [103]). Мы построим блоховскую волновую функцию (20.1) для состояния с  $m=0$  и сумму  $N_a$  членов вида (20.42), в которые входит матричный элемент между состоянием  $|k\rangle$  и этой блоховской функцией. Тогда матричный элемент можно записать в виде

$$E_k^{sd} = \frac{\hbar^2 k^2}{m} \left(\frac{r_d}{r_0}\right)^{3/2} \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2}. \quad (20.49)$$

Это выражение следует приравнять величине  $E_k^{sd}$ , вычисленной методом ЛКАО и приведенной в таблице (20.2):

$$\frac{\hbar^2 k^2}{m} \left(\frac{r_d}{r_0}\right)^{3/2} \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} = -V_{sd\sigma}^{II} 4 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right). \quad (20.50)$$

В табл. 20.2 приведены матричные элементы взаимодействия со вторыми соседями. Эта таблица составлена для случая объемноцентрированного кубического кристалла с ребром  $a$ .

Беря для такого кристалла  $\frac{4}{3}\pi r_0^3/3 = \frac{a^3}{2}$  и разлагая синус по малым значениям  $k$ , получим

$$V_{sd\sigma}^{II} = \eta_{sd\sigma} \frac{\hbar^2 r_d^3/2}{ma^5}, \quad (20.51)$$



где  $\eta_{sd\sigma} = -(10/3)^{1/2} = -1,83$ . В этих матричных элементах  $a = d$ .

Значение параметра  $\eta_{sd\sigma}$ , полученное сравнением с зонной структурой перовскита в гл. 19, почти в два раза больше и равно  $-3,16$ . Вероятно, не вызывает удивления, что это — максимальное расхождение между теоретическим значением параметра  $\eta_{u'm}$  и значением, найденным из сравнения с точной зонной структурой, так как мы здесь делаем экстраполяцию с малых расстояний порядка расстояния между кислородом и переходным металлом ( $1,95\text{\AA}$  для  $\text{SrTiO}_3$ ) в перовските на большие расстояния до вторых соседей в объемноцентрированном кубическом металле ( $2,88\text{\AA}$  для  $\text{Cr}$ ). Приближение, в котором волновые функции свободных электронов выражены через состояния  $s$ -зоны в приближении ближайших соседей, является очень грубым; соответствующий матричный элемент  $V_{ss}$ , найденный в приближении ближайших соседей, сильно отличается от  $V_{ss\sigma}$  из ОПСЭ. Если записать зонную энергию свободных электронов через зонную энергию связанных  $s$ - и  $p$ -состояний, то возникают дополнительные вклады типа левой части уравнения (20.50), но с другими численными коэффициентами. Поэтому матричные элементы  $V_{pd\sigma}$  также имеют вид (20.51), как мы это и предполагали в (20.19), но значения коэффициентов зависят от конкретного способа расчета. Наилучшим способом определения этих параметров является подгонка к структуре перовскита из гл. 19. Именно такие значения и приведены в ОПСЭ.

Для анализа зонной структуры самих переходных металлов лучше пользоваться зонами свободных электронов и  $d$ -состояниями метода ЛКАО. Теория псевдопотенциала для переходных металлов показывает, что межатомные матричные элементы между  $d$ -состояниями, гибридизация состояний свободных электронов и состояний в  $d$ -зонах и результирующая эффективная масса, получающаяся для свободных электронов, могут выражаться через радиус  $d$ -состояний  $r_d$ . Значения параметра  $r_d$  приведены в ОПСЭ.

Теория псевдопотенциала для переходных металлов представляет интерес сама по себе, так как она позволяет, так же как и в простых металлах, вычислить прямым способом целый ряд физических характеристик, в том числе удельное сопротивление жидких металлов (Мориарти [218]), энергию связи кристалла, колебательный спектр (Мориарти [216]). Мы уже рассчитывали эти величины и применяли результаты к описанию благородных и щелочноземельных металлов (Мориарти [219]). Однако при этом мы не записывали их через параметр  $r_d$ . Следствия этой простой теории нашли еще мало применений. Такой же точно подход можно применить и к описанию состояний ионных остовов. Уравнение (20.34) в этом случае про-

сто дает поправку к простейшему варианту теории псевдопотенциала. Учет многочастичного взаимодействия между ионами (Харрисон [84]) в простых металлах, следующих либо до, либо сразу после какого-либо ряда переходных металлов (например, щелочные металлы или благородные металлы), позволяет предположить, что такие поправки к форм-фактору псевдопотенциала ответственны за ту или иную конкретную кристаллическую структуру этих металлов.

## **20.6. ЛОКАЛЬНЫЙ МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ**

Перейдем, наконец, к обсуждению магнитных свойств металлов. Основная причина возникновения магнетизма лежит в том же обменном взаимодействии, которое приводит к правилу Хунда в атомах, к парамагнетизму в молекуле  $O_2$ , к атомному магнитному моменту в одноокисях переходных металлов. Обменное взаимодействие понижает энергию электрона на величину, пропорциональную числу электронов с одинаковым спином. Если бы все электроны имели одинаковый спин, то обменная энергия была бы минимальна. Переходы из нижних зон, заполненных электронами со спинами, направленными вверх и вниз, в зоны с более высокой энергией приводят к противоположному эффекту, т. е. к увеличению зонной энергии. Именно благодаря этой зонной энергии простые металлы не являются ферромагнетиками. В переходных металлах из-за большой плотности состояний, изображенной на рис. 20.11, происходит уменьшение необходимой для переворота спина зонной энергии в десять и даже более раз, поэтому в переходных металлах наблюдается магнетизм.

### **Зонный ферромагнетизм**

Расчет зонной структуры ферромагнитных металлов, основанный на учете обменного взаимодействия свободных электронов, не более сложен, чем расчет зон немагнитных металлов. Необходимо просто учесть, что имеются зоны со спином вверх и зоны со спином вниз. Обменное взаимодействие для каждой из этих зон зависит от чисел заполнения состояний с одинаковым спином. Зонная структура и числа заполнения должны определяться самосогласованным способом так, чтобы уровень Ферми оказался одинаковым в каждой из зон. Такой расчет был выполнен, и, по-видимому, он хорошо описывает ферромагнитный момент в Ni (Вако и Ямашита [223], Коннолли [224]). Мы можем обсудить полученные результаты с помощью зонной картины на рис. 20.1, если будем считать при этом зону ни-

келя зоной со спином вниз, а зону меди — зоной со спином вверх. Для них можно легко найти общую энергию Ферми.

Мы сделаем такой расчет для ферромагнитного металла с упрощенной плотностью состояний, изображенной на рис. 20.11. Затем учтем отклонение от постоянной плотности состояний. Труднее рассмотреть электронную структуру ферромагнетика при достаточно высокой температуре (выше температуры Кюри), выше которой ионам можно приписать индивидуальные магнитные моменты, которые ориентированы относительно друг друга произвольно. Мы рассмотрим этот вопрос несколько позже.

Сразу отметим, что конкуренция различных состояний в чем-то похожа, а в чем-то существенно отличается от ситуации в одноокисях переходных металлов. Употребляя такую же терминологию, как для атомов, мы должны сделать выбор между несколькими электронными конфигурациями, например между  $3d^5$ - и  $3d^4s$ -конфигурациями электронов в ионе  $Mn^{2+}$  одноокиси  $MnO$ . Из-за наличия широкой  $s$ -зоны предпочтительной оказывается вторая конфигурация. Однако независимо от числа электронов в  $d$ -зоне эти электроны выстраивают спины по правилу Хунда. При этом возникает результирующий момент. Зонной картиной эти  $d$ -электроны описываются плохо. В переходных металлах конкурируют состояния, имеющие одну и ту же электронную конфигурацию, например  $3d^5$ , но в одном из этих состояний один из спинов перевернут. Поэтому реализуется состояние с результирующим спином  $3/2$ , а не  $5/2$ , как это следует из правила Хунда. В этом случае образуется  $d$ -зона с меньшим значением спина, в которой нижняя часть зоны имеет меньшее заполнение.

Вернемся теперь к рассмотрению упрощенной плотности состояний на рис. 20.11. Пусть число электронов в зоне свободных электронов равно  $Z_s$ . Тогда для столбца  $Dn$  периодической системы в  $d$ -зоне оказывается  $Z_d = n - Z_s$  электронов. Уравнение (20.12) дает нам энергию этих  $Z_d$ -электронов. Мы вначале брали одинаковое число электронов в обеих зонах со спином вверх и со спином вниз. Пусть теперь доля  $\frac{1}{2} + x$  электронов имеет спин вверх, а доля  $\frac{1}{2} - x$  электронов — спин вниз. Тогда зонную энергию можно переписать в виде

$$\delta E_b = \delta E_b^0 + 20 \left( \frac{Z_d}{10} \right)^2 W_d x^2. \quad (20.52)$$

Минимум этой энергии лежит при  $x=0$ . Величина энергии в минимуме равна  $\delta E_b^0$  и задается уравнением (20.12).

Введем теперь обменное взаимодействие  $-U_x$  для каждой пары  $d$ -электронов с одинаковым спином и на одном и том же атоме. Как показано в приложении 1, здесь удобно учесть также обменное взаимодействие каждого электрона с самим собой. Нетрудно проверить, что выражение для полной обменной энергии не зависит от того, будем ли мы суммировать по всем состояниям в зоне и затем делить на число атомов или же вычислим энергию  $\left(\frac{1}{2}+x\right)Z_d$  электронов на каждом атоме со спином вверх и энергию  $\left(\frac{1}{2}-x\right)Z_d$  электронов со спином вниз. Обменная энергия для  $m$  электронов с одинаковым спином, находящихся на одном атоме, равна величине  $-m^2\frac{U_x}{2}$ , включающей и собственную энергию  $U_x/2$  в расчете на один электрон. Тогда обменная энергия в расчете на атом равна

$$E_x = -Z_d^2 U_x \left( \frac{1}{4} + x^2 \right). \quad (20.53)$$

Эта энергия имеет максимум при  $x=0$ , поэтому немагнитное состояние при  $x=0$  становится неустойчивым, когда коэффициент при  $x^2$  в формуле (20.53) оказывается по величине больше соответствующего коэффициента в (20.52), т.е. когда  $Z_d^2 U_x > \frac{20Z_d^2 W_d}{100}$ , или когда

$$U_x > W_d/5. \quad (20.54)$$

Когда это условие выполнено, спины электронов спонтанно выстраиваются таким же образом, как это происходит в атомах в соответствии с правилом Хунда. Если  $Z_d \leq 5$ , то все  $Z_d$   $d$ -электронов будут иметь одинаковый спин; если  $Z_d \geq 5$ , то все дырки будут иметь одинаковый спин и дадут результирующий магнитный момент в расчете на ион, равный  $10-Z_d$ . Соответствующая ситуация изображена на рис. 20.18.

Для модельной постоянной плотности состояний  $10/W_d$  магнитный момент возникает скачком, когда сдвиг зон достигает определенной величины. Это так называемый *сильный ферромагнетизм*. Если же плотность состояний не является константой, то минимум энергии можно получить и при промежуточных значениях сдвига зон. Такой ферромагнетизм называют *слабым*. Мы увидим, что реализуются оба случая.

Чтобы установить количественное условие появления ферромагнетизма, нужно знать величину  $U_x$ . Ее можно вычислить, используя значения интегралов из приложения 1. ( $U_x$  в точности равно интегралу (п. 1.9) в приложении 1, в который вместо

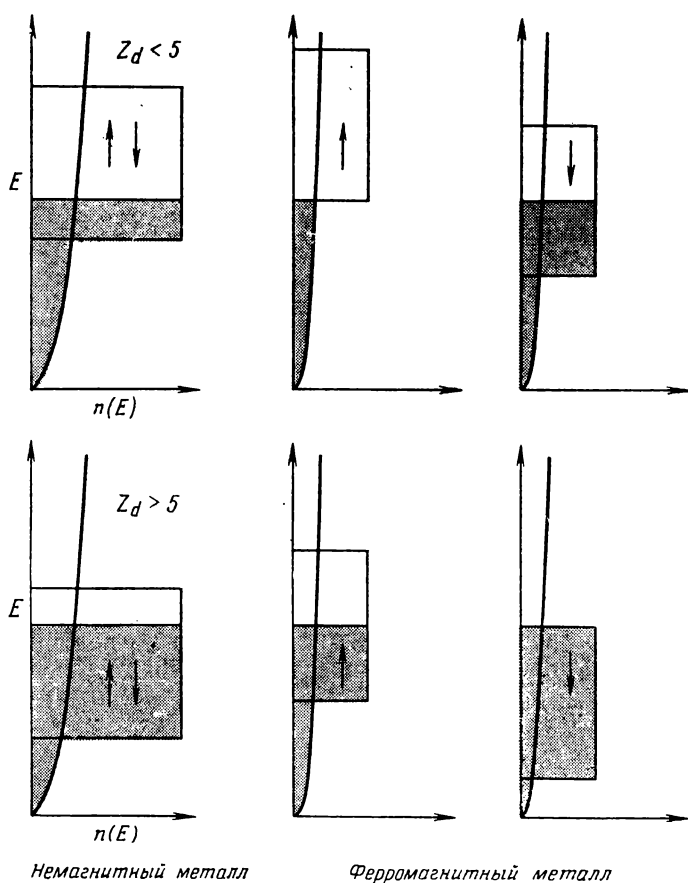


Рис. 20.18. Слева изображена такая же полная плотность состояний, как и на рис. 20.11. Она соответствует равному числу спинов, направленных вверх и вниз. Верхний рисунок соответствует полному числу  $d$ -электронов  $Z_d < 5$ . Нижний рисунок соответствует  $Z_d > 5$ . Если система неустойчива по отношению к ферромагнитному состоянию, то электроны могут перейти, например, в состояние со спином вниз. При этом их энергия понизится так, как показано на графиках для плотности состояний со спином вверх и со спином вниз, изображенных справа. Если такой переход совершили все электроны, то, как видно на верхнем и нижнем рисунках справа, система обладает сильным ферромагнетизмом.

$\psi_i$  и  $\psi_j$  нужно подставить волновые функции  $d$ -состояний атомов.) Затем для получения  $E_{\text{обмен}}$  нужно выполнить суммирование по всем  $i$  и  $j$ , разделить результат на два, чтобы сумма бралась по парам. Вместо этого мы возьмем значение  $U_x$  из экспериментально определяемых атомных параметров. Так как

*d*-состояния в атомах и в кристалле очень похожи друг на друга, эта процедура должна быть точной. Из спектров можно определить разности энергий различных спиновых состояний атома. Известно, что такое описание с единственным параметром  $U_x$  является приближенным, но тем не менее полезным. Мы определили параметры, исходя из энергии конфигурации  $d^{n-2}s^2$ , которая обычно соответствует основному состоянию атома. Для нее спины двух электронов компенсируют друг друга. В наинизшем энергетическом состоянии при такой конфигурации все *d*-электроны имеют одинаковый спин (правило Хунда), если оболочка заполнена меньше чем на половину [ $(n-2) \leq 5$ ]. Если оболочка заполнена больше чем наполовину, то все электроны, следующие за пятым, имеют противоположный спин. Таким образом, полный спин  $S$  сначала растет с шагом  $1/2$  до значения  $5/2$  для элементов столбца *D7*, а затем убывает с таким же шагом  $1/2$ . Во всех случаях переворот спина меняет  $S$  на единицу, и в нашей простой модели энергия при этом возрастает на величину  $(2S-1)U_x$ . (Заметим, что  $(2S-1)$  — это полное число электронов с одинаковым спином, когда один из них совершил переворот спина.) Эту энергию следует приравнять найденной из эксперимента энергии, необходимой для возбуждения в низшее возбужденное состояние той же самой конфигурации. Кратность вырождения этого состояния (равная  $2S+1$ ) при этом уменьшается на единицу. Например, основное состояние магния  ${}^6S$  (оно имеет кратность 6. Индекс  $S$  здесь обозначает не спин, а орбитальное квантовое число, соответствующее нулевому значению момента импульса), а возбужденное состояние  ${}^4G$ . Оба этих состояния соответствуют конфигурации  $3d^54s^2$ . Разность энергий этих двух состояний равна  $25,266 \text{ см}^{-1} = 3,13 \text{ эВ}$ . Соответствующее обменное взаимодействие  $U_x$  равно  $0,78 \text{ эВ}$ . Значения  $U_x$  для всех трех рядов переходных металлов приведены в табл. 20.5. Там же указано пороговое значение  $U_x$ , равное, согласно (20.54),  $W_d/5$ .

Сравнение получается очень интересным. Условие существования ферромагнетизма почти выполняется у ряда  $3d$  справа, где действительно находятся магнетики (для  $Pd$  из ряда  $4d$  это условие тоже почти выполняется). Это частично объясняется тем, что  $U_x$ , как и следовало ожидать, имеет самое большое значение в  $3d$ -ряду, так как *d*-состояния локализованы сильнее, а частично тем, что в отличие от *sp*-зон в простых соединениях, которые оказываются более широкими для более легких элементов, *d*-зоны оказываются уже.

