

У. Харрисон

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА

И СВОЙСТВА
ТВЕРДЫХ
ТЕЛ

1



ЭЛЕКТРОННАЯ
СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА
ТВЕРДЫХ
ТЕЛ
1



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 I

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. 1. — 381 с., илл.**

Монография известного американского физика У. Харрисона, автора теории псевдопотенциала. В книге 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. 1 рассмотрена структура электронных состояний в атомах, молекулах и твердых телах, подробно обсуждаются ковалентные кристаллы.

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

X $\frac{1704060000-016}{041(01)-83}$ 62—83, ч. 1

ББК 22.37
539.2

Редакция литературы по физике

Copyright © 1980 by W. H. Freeman and Company
© Перевод на русский язык, «Мир», 1983

Предисловие редактора перевода

В течение долгого времени физика и химия твердого тела развивались как два независимых научных направления. Квантовохимический подход к пониманию физической природы твердых тел был уделом теоретиков, занимающихся сложными численными расчетами зонной структуры. И только в последнее десятилетие идеи квантовой химии стали использоваться при описании аморфного состояния полупроводников, что позволило понять электронные свойства этих материалов. Сейчас имеется довольно много работ, в которых делаются попытки объединить физические и химические концепции при описании кристаллического состояния твердых тел.

Тем не менее идеи квантовой химии еще не достаточно проникли в сознание специалистов, работающих в области физики твердого тела. Это и не удивительно, поскольку соответствующие курсы отсутствуют в программах высших учебных заведений, занимающихся подготовкой физиков такого профиля. Данная монография в значительной мере восполняет этот пробел благодаря удачному сочетанию двух, казалось бы, взаимоисключающих подходов: с одной стороны, что подчеркивает и сам автор в предисловии к американскому изданию, книга имеет явно учебный характер, с другой — излагаемые в ней идеи и методы лежат на переднем крае науки и представляют интерес также для ученых, давно работающих в этой области.

Это уже третья книга известного американского физика-теоретика У. Харрисона, которая выходит на русском языке в издательстве «Мир». Предыдущие его книги — «Псевдопотенциалы в теории металлов» (М.: Мир, 1968) и «Теория твердого тела» (М.: Мир, 1972) — получили у нас широкое признание.

Основное достоинство данной книги состоит в том, что автору удалось с единых позиций описать зонную структуру и свойства ковалентных, ионных и металлических кристаллов, аморфных систем, твердых растворов, гетеропереходов и поверхности кристаллов. Развитый в ней подход включает в себя и упрощенный вариант метода связывающих орбиталей в квантовой химии, и метод псевдопотенциала, применяющийся для описания металлов. При этом Харрисон использует некоторые приближения, которые не всегда оправданы с точки зрения строгой теории, но обязательно опираются на результаты эксперимента или на точные расчеты зонной структуры.

На основе такого упрощенного рассмотрения Харрисону удалось описать каждый элемент периодической системы небольшим универсальным набором параметров, который характеризует способность этого элемента вступать в соединения с другими элементами, образуя тот или иной тип связи. В число этих параметров входят энергии s - и p -состояний, радиусы

ионных остовов в модели псевдопотенциала, импульсы Ферми, ионные радиусы и т. п. Значения параметров для всех элементов периодической системы определялись из сопоставления найденных по этим параметрам физических величин либо с результатами эксперимента, либо со значениями этих величин, полученными путем точного расчета на ЭВМ (например, расчета зонной структуры). Численные значения указанных параметров помещены Харрисоном в обобщенную периодическую систему элементов (ОПСЭ), которая приведена в конце книги. Эти данные и имеющиеся там же простые формулы позволяют рассчитать для любого типа твердых тел межатомные матричные элементы псевдопотенциала, расстояния между ближайшими соседями и взаимодействия, обусловленные перекрытием волновых функций. А зная эти величины, можно по приведенным в книге формулам рассчитать энергию связи и параметры, характеризующие тип связи, а также зонную структуру, диэлектрические, магнитные и упругие свойства твердых тел.

На большом числе подробно рассмотренных примеров автор показывает, что предложенная им схема приводит к результатам, удовлетворительно согласующимся с экспериментом. Используемый в книге упрощенный подход делает ее полезным руководством для проведения простых расчетов и оценок разнообразных физических характеристик твердых тел, что, несомненно, должно принести ей популярность среди физиков-экспериментаторов.

На русском языке книга выходит в двух томах. В первом томе излагаются основные идеи квантовой теории химической связи и ее применение к описанию зонной структуры, энергии связи и других свойств ковалентных кристаллов. Второй том посвящен расчетам свойств кристаллов инертных газов, ионных кристаллов, простых и переходных металлов и соединений переходных металлов.

Многие вопросы, затронутые в этой книге, должны, как нам кажется, найти отражение в вузовских учебных программах по физике твердого тела. Поэтому книгу можно рекомендовать не только научным работникам, аспирантам и студентам старших курсов, но также и преподавателям университетов и физико-технических институтов, где читаются соответствующие лекционные курсы.

Перевод выполнили докт. физ.-мат. наук И. П. Ипатова (предисловие, гл. 12—20) и канд. физ.-мат. наук Ю. Э. Китаев (гл. 1—11). При переводе были исправлены замеченные опечатки и сделан ряд разъяснений. В ссылках на книги, переведенные на русский язык, номера страниц указаны по русскому изданию.

Ж. И. Алферов

Предисловие автора к русскому изданию

Эта книга, как и большая часть моих научных работ, посвящена развитию простых квантовомеханических методов, пригодных для расчета электронной зонной структуры твердых тел и оценки измеряемых физических характеристик твердых тел по этой структуре. Свой подход я впервые сформулировал в книге «Pseudopotentials in the Theory of Metals», опубликованной в 1966 г. и вскоре переведенной на русский язык издательством «Мир»*. В этой книге обсуждались только простые металлы. Здесь же мы рассмотрим практически все типы твердых тел и для каждого случая найдем подходящее описание. В основе такого описания, однако, всегда будет лежать одноэлектронное приближение.

На первый взгляд неясно, действительно ли все эти подходы основаны на «первых принципах». Ведь вначале трудно сказать, какое приближение окажется разумным в каждом отдельном случае, и, чтобы выяснить это, приходится использовать разные подходы и выбирать наилучший. Ученые школы Ландау обычно сомневаются в применимости теории самосогласованного поля к электронному газу из-за отсутствия малого параметра (псевдопотенциала), по которому можно разложить электрон-ионное взаимодействие. Но именно на этой теории основаны все мои работы. С другой стороны, многие ученые на Западе высказывают сомнения в пригодности метода сильной связи, которым я здесь пользуюсь для описания ковалентных и ионных кристаллов. Тем не менее, благодаря разнообразию физических концепций, эти упрощенные подходы исследуются и используются как на Западе, так и на Востоке. Поэтому мне как автору особенно приятно, что моя работа будет издана не только на английском, но и на русском языке.

Независимо от того, основан ли упрощенный подход на квантовомеханическом («из первых принципов») рассмотрении или нет, он должен описывать *все* свойства твердых тел только по их электронной структуре в рамках одной и той же модели.

* У. Харрисон. Псевдопотенциалы в теории металлов. — М.: Мир, 1968.

Поэтому можно надеяться, что, как и теория псевдопотенциала в металлах, предлагаемая здесь теория тоже выдержит проверку временем. Действительно, теория псевдопотенциала в металлах с 1966 г. претерпела целый ряд изменений: одни авторы стремились улучшить ее точность, другие — развивали упрощенные подходы (в духе этой книги), однако основные положения остались неизменными.

Я уверен, что мои коллеги в Советском Союзе также внесут свой вклад в дальнейшее уточнение и упрощение нашего понимания электронной структуры твердых тел, и надеюсь, что настоящая книга поможет им в этом.

Уолтер А. Харрисон

Февраль 1982 г.

*Моей жене Лаки и сыновьям
Рику, Джону, Биллу и Бобу*

Предисловие

На протяжении последних лет электронная структура твердых тел была понята настолько хорошо, что появилась возможность прямого предсказания широкого круга электрических, химических, а следовательно, и физических свойств твердых тел по их химическому составу. Надежные теории, объясняющие основные физические свойства твердых тел, существовали и раньше (например модель свободных электронов, описывающая свойства металлов), но все они обладали общим недостатком: для каждого конкретного материала приходилось подбирать свои параметры теории. Свойства похожих соединений предсказывались по аналогии (например степень ионности) или делались подробные расчеты определенных физических характеристик (таких, например, как энергетическая зонная структура идеальных кристаллов). Новые возможности открылись в связи с развитием методов присоединенных плоских волн (ППВ) и многократного рассеяния, применяемых для расчетов полной энергии идеальных кристаллов с помощью ЭВМ, а также довольно простых методов расчета электронной структуры кристаллов с дефектами, например метода линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) или метода псевдопотенциала, для реализации которых достаточно обыкновенного карманного калькулятора. Эти последние простые методы играют такую важную роль в предсказании свойств новых материалов и в интерпретации экспериментальных данных, что появилась потребность в подробном и доступном их изложении. Именно такое изложение и является целью данной книги.

В конце книги помещена обобщенная периодическая система элементов (ОПСЭ), которая демонстрирует единый метод описания электронной структуры и его связь с физическими свойствами твердых тел. В ОПСЭ приведены параметры, необходимые для расчетов практически любой физической характеристики кристалла с помощью карманного калькулятора. Эти параметры — не что иное, как матричные элементы метода ЛКАО и радиусы ионных остовов в методе псевдопотенциала. Их достаточно для простейшего описания электронной структуры твердых тел. В книге содержится такое упрощенное описа-

ние структуры электронных энергетических зон, что, используя его, можно легко получить не только электронные состояния, но и полный набор всех физических характеристик кристалла. В принципе это всегда можно было сделать; вопрос лишь в том, насколько сложны вычисления и насколько точны результаты. Наш упрощенный подход не является наилучшим по сравнению с другими методами расчета зонной структуры твердых тел. Наоборот, результаты точных расчетов зонной структуры используются в нем как исходные данные для выявления физического смысла, для проверки и определения параметров, т. е. так, как обычно в теории используются экспериментальные данные. Обобщить методы точных расчетов зонной структуры на случай неидеальных кристаллов очень сложно. Однако изложенный в этой книге упрощенный подход, дающий лишь приближенное описание зонной структуры, может с успехом использоваться для расчета диэлектрических, кинетических и химических характеристик как идеальных кристаллов, так и кристаллов с дефектами. В большинстве случаев этот метод позволяет получать результаты в аналитической форме, так что все вычисления можно выполнить с помощью карманного калькулятора.

Линейные комбинации атомных орбиталей используются в качестве базисных функций для расчета ковалентных и ионных кристаллов. В случае металлов в качестве базисных функций выбираются плоские волны. Оба базиса, однако, связаны между собой, и поэтому можно установить соотношение между этими двумя системами. Вопрос здесь не в том, каким из базисов следует пользоваться при расчете: оба позволяют провести его с любой желаемой точностью, если выполнять вычисления достаточно долго. Суть состоит в выделении наиболее важных эффектов в рамках любого из этих методов и в пренебрежении менее существенными (либо их учете в виде малых поправок). Такой подход и создает возможность для простых численных расчетов. Фактически имеется в виду выделение основных физических (или химических) свойств системы.