Критерий существования ферромагнетизма выполняется для кобальта и никеля. В никеле пустые состояния, связанные с  $Z_s$  недостающими *d*-электронами в расчете на один ион (никель стоит в столбце *D10*), имеют одинаковый спин. Они дают на-

Таблица 20.5

Обменное взаимодействие  $U_x$  (в электрон-вольтах) для переходных металлов, определенное указанным в тексте способом по данным оптических измерений [15, 16]. Приведены также критические значения  $U_x = W_d/5$ , выше которых модель постоянной плотности состояний предсказывает ферромагнитное состояние. Значения  $W_d/5$  взяты из ОПСЭ

| 2S—1    | 1    | 2    | 3    | 4    | 3    | 2    | 1    |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|
| 3d-ряд  | Ti   | V    | Cr   | Mn   | Fe   | Co   | Ni   |
| $U_x$   | 0,90 | 0,68 | 0,64 | 0,78 | 0,76 | 1,02 | 1,60 |
| $W_d/5$ | 1,22 | 1,35 | 1,31 | 1,12 | 0,96 | 0,87 | 0,76 |
| 4d-ряд  | Zr   | Nb   | Mo   | Tc   | Ru   | Rh   | Pd   |
| $U_x$   | 0,63 | 0,48 | 0,60 | —    | 0,88 | 0,81 | —    |
| $W_d/5$ | 1,67 | 1,94 | 2,00 | 1,88 | 1,69 | 1,38 | 1,08 |
| 5d-ряд  | Hf   | Ta   | W    | Re   | Os   | Ir   | Pt   |
| $U_x$   | 0,70 | 0,60 | 0,39 | 0,36 | 0,61 | 0,86 | —    |
| $W_d/5$ | 1,91 | 2,22 | 2,29 | 2,20 | 2,06 | 1,74 | 1,40 |

магничивание, соответствующее  $Z_s$  электронным магнитным моментам в расчете на один ион (так называемым *магнетонам Бора*). Наблюдаемое значение магнитного момента никеля равно 0,60 (его вычисляют по измеренному значению намагниченности насыщения). Это значение, по-видимому, пригодно для всего 3d-ряда. По модельной плотности состояний из рис. 20.11 были получены несколько более высокие значения (0,81 для Ni из табл. 20.4). Разница не очень велика, если учесть, что расчет сделан с упрощенной плотностью состояний  $n_d(E)$ . Для других переходных элементов критерий существования ферромагнетизма не выполняется, хотя на самом деле хром, магний, железо и кобальт — все являются магнетиками. Такое несоответствие для железа и кобальта можно считать несущественным, если учесть, что в основу расчета положена упрощенная модель. Видно, что отклонение плотности состояний от постоянного значения велико для хрома и марганца. Хотя численные расчеты расходятся с экспериментом, качественный вывод о том, что ферромагнетиками являются элементы правой части 3d-ряда, справедлив.

Если критерий существования ферромагнетизма *выполнен*, то результирующий магнитный момент должен возрастать на единицу при уменьшении атомного номера до значения момента, равного пяти, после чего он будет убывать на единицу при

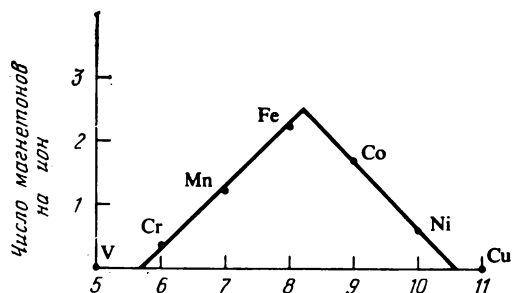


Рис. 20.19. Кривая Полинга — Слэтера, дающая зависимость числа электронных магнитных моментов в расчете на ион от номера столбца в периодической системе. Точки на рисунке соответствуют экспериментальным данным (см. работу Фриделя [199]), а сплошные линии соответствуют теории Фриделя, построенной для  $Z_s=0,6$  и учитывающей только верхнюю половину  $d$ -зоны.

уменьшении атомного номера (рис. 20.19). Такая ситуация действительно наблюдается для кобальта и железа. Для меньших значений атомного номера магнитный момент уменьшается, и в этой области реализуется слабый ферромагнетизм. Соответствующая экспериментальная кривая носит название *кривой Полинга — Слэтера* (Полинг [225], Слэтер [226]). Она описывает чистые металлы и сплавы. Кривая дает зависимость магнитного момента от числа  $n$  электронов на атом. На рисунке отмечены моменты для чистого Cr и Mn, хотя на самом деле эти материалы являются антиферромагнетиками (это значит, что у них спины выстраиваются антипараллельно). Причина появления антиферромагнетизма в хrome уже обсуждалась в разд. 20.2. Фридель [199] предположил, что эта кривая возникает из-за расщепления плотности состояний объемноцентрированного кубического металла, изображенной на рис. 20.7, на два отстоящих друг от друга и одинаковых по величине пика. Большинство ферромагнитных сплавов также имеет объемноцентрированную кубическую решетку. При этом может оказаться, что вклад дает только верхняя подзона и кривая должна поворачивать вниз не при магнитном моменте равном 5, а при моменте 2,5, что хорошо согласуется с экспериментом. Этот результат согласуется с тем, что величина  $Z_s$  в табл. 20.4 приблизительно постоянна.

### Локальный магнитный момент

Более серьезная проблема возникает при температурах выше температуры Кюри  $T_c$ , при которой металл перестает быть ферромагнетиком. Кристалл при этом *не* приобретает зонную структуру нормального металла, одинаковую для электронов со спином вверх и со спином вниз. Это следует из того, что, согласно эксперименту, магнитная восприимчивость соответствует воспри-



имчивости системы магнитных моментов, локализованных на ионах и разупорядоченных относительно друг друга. Такой же вывод следует и из теории, так как формирование магнитного момента — это всегда внутриатомный эффект с характерной энергией  $U_x$  порядка 1 эВ при условии, что взаимодействие между моментами мало (порядка  $kT_c$ , т. е. около 0,1 эВ). Обсудим теперь процесс формирования магнитного момента на отдельном ионе. Он связан с условием существования ферромагнитного состояния, которое мы рассматривали выше. Но теперь  $d$ -зона, плотность состояний которой мы считали постоянной, заменяется  $d$ -резонансом того же типа, что рассматривался в предыдущем разделе.

Теория формирования локального магнитного момента в металлах была развита Андерсоном [227]. Упрощенный вариант теории предложен Харрисоном ([94], стр. 539). Приводимое здесь рассмотрение более тесно связано с электронной структурой реальных переходных металлов, чем в любой из этих работ.

Для примера рассмотрим немагнитное состояние атома железа, помещенного в медь или алюминий. Для электронов со спинами вверх и вниз имеется  $d$ -резонанс на одной и той же энергии. Энергия этого резонанса частично определяется наличием обменного взаимодействия между резонансными состояниями с одинаковыми спинами. Мы запишем сдвиг фазы через параметр  $U_x$  и установим критерий, аналогичный зонному критерию (20.54).

Резонанс будем описывать сдвигом фазы, для чего перепишем здесь выражение (20.22):

$$\operatorname{tg} \delta_l(E) = \frac{\Gamma/2}{E_d - E}. \quad (20.55)$$

Мы отмечали раньше, что в области резонанса происходит сдвиг фазы на  $\pi$ . Этому соответствует появление нового состояния. Если уровень Ферми расположен значительно выше  $E_d$ , то резонанс полностью заполнен в том смысле, что плотность вероятности для атомного  $d$ -состояния, которым мы пользуемся для описания резонанса в методе псевдопотенциала переходных металлов, равна единице. И наоборот, резонанс является пустым, если  $E_F$  много меньше  $E_d$ . Несложно показать, что в действительности плотность вероятности для степени заполнения при промежуточных значениях энергии также равна  $\delta_l/\pi$ . Это частный случай правила сумм Фриделя, из которого следует, что число избыточных электронов, локализованных на рассеивающем узле, равно (Фридель [105], см. также книгу Харрисона [94], стр. 199)

$$n_{\text{избыт}} = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \delta_l(E_F). \quad (20.56)$$

Это значит, что рассеивающий центр, помещенный в электронный газ с энергией Ферми  $E_F$ , локализует число  $n_{\text{избыт}}$  электронов, избыточное над тем их числом, которое было бы в этом месте в отсутствие рассеивающего центра. В нашем случае мы видим  $d$ -резонанс, и этот резонанс локализует  $Z_d = n - Z_s$  электронов переходного металла из столбца  $Dn$ . Тогда формула (20.56) приобретает вид

$$Z_d = 10\delta_2(E_F)/\pi. \quad (20.57)$$

Если это выражение подставить в (20.55), то можно получить следующую оценку положения энергии резонанса относительно уровня Ферми:

$$E_d - E_F = \frac{\Gamma}{2 \operatorname{tg}(Z_d \pi / 10)}. \quad (20.58)$$

Этот результат с точностью до 1 эВ согласуется со значениями, полученными по  $E_d$  из табл. 20.4. При вычислении  $E_F$  предполагалось, что имеется  $Z_s$  свободных электронов и плотность состояний  $n_s(E)$  имеет вид (20.11).

Таким частичным заполнением резонанса  $\delta_l/\pi$  можно воспользоваться, чтобы разделить обменный эффект и прямой вклад в энергию резонанса  $E_d$ . Это позволяет записать условие появления локального магнитного момента. Следовательно, если сдвиг фазы для электрона со спином вверх равен  $\delta_l^+$ , то энергия резонансного состояния со спином вверх связана с энергией  $E_d^0$ , найденный без учета обменного взаимодействия, соотношением  $E_d^+ = E_d^0 - U_x n^+$ , где  $n^+ = 5\delta_l^+/\pi$ . Множитель 5 отражает кратность вырождения  $(2l+1)$  по орбитальному квантовому числу для  $d$ -состояния. Аналогичное соотношение можно написать и для  $E_d^-$ . В энергию  $E_d$  дает вклад также и прямое кулоновское взаимодействие каждого электрона с остальными электронами обоих спинов. В действительности  $U$  почти равно  $U_x$ ; в приложении 1 показано, что вклады прямого и обменного взаимодействия в точности компенсируют друг друга для данного состояния (член, соответствующий собственной энергии). То же самое приближенно имеет место для  $d$ -состояний с разными квантовыми числами  $m$ . Поэтому можно положить  $U = U_x$ . Из обоих выражений получим  $E_d^+ = E_d^0 + + U_x n^-$ . Тогда формулу (20.55) для состояний со спином вверх можно записать в виде

$$\operatorname{tg} \frac{\pi n^+}{5} = \frac{\Gamma}{[2(E_d^0 + n^- U_x - E_F)]}. \quad (20.59)$$

Для состояний со спином вниз получим формулу

$$\operatorname{tg} \frac{\pi n^-}{5} = \frac{\Gamma}{[2(E_d^0 + n^+ U_x - E_F)]}. \quad (20.60)$$

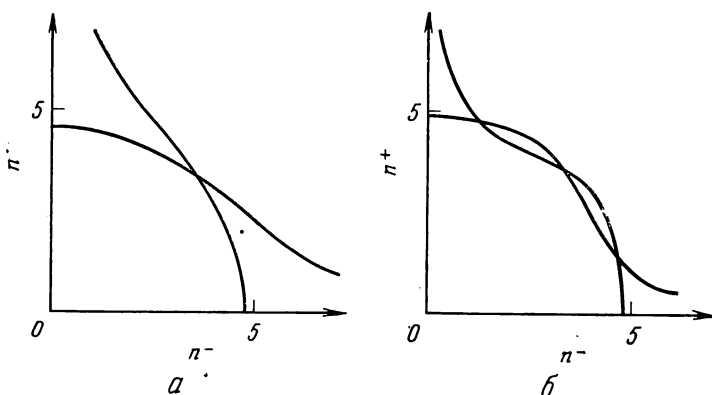


Рис. 20.20. Зависимости, выраженные формулами (20.59) и (20.60). Точки пересечения соответствуют самосогласованному решению. В обоих случаях  $E_F - E_d$  взято равным 0,36 Г, что соответствует железу в столбце D 8 из ОПСЭ. В случае (а)  $U_x = 0,3$  Г. Единственное решение соответствует немагнитному состоянию. В случае (б)  $U_x = 0,7$  Г. При этом получается равновесный локальный магнитный момент порядка 3,4 магнетона Бора. Табл. 20.4 и табл. 20.5 дают для железа промежуточное значение  $U_x = 0,52$  Г.

Мы ищем самосогласованное решение для плотности  $n^+$  и  $n^-$ . Ясно, что такое решение имеется при  $n^+ = n^-$ , и оно соответствует нулевому значению магнитного момента. Именно это предполагалось при выводе формулы (20.58). Второе решение можно искать графически, построив по имеющимся двум формулам зависимость  $n^+$  от  $n^-$ . Зависимость такого типа изображена на рис. 20.20, где использовано следующее значение параметра:  $E_F - E_d = 0,36$  Г. Это значение почти равно величине 0,40 Г, найденной для железа из (20.58). На рис. 20.20, а отношение  $U_x/\Gamma$  взято равным 0,3. Оно несколько меньше величины 0,52, полученной для железа из табл. 20.4 и 20.5. При этом имеется всего одно пересечение, соответствующее нулевому магнитному моменту при  $n^+ = n^-$ . На рис. 20.20, б величина  $U_x/\Gamma$  равна 0,7, т. е. она несколько больше, чем у железа. (Эти значения параметров были использованы для расчетов еще до того, как стали известны значения ширин резонансов, приведенные в табл. 20.4). В этом случае получается три решения. Пересечению в центральной части кривой соответствует нулевой магнитный момент, которому отвечает максимальная энергия. Двум другим решениям соответствует результирующий спин вверх и результирующий спин вниз. В этих точках имеется минимум энергии. Отметим, что для решений с отличным от нуля магнитным моментом  $n^+ = 4,7$ , а  $n^- = 1,3$  (или наоборот). Эта картина соответствует шести электронам на атом в  $d$ -состояниях, а не семи, как это имеет место для немагнитного реше-

ния. Чтобы выяснить, действительно ли происходит такой перенос заряда при формировании магнитного момента, нужны более детальные исследования. Из кривой Полинга — Слэтера (рис. 20.19), полученной для чистых материалов, не следует, что такой перенос заряда имеет место. В задаче 20.4 приведен такой же расчет с параметрами хрома; получено условие, которому должно удовлетворять отношение  $U_x/\Gamma$ , чтобы возникал локальный магнитный момент. Этот случай несколько проще.

Отметим здесь, что появление локального магнитного момента аналогично возникновению мультиплетной структуры в одноокисях. Оба эффекта наблюдаются при больших значениях  $U_x/\Gamma$ . Укажем также, что существует резкий порог, за которым магнитный момент отличен от нуля в нашем рассмотрении. Поэтому можно в известном смысле разделить кристаллы на имеющие магнитный момент (или мультиплетную структуру) и на простые. При более точном описании резкая граница между этими двумя случаями исчезает. Если магнитные моменты очень малы, то они флуктуируют настолько быстро, что их нельзя зарегистрировать как магнитные моменты. Если же моменты почти не меняются, то говорят о флуктуациях, называемых *парамагнонами*. Наше описание является приближенным (как показано в приложении 1, существенные ошибки возникают из-за использования самосогласованного одноэлектронного приближения). Однако вдали от границы между магнитным и немагнитным состояниями оно довольно точно. Вблизи границы имеются быстро флуктуирующие магнитные моменты, которые не удастся описать каким-либо приближенным способом.

Мы рассмотрим магнитный момент изолированного иона. Если учесть, что имеются другие ионы со своими моментами, то между ними появится взаимодействие, осуществляемое через свободные электроны. Это похоже на косвенное взаимодействие ионов (17.9), которое также возникло за счет свободных электронов. Такое взаимодействие моментов называется взаимодействием Рудермана — Киттеля [152]. С ним также связаны осцилляции фриделевского типа, которые были изображены на рис. 17.2. При низких температурах магнитные моменты упорядочиваются, и это состояние соответствует минимуму энергии взаимодействия. Если установившееся упорядочение соответствует ферромагнетику, т. е. все магнитные моменты параллельны, то получаем два набора зон: один соответствует спинам вверх, а другой — спинам вниз. Такую зонную картину мы уже обсуждали в начале этого раздела. Если состояние оказывается антиферромагнитным или резупорядоченным (последнее называют *спиновым стеклом*), то плотность состояний изменяется от точки к точке. Описание электронных состояний, спин

которых изменяется от точки к точке, требует более общего рассмотрения, чем то, которое мы использовали здесь для получения зонной структуры. Однако многие свойства магнетиков можно понять, используя нашу картину локальных дипольных моментов, взаимодействующих друг с другом. При этом сложную структуру зон в таких кристаллах можно просто не принимать во внимание.