Оба базиса, ЛКАО и плоские волны, используются в изложении не только порознь. Физическая информация извлекается из обоих подходов одновременно. Наиболее яркий пример такого анализа содержится в гл. 2, где из требования совпадения зонных структур, рассчитанных обоими методами, следуют аналитические выражения для межатомных матричных элементов, которые используются затем при изучении методом ЛКАО веществ с *sp*-химической связью. Этот важный результат был получен совсем недавно, в конце 1978 г., Сверре Фройеном и автором, что позволило включить его в книгу и дать теоретическое обоснование формулам, которые в черновом варианте

книги были чисто эмпирическими. Этот результат можно получить также, используя значительно более сложные матричные элементы для переходных металлов и их соединений, найденные методом ЛКАО (они обсуждаются в гл. 20).

Ни один из этих новых результатов не был до сих пор опубликован даже в периодической литературе. А так как соответствующие теоретические представления были развиты совсем недавно, то книга оказалась в значительной мере оригинальной. Анализ нецентральных сил в ионных кристаллах — явление химического захвата — один из примеров такого рода; имеются и другие. Я полагаю, что это совершенно новая постановка вопроса. Такую книгу нельзя было бы написать несколькими годами раньше, и, вероятно, она потребовала бы некоторых изменений, если бы писалась несколькими годами позже. Мне кажется, однако, что основные положения этой теории не должны измениться, так же как, в сущности, не изменился общий подход в методе псевдопотенциала со времени написания книги «Псевдопотенциалы в теории металлов»*. В любом случае проблема сама по себе настолько важна, что нельзя ждать, пока все вопросы будут полностью исследованы.

Книга по уровню изложения предназначена для студентов старших курсов и аспирантов. Она написана на основе полусеместрового цикла лекций по химии твердого тела, который служил продолжением аналогичного цикла лекций по физике твердого тела, прочитанного в рамках учебника Киттеля «Введение в физику твердого тела»**.

Половина семестра — явно недостаточный срок для каждого из этих курсов. Однако, задуманные порознь, они взаимно дополняли друг друга. Лекции эти были предназначены для физиков и химиков, для студентов, специализирующихся в области прикладной физики и химии, материаловедения и электротехники. Такая широкая аудитория заставила развить упрощенный подход, основанный на трех приближенных методах: одноэлектронном приближении, простых приближенных выражениях для межатомных матричных элементов и методе псевдопотенциала для незаполненных остовов. Суть этих приближенных методов достаточно проста и изложена в нескольких приложениях в конце книги. Начинается книга с рассмотрения тех положений квантовой механики, которые в дальнейшем используются. Предполагается все же, что с основами

* *Harrison W. A.*, Pseudopotentials in the Theory of Metals, Benjamin — Cummings, 1966. [Имеется перевод: *Харрисон У.* Псевдопотенциалы в теории металлов. — М.: Мир, 1968.]

** *Kittel C.*, Introduction to Solid State Physics, 5th ed., John Wiley and Sons, New York, 1976. [Имеется перевод 4-го издания: *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978.]

квантовой механики читатель знаком. Читателю, не знающему квантовой теории совсем, излагаемый материал не будет понятен, но читателю даже со скромными познаниями он окажется полезен.

Важную часть книги составляют задачи, помещенные в конце каждой главы. Они с очевидностью показывают, что весьма ценные и актуальные расчеты интересующих нас систем действительно очень просты. Решения задач и советы по преподаванию этого материала содержатся в дополнительной брошюре, выпущенной издательством «Фримен»*.

Я предвижу, что некоторые читатели не будут довольны тем, что большая часть книги содержит совсем новый, неустоявшийся материал. Преподавать его менее приятно, чем давно уже сложившиеся разделы физики твердого тела. Но мне кажется, с другой стороны, что затронутые в книге проблемы очень важны именно сейчас, когда метод молекулярной эпитахии позволяет получать материалы практически с любыми заданными свойствами. Нельзя быть современным специалистом в области физики твердого тела без знания химии твердого тела, основы которой изложены в этой книге.

Уолтер А. Харрисон

Июнь 1979 г.

* *Harrison W. A.*, Instructor's guide and Solutions Manual for Electronic Structure and the Properties of Solids, Freeman and Company, San Francisco, 1980.

Часть I

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

В этой части книги рассмотрены свойства твердых тел в рамках простейшей модели, отражающей все существенные черты изучаемых явлений. Глава 1 содержит простое и краткое изложение основных положений квантовой механики, необходимых для дальнейшего рассмотрения. Однако, хотя здесь приведены все основные результаты, все же желательно предварительное знакомство читателя с основами квантовой механики. Далее следует краткое описание структуры электронных состояний и природы химической связи в атомах и небольших молекулах, полезное при обсуждении свойств твердых тел. В гл. 2 эти результаты обобщаются на случай кристаллов и используются при описании структуры электронных энергетических зон. В конце гл. 2 вычисляются матричные элементы межатомного взаимодействия и значения энергии атомных состояний. Эти величины приведены также в обобщенной периодической системе элементов, помещенной в конце книги. Они будут широко использоваться при расчете различных свойств как ковалентных, так и ионных кристаллов.

В начале каждой главы приводится ее краткое содержание. Назначение этого раздела — дать перечень вопросов, затронутых в данной главе, а также помочь читателю отделить знакомый материал от незнакомого.

Глава I

НЕОБХОДИМЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Краткое содержание

В этой главе приводятся основные положения квантовой механики, необходимые для дальнейшего анализа. Состояние электрона описывается волновой функцией ψ . Каждой наблюдаемой величине сопоставляется оператор O . Квантовая теория утверждает, что среднее многих измерений наблюдаемой величины для электронов, находящихся в определенном состоянии, выражается в виде $\int \psi^* O \psi d^3r$. Квантовые уровни энергии, так же как и соответствующие собственные функции системы, определяются структурой матрицы гамильтониана и получаются из решения задачи методом теории возмущений. Принцип Паули и временная зависимость волновых функций даны как независимые утверждения.

В одноэлектронном приближении волновые функции электронов в атоме можно классифицировать по моменту импульса электрона. Орбитали, соответствующие значениям момента, равным 0, 1, 2 и 3, называются s -, p -, d - и f -орбиталями соответственно. Электроны s - и p -состояний последних, частично заполненных оболочек, называются валентными электронами. Главные периоды периодической системы элементов содержат атомы с различным числом валентных электронов в одной и той же оболочке, и свойства атома определяются главным образом его валентностью, равной числу валентных электронов. Переходные элементы, имеющие различные числа заполнения d - или f -состояний, оказываются между главными периодами.

При сближении атомов образуется молекула, и состояния атомов перемешиваются (т. е. математически они могут быть представлены в виде линейной комбинации атомных орбиталей — ЛКАО), а энергии этих состояний сдвигаются. Состояния с меньшей энергией, соответствующие комбинации валентных атомных орбиталей, называются связывающими. Заполнение этих состояний электронами приводит к связи атомов в молекуле. Связывающие состояния являются симметричными или неполярными, когда соединяются одинаковые атомы, но становятся несимметричными или полярными, если соединяются различные атомы. Для ряда неполярных двухатомных молекул выполнены простые расчеты энергетических уровней.

1.1. КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Мы будем предполагать здесь, что существенно квантовомеханический характер поведения имеют только электроны. Поэтому свойства электронов можно проанализировать исходя из пяти основных положений квантовой механики. К этим положениям мы сделаем несколько разъясняющих замечаний, а также установим ряд следствий.

Наше первое утверждение состоит в следующем:

(а) *Каждый электрон описывается волновой функцией, обозначаемой $\psi(\mathbf{r})$.* Волновая функция может иметь как ве-

ущественную, так и мнимую части. Аналогичное утверждение в оптике гласит, что каждому фотону можно сопоставить электрическое поле $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$. Утверждение, что электрон описывается волновой функцией, означает, что задание волновой функции дает всю существенную информацию об электроне, кроме спина. Смысл этого замечания будет раскрыт позже, перед утверждением (г). С математической точки зрения описание каждого электрона его волновой функцией соответствует одноэлектронному приближению.

(б) *Наблюдаемой физической величине приводится в соответствие линейный оператор, действующий на волновую функцию.* Операторы, соответствующие двум главным наблюдаемым величинам, координате и импульсу, равны

$$\left. \begin{aligned} \text{координата} &\longleftrightarrow \mathbf{r}, \\ \text{импульс} &\longleftrightarrow \mathbf{p} = -i\hbar \nabla, \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

где \hbar — постоянная Планка. Аналогично в оптике наблюдаемой частоте световых колебаний можно сопоставить оператор, пропорциональный производной по времени d/dt и действующий на электрическое поле. Оператор \mathbf{r} в выражении (1.1) означает простое умножение волновой функции на координату \mathbf{r} . Операторы для других наблюдаемых величин можно получить, подставляя операторы (1.1) в классические выражения для этих величин. Например, потенциальной энергии сопоставляется умножение на $V(\mathbf{r})$. Кинетической энергии приводится в соответствие оператор $p^2/2m = -(\hbar^2/2m)\nabla^2$. Наиболее важной наблюдаемой величиной является энергия электрона, которой можно сопоставить оператор Гамильтона

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (1.2)$$

Способы обращения с волновой функцией электрона и соответствующими операторами содержатся в третьем утверждении:

(в) *Среднее значение наблюдаемой величины O для электрона, описываемого волновой функцией ψ , равно*

$$\langle O \rangle = \frac{\int \psi^*(\mathbf{r}) O \psi(\mathbf{r}) d^3r}{\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3r}. \quad (1.3)$$

(Если ψ зависит от времени, то временную зависимость имеет и величина $\langle O \rangle$.) Несмотря на то что волновая функция полностью описывает электрон, каждое конкретное измерение некоторой наблюдаемой величины может привести к различным

значениям. Среднее значение по многим измерениям наблюдаемой величины O для одной и той же волновой функции ψ обозначено в (1.3) через $\langle O \rangle$. Интеграл в числителе правой части (1.3) является примером *матричного элемента*. В общем случае волновая функция, стоящая слева от оператора, может отличаться от волновой функции, стоящей справа. Обозначение Дирака для матричного элемента в этом случае имеет вид

$$\langle \psi_1 | O | \psi_2 \rangle \equiv \int \psi_1^*(\mathbf{r}) O \psi_2(\mathbf{r}) d^3r. \quad (1.4)$$

Точно так же знаменатель в правой части (1.3) может быть коротко записан следующим образом: $\langle \psi | \psi \rangle$. Угловые скобки можно также использовать и порознь. Символ «бра», $\langle \psi |$ или $\langle \psi |$, обозначает функцию $\psi_1^*(\mathbf{r})$, а символ «кет», $|\psi\rangle$ или $|\psi_2\rangle$, соответствует функции $\psi_2(\mathbf{r})$. (Термины «бра» и «кет» произошли от разбиения пополам английского слова «bracket» — «скобка».) Когда эти символы записаны вместе, как в выражении (1.4), то следует выполнить интегрирование.