### ЗАДАЧА 20.1. РАСЧЕТ ЗОН ДЛЯ НИКЕЛЯ

Методом ЛКАО сделайте расчет зонной структуры никеля с гранецентрированной кубической структурой. Воспользуйтесь тем же набором из шести орбиталей, но оставьте только взаимодействие с ближайшими соседями (расстояние до вторых соседей на 40% больше). Рассмотрение здесь точно такое же, как и для объемноцентрированного кубического кристалла, за исключением того, что теперь имеется двенадцать ближайших соседей в направлениях  $\frac{1}{\sqrt{2}} [011]$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}} [101]$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}} [110]$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}} [01\bar{1}]$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}} [\bar{1}01]$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}} [1\bar{1}0]$  и в шести противоположных направлениях. Для каждой зоны удобно построить таблицу значений  $l$ ,  $m$  и  $n$  для всех двенадцати соседей, в которую поместить также величины  $E_{zx, zx}$  и другие межатомные матричные элементы и сдвиги фаз. Тогда суммирование легко выполняется. Из-за кубической симметрии равными нулю оказываются те же матричные элементы по блоховским волновым функциям, которые были равны нулю в объемноцентрированном кубическом кристалле, кроме матричного элемента  $E_{s,3\frac{1}{2}s} - r^2$ , который соответствует  $sd$ -связи. Величины всех матричных элементов возьмите из ОПСЭ (и положите  $e_s = e_d$ ).

### ЗАДАЧА 20.2. РАВНОВЕСНАЯ ПЛОТНОСТЬ ДЛЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

При исследовании энергии связи редкоземельные элементы можно приближенно рассматривать как простые металлы с зарядом  $Z=3$  и с радиусом ионных остовов, найденным по потенциалу ионизации (приведенному в ОПСЭ). Вычислите  $dE_{\text{tot}}/dk_F$  по соответствующему выражению для  $E_{\text{tot}}$  и приравняйте ее к нулю. Найдите  $k_F$  для церия из этого уравнения. Затем найдите радиус соответствующей сферы Вигнера — Зейтца и сравните полученное значение с имеющимся в ОПСЭ. Ясно, что такое же значение получается и для других металлов. Разброс получившихся значений плохо согласуется с разбросом экспериментальных данных. В частности, большие экспериментальные значения  $r_0$  для европия и иттербия (если их считать металлами, то  $Z=2$ ) не согласуются с теоретическими оценками. Отсюда следует, что использованные для вычисления радиуса  $r_c$  энергии ионизации соответствуют  $Z=3$ , а не  $Z=2$ .

### ЗАДАЧА 20.3. ЧИСЛО СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Все параметры, необходимые для оценки энергии Ферми по плотности  $d$ -состояний, изображенной справа на рис. 20.11, имеются в ОПСЭ. Вычислите энергию Ферми для хрома. Число свободных электронов на атом  $Z$ , можно

с помощью (20.11) записать в виде

$$Z_s = \int_0^{E_F} n_s(E) dE.$$

Число  $d$ -электронов  $Z_d$  на атом также можно записать через  $E_F$ ,  $E_d$  и  $W_d$ . Так как хром находится в столбце D6, то сумму  $Z_s + Z_d$  следует приравнять шести. Возьмите значение из второго равенства в (20.9). Удобный способ расчета состоит в том, чтобы из выражения для  $Z_d$  найти  $E_F$ , затем подставить его в  $Z_s$ , далее взять  $Z_d = 6 - Z_s$  и, наконец, решить полученное уравнение методом последовательных приближений, который в этом случае сходится достаточно быстро. Найдите соответствующее значение  $Z_s$ . Оно будет мало отличаться от имеющегося в табл. 20.4, так как из-за использования параметра  $r_d = 0,90$  из ОПСЭ эти значения не содержат ошибок, связанных с округлением величин.

#### ЗАДАЧА 20.4. КРИТЕРИЙ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЛОКАЛЬНОГО МАГНИТНОГО МОМЕНТА

У хрома, стоящего в столбце D6, имеется один электрон на атом в зоне свободных электронов (а не 0,76 электрона, как указано в табл. 20.4);  $d$ -зона заполнена наполовину. В уравнении (20.58)  $E_F = E_d$ . Соответственно в (20.59) и (20.60)  $E_F = E_d^0 + \frac{5}{2} U_x$ . Убедитесь в том, что  $n^+ = n^- = 5/2$  является решением. В этом случае удобно в формулах (20.59) и (20.60) в обеих частях равенств взять обратные выражения.

Мы должны получить пороговое значение  $U_x/\Gamma$  для образования локального магнитного момента. Из рис. 20.20 можно найти условие, которому удовлетворяет  $dn^+/dn^-$  в точке пересечения (в этом случае  $n^+ = n^- = 5/2$ ). Это условие возникновения магнитного момента. Оцените критическое значение  $U_x/\Gamma$ . Позволяют ли параметры табл. 20.4 и 20.5 получить локальный магнитный момент, или ситуация такова же, как для железа с параметрами, соответствующими рис. 20.20, а?

## Приложение I

### ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Во введении в квантовую механику, содержащемся в гл. I, мы пользовались гамильтонианом для одного электрона. Точный гамильтониан системы включает и взаимодействие между всеми электронами:  $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$  (в этой сумме мы учли каж-

дое слагаемое дважды и поэтому разделили сумму пополам). Точное решение квантовомеханической задачи состоит в определении полной волновой функции  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  по гамильтониану системы. Используя некоторое приближение, можно выделить координату определенного электрона  $r_i$  и усреднить электрон-электронное взаимодействие по всем прочим координатам  $r_j$ , так что в результате получится простой потенциал  $V(r_i)$ . Это приближение необходимо, так как без него задача практически неразрешима. Ниже мы увидим, как можно прийти к такому одноэлектронному приближению, используя для решения полной задачи вариационный метод.

Если бы гамильтониан системы можно было представить в виде суммы одноэлектронных гамильтонианов, то полную волновую функцию можно было бы записать в виде произведения одноэлектронных волновых функций  $\psi(r_i)$ . Это легко показать, подставляя такую волновую функцию в уравнение Шредингера (1.5):

$$\sum_i H(r_i) \prod_j \psi(r_j) = E \prod_j \psi(r_j). \quad (\text{П } 1.1)$$

или

$$\sum_i \prod_{j \neq i} \psi(r_j) [H(r_i) \psi(r_i) - E \psi(r_i)] = 0. \quad (\text{П } 1.2)$$

Разделив на полную волновую функцию, получим

$$\sum_i \frac{1}{\psi(r_i)} [H(r_i) \psi(r_i) - E \psi(r_i)] = 0. \quad (\text{П } 1.3)$$

Здесь каждое слагаемое зависит только от координаты одного электрона  $r_i$ , поэтому можно приравнять нулю каждое слагаемое в отдельности. При этом мы получаем для каждого электрона одноэлектронное уравнение. Если такое одноэлектрон-

ное решение мы подставим обратно в уравнение (П1.1), то увидим, что действительно нашли решение.

Точный гамильтониан нельзя представить в виде суммы одноэлектронных гамильтонианов. Однако можно приближенно представить полную волновую функцию в виде произведения одноэлектронных волновых функций и затем вариационным методом найти наилучшее возможное одноэлектронное решение. Мы уже пользовались похожей процедурой отыскания одноэлектронного решения, когда в методе ЛКАО определенным образом строили волновые функции и затем минимизировали энергию. Волновая функция в виде простого произведения одноэлектронных функций не удовлетворяет требованию антисимметрии по отношению к перестановке любой пары электронов. Прямым следствием этой антисимметрии является принцип Паули, о котором уже говорилось в гл. 1. К этому вопросу мы еще вернемся после обсуждения волновой функции в виде простого произведения.

В вариационной процедуре минимизируется выражение

$$\langle \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) | H | \psi_1(\mathbf{r}_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \rangle - \sum_i \varepsilon_i \langle \psi_i(\mathbf{r}_i) | \psi_i(\mathbf{r}_i) \rangle, \quad (\text{П } 1.4)$$

где гамильтониан  $H$  имеет вид

$$H = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + V_0(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right). \quad (\text{П } 1.5)$$

и неопределенные множители Лагранжа  $\varepsilon_i$  введены для того, чтобы учесть требование нормировки для каждой одноэлектронной волновой функции. Член  $V_0$  содержит все вклады в потенциальную энергию электрона, кроме межэлектронного взаимодействия. Мы можем минимизировать (П1.4) по отношению к вариациям мнимой и вещественной частей каждой функции или — что эквивалентно — варьировать волновую функцию и комплексно-сопряженную с ней функцию. Таким образом, мы ищем минимум (П1.4) по отношению к вариации  $\psi_k^*$ , причем вариация  $\delta\psi_k^*$  считается ортогональной к  $\psi_k^*$ . Тогда все слагаемые в гамильтониане, кроме слагаемых с  $\mathbf{r}_i$  при  $i=k$ , обратятся в нуль и останутся лишь одно такое ненулевое слагаемое от кинетической энергии, одно от потенциальной и два от энергии взаимодействия ( $j=k$ ,  $i=k$ ). Тогда можно записать

$$\int \delta\psi_k^*(\mathbf{r}_k) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_k^2} + V_0(\mathbf{r}_k) + \sum_{j \neq k} \left\langle \psi_j | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} | \psi_j \right\rangle - \varepsilon_k \right] \psi_k(\mathbf{r}_k) d^3\mathbf{r}_k = 0. \quad (\text{П } 1.6)$$



Это равенство выполняется, и волновая функция в виде произведения отвечает минимальной энергии, если

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0(\mathbf{r}) + V_d(\mathbf{r}) \right] \psi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \psi_k(\mathbf{r}) \text{ для всех } k. \quad (\text{П } 1.7)$$

Уравнение (П1.7) называется уравнением Хартри. Здесь потенциальная энергия прямого взаимодействия имеет вид

$$V_d(\mathbf{r}_k) = \sum_{j \neq k} \int \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} d^3\mathbf{r}_j. \quad (\text{П } 1.8)$$

Ее можно вычислить, используя уравнение Пуассона и плотность заряда для каждого электрона в виде  $-e\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ . Отметим, что  $V_d$  не содержит вклада с распределением заряда самого рассматриваемого электрона (т.е. вклада с  $j=k$ ). Наилучшие волновые функции в виде простого произведения — это волновые функции, построенные по волновым функциям одноэлектронного уравнения (П1.7).

Потребуем теперь, чтобы полная волновая функция  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  была антисимметрична по отношению к парным перестановкам электронов, т.е. чтобы выполнить равенство  $\Psi(\dots \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k \dots) = -\Psi(\dots \mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j \dots)$ . Этому условию удовлетворяет волновая функция, записанная в виде суммы простых произведений со всеми возможными перестановками координат электронов в их аргументах. При этом каждое произведение умножается на множитель  $(-1)^n$ , если нужно сделать  $n$  перестановок, чтобы получить этот член из исходной волновой функции, имеющей вид простого произведения. Нетрудно увидеть, что при этом для каждой пары электронов с одинаковыми спинами (П1.4) возникает еще один член

$$E_{\text{обмен}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_i(\mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_i) d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j. \quad (\text{П } 1.9)$$

Перестановка электронов с противоположными спинами автоматически обеспечивает свойство антисимметрии волновой функции. Мы нашли обменную энергию, учет которой в уравнении Шредингера приводит к *уравнению Хартри — Фока* (это уравнение (П1.7), в котором добавлен член (П1.9). Наличие обменного члена позволяет сделать существенное упрощение. Мы можем включить в  $E_{\text{обмен}}$  член с  $i=j$  и добавить такой же член к энергии прямого взаимодействия (П1.8). Оба вклада приобретают более простой вид, а добавленные члены в точности компенсируют друг друга.

Расчет энергий основных состояний всех атомов на основе уравнения Хартри — Фока сделал Манн [228]. Этими энергиями можно пользоваться вместо значений атомных термов, по-

лученных Херманом — Скиллманом и приведенных на рис. 1.8. Результаты почти совпадают, но, как мы видели в гл. 19, для переходных металлов все же лучше пользоваться данными, полученными методом Хартри — Фока. Расчеты такого же типа были сделаны Фишер [229]. Вместо того чтобы пользоваться основными состояниями атомов переходных металлов (в которых имеются либо один, либо два  $s$ -электрона), она считала, что для всей серии имеются два  $s$ -электрона, и получила плавную зависимость от атомного номера, тогда как у Манна получена немонотонная зависимость. Поскольку такие немонотонные зависимости являются характеристиками отдельных атомов, то в кристаллах они просто не должны проявляться, и действительно не проявляются. По этой причине таблицы Фишера удобнее для исследований твердых тел. Возможно, расчеты Фишера оказались бы лучше (или хуже), если бы они были сделаны с одним  $s$ -электроном, но этого сделано не было. Именно по этой причине немонотонные зависимости для ряда переходимых металлов, приведенные в таблицах Хермана — Скиллмана, были сглажены на рис. 1.8. Соответствующие значения термов из работы Фишера приведены в табл. П1.1. Значения  $d$ -термов включены в ОПСЭ. По-видимому, для  $s$ - и  $p$ -состояний тоже следовало бы пользоваться этими значениями.

Обменный член (П 1.9) существенно усложняет все расчеты. В большинстве случаев оказалось возможным в зонных расчетах записать его в приближенной форме (см. обсуждение в приложении 3)

$$E_{\text{обмен}} = \int d^3r E_x(n(\mathbf{r})), \quad (\text{П 1.10})$$

где  $E_x(n)$  — плотность обменной энергии для однородного электронного газа с плотностью электронов  $n$ . Она равна (см., например, книгу Киттеля [45])

$$E_x(n) = -\frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3}. \quad (\text{П 1.11})$$

Тогда вариационный расчет приводит прямо к уравнению Хартри (П 1.7) с обменным взаимодействием, которое называют *обменным взаимодействием свободных электронов* или  *$p^{1/3}$ -обменом*. Второе название объясняется тем, что величину  $n(\mathbf{r})$  часто обозначают буквой  $p(\mathbf{r})$ . Это обменное взаимодействие равно

$$V_x(\mathbf{r}) = -e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3}(\mathbf{r}). \quad (\text{П 1.12})$$

Аналогичный подход был развит Слэтером [230], а соответствующий вариационный расчет был сделан Коном и Шэмом [231]. Фактически такая же теория была развита несколько

Таблица П1.1

Значения вкладов Хартри — Фока из работы Фишер [229] (в электрон-вольтах). В верхней части таблицы сначала указаны значения величины  $\epsilon_s$  для каждого элемента, а затем значения  $\epsilon_r$ . Для переходных металлов сначала приведены значения  $\epsilon_d$ , а затем  $\epsilon_s$ .

|                    |                     |                     |                     |                     |                      |                      |                      |                     |                 |                 |
|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------|-----------------|
|                    |                     |                     |                     |                     |                      | He<br>24,97<br>—     | Li<br>5,34<br>—      |                     |                 |                 |
|                    | Be<br>8,41<br>—     | B<br>13,46<br>8,43  | C<br>19,37<br>11,07 | N<br>26,22<br>13,84 | O<br>34,02<br>16,72  | F<br>42,78<br>19,86  | Ne<br>52,51<br>23,13 | Na<br>4,95<br>—     |                 |                 |
|                    | Mg<br>6,88<br>—     | Al<br>10,70<br>5,71 | Si<br>14,79<br>7,58 | P<br>19,22<br>9,54  | S<br>24,01<br>11,60  | Cl<br>29,19<br>13,78 | Ar<br>34,75<br>16,08 | K<br>4,01<br>—      | Ca<br>5,32<br>— | Sc<br>5,72<br>— |
| Cu<br>7,72<br>—    | Zn<br>7,96<br>—     | Ga<br>11,55<br>5,67 | Ge<br>15,15<br>7,33 | As<br>18,91<br>8,98 | Se<br>22,86<br>10,68 | Br<br>27,00<br>12,43 | Kr<br>31,37<br>14,26 | Rb<br>3,75<br>—     | Sr<br>4,85<br>— | Y<br>5,34<br>—  |
| Ag<br>7,06<br>—    | Cd<br>7,21<br>—     | In<br>10,14<br>5,37 | Sn<br>13,04<br>6,76 | Sb<br>16,02<br>8,14 | Te<br>19,12<br>9,54  | I<br>22,34<br>10,97  | Xe<br>25,69<br>12,44 | Cs<br>3,36<br>—     | Ba<br>4,29<br>— | La<br>4,35<br>— |
| Au<br>6,98<br>—    | Hg<br>7,10<br>—     | Tl<br>9,82<br>5,23  | Pb<br>12,48<br>6,53 | Bi<br>15,19<br>7,79 | Po<br>17,96<br>9,05  | At<br>20,82<br>10,33 | Rn<br>23,78<br>11,64 |                     |                 |                 |
| Переходные металлы |                     |                     |                     |                     |                      |                      |                      |                     |                 |                 |
| Sc<br>9,35<br>5,72 | Ti<br>11,04<br>6,04 | V<br>12,55<br>6,32  | Cr<br>13,94<br>6,59 | Mn<br>15,27<br>6,84 | Fe<br>16,54<br>7,08  | Co<br>17,77<br>7,31  | Ni<br>18,96<br>7,52  | Cu<br>20,14<br>7,72 |                 |                 |
| Y<br>6,80<br>5,34  | Zr<br>8,46<br>5,68  | Nb<br>10,03<br>5,95 | Mo<br>11,56<br>6,19 | Te<br>13,08<br>6,39 | Ru<br>14,59<br>6,58  | Rh<br>16,16<br>6,75  | Pd<br>17,66<br>6,91  | Ag<br>19,21<br>7,06 |                 |                 |
| Lu<br>6,62<br>5,41 | Hf<br>8,14<br>5,72  | Ta<br>9,57<br>5,98  | W<br>10,96<br>6,19  | Re<br>12,35<br>6,38 | Os<br>13,73<br>6,52  | Ir<br>15,13<br>6,71  | Pt<br>16,55<br>6,85  | Au<br>17,98<br>6,98 |                 |                 |

раньше Гомбашем [232] как обобщение метода Томаса — Ферми. Именно этот подход лежит в основе одноэлектронного приближения в данной книге. Окончательное уравнение имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi, \quad (\text{П } 1.13)$$

где

$$V = V_0 + V_d + V_x. \quad (\text{П } 1.14)$$

Мы получили то самое уравнение Шредингера (1.5), на котором строится все наше рассмотрение.

## Приложение 2

### НЕОРТОГОНАЛЬНОСТЬ БАЗИСНЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ

При построении связывающих орбиталей в методе ЛКАО в гл. 3 мы считали атомные волновые функции ортогональными друг другу. Действительно, атомные волновые функции одного атома в точности ортогональны друг другу, но атомные волновые функции соседних атомов в кристалле такой ортогональностью не обладают. Для них можно записать интеграл перекрытия

$$S_{\alpha\beta} = \int \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \psi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{d}) d^3r, \quad (\text{П } 2.1)$$

который не равен нулю. Такая неортогональность не мешает использованию атомных орбиталей в вариационных расчетах электронных уровней, но форма получающихся при этом уравнений меняется. Рассмотрим, в чем проявляется такая неортогональность (см. работы Харрисона и Чирачи [233] и Тееды и Шевчика [234]).

Рассмотрим две гибридизованные орбитали  $|h_a\rangle$  и  $|h_c\rangle$ , входящие в связывающую орбиталь, и построим величину

$$S = \langle h_c | h_a \rangle. \quad (\text{П } 2.2)$$

Оценки величины  $S$ , основанные на вещественных атомных  $|s\rangle$ - и  $|p\rangle$ -орбиталях, дают большие значения  $S$  порядка 0,5, которыми пренебречь нельзя.

В качестве приближенного выражения для связывающей орбитали мы берем

$$|b\rangle = u_c |h_c\rangle + u_a |h_a\rangle, \quad (\text{П } 2.3)$$

где  $u_c$  и  $u_a$  нужно определить из условия минимума энергии  $\langle b | H | b \rangle / \langle b | b \rangle$  при вариации  $u_c$  и  $u_a$ . Эта процедура не требует того, чтобы  $S = 0$ . Определим следующие величины:

$$M_2 = \langle h_c | H | h_a \rangle. \quad (\text{П } 2.4)$$

и

$$M_3 = \frac{1}{2} |\langle h_c | H | h_c \rangle - \langle h_a | H | h_a \rangle|. \quad (\text{П } 2.5)$$

Тогда соответствующая энергия связывающего состояния будет иметь вид

$$\epsilon_b = \frac{M_2 S - [M_2^2 S^2 + (1 - S^2)(M_2^2 + M_3^2)]^{1/2}}{(1 - S^2)}. \quad (\text{П } 2.6)$$

Отсчет энергии ведется от средней энергии двух гибридизованных состояний. При  $S=0$  эта энергия равна  $-[M_2^2 + M_3^2]^{1/2}$ , как и следовало ожидать.

Мы можем установить соответствие с уравнениями из гл. 3, если запишем энергию ковалентной связи в виде

$$V_2 = M_2 / (1 - S^2), \quad (\text{П } 2.7)$$

а энергию ионной связи в виде

$$V_3 = M_3 / (1 - S^2)^{1/2}. \quad (\text{П } 2.8)$$

Тогда энергия связывающего состояния (П 2.6) равна

$$\epsilon_b = V_2 S - (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}, \quad (\text{П } 2.9)$$

а энергия антисвязывающего состояния

$$\epsilon_a = V_2 S + (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}. \quad (\text{П } 2.10)$$

Мы видим, что результаты отличаются только сдвигом энергии  $V_2 S$ , а в остальном остаются неизменными. Так как мы определяем величины  $V_2$  и  $V_3$  (или полный набор  $V_{ll'm}$ ) по расстоянию между уровнями или зонами в известной зонной структуре, то можно считать, что именно эти значения (П 2.7) и (П 2.8) определяются при таком сопоставлении. Отметим, что связанная с  $S$  поправка в (П 2.8) означает наличие в  $V_3$  некоторого дополнительного множителя, который увеличивает значение  $V_3$  на 14% (при  $S=0,5$ ) по сравнению со значением, полученным прямо по атомным уровням. По-видимому, к этой величине имеются и другие поправки, и поэтому в значение, найденное по атомным уровням, не нужно вводить никаких поправочных множителей.

Тогда сдвиг средней энергии  $S V_2$  можно рассматривать как результат взаимодействия, обусловленного перекрытием волновых функций. Выполняя ортогонализацию до конструирования связывающих орбиталей, можно убедиться, что взаимодействие из-за перекрытия волновых функций дает вклад только в центральные силы взаимодействия. Атомную орбиталь, которая приближенно ортогональна орбиталям соседних атомов, можно выбрать в виде

$$|\psi_{\alpha'}\rangle = |\psi_{\alpha}\rangle - \frac{1}{2} \sum_{\beta} |\psi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{d})\rangle S_{\beta\alpha}. \quad (\text{П } 2.11)$$

Легко проверить, что при этом в первом приближении по  $S$  такие волновые функции соседних атомов ортогональны:

$$\langle \psi_{\beta}' | \psi_{\alpha}' \rangle \approx S_{\beta\alpha} - 2 \frac{1}{2} S_{\beta\alpha} = 0. \quad (\text{П } 2.12)$$

Подчеркнем снова, что атомные волновые функции для одного атома точно ортогональны друг другу. [Поправки к уравнению (П 2.12) дают неортогональность внутриаомных волновых функций разных атомов, но только во втором порядке по  $S$ .]

Энергия, найденная по волновым функциям с учетом поправок на неортогональность, имеет вид

$$\begin{aligned} & \frac{\langle \psi_{\alpha}' | H | \psi_{\alpha}' \rangle}{\langle \psi_{\alpha}' | \psi_{\alpha}' \rangle} = \\ & = \frac{\epsilon_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\beta} (S_{\alpha\beta} H_{\beta\alpha} + S_{\beta\alpha} H_{\alpha\beta}) + \frac{1}{4} \sum_{\beta} \epsilon_{\beta} S_{\alpha\beta} S_{\beta\alpha}}{1 - \frac{3}{4} \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} S_{\beta\alpha}}. \quad (\text{П } 2.13) \end{aligned}$$

С точностью до первого порядка по  $S$  можно записать

$$\epsilon_{\alpha}' = \epsilon_{\alpha} - \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} H_{\beta\alpha}, \quad (\text{П } 2.14)$$

что в точности равно среднему сдвигу в уравнениях (П 2.9) и (П 2.10).

Так как это выражение содержит сумму по всем орбиталиям соседних атомов, то ясно, что сдвиги энергии не происходят в одном определенном направлении, как могло бы показаться из (П 2.9). Эти сдвиги можно соответствующим образом учесть в радиальном вкладе во взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций. В работах Харрисона и Чирачи [233] и Харрисона и Филлипса [235] считалось, что эти сдвиги происходят в определенном направлении, но, по-видимому, это утверждение уже нельзя считать верным.

Отметим, что  $H_{\beta\alpha}$  содержит вклад и от кинетической (в случае, когда  $S_{\beta\alpha} \neq 0$ ), и от потенциальной энергий. Оба этих вклада включаются в соответствующие части взаимодействия, обусловленного перекрытием волновых функций. Никаких других вкладов, подлежащих учету, нет.

Окончательный результат этого рассмотрения состоит в том, что из-за неортогональности волновых функций межатомные матричные элементы изменяются. Но так как эти матричные элементы определяются из сопоставления с точной зонной структурой в предположении, что волновые функции ортогональны, то это изменение оказывается автоматически учтенным. Из-за

неортогональности возникают также сдвиги средних энергий атомных орбиталей, но они также оказываются приближенно учтенными во взаимодействии, обусловленном перекрытием волновых функций.

## Приложение 3

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ПЕРЕКРЫТИЕМ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ

Обсудим вычисление энергии как функции межатомного расстояния двух атомов с замкнутыми электронными оболочками. Этот расчет можно прямо применить к атомам в разреженном газе и — учтя дополнительно электростатическую энергию — к ионным кристаллам. Мы уже воспользовались этим расчетом в гл. 7, когда рассматривали образование ковалентных кристаллов из изолированных атомов. Там мы установили, что эта энергия состоит из кинетической энергии электронов, электростатической энергии взаимодействия ионных остовов, электростатической энергии взаимодействия электронов с остовами и электростатической энергии взаимодействия между электронами, не входящими в состав остовов. Так как этот последний вклад имеет очень сложный вид, он подробно не рассматривался. Указывалось лишь, что этот член дает вклад в одноэлектронную энергию. Затем в приложении 1 был описан приближенный метод, позволяющий рассчитать этот член. Мы хотим здесь рассмотреть электростатическую энергию с других позиций. Начнем с мысленного точного расчета полной энергии.

Пусть известны положения всех остовов и многоэлектронные волновые функции всех электронов. Тогда в принципе мы можем вычислить ожидаемое значение кинетической энергии электронов, а также рассчитать в каждой точке ожидаемое значение электронной плотности заряда —  $en(\mathbf{r})$ . С этой плотностью заряда и плотностью заряда ионных остовов мы можем найти полную электростатическую энергию. Однако определенная таким образом электростатическая энергия не равна точной энергии кулоновского взаимодействия в этой задаче. Для получения точного значения полной энергии следует ввести еще ряд поправочных членов.

Во-первых, при расчете полной электростатической энергии электронов мы учитываем взаимодействие каждого электрона с его собственной зарядовой плотностью. Этот член не имеет физического смысла, и его следовало бы просто вычесть. Вместо этого мы добавим компенсирующий его член, когда будем вычислять вторую поправку, а именно обменное электростатическое взаимодействие, которое обсуждалось в приложении 1. Обменное взаимодействие возникает из-за свойства антисимметрии волновых функций по отношению к перестановке пар электронов и не позволяет двум электронам с одинаковыми спинами слишком близко подходить друг к другу. Другими словами, оно понижает полную электростатическую энергию системы. Это понижение энергии обычно и называют обменной энергией.

Некоторая ошибка была допущена также при вычислении энергии взаимодействия электронов. Мы пользовались усредненным потенциалом, возникающим от каждого электрона так, как если бы этот электрон был размазанным облаком заряда. На самом деле электроны являются быстро движущимися точечными зарядами, которые стремятся оттолкнуть от себя все прочие электроны. Устранить эту ошибку (которая состоит в неверном учете кинетической кулоновской энергии) позволяет учет *корреляционной энергии*, в результате которого мы получаем точное значение полной энергии.

Однако сделать такой более точный расчет довольно трудно, за исключением нескольких очень упрощенных случаев. По этой причине во всех интересующих нас задачах мы пользуемся приближенными методами решения.

Мы наметили подход к решению очень трудной (и фактически неразрешимой) задачи. Выход из положения, с нашей точки зрения, состоит в использовании приближенного выражения для энергии корреляции. Нам при этом придется делать соответствующие приближения и в других вкладах. Это не только позволит продвинуться вперед, но делает задачу относительно простой. Может случиться, что сделанное приближение окажется недостаточно точным для нас. Тогда придется существенно усложнить задачу или вообще отказаться от ее решения. Мы считаем, что приближение, использованное в работах Никулина и Царева [236], Гордона и Кима [3] и Кима и Гордона [26, 27] для атомов в газе малой плотности и для ионных кристаллов, а также его обобщение для ковалентных кристаллов достаточно хорошо позволяют установить физические причины основных эффектов и с довольно большой точностью получить разумные оценки энергии связи, длины связи и модуля всестороннего сжатия.

Теоретические основы этого приближения ясно сформулировали Хозэнберг и Кон [237], которые показали, что полная энер-



гия для основного состояния коллектива электронов во внешнем поле (в данном случае — это коллектив валентных электронов, находящихся в поле ионных остовов) определяется только средней плотностью электронов  $n(r)$ . Это утверждение не очевидно, и, более того, оно становится неверным, если опустить в нем слова «основное состояние». (В гл. 7 мы уже видели, что применение его к неосновному состоянию приводит к серьезным ошибкам.) Этим утверждением, однако, трудно сразу воспользоваться, так как величина  $n(r)$  нам неизвестна, и даже если бы она была известна, мы все равно не знаем, как по ней найти полную энергию. Кон и Шэм [231] предложили приближенный подход, который сделал задачу разрешимой: они просуммировали вклады от полной энергии каждого элемента объема, а в каждом элементе объема использовали для обменной и корреляционной энергий формулы, справедливые для однородного электронного газа. (Разложение по степеням электронной плотности для однородного электронного газа было получено Гелл-Маном и Бракнером [238]. Более подробное обсуждение этого вопроса можно найти в книге Харрисона ([94], стр. 345). В рамках этого приближения сама электронная плотность  $n(r)$  получается в результате вариационного расчета. Эта процедура приводит к вариационному уравнению (П.1.7), которое имеет в точности форму одноэлектронного уравнения для определения собственных значений (П.1.5). Это уравнение лежит в основе всего нашего рассмотрения. Но в него теперь кроме прямого кулоновского взаимодействия с остовами входят обменное взаимодействие и корреляционные члены. Херман и Скиллман использовали для расчетов атомных уровней похожую процедуру. Их результаты графически изображены на рис. 1.8 и приведены в ОПСЭ. Различные варианты такого приближенного подхода к рассмотрению электрон-электронного взаимодействия лежат в основе всех расчетов электронной структуры и физических характеристик твердых тел. Эти приближенные подходы называют по-разному: обмен по Слэтеру, обмен свободных электронов или  $\rho^{1/3}$ -обмен, обменное самосогласованное поле,  $X_\alpha$ -метод.

Такое рассмотрение неизбежно является приближенным, но, по-видимому, оно не является источником максимальных погрешностей даже в самых точных расчетах. Обычно более грубыми оказываются приближения, сделанные на других стадиях расчетов. Поэтому мы будем считать, что обменная энергия Кона — Шэма достаточно хороша для расчетов в кристаллах. Для атомов и простых молекул остальную часть задачи можно решить довольно точно, и поэтому точность расчета определяется здесь обменными членами Кона — Шэма.

Никулин [239] и Гордон и Ким [3] сделали еще два дополнительных приближения при рассмотрении взаимодействия в

газах малой плотности. Они воспользовались формулой свободных электронов для кинетической энергии и приближенно записали электронную плотность в виде суперпозиции плотностей для свободных атомов. Эти предположения сами по себе не вполне оправданны, но они удачно сочетаются с обменным взаимодействием Кона — Шэма. Хеллер, Харрис и Гелбарт [240] указали, что из-за вариационного характера расчетов Кона — Шэма *полная энергия* стационарна по отношению к вариациям  $n(\mathbf{r})$ . Поэтому любая ошибка первого порядка в расчете  $n(\mathbf{r})$  приводит в вычислениях полной энергии только к ошибке второго порядка. Этим и объясняется то, что достаточно рассматривать просто суперпозицию атомных плотностей. Но отсюда также следует, что если нам удалось уточнить расчет какого-либо вклада в энергию (например, корреляционного), то мы должны также повысить точность расчета и всех прочих членов. Связано это с тем, что каждый отдельный вклад в энергию *не является* стационарным по отношению к вариации  $n(\mathbf{r})$ . Следовательно, Хеллер и др. не только показали, что приближение в виде суперпозиции атомных плотностей является разумным, но также поняли, что попытки улучшить его могут приводить к ошибкам.

Последнее затруднение несколько облегчается тем, что вместо точной кинетической энергии метода Кона — Шэма можно взять кинетическую энергию свободных электронов. Приближение, в котором кинетическая энергия берется такой, как для свободных электронов, называется приближением Томаса — Ферми. Как мы видели на ряде примеров, оно дает при заданной электронной плотности довольно точное значение кинетической энергии. Однако оно становится непригодным, когда им пользуются в вариационных расчетах. Это имеет место, например, для свободных атомов. В таком приближении все вклады в потенциальную энергию оказываются отличными от нуля только там, где отлична от нуля электронная плотность  $n(\mathbf{r})$ . Но протяженность электронной плотности, определенной самосогласованным способом, гораздо больше, чем точной плотности, которая учитывает действие на каждый электрон дальнего действующего кулоновского потенциала остальных атомов (или — в случае кристалла — сил изображения). Возможно, что именно по этой причине приближение Томаса — Ферми вышло из употребления. Это возражение, однако, не играет роли, если атомная плотность заряда вычисляется по точной кинетической энергии, т. е. с электронной плотностью Гордона и Кима. Наконец, мы *не* можем пользоваться приближением, основанным на суперпозиции атомных плотностей, без приближения типа Томаса — Ферми. Связано это с тем, что точная кинетическая энергия зависит от лапласиана, примененного к *волно-*

вой функции, а не определяется одной только электронной плотностью.