Равенство (1.3) составляет суть квантовомеханического описания и широко используется в этой книге. Утверждения (а) и (б) являются всего лишь определениями волновой функции и оператора, а утверждение (в) осуществляет связь с экспериментом. Например, из равенства (1.3) следует, что вероятность обнаружения электрона в малом объеме пространства d^3r равна $\psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3r$. Следовательно, $\psi^* \psi$ является плотностью вероятности электрона.

Из равенства (1.3) также следует, что существуют электронные состояния, имеющие дискретные, или определенные, значения энергии (или состояния с дискретными значениями любой другой наблюдаемой величины). Это может быть подтверждено следующим образом. Так как любая измеряемая величина должна быть вещественной, то из равенства (1.3) следует, что оператор O эрмитов. Из математики известно, что для любого эрмитова оператора можно построить *собственные функции*. Причем для оператора Гамильтона, являющегося эрмитовым оператором, собственные функции получаются как решения дифференциального уравнения, называемого *не зависящим от времени уравнением Шредингера*

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (1.5)$$

где E — собственное значение оператора H . Известно также, что из-за граничных условий (например, обращения в нуль волновых функций вне выбранного объема пространства) решение уравнения Шредингера существует только для дискретного набора собственных значений E и что соответствующие собственные функции можно выбрать *ортогональными* друг

другу. Важно понимать, что эти собственные функции являются волновыми функциями, описывающими все возможные состояния электрона. Если электрон находится в некотором собственном состоянии, то говорят, что соответствующее состояние *занято* электроном. Но существование различных состояний не зависит от того, заняты они или нет.

Для электрона, находящегося в некотором состоянии ψ , среднеквадратичное отклонение от соответствующего собственного значения энергии E равно нулю. Действительно, согласно (1.5), $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, и, следовательно,

$$\langle (H - E)^2 \rangle = \frac{\langle \psi | H^2 - 2EH + E^2 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle \psi | E^2 - 2E^2 + E^2 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0. \quad (1.6)$$

Поэтому любое измерение энергии этого электрона дает именно это значение E . Представление о собственных значениях энергии электрона, или *энергетических уровнях*, лежит в основе описания в нашей книге. В большинстве случаев мы будем рассматривать такое состояние полной системы, которое соответствует минимуму энергии, т. е. ее *основное состояние*. При этом каждый электрон имеет такое собственное значение энергии, которое соответствует его наинизшему энергетическому уровню.

При рассмотрении вопросов, изучаемых в настоящей книге, мы не будем получать волновые функции решением дифференциальных уравнений типа (1.5). Вместо этого будем предполагать, что интересующие нас волновые функции могут быть выражены через небольшое число уже известных функций. Например, чтобы получить одноэлектронную волновую функцию в двухатомной молекуле, можно построить линейную комбинацию волновых функций ψ_1 и ψ_2 , где индексы 1 и 2 относятся к стационарным состояниям электрона в изолированных атомах, образующих рассматриваемую молекулу. Итак, имеем

$$\psi(\mathbf{r}) = u_1 \psi_1(\mathbf{r}) + u_2 \psi_2(\mathbf{r}), \quad (1.7)$$

где u_1 и u_2 — постоянные коэффициенты. Среднее, или *ожидаемое*, значение энергии такого электрона равно

$$\begin{aligned} \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} &= \\ &= \frac{u_1^* u_1 \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle + u_1^* u_2 \langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle + u_2^* u_1 \langle \psi_2 | H | \psi_1 \rangle + u_2^* u_2 \langle \psi_2 | H | \psi_2 \rangle}{u_1^* u_1 \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle + u_1^* u_2 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle + u_2^* u_1 \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle + u_2^* u_2 \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Набор волновых функций, по которому производится разложение волновой функции (здесь $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$), называется *набо-*

ром базисных функций. Эти базисные функции обычно выбираются нормированными, т. е. $\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle = 1$. Более того, мы будем предполагать, что базисные функции ортогональны: $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$. В действительности это условие может и не выполняться. В приложении 2 приведен вывод ожидаемого значения энергии для случая ненулевого перекрытия $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$. В том же приложении показано, что необходимые поправки могут быть в значительной мере учтены путем соответствующего выбора параметров теории. Для простоты в основном тексте ненулевые интегралы перекрытия волновых функций опущены, хотя связанные с ними эффекты отмечены там, где они существенны.

Если воспользоваться обозначением $H_{ij} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$, то (1.8) принимает вид

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{u_1^* u_1 H_{11} + u_1^* u_2 H_{12} + u_2^* u_1 H_{21} + u_2^* u_2 H_{22}}{u_1^* u_1 + u_2^* u_2}. \quad (1.9)$$

(В действительности оператор H является эрмитовым, т. е. $H_{21} = H_{12}^*$; однако при выводе (1.9) это свойство не использовано.)

Разложение (1.7) дает лишь приближенное выражение для волновой функции, поскольку для точного ее описания двух членов, стоящих в правой части, недостаточно. Однако в рамках этого приближения наилучшая оценка наименьшего собственного значения энергии (обозначаемого через E) может быть получена минимизацией правой части (1.9) по коэффициентам u_1 и u_2 . В частности, приравнявая нулю частные производные этого выражения по переменным u_1^* и u_2^* , мы получим два уравнения

$$\left. \begin{aligned} H_{11}u_1 + H_{12}u_2 &= Eu_1, \\ H_{21}u_1 + H_{22}u_2 &= Eu_2. \end{aligned} \right\} \quad (1.10)$$

(При вычислении этих частных производных мы рассматривали коэффициенты u_1 , u_1^* , u_2 и u_2^* как независимые переменные. Можно показать, что следует поступать именно так, хотя здесь мы не будем приводить это доказательство.) Решая уравнения (1.10), получим два значения для E . Меньшее значение является ожидаемым значением энергии нижнего энергетического состояния, называемого *связывающим состоянием*. Эта энергия равна

$$E_b = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} - \sqrt{\left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2}\right)^2 + H_{12}H_{21}}. \quad (1.11)$$

Энергия электрона, находящегося в связывающем состоянии, уменьшается при сближении атомов, образующих двухатомную

молекулу. Таким образом, вследствие понижения энергии образуется *связанное состояние атомов*. Второе решение уравнений (1.10) дает энергию другого состояния, волновая функция которого также определяется выражением (1.7), но с другими коэффициентами u_1 и u_2 . Это второе состояние называется *антисвязывающим состоянием*. Волновая функция этого состояния ортогональна волновой функции связывающего состояния, а его энергия равна

$$E_a = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} + \sqrt{\left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2}\right)^2 + H_{12}H_{21}}. \quad (1.12)$$

Любую из этих энергий E_b или E_a мы можем снова подставить в уравнения (1.10) и определить значения коэффициентов u_1 и u_2 для каждого из этих двух состояний. Следовательно, можно найти вид волновой функции электрона, находящегося в любом из этих состояний.

Если матричный элемент H_{12} значительно меньше разности $|H_{11} - H_{22}|$, то можно использовать очень важное приближение, существенно упрощающее вид выражений (1.11) или (1.12). В этом случае (1.11) и (1.12) можно разложить в ряд по малой величине *возмущения* H_{12} (и H_{21}) и получить энергию состояния, близкую к H_{11} :

$$E^1 \approx H_{11} + \frac{H_{12}H_{21}}{H_{11} - H_{22}}. \quad (1.13)$$

Аналогичное выражение может быть получено для энергии, близкой к H_{22} . Эти результаты являются частным случаем *теории возмущений*. Когда в разложении волновой функции (1.7) необходимо учесть много членов, соответствующий результат имеет вид

$$E^i \approx H_{ii} + \sum_j \frac{H_{ij}H_{ji}}{H_{ii} - H_{jj}}. \quad (1.14)$$

Далее, решая уравнения (1.10), получим значение коэффициента u_2 для состояния с энергией, близкой к H_{11} :

$$u_2 = \frac{E - H_{11}}{H_{12}} u_1 \approx \frac{H_{21}u_1}{H_{11} - H_{12}}. \quad (1.15)$$

И наконец, воспользуемся равенством (1.13). Если H_{21} мало, то мал и коэффициент u_2 , а следовательно, член $u_2\psi_2(\mathbf{r})$ в выражении (1.7) является вычисленной в рамках теории возмущений поправкой к волновой функции *невозмущенного* состояния. В первом порядке теории возмущений волновая функция искомого состояния получается делением возмущения на зна-

менатель типа $H_{11} - H_{22}$. В общем случае при учете нескольких членов в (1.7) имеем

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r}) + \sum_j \frac{\psi_j(\mathbf{r}) H_{ji}}{H_{ii} - H_{jj}}. \quad (1.16)$$

Выражения для энергии электрона (1.14) и волновой функции (1.16), полученные в рамках теории возмущений, будут неоднократно использоваться в этой книге.

До сих пор мы рассматривали волновые функции электрона $\psi(\mathbf{r})$, зависящие лишь от координат. Но электрон имеет также спин. Для любого состояния $\psi(\mathbf{r})$ существуют два возможных спиновых состояния. Таким образом, в приведенное выше утверждение (а) необходимо внести поправку, а именно: каждый электрон описывается не только волновой функцией, зависящей от координат, но и спиновой волновой функцией. Термин «состояние» обычно относится только к зависящей от координат волновой функции, не учитывающей спина электрона. Однако он же может содержать информацию как о зависящей от координат волновой функции, так и о спине электрона. Большинство систем, изучаемых в этой книге, являются многоэлектронными. Состояния отдельных электронов в таких системах и заполнение этих состояний электронами, вообще говоря, будут рассматриваться отдельно. Однако, если электроны взаимодействуют друг с другом, разделить эти два вопроса уже не удастся, и в соответствующих местах книги мы рассмотрим проявление такого взаимодействия.

При анализе заполнения электронных состояний нам потребуется дополнительное утверждение — *принцип Паули*:

(г) *В одном пространственном состоянии могут находиться только два электрона, и они должны иметь противоположно направленные спины.* Поскольку рассмотренные выше энергетические состояния являлись дискретными, мы воспользуемся принципом Паули и покажем, как нужно заполнить эти состояния электронами, чтобы система обладала наинизшей энергией.

Поскольку мы будем обсуждать состояния, соответствующие минимуму энергии, нам, как правило, не нужно знать характер изменения волновых функций во времени. Однако в тех немногих случаях, когда подобная информация будет нас интересовать, нам понадобится пятое утверждение:

(д) *Временная зависимость волновой функции определяется уравнением Шредингера*

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi. \quad (1.17)$$

Это утверждение не является независимым от утверждения (в), тем не менее их удобно сформулировать отдельно.

При обсуждении некоторых вопросов, и в частности при анализе в следующем разделе свойств момента импульса, нам понадобятся не совсем очевидные следствия, вытекающие из пяти приведенных выше утверждений. Эти следствия будут сформулированы в той конкретной форме, в которой они возникнут в последующем изложении.

1.2. СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ

Поскольку функция $V(\mathbf{r})$, описывающая потенциальную энергию электрона свободного атома, сферически-симметрична (или по крайней мере мы предполагаем ее таковой), то момент импульса электрона, вращающегося по орбите, не меняется во времени. На языке квантовой механики это означает, что волновые функции стационарных состояний электрона могут быть выбраны в такой форме, что они являются также собственными функциями оператора момента импульса. Удобно записать этот результат через квадрат момента импульса L^2 , принимающий дискретный ряд значений:

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad (1.18)$$

где l пробегает все целые положительные значения, включая нуль. Для каждого значения l существуют $2l+1$ различных ортогональных собственных функций, т. е. проекция момента импульса на любое заданное направление может принимать значения $m\hbar$, где $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$.

Зависящие от координат волновые функции, соответствующие этим состояниям, называются орбиталями, так как мы можем представить себе соответствующую классическую (т. е. не квантовомеханическую) электронную орбиту, имеющую фиксированную энергию и момент импульса относительно заданной оси. Термин *орбиталь* будет использоваться только для описания зависящих от координат волновых функций электрона в атоме или молекуле. Мы будем также использовать термин «орбиталь» для волновых функций электронов, участвующих в химической связи, т. е. и там, где соответствующие электронные орбиты уже не являются такими простыми.

Поскольку потенциал $V(\mathbf{r})$ сферически-симметричен, все $2l+1$ ортогональных собственных функций с различными значениями m имеют одинаковую энергию, не зависящую от ориентации момента импульса. Состояния, имеющие одинаковую энергию, называются *вырожденными*. Свойства момента импульса следуют из постулатов (а), (б) и (в) в разд. 1.1, но вывод этих свойств здесь не приводится. Понятие момента импульса удобно, так как оно позволяет классифицировать все

собственные значения с помощью двух целых квантовых чисел l и m .

В общепринятой терминологии первые четыре состояния, соответствующие наименьшим значениям момента импульса, обозначаются следующим образом:

$l=0$: s -состояние,

$l=1$: p -состояние,

$l=2$: d -состояние,

$l=3$: f -состояние.

Первые три буквы s , p и d были впервые использованы столет назад для описания наиболее характерных черт спектральных линий и являются начальными буквами слов «sharp» (резкий), «principal» (главный) и «diffuse» (размытый).

Для любых заданных значений l и m существует большое количество различных стационарных энергетических состояний. Они нумеруются в порядке возрастания энергии третьим целым квантовым числом n , начиная со значения $n=l+1$. Такой отсчет n выбран по аналогии с атомом водорода, где состояния с различными l , но одинаковыми n являются вырожденными, т. е. $E = \langle n, l, m | H | n, l, m \rangle$ зависит только от квантового числа n . Это n называется *главным квантовым числом*. Энергия зависит только от числа n лишь для атома водорода, где потенциал описывается простой функцией — $1^2/r$. Однако эта система нумерации универсальна и используется также для всех других атомов.

В соответствии с принципом Паули в каждом состоянии, характеризующемся числами n , l , m , могут находиться два электрона с противоположными спинами. Эти атомные состояния являются основными «кирпичиками», из которых строится описание энергии электронов как в отдельных атомах, так и в малых молекулах и твердых телах.

Всем s -орбиталям соответствует нулевое значение момента импульса $l=0$ ($m=0$, так как $|m| \leq l$). Волновая функция s -состояния сферически-симметрична и изображена на рис. 1.1 в виде кружка с точкой в центре, обозначающей ядро. Наименьшее по энергии состояние $n=1$ называется $1s$ -состоянием. Его волновая функция монотонно убывает с ростом расстояния от ядра. Волновая функция следующего $2s$ -состояния спадает до нуля, становится отрицательной и затем асимптотически устремляется к нулю. Волновая функция каждого следующего s -состояния имеет дополнительный узел. (Такой вид функций необходим, чтобы волновые функции, соответствующие различным состояниям, были взаимно ортогональны.)

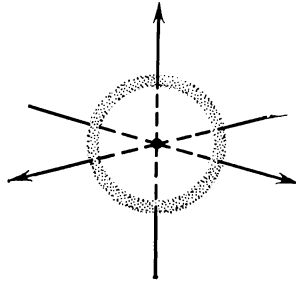


Рис. 1.1. Такое изображение *s*-орбитали будет часто использоваться в настоящей книге.

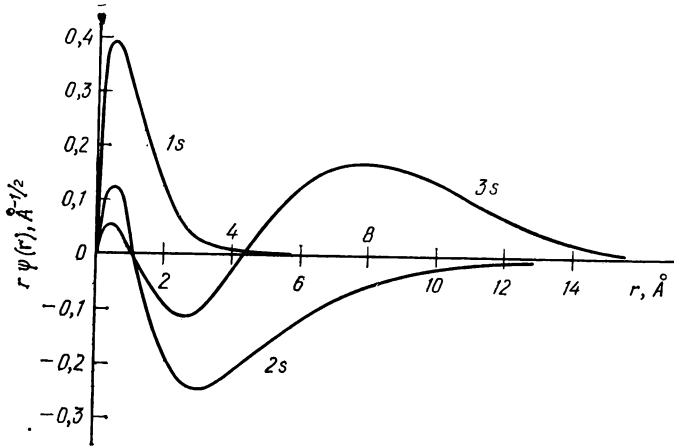


Рис. 1.2. Три *s*-орбитали атома водорода с наимизшими энергиями. Орбитальные волновые функции, умноженные на r , изображены как функции расстояния от ядра.

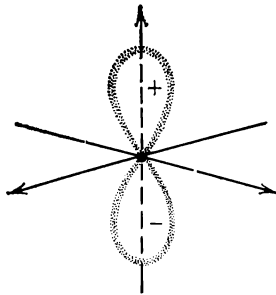


Рис. 1.3. Такое изображение *p*-орбиталей будет часто использоваться в настоящей книге.

Графики первых трех s -орбиталей атома водорода приведены на рис. 1.2.

Все p -орбитали соответствуют моменту импульса, равному единице, $l=1$. Поэтому существуют три состояния, соответствующие $m=-1$, $m=0$, $m=1$ (рис. 1.3). Любая орбиталь, включая и эти три, может быть представлена в виде произведения функции расстояния от ядра на одну из сферических функций Y_l^m , имеющих лишь угловую зависимость (объяснение приведено в книге Шиффа [1], стр. 79):

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (1.19)$$

При фиксированном l радиальная функция не зависит от m . Для s -орбиталей сферическая функция равна $Y_0^0 = (4\pi)^{-1/2}$. Для p -орбиталей сферические функции имеют вид

$$Y_1^{-1} = (3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{-i\varphi},$$

$$Y_1^0 = (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$$

и

$$Y_1^1 = (3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{i\varphi}.$$

В физике твердого тела часто используются такие линейные комбинации сферических функций, которые позволяют выделить угловые зависимости, пропорциональные проекциям радиус-вектора электрона, отсчитанного от ядра, на ортогональные оси x , y , z . Построенные таким способом волновые функции для трех независимых p -состояний равны

$$\psi_{n1m}(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} R_{n1}(r) \begin{cases} x/r, \\ y/r, \\ z/r. \end{cases} \quad (1.20)$$

Волновые функции такого вида применялись Слэтером и Костером [2] и будут широко использоваться в этой книге. Если $l=1$, то для любого n существуют три p -орбитали, вытянутые вдоль трех декартовых осей. Эти три угловые ориентации показаны на рис. 1.4.

Орбитали имеют одинаковую форму и отличаются лишь ориентацией по разным осям. Волновая функция равна нулю на всей плоскости, перпендикулярной оси ориентации, и при заданном радиус-векторе положительна по одну сторону от этой плоскости и отрицательна по другую. Существует и множество других способов графического изображения этих орбиталей. Три из них показаны на рис. 1.5. Рис. 1.5,а является простейшим и наиболее общепринятым. Он похож на орбиталь, изображенную слева на рис. 1.4, и отличается от нее только знаком волновой функции.

Для d -орбиталей момент импульса равен двум, $l=2$, и поэтому m принимает пять значений: $m=-2$, $m=-1$, $m=0$,

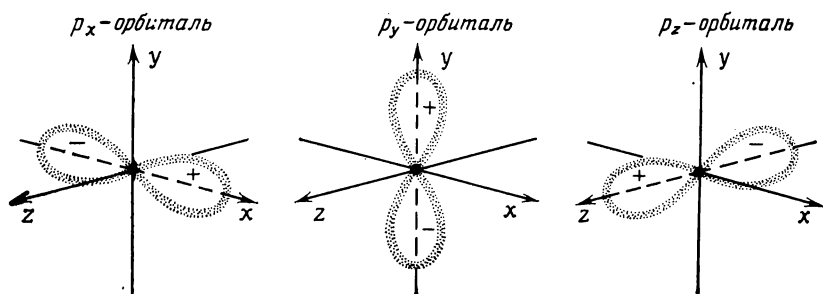


Рис. 1.4. Три p -орбитали, ориентированные относительно различных декартовых осей координат.

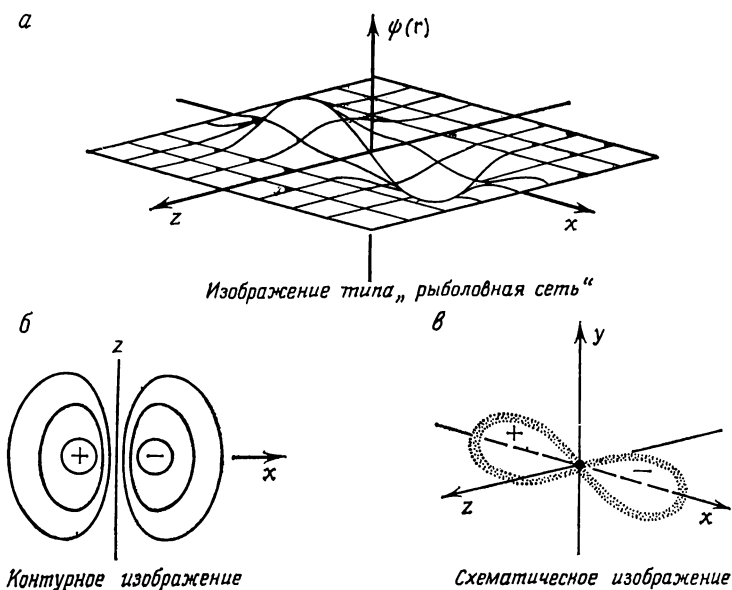


Рис. 1.5. Три способа изображения p -орбиталей атома.

$m=1$, $m=2$. Волновые функции удобно записать через декартовы координаты в виде

$$\psi_{n2m}(r) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} R_{n2}(r) \begin{cases} yz/r^2, \\ zx/r^2, \\ xy/r^2, \\ (x^2 - y^2)/(2r^2), \\ (3z^2 - r^2)/(2r^2)^{1/2}. \end{cases} \quad (1.21)$$

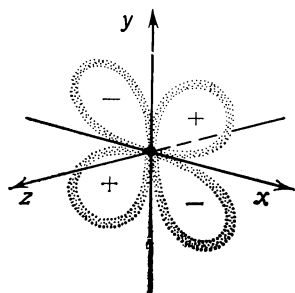


Рис. 1.6. d -орбиталь, соответствующая зависимости xy/r^2 в (1.21).

Рис. 1.6 соответствует третьей угловой зависимости из (1.21).