Из такого рассмотрения обменного взаимодействия Кона — Шэма и кинетической энергии свободных электронов не видно, с какой точностью ими можно пользоваться. Однако приближение в основе своей достаточно просто и по сравнению с другими возможностями требует сравнительно несложных расчетов. Имеются разумные соображения, позволяющие надеяться, что этот метод достаточно точен, и много причин, по которым следует отбросить другие варианты. Только выполнение самих расчетов и сравнение результатов с экспериментальными данными (или с результатами точных расчетов) может показать, насколько хорошо работает данное приближение. Гордон и Ким реализовали эту схему для атомов с замкнутыми оболочками в газе малой плотности и для ионов с замкнутыми оболочками в ионных кристаллах. Точность результатов, по-видимому, определяется тем, с какой точностью известны соответствующие взаимодействия. Основные ошибки содержатся, например, во взаимодействии Ван-дер-Ваальса, которое мы обсуждали.

Воспроизведем последовательность приближений, использованных Никулиным [239], Гордоном и Кимом [3, 4] и Харрисоном и Сокелом [241] в расчетах для кристаллов с незаполненными оболочками. Атомные плотности заряда были получены по точным расчетам или из экспериментальных данных. Гордон и Ким пользовались при расчетах электронной плотности волновыми функциями Хартри — Фока. Во всех работах они считались сферически-симметричными. Взаимодействие  $V_0(d)$ , обусловленное перекрытием волновых функций, было получено как результат наложения электронных плотностей двух атомов, находящихся на расстоянии  $d$ . Считалось, что при этом возникает именно результирующая электронная плотность  $n(r)$ . Кинетическая энергия электронов была найдена по средней кинетической энергии в расчете на один электрон в однородном электронном газе с плотностью  $n$ . Соответствующая формула была получена в разд. 14.1 и имеет вид

$$\text{Кинетическая энергия} = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int n(r)^{5/3} d^3r. \quad (\text{П } 3.1)$$

Можно также рассчитать электростатическую энергию такого распределения электронов и учесть заряд ядра каждого атома. Это наиболее сложная часть работы, но она вся выполняется на ЭВМ. Затем можно добавить обменную энергию. Для газа свободных электронов ее выражение приводится, например, в книге Киттеля [45]:

$$E_{\text{обмен}} = -\frac{3}{4} e^2 \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n(r)^{4/3} d^3r. \quad (\text{П } 3.2)$$

Для корреляционной энергии имеется много различных приближенных выражений. Гордон и Ким, а также Сокол пользовались неким интерполяционным выражением между известными случаями газа большой и малой плотности. Эту энергию можно записать так:

$$E_{\text{корр}} = \int \epsilon_{\text{корр}} n(r) d^3r. \quad (\text{П } 3.3)$$

Из краткого обсуждения в этом приложении видна одна важная черта этого подхода. Все величины, используемые в этом методе (кроме корреляционной энергии, которая во многих явлениях роли не играет), имеют ясный физический смысл. Любому, кто воспользуется соотношениями (П 3.1—П 3.3), будет в состоянии получить кривые, очень близкие к результатам Гордона и Кима или Сокола.

Очень часто приближения, которые делаются при расчетах физических величин, настолько запутаны, что в статьях их не обсуждают подробно, а прямо излагают результаты расчетов. Такое обсуждение едва ли представляет интерес, однако, не зная характера сделанных приближений, иногда трудно оценить качество результата, который в этом случае означает только, что это лучшее, что мог сделать автор.

## Приложение 4

# КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА МЕТОДА ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА

В гл. 15 мы нашли вклад в псевдопотенциал, соответствующий отталкиванию и являющийся поправкой к кинетической энергии электронов. Он возникает из-за наличия электронов ионных остовов. Процедура похожа на ту, которой мы пользовались, когда включали этот вклад во взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций. В приложении 2 мы также видели, что эта добавочная кинетическая энергия прямо связана с неортогональностью базисных волновых функций. Действительно, строгая формулировка метода псевдопотенциала основана на требовании ортогональности электронных волновых функций валентной зоны (или зоны проводимости) волно-

вым функциям ионных остовов. Воспользуемся этим методом здесь. Подробное обсуждение метода, а также его применения можно найти в книге Харрисона [58].

Запишем волновую функцию валентного электрона  $|\psi(\mathbf{r})\rangle$  в виде гладкой псевдоволновой функции  $|\varphi(\mathbf{r})\rangle$ , содержащей поправку на ортогональность ее всем волновым функциям электронов остовов  $|c\rangle$ :

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle - \sum_c |c\rangle \langle c|\varphi\rangle. \quad (\text{П } 4.1)$$

Здесь нет никаких приближений. Мы просто ввели требование ортогональности. (Мы определили  $|\varphi\rangle$ , добавляя к истинной волновой функции  $|\psi\rangle$  совокупность волновых функций  $|c\rangle$  с коэффициентами  $\langle c|\varphi\rangle$ , которые можно выбрать соответствующим образом.) Ортогональность можно проверить, умножив это равенство на комплексно-сопряженную волновую функцию остова и проинтегрировав по координате. Другими словами, нужно слева умножить на  $\langle c' |$  и учесть, что  $\langle c' | c \rangle = \delta_{c'c}$ .

Если справа в (П 4.1) заменить  $|\varphi\rangle$  плоской волной, то мы получим так называемую *ортогонализированную плоскую волну*, или ОПВ-функцию. Метод ортогонализированных плоских волн для расчета зонной структуры состоит в разложении точной волновой функции по ОПВ-функциям. Эти функции были впервые построены Херрингом [69], и они легли в основу метода псевдопотенциала.

Подставим (П 4.1) в уравнение Шредингера (1.5) и запишем уравнение

$$\begin{aligned} H|\psi\rangle &= H|\varphi\rangle - \sum_c H|c\rangle \langle c|\varphi\rangle = E|\psi\rangle = \\ &= E|\varphi\rangle - \sum_c E|c\rangle \langle c|\varphi\rangle. \end{aligned} \quad (\text{П } 4.2)$$

Обычно объединяют слагаемые, возникающие из условия ортогональности, с потенциальной энергией и получают *псевдопотенциал*  $W$ :

$$W|\varphi\rangle = V|\varphi\rangle + \sum_c (E - H)|c\rangle \langle c|\varphi\rangle. \quad (\text{П } 4.3)$$

Тогда уравнение (П 4.2) превращается в *уравнение для псевдопотенциала*

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\varphi\rangle + W|\varphi\rangle = E\varphi. \quad (\text{П } 4.4)$$

Полезно вспомнить, что волновые функции электронов остовов являются собственными функциями того же гамильтониана, так

что можно вместо  $H|c\rangle$  написать  $E_c|c\rangle$ . Но здесь мы пока оставим  $H$  в виде суммы кинетической и потенциальной энергий, так как при такой записи яснее видно, что можно ввести псевдопотенциал в модели пустых остовов. Мы уже видели, что псевдопотенциал возникает в нашем рассмотрении всегда в виде матричного элемента по плоским волнам:

$$\langle k' | W | k \rangle = \langle k' | \left[ V + \sum_c \left( E + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V \right) | c \rangle \langle c | \right] | k \rangle. \quad (\text{П } 4.5)$$

Можно подействовать оператором кинетической энергии на левую функцию (и выполнить два интегрирования по частям), тогда он примет вид  $\hbar^2 k'^2/2m$ .

В большинстве содержащихся в этой книге расчетов для нас важны плоские волны, волновой вектор которых лежит на поверхности Ферми, а интересующая нас энергия  $E$  — это энергия Ферми, так что кинетическая энергия компенсирует энергию  $E$ . Это можно показать строго, если правильно выбрать начало отсчета энергии для каждого матричного элемента. Тогда из (П 4.5) получим

$$W = V - \sum_c V | c \rangle \langle c |. \quad (\text{П } 4.6)$$

Оператор  $\sum_c | c \rangle \langle c |$  проектирует функции на состояния остовов. Следовательно, в (П 4.1) оператор  $1 - \sum_c | c \rangle \langle c |$  устраняет из  $|\varphi\rangle$  те члены, которые можно разложить по  $|c\rangle$ . Аналогично можно представить, что оператор

$$W = V \left( 1 - \sum_c | c \rangle \langle c | \right) \quad (\text{П } 4.7)$$

устраняет из  $V$  ту часть, которая может быть разложена по состояниям остова. Эта процедура не слишком строгая, так как вычисляется не  $\int V \psi_c d^3r$ , а  $\langle k' | V | c \rangle$ . Но если пренебречь изменением функции  $|k'\rangle$  на расстоянии порядка размера остова, то оба интеграла становятся одинаковыми. Состояния остова образуют с хорошей точностью полный набор волновых функций в области остова, так что оператор проектирования в (П 4.7) с хорошей точностью обращает псевдопотенциал в нуль в области остова. Это может служить оправданием для применения модели Ашкрофта, которой мы широко пользуемся. Результат довольно старого расчета, демонстрирующего уменьшение потенциала, согласно (П 4.7), приведен на рис. П 4.1.

Совокупность преобразований, содержащихся в уравнениях (П 4.5) — (П 4.7), составляет содержание модели пустых остовов. При желании использовать более точную модель лучше вернуться к уравнению (П 4.3) и воспользоваться тем, что вол-

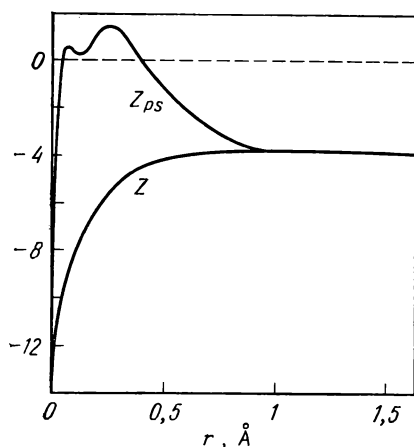


Рис. П 4.1. Потенциал и псевдопотенциал иона  $\text{Si}^{4+}$  (для состояния с  $l=0$ ). Потенциал  $V$  имеет вид  $V(r)=Z(r)e^2/r$ , а  $V_{ps}$  выражается через  $Z_{ps}$  аналогичной формулой. Отметим, что  $V$  и  $V_{ps}$  становятся равными кулоновскому потенциалу  $-4e^2/r$  вне остова, который имеет радиус, несколько меньший 1 Å (Хейне [242], стр. 7).

новые функции электронов остовов являются собственными функциями гамильтониана  $H$ , так что можно написать

$$W|\phi\rangle = V|\phi\rangle +$$

$$+ \sum_c (E - E_c) |c\rangle \langle c| \phi\rangle. \quad (\text{П 4.8})$$

Отсюда видно одно важное свойство теории псевдопотенциала. Можно показать, что при подстановке (П4.8) в уравнение псевдопотенциала (П.4.4) и после умножения слева на *точную* волновую функцию  $\langle\phi|$  это уравнение дает точные собственные значения энергии. Все слагаемые, описывающие отталкивание, выпадают из этого уравнения из-за условия  $\langle\phi|c\rangle=0$ . Можно считать, что гамильтониан действует на левую функцию.

При этом он дает точную энергию, которая (при условии  $\langle\phi|\phi\rangle \neq 0$ ) равна собственному значению энергии из уравнения (П4.4). Своеобразие состоит в том, что такой результат получается независимо от того, какую константу мы возьмем в (П4.8) вместо  $(E - E_c)$ . При любом выборе мы получаем *правильный псевдопотенциал*. Этот произвол можно исключить, *минимизируя* потенциал таким способом, чтобы получить наилучшую сходимость (см. книгу Харрисона [58]).

Отметим еще одно обстоятельство. Ортогонализация в уравнении (П4.1) «выжигает провал» в волновой функции метода псевдопотенциала на каждом остове. Мы видим, что для каждого состояния доля заряда  $\sum \langle\phi|c\rangle \langle c|\phi\rangle$ , называемая *ортогонализационным провалом*, удаляется из области остова. («Провал» дает долю для каждой ячейки или для всего кристалла.) Эта доля составляет 5—10%. Можно ли находить поправки, связанные с таким ортогонализационным провалом и с соответствующей перенормировкой, при вычислениях распределения заряда и потенциала? Строго говоря, можно. Однако из (П4.4) следует, что псевдопотенциал зависит от энергии. Например, от-

талкивание определяется таким зависящим от энергии слагаемым

$$\left\langle \Phi \left| \frac{\partial W}{\partial E} \right| \Phi \right\rangle = \sum_c \langle \Phi | c \rangle \langle c | \Phi \rangle, \quad (\text{П } 4.9)$$

равным «ортогонализационному провалу». Шоу и Харрисон [243] действительно показали, что наличие такой зависимости от энергии и явление «ортогонализационного провала» связаны друг с другом весьма общим и прямым способом. Поэтому учитывать одну зависимость и пренебрегать другой просто неверно. Так как мы не учитывали до сих пор зависимость псевдопотенциала от энергии (т. е. мы использовали локальный псевдопотенциал), то не следует учитывать такие поправки и к распределению заряда.

## Приложение 5

### ПОПРАВКИ К ОРБИТАЛЬНЫМ ВОЛНОВЫМ ФУНКЦИЯМ

При описании ионных и ковалентных кристаллов методом ЛКАО хорошие результаты получаются при минимальном наборе базисных функций, состоящем для каждого атома из одного  $s$ -состояния и трех  $p$ -состояний. На первый взгляд это кажется странным, так как хорошо известно, что при расчете уровней молекул приходится несколько видоизменять атомные орбитали и только затем уже строить по ним молекулярные орбитали. В расчетах атомных термов при такой модификации атомных орбиталей просто добавляют примесь других атомных волновых функций. (Все волновые функции с учетом ионизованных состояний составляют полный набор.) Однако по размышлении становится ясно, что мы в сущности не пользуемся волновыми функциями как таковыми, а определяем сразу матричные элементы, устанавливая соответствие с точной зонной структурой кристаллов. При этом, естественно, все необходимые видоизменения учитываются автоматически. Такой ответ не является полным, так как в разных расчетах нам бывают нужны разные модификации. В этом приложении мы увидим, что изменение состава орбитали в соответствии с разными физическими



задачами также может быть приближенно учтено в нашей процедуре подгонки под точную зонную структуру. Этот результат был случайно получен при усовершенствовании модели ЛКАО и получил название метода орбитальных поправок. Его подробное описание можно найти в работе Харрисона [244].

Рассмотрим совокупность орбиталей  $|\alpha\rangle$ , которыми мы будем приближенно описывать занятые состояния. Лучше если это не атомные, а связывающие орбитали. Запишем волновую функцию в виде

$$|\Phi_k\rangle = \sum_{\alpha} u_{k\alpha} |\alpha\rangle. \quad (\text{П } 5.1)$$

Разность точной волновой функции  $|\psi_k\rangle$  и этого приближенного выражения называется поправкой к орбитальной волновой функции или *орбитальной поправкой*  $|\chi_k\rangle$ :

$$|\psi_k\rangle = |\Phi_k\rangle + |\chi_k\rangle. \quad (\text{П } 5.2)$$

Идея метода состоит в том, что поправка считается малой и энергия определяется с точностью до второго порядка по  $|\chi_k\rangle$ . При выполнении этого расчета нужно разложить  $|\chi_k\rangle$  в ряд по базисному набору функций. В качестве такого набора здесь берутся плоские волны. Эта процедура существенно отличается от простого использования в качестве базиса большого числа атомных орбиталей. В этом последнем случае при суммировании по возбужденным состояниям ряд, по-видимому, сходится довольно быстро, но к неправильному пределу: после получения сходящегося ряда в сумме по возбужденным связанным состояниям нужно еще просуммировать по состояниям с положительными энергиями (по ионизованным состояниям), что приводит к дополнительным поправкам, имеющим тот же порядок величины, что и поправки от связанных состояний. Для наших целей значительно удобнее воспользоваться единственным базисным набором, а именно плоскими волнами. Действительно, мы уже отмечали в ряде случаев, что верхние зоны, полученные с минимальным набором орбиталей, а также зоны возбужденных состояний настолько перепутаны с ионизованными состояниями, что разделить их невозможно.

Здесь мы выполним простой расчет с одной-единственной орбиталью. Такой метод пригоден, например, для определения поправки к атомным орбиталям кислорода в воде, которая связана с несферичностью, обусловленной протонами воды. Такие поправки подробно рассмотрел аналогичным методом Месерв [245]. Затем мы обсудим усложнения, которые возникают при применении этого подхода к твердым телам, и приведем в конце результаты полного рассмотрения.

Подставим точную волновую функцию П 5.2 в уравнение Шредингера  $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ :

$$H|\varphi\rangle + H|\chi\rangle = E|\varphi\rangle + E|\chi\rangle. \quad (\text{П } 5.3)$$

Будем считать, что функция  $|\varphi\rangle$  нормирована. Тогда при умножении на  $\langle\varphi|$  слева получим

$$\langle\varphi|H|\varphi\rangle + \langle\varphi|H|\chi\rangle = E + E\langle\varphi|\chi\rangle. \quad (\text{П } 5.4)$$

Решим это уравнение относительно  $E$ :

$$E = \langle\varphi|H|\varphi\rangle + \langle\varphi|H - E|\chi\rangle. \quad (\text{П } 5.5)$$

Первое слагаемое уже возникало у нас во всех расчетах методом ЛКАО. Второе слагаемое связано с орбитальной поправкой. Разложение  $|\chi\rangle$  по плоским волнам имеет вид  $\sum_{\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle \langle\mathbf{q}|\chi\rangle$ .