Очень важным свойством d -орбиталей является то, что они сосредоточены гораздо ближе к ядру, чем s - и p -орбитали. Физическую причину этого можно понять на примере состояния атома водорода с $n=3$. $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -состояния имеют одинаковую энергию, однако классической круговой орбите больше всего соответствует d -орбиталь. При меньших значениях момента импульса классическая орбита электрона с той же энергией сильнее размазана в пространстве, что соответствует большей пространственной протяженности p -орбитали, а s -орбиталь, которой в классическом приближении соответствует колебание электрона по радиусу через ядро, имеет еще большую пространственную протяженность. Именно поэтому d -орбитали подвергаются гораздо меньшему воздействию соседних атомов, чем s - и p -орбитали с той же энергией.

Подробно рассматривать f -орбитали нам не понадобится, хотя они и играют важную роль при изучении свойств редкоземельных металлов. Эти орбитали еще сильнее локализованы вблизи ядра и еще больше изолированы от соседних атомов, чем d -орбитали.

Рассмотрим теперь электронные состояния атома водорода. Как уже отмечалось выше, энергия состояний электрона в атоме водорода зависит только от главного квантового числа n . В этой книге энергия электронов в атоме, а также и все другие энергии, отсчитываемые от того же начала отсчета, будут обозначаться через ε , а не E . Для атома водорода

$$\varepsilon_n = -\frac{e^2}{2a_0 n^2} = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{1}{n^2} \times 13,6 \text{ эВ}, \quad (1.22)$$

где a_0 — боровский радиус, равный 0,529 Å; e — заряд электрона; m — масса электрона; n — главное квантовое число, а энергия измеряется в электрон-вольтах (эВ).

Система уровней энергии атома водорода показана на рис. 1.7. В основном состоянии атома водорода единственный электрон находится в $1s$ -состоянии. Все другие состояния с более высокими энергиями являются возбужденными состояниями атома. Электрон может перейти из основного в возбужденное состояние под действием света с циклической частотой $\omega = \Delta E/\hbar$, где ΔE — энергетический интервал между этими

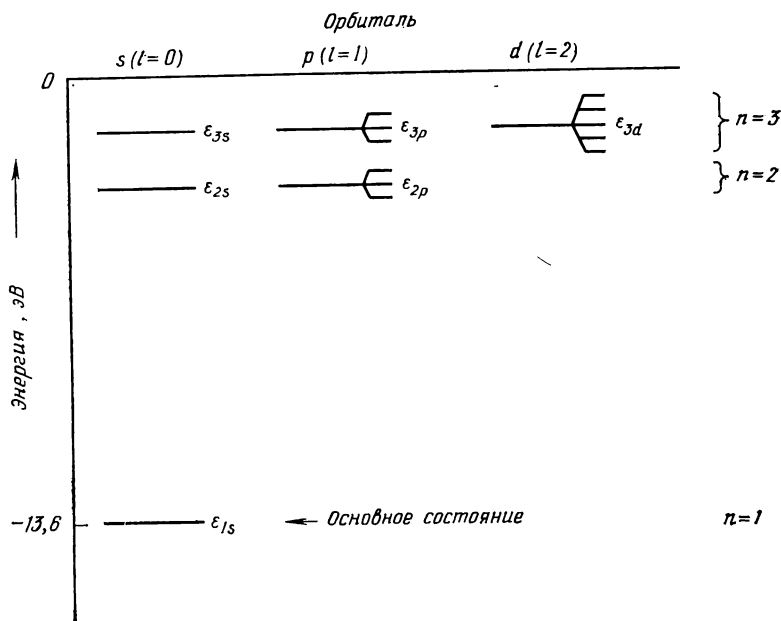


Рис. 1.7. Система энергетических уровней атома водорода. Расщепление уровней справа показывает кратность вырождения уровней.

двумя состояниями. По-видимому, самые прямые экспериментальные методы исследования энергетических уровней атома (*термов*), соответствующих возбужденным состояниям, основаны на спектральном анализе линий поглощения и излучения света.

Чтобы понять систематику электронных состояний для атомов других элементов, представим себе, что заряд ядра атома водорода постепенно увеличивается и одновременно увеличивается атомный номер Z . В то же самое время при каждом увеличении заряда ядра на величину e к электронной оболочке атома также добавляется один электрон. При этом с ростом заряда ядра все энергетические уровни опускаются ниже соответствующих уровней атома водорода. Для всех атомов, кроме атома водорода, энергии s -состояний лежат ниже, чем энергии p -состояний с тем же самым главным квантовым числом. На рис. 1.8 показано относительное изменение энергии занятых $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -, $3s$ -, $3p$ -, $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -состояний при увеличении атомного номера, равного числу протонов в ядре.

Для лития, атомный номер которого равен трем, энергия $1s$ -уровня очень мала, и он занят двумя электронами. Электроны в $1s$ -состоянии входят в состав *атомного остова* лития,

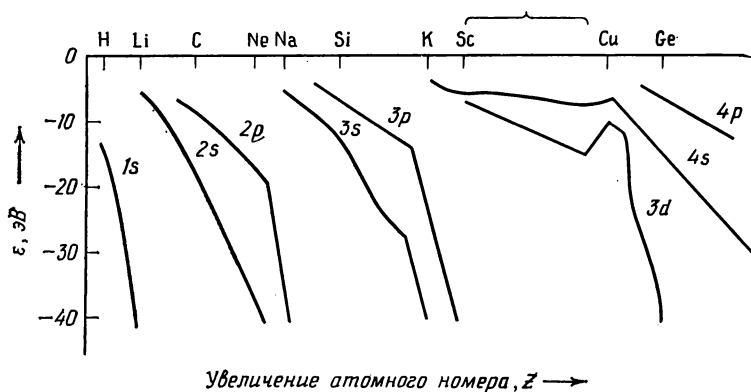


Рис. 1.8. Закономерности изменения значений атомных термов, приведенных в электрон-вольтах [3]. Значения ϵ_s и ϵ_p те же самые, что и в обобщенной периодической системе элементов (ОПСЭ), приведенной в конце книги. Для простоты энергетические зависимости $3d$ - и $4s$ -состояний сглажены в области переходных металлов (показанной фигурной скобкой).

при этом в $2s$ -состоянии находится единственный оставшийся электрон. Все элементы ряда лития вплоть до неона с $Z=10$ имеют «остов лития». Энергия уровней атомов этого ряда продолжает уменьшаться, а sp -расщепление (энергетический интервал между уровнями или $\epsilon_{2p} - \epsilon_{2s}$) увеличивается. В атоме неона оказываются заполненными как $2s$ -, так и $2p$ -состояния. Начиная со следующего элемента, натрия, электроны в этих состояниях входят в состав атомного остова. Поэтому с натрия начинается заполнение $3s$ -состояния, за которым следует заполнение $3p$ -состояний. Заполнение последовательности уровней лежит в основе периодического изменения свойств элементов с ростом атомного номера. В каждом следующем ряду периодической системы элементов уровни заполняются так же, как и в ряду лития, однако число электронов в атомном остова возрастает от ряда к ряду.

В ряде калия начинает заполняться пустое $3d$ -состояние. Его энергия уменьшается медленнее, чем энергии $3s$ - и $3p$ -состояний, однако оно оказывается заполненным еще до того, как начнется заполнение $4p$ -состояния. Таким образом, на $3d$ -уровне атома скандия, находящегося в основном состоянии, имеется один электрон. Элементы, у которых некоторые d -состояния являются занятыми, называются *переходными металлами*. Целиком заполненными $3d$ -состояния оказываются только начиная с атома меди с $Z=29$. Затем по мере роста Z электроны $3d$ -состояний начинают входить в состав атомного остова, и заполнение уровней электронами в после-

[illegible]

** Лантаноиды*

58	Ce
59	Pr
60	Nd
61	Pm
62	Sm
63	Eu
64	Gd
65	Tb
66	Dy
67	Ho
68	Er
69	Tm
70	Yb
71	Lu

**** Актиниды**

90	Th
91	Pa
92	U
93	Np
94	Pu
95	Am
96	Cm
97	Bk
98	Cf
99	Es
100	Fm
101	Md
102	No
103	Lw

Рис. 1.9. Периодическая система элементов.

довательности элементов Cu, Zn, Ga ... происходит по тому же закону, что и в последовательности Na, Mg, Al

Почти все свойства элементов определяются занятыми уровнями с наибольшей энергией. Электроны, заполняющие *s*- и *p*-уровни каждого ряда (а иногда и электроны *d*-состояний), обычно называются *валентными электронами*; они и определяют химические свойства элементов. Энергия возбужденных состояний валентных электронов равна нескольким электрон-вольтам. Поскольку этот энергетический интервал соответствует частотам электромагнитных колебаний, лежащим в оптическом диапазоне, валентные электроны определяют оптические свойства элементов. Периодическая система элементов (рис. 1.9) отражает последовательность заполнения электронных энергетических уровней по мере роста атомного номера.

1.3. СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ

Мы рассмотрели классификацию электронных состояний отдельного атома. Если теперь мы обратимся к системе изолированных атомов, то набор ее электронных состояний будет представлять собой простую совокупность состояний отдельных атомов. Если же атомы приблизить друг к другу настолько, что их волновые функции перекроются, то энергия состояний изменится, однако во всех случаях полное число состояний будет оставаться неизменным. *Состояния не исчезают и не возникают*. Если при сближении атомов сумма энергий занятых состояний уменьшается, то образуется связанное состояние — молекула. Для ее разрыва требуется дополнительная энергия. Следует отметить, что на полную энергию системы оказывают влияние и другие факторы, и все они должны быть учтены при расчете энергии связи. К этому вопросу мы вернемся позже.

Оказывается, что энергия *заполненных* электронных состояний в малых молекулах, а также в кристаллах, содержащих большое число атомов, может быть приближенно найдена методом *линейных комбинаций атомных орбиталей* (метод ЛКАО). Использование такого приближения значительно упрощает задачу расчета энергии молекул, поскольку в линейную комбинацию вместо неизвестных *функций* входят только известные *коэффициенты*. Описание заполненных молекулярных состояний с помощью метода ЛКАО оказывается гораздо более точным, если атомные орбитали, по которым производится разложение, несколько отличаются от орбиталей изолированных атомов, входящих в молекулу. В настоящей книге подоб-

ные сложности не возникают, поскольку наши расчеты базируются в основном на использовании матричных элементов, а не самих орбиталей. Чем меньшее число атомных орбиталей мы берем в разложении, тем существеннее упрощается задача, но при этом понижается и точность. Чтобы расчеты разнообразных физических величин оказались простыми, мы будем использовать малое число орбиталей. При этом при расчете физических величин, определяемых только заполненными состояниями, точность оказывается достаточно хорошей. Точность же расчета физических величин, определяемых незанятыми возбужденными состояниями (незанятыми в основном состоянии данной системы), оказывается не слишком большой. Ниже на примере двухатомных молекул мы определим такие орбитали, которые окажутся пригодными и для расчетов свойств кристаллических твердых тел.