Коэффициенты разложения можно найти, умножив (П 5.3) слева на  $\langle\mathbf{q}|$ . Так как

$$\langle\mathbf{q}|H = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \langle\mathbf{q}| + \langle\mathbf{q}|V,$$

то получим

$$\langle\mathbf{q}|\chi\rangle = \frac{\langle\mathbf{q}|H - E|\varphi\rangle + \langle\mathbf{q}|V|\chi\rangle}{E - \hbar^2 q^2 / 2m}. \quad (\text{П } 5.6)$$

Величина  $\langle\mathbf{q}|V|\chi\rangle$  имеет более высокий порядок малости, чем  $|\chi\rangle$ , поэтому вторым слагаемым в числителе можно пренебречь. В определении поправки к орбитальной волновой функции имеется некоторый произвол такого же типа, как в теории псевдопотенциала. Можно этим произволом воспользоваться и минимизировать энергию для того, чтобы  $V|\chi\rangle$  оказалось малым. Такую же минимизацию мы производили в теории псевдопотенциала. Отбрасывая  $\langle\mathbf{q}|V|\chi\rangle$  и подставляя разложение для  $|\chi\rangle$  в (П 5.5), получим

$$E = \langle\varphi|H|\varphi\rangle + \sum_{\mathbf{q}} \frac{\langle\varphi|H - E|\mathbf{q}\rangle \langle\mathbf{q}|H - E|\varphi\rangle}{E - \hbar^2 q^2 / 2m}. \quad (\text{П } 5.7)$$

Это выражение похоже на обычный результат второго порядка теории возмущений [см. (1.14)].

При выполнении этого анализа мы считаем, что волновая функция  $|\varphi\rangle$  — это либо атомная орбиталь, либо орбиталь метода ЛКАО. На самом деле она может быть просто приближенным состоянием, к которому мы хотим найти поправки. Следует отметить, что теория псевдопотенциала представляет частный случай метода орбитальных поправок, в котором приближенная волновая функция является ортогонализированной плоской волной, что видно из (П 4.1). Первое слагаемое из (П 5.7)

имеет смысл среднего значения энергии по ортогонализированным плоским волнам. Если эти ортогонализированные плоские волны нормированы, то среднее значение просто равно среднему значению оператора кинетической энергии и псевдопотенциала из (П 4.8), вычисленного по плоским волнам. Аналогично матричный элемент во втором слагаемом в (П 5.7) равен матричному элементу того же самого псевдопотенциала. В связи с этим следует подчеркнуть, что отброшенное слагаемое  $\langle q|V|\chi\rangle$  имеет более высокий порядок величины по псевдопотенциалу.

Использование псевдопотенциала переходных металлов в гл. 20 также является частным случаем метода орбитальных поправок, в котором мы дополнили исходные ОПВ-состояния примесью некоторых других ОПВ-состояний и также учли поправки к исходным  $d$ -состояниям от ортогонализированных плоских волн.

Возвратимся к рассмотрению исходных волновых функций метода ЛКАО, которые хорошо описывают молекулы и неметаллические кристаллы. Мы разлагали орбитальные поправки по плоским волнам. Можно было их разложить и по ортогонализированным плоским волнам, так как конечная волновая функция должна быть ортогональна к волновым функциям электронов-остовов. Исходные волновые функции метода ЛКАО также можно выбрать ортогональными.

Если при этом произвести учет неортогональности различных ОПВ-функций, то вычисления оказываются довольно сложными. Основной результат состоит в замене потенциала из (П 5.7) псевдопотенциалом.

Вычисление орбитальных поправок в (П 5.7) для исходных состояний метода ЛКАО можно сделать непосредственно. Однако расчет оказывается довольно сложным, если с потенциалом обращаться правильно.

Заметим, во-первых, что сумма в (П 5.7) имеет второй порядок по орбитальной поправке и что замена  $E$  в матричном элементе на  $\langle\phi|H|\phi\rangle$  приводит к ошибке в энергии только третьего порядка. Следовательно, такую замену сделать можно. Во-вторых, когда  $H$  действует на  $|\phi\rangle$  в любом матричном элементе, то, как и в расчетах методом ЛКАО, мы получаем одно слагаемое от кинетической, а другое от потенциальной энергии атома, к которому относится рассматриваемая атомная орбиталь. Этот последний вклад равен просто произведению энергии атома на эту же атомную орбиталь. Затем можно найти поправки, связанные с отклонением от этого потенциала.

Единственный объект, который был изучен подробно таким методом, — это центральные гидриды, в частности  $\text{HF}$  или  $\text{CH}_4$  (см. работу Месерва [245]). В этой работе исходными являются в сущности атомные орбитали центрального атома. Если гово-

рить точнее, Месерв [245] несколько улучшил эти орбитали, взяв среднее по углам от ядерных потенциалов, и затем заново нашел атомные орбитали для заполненной конфигурации неона. Орбитальные поправки возникают тогда от замены усредненного по углам протонного распределения заряда (имеющего форму шара или облака положительного заряда на связи C—H) точными зарядами в соответствующих местах. Расчеты длины связи, полной энергии и частоты колебаний оказались очень точными (см. также работу Харрисона [244], где имеются соответствующие данные). Может возникнуть вопрос, нужно ли искать поправки к методу ЛКАО, который во многих случаях оказывается вполне удовлетворительным и без каких-либо поправок. Однако на примере центральных гидридов видно, что именно орбитальная поправка определяет геометрию молекулы. Если отбросить орбитальную поправку, то электронная плотность заряда будет сферически-симметричной и протоны расположатся под тем углом, который соответствует минимуму электростатической энергии. Для воды минимуму энергии соответствует расположение протонов на расстоянии, соответствующем углу  $180^\circ$ . Именно орбитальная поправка ответственна за изогнутую форму молекулы воды. Расчеты Месерва для метана показали, что он мог бы получить правильную геометрию и для воды, хотя подробных расчетов для этого случая он не делал.

Наконец, обсудим вычисления в случае, когда исходные волновые функции действительно являются линейными комбинациями атомных орбиталей, а не орбиталями отдельных атомов. Например, возьмем линейную комбинацию связывающих орбиталей. Соответствующие молекулярные или кристаллические волновые функции являются их линейными комбинациями, и мы можем искать поправки к окончательным функциям. Трудность состоит в том, что эти поправки в действительности зависят от того, насколько удачно мы сумеем выбрать исходные линейные комбинации связывающих орбиталей. До получения орбитальных поправок мы должны, вообще говоря, диагонализировать матрицу гамильтониана (см. рис. 3.4), вычисленную по связывающим орбиталям. Поскольку мы не можем здесь воспользоваться унитарностью, которой пользовались в гл. 3, и тем самым избежать необходимости диагонализировать матрицу.

На первый взгляд кажется, что это исключает возможность построения общей теории связи в кристаллах, включающей и орбитальные поправки. Однако оказалось возможным (Харрисон [244]) записать условие диагонализации в более низком приближении и затем воспользоваться этим условием для вычисления энергии во втором порядке по орбитальным поправкам. Это довольно сложная процедура, которую мы здесь воспроизводить не будем. Приведем только окончательные резуль-

таты. Найдем сначала среднее значение энергии по связывающим орбиталям

$$\bar{\lambda} = \text{среднее по } \alpha \text{ от } \langle \alpha | H | \alpha \rangle. \quad (\text{П } 5.8)$$

Затем определим функцию Грина

$$G = \sum_q \frac{|q\rangle \langle q|}{\bar{\lambda} - \frac{\hbar^2 q^2}{2m}},$$

тогда сумма всех собственных значений  $\lambda_k$  во втором порядке по орбитальным поправкам равна

$$\begin{aligned} \sum_k \lambda_k = & \sum_{\alpha} \langle \alpha | H | \alpha \rangle - \sum'_{\alpha, \beta} \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | H - \bar{\lambda} | \alpha \rangle + \\ & + \sum_{\alpha} \langle \alpha | H - \bar{\lambda} | G | H - \bar{\lambda} | \alpha \rangle + \sum_{\alpha, \beta} \overline{\langle \alpha | G | \alpha \rangle} \times \\ & \times \langle \alpha | H - \bar{\lambda} | \beta \rangle \langle \beta | H - \bar{\lambda} | \alpha \rangle - \\ & - \sum_{\alpha, \beta} [\langle \alpha | H - \bar{\lambda} | G | \beta \rangle + \langle \alpha | G | H - \bar{\lambda} | \beta \rangle] \langle \beta | H - \bar{\lambda} | \alpha \rangle. \end{aligned} \quad (\text{П } 5.9)$$

Первое слагаемое здесь имеет нужный вид. Третье слагаемое похоже на результат, который мы получили, когда рассматривали в (П 5.7) независимые орбитали. Второе слагаемое возникает из-за отсутствия условия ортогональности разных связывающих орбиталей, т. е. когда  $\langle \alpha | \beta \rangle \neq 0$ . Этот вклад соответствует члену  $S_{\alpha\beta} H_{\beta\alpha}$  в (П 2.13), возникшему при обсуждении неортогональности связывающих орбиталей в приложении 2. Все эти вклады можно учесть во взаимодействии, обусловленном перекрытием волновых функций.

Все прочие члены новые и имеют тот же порядок величины по орбитальным поправкам, что и третий член. Их можно вычислить, чтобы получить поправки, во-первых, к члену с  $\beta = \alpha$  и, во-вторых, к взаимодействию пар атомов, являющихся ближайшими соседями.

Чтобы сделать правильные вычисления, нужно найти самосогласованным способом потенциальную энергию. На первый взгляд это кажется сложной проблемой, но при ближайшем рассмотрении оказывается, что это довольно просто, так как вычисления следует делать только с точностью до второго порядка по орбитальным поправкам. Поэтому можно последовательно рассмотреть все эффекты экранирования, как мы это делали в простых металлах. Получающаяся полная энергия (Харрисон [244], уравнение (36)) похожа на выражение (П 5.9), но содержит еще поправки, аналогичные взаимодействию из-за перекрытия волновых функций из гл. 7.

На этой стадии уже виден метод, которым можно на квантовомеханическом уровне рассчитать полную энергию без использования параметров из ОПСЭ. Так как при этом оказываются учтенными орбитальные поправки, то этот метод должен быть более точным. Однако до сих пор не было никаких попыток реализовать такой подход для каких-либо кристаллов. В основе расчета упругих постоянных в гл. 7, выполненного Буллеттом, лежит похожая процедура, но пока неясно, можно ли ее использовать в других случаях.

Обсудим, наконец, подход, которым мы пользовались в этой книге. Здесь вместо явного вычисления матричных элементов по атомным орбиталям эти матричные элементы определяются сопоставлением с точной, экспериментально наблюдаемой зонной структурой. Мы уже указывали в приложении 2, что эффекты от неортогональности волновых функций, содержащиеся во втором слагаемом (П 5.9), можно включить в межатомные матричные элементы и взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций. При этом при сопоставлении с точными результатами, рассчитанными по зонной структуре, мы можем сказать, что уже учли этот второй член в (П 5.9). Аналогично третий член в (П 5.9) можно рассматривать как поправку к первому члену, так как величину  $(H - \bar{\lambda}) G (H - \bar{\lambda})$  можно добавить к гамильтониану, и, таким образом, учесть ее при подгонке к точным данным по зонной структуре. Наконец, даже слагаемые с  $\beta = \alpha$  из последних двух членов могут считаться учтенными при подгонке. Особый вид имеют только слагаемые с  $\beta \neq \alpha$  из последних двух членов. Таким образом, используя процедуру подгонки, которая дает нам значения кристаллических матричных элементов, мы на самом деле учитываем гораздо больше эффектов, чем имели в виду вначале. Возможно, что именно в этом лежит причина той удивительной точности, с которой мы часто сталкивались в этой книге.

# Литература

1. *Kittel C.* Introduction to Solid State Physics, 5th ed., John Wiley and Sons, New York, 1976.
2. *Kittel C.* Introduction to Solid State Physics, 4th ed., John Wiley and Sons, New York, 1971. (Имеется перевод: *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978.)
3. *Gordon R. G., Kim Y. S.*, J. Chem. Phys., **56**, 292 (1972).
4. *Harrison W. A., Sokel R.*, J. Chem. Phys., **65**, 379 (1976).
5. *Lennard-Jones J. E.*, Proc. Roy Soc., **A106**, 441 (1924).
6. *Lennard-Jones J. E.*, Proc. Roy Soc., **A109**, 584 (1925).
7. *Bernardes N.*, Phys. Rev., **112**, 1534 (1958).
8. *Siska P. E., Parson J. M., Schafer T. P., Lee Y. T.*, J. Chem. Phys., **55**, 5762 (1971).
9. *Parson J. M., Lee Y. T.*, Third International Symposium on Molecular Beams, Cannes, 1971.
10. *Cavallini M., Dondi M. G., Scoles G., Valluse V.*, (1972).
11. *Kittel C.*, Introduction to Solid State Physics, 3rd ed., John Wiley and Sons, New York, 1967.
12. *Grindlay J., Howard R.*, Lattice Dynamics (Wallis R. F., ed.), Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 129.
13. *Baldini G.*, Phys. Rev., **128**, 1562 (1962).
14. *Rössler V., Schütz O.*, Physica Status Solidi, (b) **56**, 483 (1973).
15. *Moore C. E.*, Atomic Energy Levels, vol. 1, National Bureau of Standards, Washington, 1949.
16. *Moore C. E.*, Atomic Energy Levels, vol. 2, National Bureau of Standards, Washington, 1952.
17. *Pantelides S. T.*, Phys. Rev., **B11**, 5082 (1975).
18. *Mott N. F., Gurney R. W.*, Electronic Processes in Ionic Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1953.
19. *Kubo R., Nagamiya T.*, Solid State Physics., McGraw-Hill, 1969.
20. *Wyckoff R. W. G.*, Crystal Structures, 2nd ed., vol. 1, Interscience, New York, 1963.
21. *Madelung T.*, Gött. Nach., **100** (1909).
22. *Brown F. C.*, Physics of Solids, Benjamin, New York, 1967.
23. *Johnson Q. C., Tempton D. H.*, J. Chem. Phys., **34**, 2004 (1961).
24. *Pantelides S. T., Harrison W. A.*, Phys. Rev., **B13**, 2667 (1976).
25. *Smitt F. T.*, Seventh International Conference of the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Amsterdam (Branscomb L. M., ed.), North Holland, Amsterdam, 1971.
26. *Kim Y. S., Gordon R. G.*, Phys. Rev., **89**, 3548 (1974).
27. *Kim Y. S., Gordon R. G.*, J. Chem. Phys., **60**, 1842 (1974).
28. *Kim Y. S., Gordon R. G.*, J. Chem. Phys., **60**, 4223 (1974).
29. *Tosi M. P.*, Solid State Phys., **16**, 1 (1964).
30. *Born M., Huang K.*, Dynamical Theory of Crystal Lattice, Clarendon Press, Oxford, 1954. (Имеется перевод: *Макс Борн, Хуан Кунь.* Динамическая теория кристаллических решеток. — М.: ИЛ, 1958.)

31. Wallace D. C., Thermodynamics of Crystals, John Wiley and Sons, New York, 1972.
32. Landolt H., Börnstein R., Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series (Hellwege K. H., Hellwege A. M., eds.), Springer-Verlag, Berlin, 1966.
33. Kellermann E. W., Phil. Trans. Roy. Soc. (London), **A238**, 513 (1940).
34. Wallis R. F., ed., Lattice Dynamics (Proceedings of International Congress, Aug. 5—9, 1963, (Copenhagen), Pergamon Press, Oxford, 1965).
35. Cowley E. R., J. Phys., **C4**, 988 (1971).
36. Hund F., Z. Physik, **34**, 833 (1925).
37. Huggins R. A., в кн.: Diffusion in Solids (Nowick A. S., Burton J. J., eds.), Academic Press, New York, 1975, p. 445.
38. Van Gool, ed., Fast Ion Transport in Solids, North Holland, Amsterdam, 1973.
39. Poole R. T., Jenkin J. G., Liesegang R., Leckey R. C. G., Phys. Rev., **B11**, 5179 (1975).
40. Poole R. T., Liesegang J., Leckey R. C. G., Jenkin J. G., Phys. Rev., **B11**, 5190 (1975).
41. Strehlow W. H., Cook E. L., J. Phys. Chem. Ref. Data, **2**, 163 (1973).
42. Albert J. P., Jouain C., Gout C., Phys. Rev., **B16**, 925 (1977).
43. Himpsel F. J., Steinmann W., Phys. Rev., **B17**, 2537 (1978).
44. Pantelides S. T., Phys. Rev., **B11**, 2391 (1975).
45. Kittel C., Quantum Theory of Solids, John Wiley and Sons, New York, 1963. (Имеется перевод: Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. — М.: Наука, 1967.)
46. Schultz T. D., Tech. Report 9, Solid State and Molecular Theory Group, MIT, Cambridge, Mass., 1956.
47. Fröhlich H., Pelzer H., Zienau S., Phil. Mag., **41**, 221 (1950).
48. Castner T., Känzig W., J. Phys. Chem. Solids, **3**, 178 (1957).
49. Pantelides S. T., Phys. Rev. Letters, **35**, 250 (1975).
50. Van Vechten J. A., Phys. Rev., **182**, 891 (1969).
51. Jennison D. R., Kunz A. B., Phys. Rev., **B13**, 5597 (1976).
52. Lucovsky G., Martin R. M., Burstein E., Phys. Rev., **B4**, 1367 (1971).
53. Samara G. A., Phys. Rev., **B13**, 4529 (1976).
54. Madelung E., Physik Z., **19**, 524 (1918).
55. Madelung E., Physik Z., **20**, 494 (1919).
56. Seitz F., Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York, 1949. (Имеется перевод: Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. — М.: ГИТТЛ, 1949.)
57. Pietronero L., Phys. Rev., **B17**, 3946 (1978).
58. Harrison W. A., Pseudopotentials in the theory of metals, Benjamin/Cummings, Menlo Park, Ca., 1966 (Имеется перевод: Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. — М.: Мир, 1968.)
59. Heine V., Weaire D., Solid State Physics, vol. 24 (Ehrenreich H., Seitz F., Turnbull D., eds.), Academic Press, New York, 1970.
60. Smith R. J., Gay J. G., Phys. Rev., **B12**, 4238 (1975).
61. Gay J. G., Smith J. R., Arlinghaus F. J., Phys. Rev. Letters, **38**, 561 (1977).
62. Rath J., Calloway J., Phys. Rev., **B8**, 5398 (1973).
63. Mott N. F., Jones H., Theory of the properties of metals and alloys, Clarendon Press, Oxford, 1936.
64. Harrison W. A., Webb M. B., eds., The Fermi Surface, John Wiley and Sons, New York, 1960.
65. Philipps J. C., Kleinman L., Phys. Rev., **116**, 287 (1959).
66. Harrison W. A., Phys. Rev., **129**, 2503 (1963).
67. Harrison W. A., Phys. Rev., **129**, 2512 (1963).



68. Harrison W. A., Phys. Rev., **131**, 2433 (1963).
69. Herring C., Phys. Rev., **57**, 1169 (1940).
70. Austin B. J., Heine V., Sham L. J., Phys. Rev., **127**, 276 (1962).
71. Cohen M. H., Heine V., Phys. Rev., **122**, 1821 (1961).
72. Hafner J., Nowotny H., Physica Status Solidi, (b) **51**, 107 (1972).
73. Hafner J., Eschrig H., Physica Status Solidi, (b) **72**, 179 (1975).
74. McLaren R. E., Ph. D. dissertation, University of New England, Armidale Australia, 1974.
75. Abarenkov I. V., Heine V., Phil. Mag., **12**, 529 (1965).
76. Animalu A. O. E., Heine V., Phil. Mag., **12**, 1249 (1965).
77. Animalu A. O. E., Proc. Roy. Soc., **A294**, 376 (1966).
78. Shaw R. W., Jr., Phys. Rev., **174**, 769 (1968).
79. Appapilai M., Williams A. R., J. Phys., **F3**, 759 (1973).
80. Harrison W. A., Phys. Rev., **136**, A1107 (1964).
81. Hafner J., J. Phys., **F6**, 1243 (1976).
82. Lloyd P., Sholl C. A., J. Phys., **C1**, 1620 (1968).
83. Бровман Е. Г., Казан Ю., Холас А. — ЖЭТФ, 1971, т. 61, с. 737.
84. Harrison W. A., Phys. Rev., **B7**, 2408 (1973).
85. Bertoni C. M., Bortolani V., Calandra C., Nizzoli F., Phys. Rev. Letters, **31**, 1466 (1973).
86. McLaren R. E., Shole C. A., J. Phys., **F4**, 2172 (1974).
87. Peasch G., Felber B., Eschrig H., Physica Status Solidi, (b) **54**, K15 (1972).
88. Ashcroft N. W., Langreth D. C., Phys. Rev., **155**, 682 (1967).
89. Shyu W. M., Gaspari G. D., Phys. Rev., **163**, 667 (1967).
90. Shyu W. M., Gaspari G. D., Phys. Rev., **170**, 687 (1968).
91. Краско Г. Л., Гурский З. А. — Письма ЖЭТФ, 1969, т. 9, с. 596.
92. Бровман Е. Г., Казан Ю., Холас А. — ФТТ, 1970, т. 12, с. 1001.
93. Cohen M. L., Heine V., Solid State Physics, vol. **24** (Ehrenreich H., Seitz F., Turnbull D., eds.), Academic Press, New York, 1970.
94. Harrison W. A., Solid State Theory, McGraw-Hill, New York, 1970. (Имеется перевод: Харрисон У. Теория твердого тела. — М.: Мир, 1972.)
95. Fuchs K., Proc. Roy. Soc., **A151**, 585 (1935).
96. Fuchs K., Proc. Roy. Soc., **A153**, 622 (1963).
97. Hall G. L., Phys. Rev., **B19**, 3921 (1979).
98. Ashcroft N. W., Physics Letters, **23**, 48 (1966).
99. International Critical Tables, vol. III McGraw-Hill, New York, 1928, p. 46.
100. Brooks H., Trans. Met. Soc. AIME, **227**, 546 (1963).
101. Cracknell A. P., Adv. Phys., **18**, 681 (1969).
102. Gold A. V., Phil. Trans. Roy. Soc., **A251**, 85 (1958).
103. Schiff L. I., Quantum Mechanics, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1968.
104. Weast R. C., ed. Handbook of Chemistry and Physics, 56th edition, The Chemical Rubber Company, Cleveland, 1975.
105. Friedel J., Phil. Mag., **43**, 153 (1952).
106. Roy A. P., Dasannacharya B. A., Thaper C. L., Lyengar P. K., Phys. Rev. Letters, **30**, 906; 1278E (1973).
107. Garrett D. G., Swihart J. C., J. Phys., **F6**, 1781 (1976).
108. James R. W., Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, Bell, London, 1950, ch. 5.
109. Sham L. J., Proc. Roy. Soc., **A283**, 33 (1965).
110. Ashcroft N. W., J. Phys., **01**, 232 (1968).
111. Cowley R. A., Woods A. D. B., Dolling G., Phys. Rev., **150**, 487 (1966).
112. Bohm D., Staver T., Phys. Rev., **84**, 836 (1951).
113. Kohn W., Phys. Rev. Lett., **2**, 393 (1959).
114. McMillan W. L., Phys. Rev., **167**, 331 (1968).
115. Chakraborty B., Pickett W. E., Allen P. B., Phys. Rev., **B14**, 3227 (1976).
116. Quinn J. J., в кн.: The Fermi Surface (Harrison W. A. Webb M. B., eds.), John Wiley and Sons, New York, 1960, p. 58.

117. *Morel P., Anderson P. W.*, Phys. Rev., **125**, 1263 (1962).
118. *Bardeen J.*, Phys. Rev., **49**, 653 (1936).
119. *Lang N. D., Kohn W.*, Phys. Rev., **F1**, 4555 (1970).
120. *Lang N. D., Kohn W.*, Phys. Rev., **B3**, 1215 (1971).
121. *Lang N. D., Williams A. R.*, Phys. Rev. Lett., **37**, 212 (1976).
122. *Yu K. Y. et al.*, Phys. Rev., **B14**, 1446 (1976).
123. *Shin H. D., Jona F., Jepsen D. W., Marcus P. M.*, Phys. Rev. Lett., **36**, 798 (1976).
124. *Strozier J. A., Jepsen D. W., Jona F.*, в кн.: Surface Physics of Materials, v. I, (Blakely J. M., ed.), Academic Press, New York, 1975, p. 1.
125. *Faber T. E.*, в кн.: Physics of Metals (Ziman J. M., ed.), Cambridge University Press, New York, 1969, p. 282.
126. *Ziman J. M.*, Phil. Mag., **6**, 1013 (1961).
127. *Percus J. K., Yerick G. J.*, Phys. Rev., **110**, 1 (1958).
128. *Percus J. K.*, Phys. Rev. Letters, **8**, 462 (1962).
129. *Ashcroft N. W., Lekner J.*, Phys. Rev., **145**, 83 (1966).
130. *Froyen S., Harrison W. A.*, Phys. Rev., **B20**, 2420 (1979).
131. *Mott N. F., Jones H.*, Theory of the Properties of Metals and Alloys, Dover, New York, 1958 (первое издание: Clarendon Press, Oxford, 1936).
132. *Chadi D. J., Cohen M. L.*, Phys. Stat. Sol., (b) **68**, 405 (1975).
133. *Heine V., Jones R. O.*, J. Phys., **C2**, 719 (1969).
134. *Harrison W. A.*, Phys. Rev., **B14**, 702 (1976).
135. *Harrison W. A.*, Phys. Rev., **147**, 467 (1966).
136. *Cohen M. L., Bergstresser T. K.*, Phys. Rev., **141**, 789 (1966).
137. *Herman F., Kortum B. L., Kuglin C. D.*, Int. J. Quantum Chem., **1S533** (1966).
138. *Chelikowsky J. R., Cohen M. L.*, Phys. Rev. Lett., **36**, 229 (1976).
139. *Vogl P.*, J. Phys., **C11**, 251 (1978).
140. *Schiffrl D.*, Phys. Rev., **B10**, 3316 (1974).
141. *Chelikowsky J. R., Cohen M. L.*, Phys. Rev., **B13**, 826 (1976).
142. *Frenley W. R., Kroemer H.*, J. Vac. Sci. Technol., **13**, 810 (1976).
143. *Baraff G. A., Appelbaum J. A., Hamann D. R.*, J. Vac. Sci. Technol., **14**, 999 (1977).
144. *Harrison W. A.*, J. Vac. Sci. Technol., **14**, 1016 (1977).
145. *Harrison W. A.*, Festkörperprobleme, **XVII**, 135 (1977).
146. *Chelikowsky J. R., Cohen M. L.*, Phys. Rev., **B14**, 556 (1976).
147. *Louie S. G., Cohen M. L.*, Phys. Rev. Letters, **35**, 866 (1975).
148. *Elliot R. G., ed.*, Magnetic Properties of Rare Earth Metals Plenum, New York, 1972.
149. *Mackintosh A. R.*, Physics Today, **30**, 6, 23 (1977).
150. *Freeman A. J., Koeling D. D.*, в кн.: The Actinides: Electronic Structure and Related Properties (Freeman A. J., Darby J. R., eds.), Academic Press, New York, 1974.
151. *Skriver H. L., Anderson O. K., Johanneson B.*, Phys. Rev. Letters, **41**, 42 (1978).
152. *Ruderman M. A., Kittel C.*, Phys. Rev., **96**, 99 (1954).
153. *Herring C.*, в кн.: Magnetism (Rado G. T., Suhe H., eds.) Academic Press, New York, 1966.
154. *Koiller B., Falicov L. M.*, J. Phys., **C7**, 299 (1974).
155. *Feinlieb J., Adler D.*, Phys. Rev. Letters, **21**, 1010 (1968).
156. *Mattheiss L. F.*, Phys. Rev., **B5**, 290, 306 (1972).
157. *Batlogg B., Kaldis E., Schlegel A., Wachter P.*, Phys. Rev., **B14**, 5503 (1976).
158. *Mott N. F.*, Metal-Insulator Transition, Taylor and Francis, London, 1974.
159. *Wilson J. A.*, Ad. Phys., **21**, 143 (1972).
160. *Goodenough J. B.*, в кн.: Progress in Solid State Chemistry, vol. 5 (Reiss H., ed.), Pergamon, Oxford, 1971.

161. *Adler D.*, Solid State Physics, vol. 21 (Ehrenreich H., Seitz F., Turnbull D., eds.), Academic Press, New York, 1968.
162. *Mattheiss L. F.*, Phys. Rev., **B6**, 4718 (1972).
163. *Pertosa P., Michel-Calendini F. M.*, Phys. Rev., **B17**, 2011 (1978).
164. *Tinkham M.*, Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1964.
165. *Herman F., Skillman S.*, Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York, 1963.
166. *Fischer C. F.*, Atomic Data, **4**, 301 (1972).
167. *Calais J. L.*, Advances in Physics, **26**, 847 (1977).
168. *Graebner J. E., Greiner E. S., Ryden W. D.*, Phys. Rev., **B13**, 2426 (1976).
169. *Mattheiss L. F.*, Phys. Rev., **B13**, 2433 (1976).
170. *Schwarz K.*, J. Phys., **C10**, 195 (1977).
171. *Weber W.*, Phys. Rev., **138**, 5082 (1973).
172. *Gale S. J., Pettifor D. G.*, Solid State Commun., **24**, 175 (1977).
173. *Mattheiss L. F.*, Phys. Rev., **B12**, 2161 (1975).
174. *Labbé J., Friedel J.*, J. Phys. Radium, **27**, 153 (1966).
175. *Rose M. E.*, Elementary Theory of Angular Momentum, John Wiley and Sons, New York, 1957.
176. *Weissbluth M.*, Atoms and Molecules, Academic Press, New York, 1978.
177. *Barišić S., Labbé J., Friedel J.*, Phys. Rev. Letters, **25**, 919 (1970).
178. *Crabtree G. W. et al.*, Phys. Rev. Letters, **42**, 390 (1979).
179. *Butler W. H., Williams R. K.*, Phys. Rev., **B12**, 6483 (1978).
180. *Varma C. M., Weber W.*, Phys. Rev. Letters, **39**, 1094 (1977).
181. *Bäuerle D.*, Phys. Stat. Sol., (b) **63**, 177 (1974).
182. *Mattheiss L. F.*, Phys. Rev., **134**, A970 (1964).
183. *Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R.*, Calculated Electronics Properties of Metals, Pergamon Press, New York, 1978.
184. *Saffren M.*, в кн.: The Fermi Surface (Harrison W. A., Webb M. B., eds.), John Wiley and Sons, New York, 1960.
185. *Hodges L., Ehrenreich H.*, Phys. Letters, **16**, 203 (1965).
186. *Mueller F. M.*, Phys. Rev., **153**, 659 (1967).
187. *Bertoni C. M., Bisi O., Maughi F.*, Phys. Rev., **B17**, 3750 (1978).
188. *Slater J. C., Koster G. F.*, Phys. Rev., **94**, 1498 (1954).
189. *Sharma R. K.*, Phys. Rev., **B12**, 2813 (1979).
190. *Pettifor D. G.*, J. Phys., **F7**, 613 (1977).
191. *Andersen O. K., Jepsen O.*, Physica, **91B**, 317 (1977).
192. *Lomer W. M.*, Proc. Phys. Soc., **A80**, 489 (1962).
193. *Jepsen O., Andersen O. K., Mackintosh A. R.*, Phys. Rev., **B12**, 3084 (1975).
194. *Andersen O. K.*, Phys. Rev., **B12**, 3060 (1975).
195. *Gladstone G., Jensen M. A., Schrieffer J. R.*, в кн.: Superconductivity, vol. 2 (Parks R. D., ed.), Marcel Dekker, New York, 1969.
196. *Cheng C. H., Gupta K. P., van Reuth E., Beck P. A.*, Phys. Rev., **126**, 2030 (1962).
197. *Pettifor D. G.*, J. Phys., **F7**, 1009 (1977).
198. *Moruzzi V. L., Williams A. R., Janak J. F.*, Phys. Rev., **B15**, 2854 (1977).
199. *Friedel J.*, в кн.: The Physics of Metals (Ziman J. M., ed.), Cambridge University Press, New York, 1969.
200. *Duthie J. C., Pettifor D. G.*, Phys. Rev. Letters, **38**, 564 (1977).
201. *Johansson B., Rosengren A.*, Phys. Rev., **B11**, 2836 (1975).
202. *Wigner E. P., Seitz F.*, Phys. Rev., **46**, 509 (1934).
203. *Andersen O. K.*, Solid State Commun., **13**, 133 (1973).
204. *Andersen O. K., Klose W., Nohl H.*, Phys. Rev., **B17**, 1209 (1978).
205. *Watson R. E., Ehrenreich H., Hodges L.*, Phys. Rev. Letters, **24**, 829 (1970).
206. *Watson R. E., Ehrenreich H.*, Comments Solid State Physics, **3**, 109 (1970).
207. *Hodges L., Watson R. E., Ehrenreich H.*, Phys. Rev., **B5**, 3953 (1972).