Первый шаг при описании состояний малых молекул (а также твердых тел) состоит в перечислении тех атомных волновых функций, по которым будет осуществляться математическое разложение волновых функций молекулы. Эти атомные волновые функции будут в нашем рассмотрении базисными функциями. Пусть индекс $\alpha = 1, 2, 3, \dots, n$ нумерует выбранные базисные функции. Тогда волновая функция молекулы (в обозначениях, обсуждавшихся в разд. 1.1) имеет вид

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha} u_{\alpha} |\alpha\rangle, \quad (1.23)$$

где u_{α} — неизвестные коэффициенты. Волновые функции $|\alpha\rangle$, представляющие собой базисные функции, выбираются нормированными, т. е. $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1$. Кроме того, мы так же как и в разд. 1.1, выберем их взаимно ортогональными: $\langle \beta | \alpha \rangle = 0$, если $\beta \neq \alpha$.

Применяя вариационную процедуру, рассмотренную в разд. 1.1, мы должны определить такие коэффициенты u_{α} в выражении (1.23), которые соответствуют состоянию с наименьшей энергией. Другими словами, вычислим вариацию

$$\delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \delta \frac{\sum_{\alpha\beta} u_{\beta}^* u_{\alpha} \langle \beta | H | \alpha \rangle}{\sum_{\alpha} u_{\alpha}^* u_{\alpha}} = 0. \quad (1.24)$$

Второй шаг в (1.24) сделан в предположении, что u_{α} — комплексные величины, хотя в нашем случае это допущение несущественно. Чтобы выделить различные члены в ожидаемом значении энергии, воспользуемся также линейностью оператора Гамильтона. В частности, если мы потребуем, чтобы вариация

ция по некоторому u_{β}^* обращалась в нуль, то [аналогично (1.10)] получим

$$\frac{\sum_{\alpha} u_{\alpha} \langle \beta | H | \alpha \rangle}{\sum_{\alpha} u_{\alpha}^* u_{\alpha}} - \frac{\sum_{\alpha \beta'} u_{\beta'}^* u_{\alpha} \langle \beta' | H | \alpha \rangle u_{\beta}}{\left(\sum_{\alpha} u_{\alpha}^* u_{\alpha} \right)^2} = 0, \quad (1.25)$$

или, в более простой форме,

$$\sum_{\alpha} \langle \beta | H | \alpha \rangle u_{\alpha} - E u_{\beta} = 0, \quad (1.26)$$

где $E = \langle \psi | H | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$. (Ниже конкретные собственные значения будут обозначаться через ϵ с соответствующим индексом.) Таким образом, уравнение (1.26) можно записать для каждого β , соответствующего одной из базисных функций.

Мы получили систему линейных алгебраических уравнений с неизвестными коэффициентами u_{α} . Решая эту систему, мы получим набор собственных значений E , число которых равно числу уравнений системы. Наименьшее собственное значение E соответствует низшему электронному собственному состоянию. Каждому следующему состоянию соответствует волновая функция, ортогональная волновой функции предыдущего состояния, и т. д.. Решая систему уравнений (1.26), получим набор значений u_{α} , подстановка которых в уравнение (1.23) прямо дает волновые функции одноэлектронных состояний. Собственные значения также могут быть получены прямо из *секулярного уравнения*, известного из обычной алгебры. Это секулярное уравнение имеет вид

$$\det (H_{\beta\alpha} - E \delta_{\beta\alpha}) = 0, \quad (1.27)$$

где \det — символ определителя, а $\delta_{\beta\alpha}$ — единичная матрица. При этом мы использовали более простое обозначение для матричного элемента $H_{\beta\alpha} = \langle \beta | H | \alpha \rangle$. Ниже в разд. 2.4 мы увидим, как выполняются простые оценки таких матричных элементов. Тогда из уравнений (1.26) и (1.27) мы сможем получить явный вид собственных функций и соответствующих им собственных значений.

Воспользуемся этим методом для описания состояний малой молекулы. Простейшим случаем является молекула водорода, имеющая два электрона. Она имеет большее отношение к рассматриваемым нами системам, чем молекулярный ион водорода H_2^+ . Для расчета состояний молекулы водорода мы воспользуемся двумя базисными функциями $|1\rangle$ и $|2\rangle$, представляющими собой волновые функции $1s$ -электронов первого

и второго атомов. Тогда уравнения (1.26) можно записать в виде

$$\left. \begin{aligned} (\epsilon_s - E) u_1 - V_2 u_2 &= 0, \\ -V_2 u_1 + (\epsilon_s - E) u_2 &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (1.28)$$

где $\epsilon_s = \langle 1 | H | 1 \rangle = \langle 2 | H | 2 \rangle$ есть энергия $1s$ -состояния. Энергия ϵ_s немного отличается от соответствующей энергии свободного атома по двум причинам. Во-первых, из-за наличия второго атома потенциальная энергия электрона, связанного с первым атомом, понижается, и, во-вторых, энергия может понижаться при выборе функций $1s$ -состояний немного отличающимися от функций $1s$ -состояний свободного атома. Ниже мы будем пользоваться следующим обозначением матричного элемента: $V_2 = -H_{12} = -H_{21}$. Матричный элемент V_2 называется *энергией ковалентной связи* и определен как положительная величина. Обозначение V_2 будет обычно использоваться для матричных элементов межатомного взаимодействия, в данном случае матричного элемента взаимодействия между s -состояниями. В рассматриваемом случае все коэффициенты при волновых функциях взяты вещественными. Мы всегда можем выбрать их вещественными, однако при описании твердых тел оказывается более удобным использовать комплексные коэффициенты. Система уравнений (1.28) решается легко, и при этом получаются два решения: *связывающее состояние* (т. е. состояние с меньшей энергией)

$$\epsilon_b = \epsilon_s - V_2 \quad (1.29)$$

и *антисвязывающее состояние* (т. е. состояние с более высокой энергией)

$$\epsilon_a = \epsilon_s + V_2. \quad (1.30)$$

Подстановка собственных значений, определяемых равенствами (1.29) и (1.30), в систему уравнений (1.28) позволяет найти коэффициенты u_1 и u_2 . Для связывающего состояния $u_1 = u_2 = 2^{-1/2}$, а для антисвязывающего $u_1 = -u_2 = 2^{-1/2}$. Стандартное графическое изображение *связывающих* и *антисвязывающих орбиталей* приведено на рис. 1.10, а.

Заметим, что использование ортогональных собственных функций обоих атомных состояний (т. е. выбор нулевого интеграла перекрытия волновых функций $\langle 1 | 2 \rangle = 0$) не соответствует ситуации, изображенной на рис. 1.10, б, где отчетливо показано ненулевое перекрытие волновых функций. Вывод, сделанный в приложении 2 в предположении ненулевого перекрытия, показывает, что оно может быть частично учтено мо-

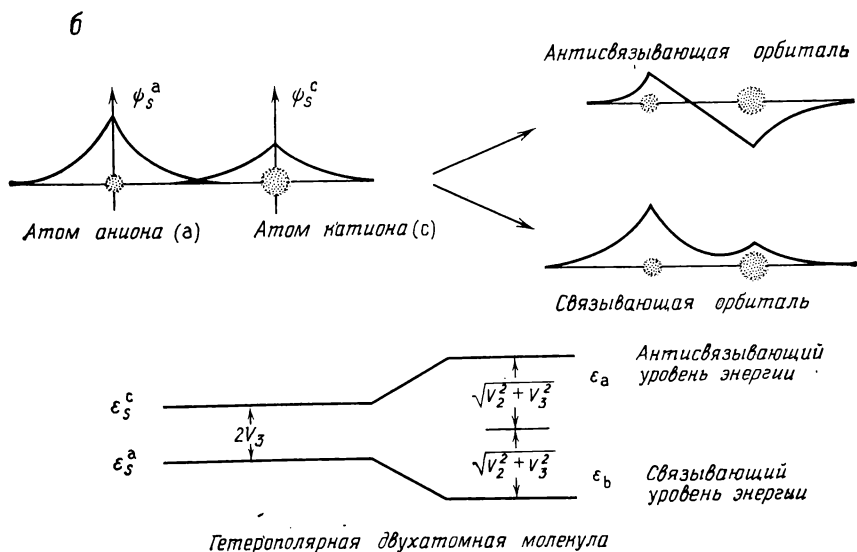
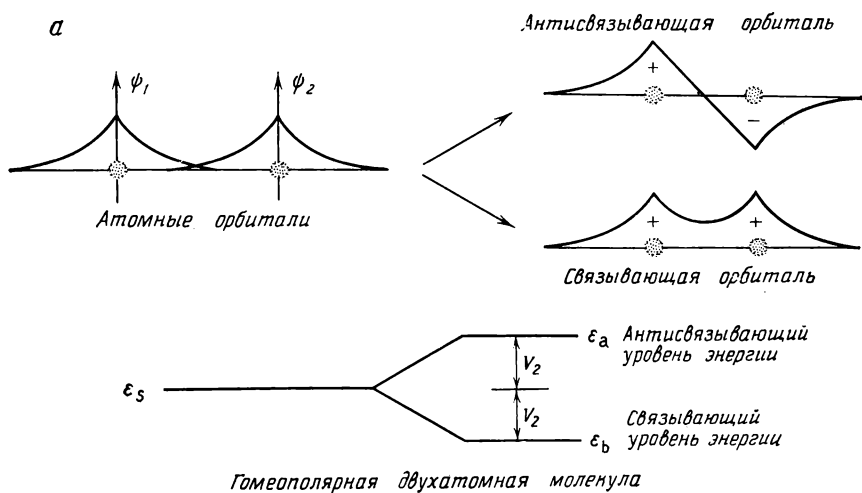


Рис. 1.10. Образование связывающих и антисвязывающих комбинаций из атомных волновых функций в двухатомной молекуле и соответствующие им энергетические уровни.

дификацией величины V_2 , а частично введением поправки к центральным силам, возникающей из-за перекрытия волновых функций. Этот вопрос будет обсуждаться в гл. 7. Здесь же выражение (1.29) лишь приближенно описывает понижение энергии молекулы водорода по сравнению с энергией изолированных атомов. Если мы хотим найти зависимость полной энергии от расстояния между атомами, то нельзя просто сложить энергии обоих электронов, находящихся в связывающем состоянии. В рассмотрение необходимо включить упомянутую поправку к центральным силам, которую требуется учитывать из-за ненулевого перекрытия волновых функций, а также некоторые другие поправочные члены.

Хотя изложенный выше метод позволяет описать молекулу водорода, он имеет лишь ограниченное отношение к интересующим нас проблемам. На самом деле даже и для молекулы водорода он не дает наилучшего описания. В молекуле водорода в равновесной конфигурации оба протона находятся настолько близко друг к другу, что гораздо лучшей моделью является та, в которой они считаются расположенными в одной точке. Другими словами, ядро такой системы оказывается ядром атома гелия. Приняв это, можно затем искать поправки, связанные с тем, что в молекуле водорода оба протона в действительности находятся на некотором расстоянии друг от друга. Такое приближение больше соответствует стилю этой книги: мы всегда будем стремиться сначала найти простейшее описание интересующей нас системы, а затем уже внести необходимые поправки. Можно возразить, что такой *метод эквивалентного атома*, рассматривающий молекулу H_2 как поправку к атому He, не является удовлетворительным, когда расстояние между протонами велико. Это, безусловно, так, однако нас в конечном счете интересует молекула H_2 при равновесном расстоянии между атомами. Поэтому мы просто перепишем наши результаты в тех терминах, которые будут использоваться ниже, и затем двинемся дальше.

Мы обнаружили, что когда два атома водорода образуют молекулу, $1s$ -состояние атома водорода расщепляется на связывающее и антисвязывающее состояния. Энергетический интервал между этими двумя состояниями равен $2V_2$, где V_2 — энергия ковалентной связи. Чтобы найти полную энергию системы, необходимо к сумме энергий отдельных электронов добавить ряд поправочных членов. Однако целесообразно отложить рассмотрение этих поправок до гл. 7, где выполнен их систематический анализ.

Водород является особой системой также и тогда, когда он как составная часть входит в другие молекулы. Мы видели, что атомы периодической системы, расположенные в рядах

лития и натрия, имеют как валентные s -состояния, так и валентные p -состояния. Мы убедимся в дальнейшем, что при образовании молекулы из этих атомов связывающее состояние является суперпозицией как s -, так и p -состояний. Водород же не имеет валентных p -состояний, поэтому его поведение совершенно иное. Во многих случаях протон, входящий в атом водорода, может рассматриваться не как атом, образующий химическую связь в том смысле, в котором ее образуют более тяжелые атомы, а как свободный положительный заряд, обеспечивающий нейтральность молекулы. Следовательно, точно так же как мы рассматривали молекулу H_2 в виде «атома гелия», в котором протоны находились на небольшом расстоянии друг от друга, мы можем рассматривать молекулу метана CH_4 как «атом неона» с четырьмя протонами, отщепленными от ядра.

1.4. ПРОСТАЯ ИОННАЯ СВЯЗЬ

Оба атома, из которых состоит обсуждавшаяся выше молекула водорода, тождественны и характеризуются одинаковой энергией ϵ_s . Мы часто будем интересоваться такими системами, в которых диагональные матричные элементы гамильтониана H_{11} и H_{22} не равны друг другу. Говорят, что в таких молекулах имеется *гетерополярная*, или просто *ионная, связь*. Для примера рассмотрим молекулу LiH . Можно ожидать, что в линейную комбинацию будут входить волновые функции $1s$ -состояния водорода и $2s$ -состояния лития, хотя, как мы отмечали в конце предыдущего раздела, для молекул, составной частью которых является водород, требуется специальное рассмотрение.

Для расчета энергии ионной связи уравнения (1.28) следует записать в другом виде, где вместо ϵ_s в них будут входить две различные энергии: ϵ_s^1 для низкоэнергетического состояния (энергия аниона) и ϵ_s^2 для высокоэнергетического состояния (энергия катиона). Тогда система уравнений (1.28) принимает вид

$$\left. \begin{aligned} (\epsilon_s^1 - E) u_1 - V_2 u_2 &= 0, \\ -V_2 u_1 + (\epsilon_s^2 - E) u_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (1.31)$$

Величина полуразности энергий катиона и аниона есть *энергия ионной связи*

$$V_3 = \frac{\epsilon_s^2 - \epsilon_s^1}{2}. \quad (1.32)$$

Удобно определить среднюю энергию катиона и аниона

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_s^1 + \epsilon_s^2}{2}. \quad (1.33)$$

Тогда уравнения (1.31) принимают вид

$$\left. \begin{aligned} (\bar{\epsilon} - V_3 - E) u_1 - V_2 u_2 &= 0, \\ -V_2 u_1 + (\bar{\epsilon} + V_3 - E) u_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (1.34)$$

Решение уравнений (1.34) тривиально:

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_b &= \bar{\epsilon} - (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}, \\ \epsilon_a &= \bar{\epsilon} + (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}, \end{aligned} \right\} \quad (1.35)$$

где ϵ_b и ϵ_a — энергии связывающего и антисвязывающего состояний соответственно. Расщепление этих состояний показано на рис. 1.10,б. Диаграмма энергетических уровней, изображенная на рис. 1.10,б, выглядит так, как если бы взаимодействие между обоими атомными уровнями, описываемое матричным элементом V_2 , расталкивало эти уровни. Этот качественный результат следует также из равенства (1.14), полученного в рамках теории возмущений.

На рис. 1.10,б также видно, что плотность заряда связывающего состояния смещается в сторону аниона, имеющего меньшую энергию. Это означает, что молекула обладает дипольным моментом, и поэтому говорят, что она имеет ионную связь. Степень ионности связи — важное понятие в физике твердого тела, и поэтому желательно дать здесь краткое ее определение. Ниже при анализе свойств кристаллов этот вопрос будет обсуждаться подробнее. Чтобы описать степень ионности математически, вначале подставим в уравнения (1.34) вместо энергии E величину ϵ_b и найдем значения u_1 и u_2 для связывающего состояния. Тогда первое из уравнений (1.34) может быть записано в виде

$$u_1 = \frac{V_2}{\sqrt{V_2^2 + V_3^2} - V_3} u_2. \quad (1.36)$$

Если волновые функции изолированных атомов не перекрываются, то вероятность обнаружения электрона на атоме 1 равна $u_1^2/(u_1^2 + u_2^2)$, а на атоме 2 — $u_2^2/(u_1^2 + u_2^2)$. Это следует из теоремы о среднем (1.3). Из уравнения (1.36) следует, что вероятность обнаружения электрона на атоме 1 равна $(1 + \alpha_p)/2$, а на атоме 2 — $(1 - \alpha_p)/2$, где α_p есть *степень ионности*, определяемая соотношением

$$\alpha_p = V_3/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}. \quad (1.37)$$

Естественно считать, что величина дипольного момента связи пропорциональна $u_1^2 - u_2^2 = \alpha_p$. Степень ионности связи и результирующий дипольный момент связи являются основными

понятиями при анализе свойств твердых тел с частично ковалентной связью.

Другим полезным понятием является дополнительная величина, так называемая *степень ковалентности*, определяемая соотношением

$$\alpha_c = V_2 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}. \quad (1.38)$$

1.5. ДВУХАТОМНАЯ МОЛЕКУЛА

В разд. 1.3 мы отмечали, что молекулярный водород уникален в том смысле, что химическая связь в нем определяется единственным атомным состоянием, $1s$ -состоянием. Химическая связь в других двухатомных молекулах определяется валентными s - и p -состояниями. Это же имеет место и в твердых телах. Здесь будут рассмотрены только те свойства двухатомных молекул, которые имеют аналогию при рассмотрении твердых тел. Более подробный анализ можно найти в книгах Слэтера [4] и Коулсона [5].

Гомеополярная связь

Типичными примерами гомеополярных двухатомных молекул являются Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 и F_2 , так как из рис. 1.8 видно, что изменение энергий электронных s - и p -состояний для элементов этого ряда качественно такое же, как и для элементов других рядов периодической системы. Для каждого атома необходимо рассмотреть четыре валентных состояния — одно s -состояние и три p -состояния. На первый взгляд может показаться, что математическое выражение для каждой молекулярной волновой функции будет линейной комбинацией волновых функций всех этих валентных состояний. Однако можно убедиться, что вследствие симметрии матричные элементы между некоторыми состояниями обращаются в нуль, и задача определения состояний системы распадается на две более простые задачи. На рис. 1.11 схематически показано, какие из орбиталей оказываются связанными. Матричные элементы между всеми другими орбиталями, кроме тех, которые на рис. 1.11 указаны стрелками, обращаются в нуль.

Мы видим, что p_y -орбитали атомов 1 и 2 образуют связь только друг с другом. Они дают точно такие же, как и в молекуле водорода, простые связывающие и антисвязывающие комбинации волновых функций. Аналогично и p_z -орбитали образуют связывающие и антисвязывающие комбинации. По аналогии с p -состояниями четыре состояния, получившихся в результате комбинации из p -состояний, называются *π -состояниями*, поскольку каждое из них имеет равный единице мо-

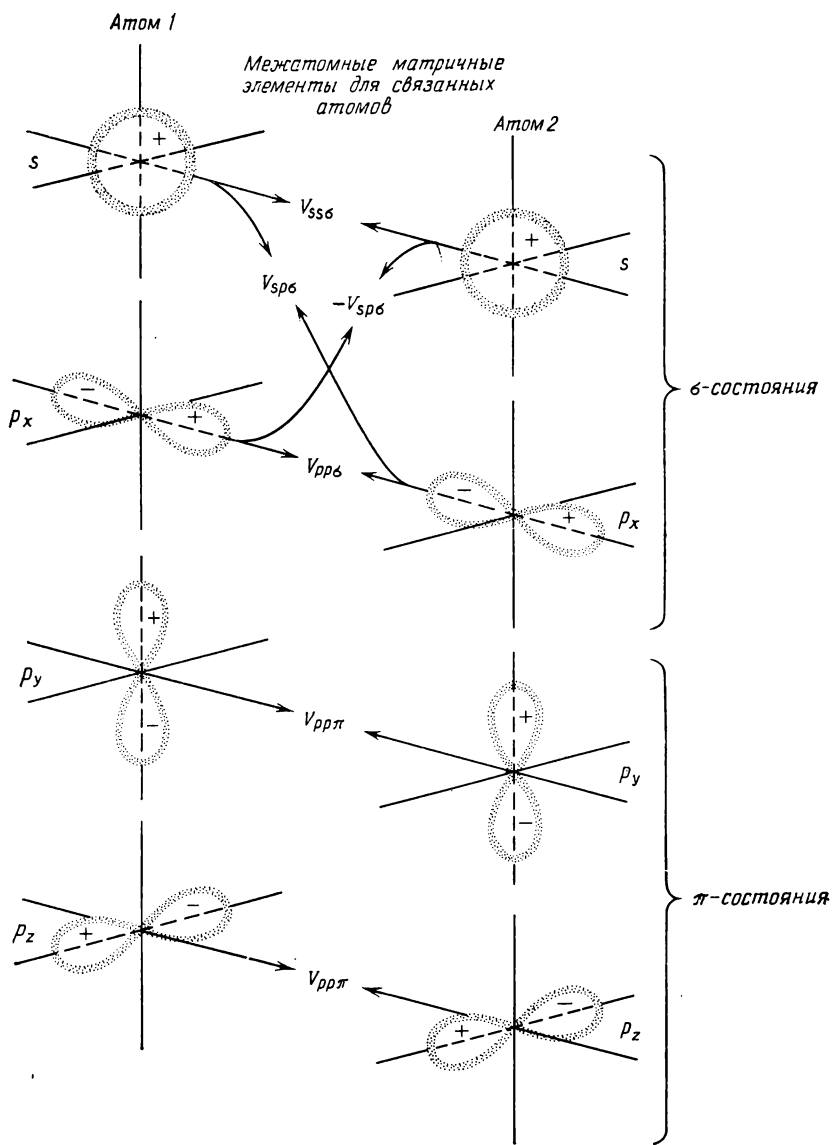


Рис. 1.11. Связь атомных орбиталей в двухатомных молекулах ряда лития и обозначение получающихся связей (справа).

мент импульса относительно оси молекулы. В зависимости от того, является волновая функция π -состояния четной или нечетной при инверсии относительно точки, расположенной на середине расстояния между атомами, π -состояние также часто характеризуют индексами g (в соответствии с немецким словом *gerade* — четный) и u (*ungerade* — нечетный). Нечетная функция (π_u) соответствует связывающему π -состоянию, а четная функция (π_g) обращается в нуль на плоскости, делящей связь пополам.