208. Gelatt C. D., Ehrenreich H., Watson R. E., Phys. Rev., B15, 1613 (1977).
209. Lloyd P., Proc. Phys. Soc., 90, 207 (1967).
210. Soven P., Phys. Rev., 156, 809 (1967).
211. Velicky B., Kirkpatrick S., Ehrenreich H., Phys. Rev., 175, 747 (1968).
212. Callaway J., Quantum Theory of the Solid State, Academic Press, New York, 1976.
213. Messiah A., Quantum Mechanics, John Wiley and Sons, 1962.
214. Moriarty J. A., Phys. Rev., B5, 2066 (1972).
215. Heine V., Phys. Rev., 153, 673 (1967).
216. Moriarty J. A., Phys. Rev., B6, 1239 (1972).
217. Harrison W. A., Phys. Rev., 181, 1036 (1969).
218. Moriarty J. A., Phys. Rev., B1, 1363 (1970).
219. Moriarty J. A., Phys. Rev., B6, 4445 (1972).
220. Lindgren I., Intern. J. Quant. Chem., 5, 411 (1971).
221. Pettifor D. G., J. Phys., C2, 1051 (1969).
222. Harrison W. A., Froyen S., Phys. Rev., B21, 3214 (1980).
223. Wakoh S., Yamashita J., J. Phys. Soc. Japan, 21, 1712 (1966).
224. Connolly J. W. D., Phys. Rev., 159, 415 (1967).
225. Slater J. C., J. Appl. Phys., 8, 385 (1937).
226. Pauling L., Phys. Rev., 54, 899 (1938).
227. Anderson P. W., Phys. Rev., 124, 41 (1961).
228. Mann J. B., Atomic Structure Calculations, 1: Hartree — Fock Energy Results for Elements Hydrogen to Lawrencium, Distributed by Clearinghouse for Technical Information, Springfield, Virginia, 1967.
229. Fischer C. F., Atomic Data, 4, 301 (1972).
230. Slater J. C., Phys. Rev., 81, 385 (1951).
231. Kohn W., Sham L. J., Phys. Rev., 140, A1133 (1965).
232. Gombas P., Die Statistische Theories des Atoms und Ihre Anwendungen, Springer-Verlag, Berlin, 1949. (Имеется перевод: Гомбаш П. Статистическая теория атома и ее применения. — М.: ИЛ, 1951.)
233. Harrison W. A., Ciraci S., Phys. Rev., B10, 1516 (1974).
234. Tejeda J., Shevchik N. J., Phys. Rev., B13, 2548 (1976).
235. Harrison W. A., Phillips J., Phys. Rev. Letters, 33, 410 (1974).
236. Nikulin V. K., Tzarev Yu. N., Chem. Phys. (Netherlands), 10, 433 (1975).
237. Hohenberg P., Kohn W., Phys. Rev., 136, B864 (1964).
238. Gell-Mann M., Brueckner K. A., Phys. Rev., 106, 364 (1957). (Имеется перевод в сб.: Проблемы современной физики, вып. 1. — М.: ИЛ, 1958.)
239. Нукулин В. К. — ЖТФ, 1971, т. 41, с. 41.
240. Heller D. F., Harris R. A., Gelbart W. M., J. Chem. Phys., 62, 1947 (1975).
241. Harrison W. A., Sokel R., J. Chem. Phys., 65, 379 (1976).
242. Heine V., в кн.: The Physics of Metals, I. Electrons (Ziman J. M., ed.), Cambridge University Press, New York, 1969, p. 7.
243. Shaw R. W., Harrison W. A., Phys. Rev., 163, 604 (1967).
244. Harrison W. A., Phys. Rev., A7, 1876 (1973).
245. Meserve R., Ph. D. dissertation, Stanford University, Stanford, California, 1975.
- 246\*. Мигдал А. Б. — ЖЭТФ, 1958, т. 34, с. 1438.

# Предметный указатель

Антиферромагнетизм II 286

Антифлюорит II 44

Барьер Шоттки I 315—316

Вектор волновой эквивалентный II 102

— обратной решетки II 97

Взаимодействие Ван-дер-Ваальса II 292

— связанное с перекрытием волновых функций I 221—223, 236, 354—356; II 26, 78, 306

Гетеропереходы I 329—330

Дегибридизация I 126, 248—250, 307—310

Дефекты упаковки I 91

Диаграммы Льюиса I 171, 332, 333

Диполь на связи I 161, 162

Заряд на связи I 272

— поперечный, определение I 280—287

— — в полупроводниках I 282

— эффективный I 167—171

— — в  $\text{SiO}_2$  I 344, 351

Захват химический II 210

Константа Маделунга II 22, 78

— электрон-фоонного взаимодействия безразмерная II 134, 144

k·p-метод I 209—212

Матричные элементы

межатомные (*ss*, *sp*, *pp*) I 39, 40, 71—75, 78; II 147

между блоховскими функциями I 144—145

— гибридованными состояниями I 92, 94, 95, 196, 200

— расширенными связывающими орбиталями I 116—118

— связывающими орбиталями I 190, 192—196

Метод CNDO I 70

— Вигнера — Зейтца II 260

— когерентного потенциала II 270

— комбинированный кластеров и решетки Бете I 359, 360

— ЛКАО, вид матрицы гамильтониана I 99

— — ионные кристаллы I 51—55

— — история I 68—72, 85, 86

— — математическая формулировка I 98, 99

— — матричные элементы I 72—79

— — молекулы I 30—38

— — полупроводники I 100—104

— — расчет зон в точках симметрии I 189—191

— —  $\text{SiO}_2$  I 339—345

— ортогонализированных плоских волн (ОПВ) I 185, 186; II 312

— псевдопотенциала I 62, 330, 345—348

— — эмпирический I 108, 186—189

— расширенных связывающих орбиталей I 115—120

— связывающих орбиталей I 85, 111—114

— — — расчет поперечного заряда I 285—287

— — — упругих постоянных I 244—246

— — — энергетических зон I 190—194

— — — эффективной массы I 208

**Модель Вебера I 272**

- желе II 137
- оболочек I 273—276
- MT-потенциал II 241, 260

**Орбитали атомные I 21—26**

- гибридные I 92—96; II 303
- жесткие I 241—244
- оборванных связей I 298, 299
- связей, направленных внутрь I 317, 318
- связывающие и антисвязывающие, базис метода ЛКАО I 191—193, 203—204
- — — ковалентные кристаллы I 96—99
- — — молекулы I 33—35
- — — расширенные I 115—118
- — —  $\text{SiO}_2$  I 343, 344

**Осцилляции Фриделя II 122, 254****Параметр относительных смещений атомов в элементарной ячейке I 258, 259, 267, 268****Переход типа «мягкой моды» I 270**  
**«Пиннинг» уровня Ферми I 313—318; II 171****Плотность состояний комбинированная I 142—144, 348—350****Поверхность Ферми II 171****Поле кристаллическое II 56****Полупроводники аморфные I 91, 325, 362****Полярон II 49****Порог фотопроводимости II 45****Потенциал Леннарда-Джонса II 10****Приближение Дебая I 279, 280****— локализованных электронов I 174**  
**— Томаса — Ферми II 111****— Хартри II 300****— Хартри — Фока II 301****— Хюккеля, обобщенное I 69, 70, 323**  
**— Эйнштейна I 279****Провал ортогонализационный II 314****Псевдопотенциал II 81, 147, 165, 271**  
**— локальный II 90****— пустых остовов II 92****Работа выхода металла II 205****Радиус ионный II 34****— ковалентный II 36****Расплывание ионного заряда II 56****Реконструкция поверхностная, влияние адсорбции I 318—322****Реконструкция поверхностная в модели Вебба I 311, 312****— — гомеополярных полупроводников (100) I 308—312****— — — (110) I 307—308****— — — (111) — (2×1) I 302—307****— — — (111) — (7×7) I 322****— — ионных полупроводников I 312, 313****— — определение I 300****— — скошенная I 310, 311****Релаксация поверхности I 301****Решетка обратная II 101****— простая молекулярная I 338, 339****— — — колебания I 360—365****Сдвиг химический II 24****Соединения асимметричные I 156****— A15 II 205****Соотношение Коши II 33, 216****Состояния электронные дуговые II 205****Стекло спиновое II 295****Степень ионности, влияние на колебания решетки I 270****— — — полную энергию связи I 231—233****— — — поперечный заряд I 285—287****— — — порог фотоэмиссии I 329****— — — упругие постоянные I 244—248****— — — энергетические зоны I 186—189, 194—196****— — ковалентные кристаллы I 97****— — молекулы I 37****— — определение I 63—66****— — по гибридным орбиталям I 230****— — ковалентности, определение I 38, 150, 157****— — металличности, влияние на дальнейшие силы I 275, 276****— — — полную энергию связи I 233, 234****— — — порог фотоэмиссии I 329****— — — энергетические зоны I 186—189, 195, 196****— — — определение I 61, 62, 65, 66, 122—124, 157****Схема Джилата — Раубенхаймера I 80—82, 237, 279****— повторяющихся зон II 103****— приведенных зон II 102****— расширенных зон II 102****Теплота диссоциации I 334**

- Фактор Дебая—Валлера II 126  
 — структурный II 91  
 Ферромагнетизм сильный II 287  
 — слабый II 287  
 Форм-фактор псевдопотенциала II 91  
 Функции Ванье 120, 121  
 — волновые блоховские I 101, 104, 192  
 —  
 Частота циклотронная II 100  
 —  
 Экранирование II 110  
 — радиус Томаса — Ферми II 112  
 Экситоны I 217, 349, 350  
 — Ванье — Мотта II 12, 41  
 — Френкеля II 13  
 Электроны несвязывающие I 126, 127  
 Элементарный набор орбиталей I 339—343  
 Энергия активации I 222, 230  
 — диссоциации II 28, 30  
 — гибридного состояния I 94  
 — зонная II 118  
 — ионной связи в молекулах I 36  
 — — — полупроводниках I 157, 230  
 Энергия ионной связи в  $\text{SiO}_2$  I 342, 343, 350, 351  
 — — — тетраэдрических комплексах I 333, 334  
 — — — определение I 36, 113, 114, 148—150  
 — — — по гибридным орбиталям I 94, 230  
 — ковалентной связи в  $\text{SiO}_2$  I 342, 343, 350, 351  
 — — — определение I 33, 113, 114, 148—150, 333, 334  
 — — — по гибридным орбиталям I 95, 230  
 — корреляционная I 222; II 307  
 — металлической связи I 94  
 — обменная I 43, 222; II 286, 301  
 — образования связи I 224  
 — связи металла II 85  
 — — полная II 30, 86  
 — — — в полупроводниках I 226—234  
 — — — тетраэдрических комплексах I 334  
 — — — определение I 224  
 — связывающего и антисвязывающего состояний I 18, 19, 33  
 Эффект Яна—Теллера I 301, 302, 308, 323

# Оглавление

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Часть III. КРИСТАЛЛЫ С ЗАМКНУТЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ</b> . . . . .                           | <b>5</b>  |
| <b>Глава 12. КРИСТАЛЛЫ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ</b> . . . . .  | <b>7</b>  |
| 12.1. Взаимодействие между атомами . . . . .   | 8         |
| 12.2. Электронные свойства . . . . .   | 12        |
| <b>Глава 13. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ</b> . . . . .  | <b>16</b> |
| 13.1. Кристаллическая структура . . . . .  | 16        |
| 13.2. Электростатическая энергия и потенциал Маделунга . . . . .                                     | 21        |
| 13.3. Ион-ионное взаимодействие . . . . .  | 25        |
| 13.4. Полная энергия связи и механические свойства . . . . .   | 29        |
| 13.5. Определение структуры и ионные радиусы . . . . .   | 34        |
| <b>Глава 14. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ</b> . . . . .                                | <b>40</b> |
| 14.1. Структура энергетических зон. Спектры ионных кристаллов . . . . .                              | 40        |
| 14.2. Диэлектрическая восприимчивость . . . . .  | 50        |
| 14.3. Эффективный заряд и распывание заряда ионов . . . . .  | 56        |
| 14.4. Поверхность и расплавы ионных кристаллов . . . . .   | 62        |
| <b>Часть IV. СОЕДИНЕНИЯ С НЕЗАМКНУТЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ</b> . . . . .                         | <b>65</b> |
| <b>Глава 15. ПРОСТЫЕ МЕТАЛЛЫ</b> . . . . .   | <b>67</b> |
| 15.1. История теоретических исследований . . . . .   | 69        |
| 15.2. Теория свободных электронов в металлах . . . . .   | 72        |
| 15.3. Электростатическая энергия . . . . .   | 77        |
| 15.4. Псевдопотенциал пустых остовов . . . . .   | 79        |
| 15.5. Энергия свободных электронов . . . . .   | 82        |
| 15.6. Равновесная плотность электронов, модуль всестороннего сжатия и полная энергия связи . . . . . | 83        |
| <b>Глава 16. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ</b> . . . . .  | <b>89</b> |
| 16.1. Теория возмущений по псевдопотенциалу . . . . .  | 89        |
| 16.2. Псевдопотенциал в идеальной решетке . . . . .  | 94        |
| 16.3. Дифракция электронов на псевдопотенциале . . . . .   | 98        |
| 16.4. Зоны почти свободных электронов и структура поверхности Ферми . . . . .                        | 102       |
| 16.5. Рассеяние на дефектах . . . . .  | 106       |
| 16.6. Экранирование . . . . .  | 110       |



|  |            |
|--|------------|
| <b>Глава 17. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ . . . . .</b>                                      | <b>117</b> |
| 17.1. Зонная энергия . . . . .   | 117        |
| 17.2. Эффективное взаимодействие между ионами и члены высоких порядков . . . . .               | 121        |
| 17.3. Колебательный спектр . . . . .   | 125        |
| 17.4. Электрон-фононное взаимодействие и константа электрон-фононного взаимодействия . . . . . | 132        |
| 17.5. Поверхности и жидкое состояние . . . . .   | 136        |
| <b>Глава 18. ТЕОРИЯ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ С КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ . . . . .</b>         | <b>145</b> |
| 18.1. Теория межатомных матричных элементов . . . . .  | 147        |
| 18.2. Ширина запрещенной зоны в схеме зон Джонса . . . . .                                     | 150        |
| 18.3. Ионный и ковалентный вклады . . . . .  | 155        |
| 18.4. Восприимчивость . . . . .  | 159        |
| 18.5. Энергия связи . . . . .  | 161        |
| 18.6. Ионная связь . . . . .   | 165        |
| 18.7. Границы раздела и гетеропереходы . . . . .   | 167        |
| <b>Глава 19. СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ . . . . .</b>                                      | <b>172</b> |
| 19.1. <i>d</i> -оболочки в кристаллах . . . . .  | 173        |
| 19.2. Одноокиси; мультиплетные <i>d</i> -состояния . . . . .                                   | 176        |
| 19.3. Кристаллы со структурой перовскита; <i>d</i> -зона . . . . .                             | 183        |
| 19.4. Другие соединения . . . . .  | 200        |
| 19.5. „Духовые” электронные состояния в перовскитах . . . . .                                  | 205        |
| 19.6. Явление химического захвата . . . . .  | 210        |
| 19.7. Электростатическая устойчивость перовскитов . . . . .                                    | 221        |
| 19.8. Электрон-фононное взаимодействие . . . . .   | 226        |
| <b>Глава 20. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ . . . . .</b>  | <b>230</b> |
| 20.1. Зонная структура . . . . .   | 231        |
| 20.2. Электронные свойства и плотность состояний . . . . .                                     | 245        |
| 20.3. Полная энергия связи, длина связи и сжимаемость . . . . .                                | 252        |
| 20.4. МТ-метод и приближение атомных сфер . . . . .  | 260        |
| 20.5. <i>d</i> -резонансы и псевдопотенциалы переходных металлов . . . . .                     | 271        |
| 20.6. Локальный магнитный момент и магнитные свойства металлов . . . . .                       | 285        |
| <b>Приложение 1. ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ . . . . .</b>                                     | <b>298</b> |
| <b>Приложение 2. НЕОРТОГОНАЛЬНОСТЬ БАЗИСНЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ . . . . .</b>                     | <b>303</b> |
| <b>Приложение 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ПЕРЕКРЫТИЕМ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ . . . . .</b>      | <b>306</b> |
| <b>Приложение 4. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА МЕТОДА ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА . . . . .</b>         | <b>311</b> |
| <b>Приложение 5. ПОПРАВКИ К ОРБИТАЛЬНЫМ ВОЛНОВЫМ ФУНКЦИЯМ . . . . .</b>                        | <b>315</b> |
| <b>Литература . . . . .</b>  | <b>322</b> |
| <b>Предметный указатель . . . . .</b>  | <b>328</b> |

## **УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!**

**Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, изд-во «Мир»**

**Уолтер Харрисон**

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ.  
Т. 2**

Научн. редактор А. И. Власенко  
Мл. научн. редакторы В. И. Аксенова, Р. Х. Зацепина,  
Г. Г. Сорокина, В. Н. Цлаф  
Художник В. А. Захарченко  
Художественный редактор Л. Е. Безрученков  
Технический редактор И. М. Кренделева  
Корректор В. С. Соколов

**ИБ № 2907**

Сдано в набор 23.06.82. Подписано к печати 13.12.82.  
Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага типографская № 2.  
Гарнитура латинская. Печать высокая. Объем 10,50 бум. л.  
Усл. печ. л. 21,00. Усл. кр.-отт. 21,17. Уч.-изд. л. 21,09.  
Изд. № 2/1455. Тираж 6000 экз. Зак. 430. Цена 3 р. 20 к. \_ \_ \_ \_

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»**  
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете СССР по делам издательства,  
полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105,  
Нагатинская ул., д. 1.

**Уважаемый читатель!**

**Издательство «Мир»  
предлагает вашему вниманию  
в 1983 г. книги:**

**ЭШЕНФЕЛЬДЕР А. ФИЗИКА И ТЕХНИКА  
ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ ДОМЕНОВ.**  
Пер. с англ. 3 р. 60 к.

**ГЕНЕРАТОРЫ КОГЕРЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ. Сб. статей. Пер.  
с англ. Под ред. А. Рухадзе. 2 р. 40 к.**

**ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ В РЕНТГЕНОВСКОЙ  
КРИСТАЛЛОГРАФИИ. ТЕОРИЯ И ПРАКТИЧЕ-  
СКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ. Под ред. М. Лэдда, Р. Пал-  
мера. 4 р. 10 к.**

8p.20k.