Характерной особенностью гомеополарных двухатомных молекул является то, что s - и p_x -состояния являются связанными, и поэтому в разложении, описывающем молекулярные орбитали, должны присутствовать все четыре атомные волновые функции. Такие состояния называются σ -состояниями. Связывающая σ -орбиталь является четной (σ_g). В этом случае говорят, что в молекуле s - и p -состояния *гибридизуются*. (Момент импульса σ -орбиталей относительно оси молекулы равен нулю.) Однако можно обойтись без решения системы четырех уравнений. Вместо этого следует построить четные и нечетные комбинации из s - и p -состояний. Матричные элементы гамильтониана, вычисленные между четными и нечетными комбинациями, обращаются в нуль. Таким образом, расчет состояний снова, как и в случае молекулы водорода, сводится к решению квадратных уравнений. Из рис. 1.11 видно, что имеются два типа матричных элементов между s - и p -состояниями, отличающихся знаком: $V_{sp\sigma}$ и $-V_{sp\sigma}$. Различие в знаке связано с противоположной ориентацией p -орбиталей относительно s -орбиталей. Общее правило знаков приведено в разд. 2.4.

Рассмотрим изменение энергии при соединении двух одинаковых атомов из ряда лития. Качественно это изменение одинаково для любого из элементов ряда. Оно показано схематически на рис. 1.12. В левой части графика, соответствующей большому расстоянию между атомами, энергии уровней просто равны энергиям атомных уровней ϵ_s (одно s -состояние для каждого атома) и ϵ_p (три p -состояния для каждого атома: p_x , p_y , p_z). При сближении атомов электронные уровни расщепляются (один из уровней идет вверх, а другой — вниз) и образуются связывающие и антисвязывающие состояния. π -орбитали, ориентированные вдоль оси y , имеют ту же энергию, что и π -орбитали, ориентированные вдоль оси z . Связывающие и антисвязывающие комбинации из этих орбиталей обозначены соответственно через $1\pi_u$ и $1\pi_g$. Цифра 1 обозначает первую в порядке возрастания энергии комбинацию с такой симметрией. Каждая такая комбинация соответствует двум орбиталям и изображена на рис. 1.12 двойными линиями. С хорошей степенью точности можно считать, что при большом

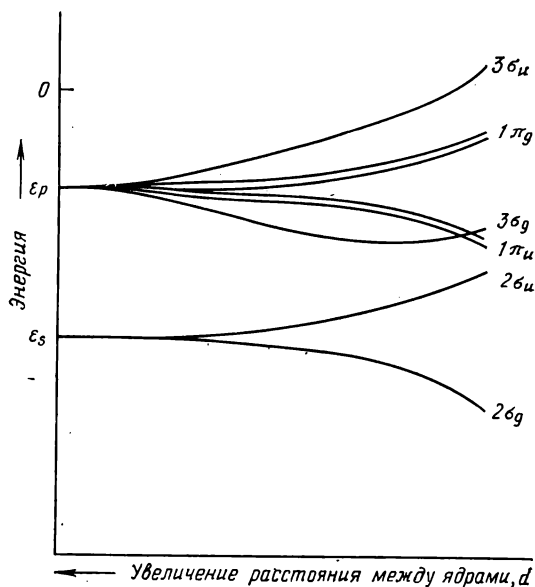


Рис. 1.12. Изменение энергетических уровней молекулы при сближении двух атомов ряда лития (расстояние между ядрами d убывает слева направо).

расстоянии между атомами σ -состояния представляют собой, в порядке возрастания энергии, связывающую и антисвязывающую комбинации из s -состояний и связывающую и антисвязывающую комбинации из p_x -состояний. Энергии промежуточных уровней, обозначенных на рис. 1.12 через $2\sigma_u$ и $3\sigma_g$, становятся сравнимыми по величине. Их можно считать связывающими и антисвязывающими комбинациями гибризованных sp -орбиталей, представляющих собой смесь s - и p -орбиталей. Порядок следования этих состояний, показанный на рис. 1.12, одинаков для всех двухатомных молекул ряда лития (Слэтер [4], стр. 451—452).

Одним из наиболее важных свойств рассмотренных энергетических уровней, которое, по-видимому, относится ко всем простым двухатомным молекулам, является следующее: энергия низлежащего антисвязывающего состояния $2\sigma_u$ никогда не превосходит любую из энергий двух высокоэнергетических связывающих состояний $3\sigma_g$ и $1\pi_u$ (последние две могут следовать в любом порядке, как изображено на рис. 1.12). Такое пересечение связывающих и антисвязывающих уровней *действительно* имеет место в твердых телах и является одной из существенных черт электронной структуры кристаллов с ковалентной связью.

Заполнение уровней

Как было указано в разд. 1.1, исследования энергий электронных уровней и их заполнения электронами — это два независимых вопроса. Например, можно определить энергии уровней при наблюдаемом расстоянии между атомами (см. рис. 1.12), а затем разместить на них в порядке возрастания энергии все имеющиеся электроны без учета взаимного влияния электронов, находящихся на разных уровнях. Точнее, энергия состояния некоторой системы равна взятой со знаком минус энергии, необходимой для переноса одного электрона из данного состояния на бесконечность, причем число электронов в других состояниях не меняется. В большинстве теоретических расчетов энергетических уровней определяется, чему равна энергия каждого состояния, поскольку именно эти данные существенны для широкого круга вопросов. Когда мы будем рассчитывать полную энергию кристалла, мы найдем поправки к сумме этих энергий. Здесь же при рассмотрении заполнения уровней электронами достаточно считать уровни фиксированными.

Если двухатомная молекула состоит из атомов лития, то имеются только два валентных электрона, которые следует поместить на $2\sigma_g$ -связывающее состояние. Качественная картина структуры электронных состояний и характер связи атомов в молекуле Li_2 те же, что и для H_2 . Уровни, связанные с валентными p -состояниями лития, можно не рассматривать. Если бы существовала молекула Be_2 , то у нее было бы четыре электрона. Два электрона должны были бы занимать $2\sigma_g$ -связывающее состояние, а другие два — $2\sigma_u$ -антисвязывающее состояние. Большая (по сравнению с энергией атомных уровней) энергия электронов в антисвязывающем состоянии будет стремиться компенсировать выигрыш в энергии за счет электронов, находящихся в связывающем состоянии, и поэтому связывания не произойдет. Действительно, Be_2 в природе не обнаружен. По мере роста атомного номера элементов, образующих молекулу, наблюдается последовательное заполнение связывающих и антисвязывающих состояний. В молекуле F_2 имеется достаточно электронов, чтобы заполнить все состояния, кроме антисвязывающего состояния $3\sigma_u$ с наибольшей энергией. С другой стороны, два атома неона имеют достаточно электронов для заполнения всех как связывающих, так и антисвязывающих состояний. Поэтому, как и Be_2 , неон в связанном виде не существует.

В молекуле O_2 , где последние из заполняющихся уровней являются вырожденными, имеет место особая ситуация. $1\pi_g$ -состояние оказывается заполненным только двумя электрона-

ми, хотя на нем могут разместиться четыре электрона. Оно может быть заполнено различными способами, и для определения того, какая конфигурация обладает минимальной энергией, нужно воспользоваться *правилом Хунда*. Это правило утверждает, что, *когда имеется вырождение по орбитальному квантовому числу, электроны располагаются таким образом, чтобы их полный спин был максимальным*. Это означает, что каждый новый электрон, добавленный на вырожденный уровень, должен, если это возможно, иметь тот же спин, что и предшествующий электрон. Физической причиной этого правила является тот факт, что два электрона с одинаковым спином никогда не могут находиться точно в одном месте, в сущности по той же самой причине, которая приводит к принципу Паули. Таким образом, электроны с одинаковым спином стараются расположиться дальше друг от друга, и поэтому отталкивающее кулоновское взаимодействие между ними меньше, чем для электронов с противоположными спинами. Соответствующая разность энергий электронов с параллельными и антипараллельными спинами, рассчитанная на один электрон, называется *обменной энергией*. Как правило, она достаточно мала и оказывается существенной только тогда, когда имеется вырождение по орбитальному квантовому числу, как для O_2 , или ситуация, близкая к вырождению. Обменная энергия является причиной ориентации спинов в ферромагнитных металлах. (Более полный анализ обменной энергии будет приведен в приложениях 1 и 3.)

В молекуле O_2 оба вырожденных $1\pi_g$ -состояния имеют по одному электрону в p_y -состоянии и по одному в p_z -состоянии. В результате плотность заряда вблизи молекулы O_2 имеет цилиндрическую симметрию, так как имеется суммарный спин, возникающий от двух электронов. Наоборот, если бы оба электрона оказались в p_y -состоянии, они неизбежно имели бы противоположные спины. Это привело бы к уплощенному распределению заряда вблизи молекулы. Из правила Хунда следует, что энергия первой конфигурации ниже на величину обменной энергии.

В том же смысле, в котором молекула H_2 похожа на атом He (как было указано в конце разд. 1.3), молекула C_2H_4 похожа на молекулу O_2 с той только разницей, что каждому ядру атома кислорода соответствуют одно ядро атома углерода и два протона атомов водорода. Число же электронов в молекулах C_2H_4 и O_2 одинаково, поэтому классификация уровней может быть осуществлена по сути одним и тем же способом. Однако если все протоны водорода в молекуле C_2H_4 лежат в одной плоскости, то энергия $1\pi_u$ -орбитали, ориентированной параллельно этой плоскости, меньше энергии $1\pi_u$ -орбитали,

ориентированной перпендикулярно этой плоскости. Тогда энергия орбитального состояния будет меньше, если первое из указанных состояний занято электронами с противоположными спинами. Фактически в молекуле этилена, находящейся в основном состоянии, именно такая плоская форма приводит к устойчивой конфигурации ядер и электронов. Если бы обменную энергию можно было увеличить, то в конце концов могло бы оказаться энергетически более выгодным заполнить одно p_y -состояние и одно p_z -состояние электронами с параллельными спинами. Тогда, как и в молекуле кислорода, электронная плотность имела бы цилиндрическую симметрию, а протоны расположились в перпендикулярных плоскостях, что обеспечило бы минимальную энергию кулоновского взаимодействия. На примере молекулы C_2H_4 можно рассмотреть ряд важных вопросов. Во-первых, любое снятие вырождения по орбитальному квантовому числу приведет к подавлению эффектов обменного взаимодействия. Во-вторых, атомы (в этом случае протоны) могут расположиться таким образом, чтобы снять вырождение. При этом возникнет асимметрия электронной плотности, которая сделает устойчивой эту новую конфигурацию. Путем такого самосогласованного взаимного перераспределения электроны и атомы минимизируют их взаимную энергию. Такое же коллективное взаимодействие часто является ответственным за пространственное расположение атомов в кристаллах. Точно так же, как в случае C_2H_4 , как только определена структура кристалла, становится понятным и характер структуры электронных состояний. Кроме того, структура электронных состояний может значительно изменяться от кристалла к кристаллу в зависимости от имеющейся равновесной конфигурации атомов.

Для количественных расчетов электронной структуры двухатомных молекул необходимо знать величины различных матричных элементов. Будет показано, что в твердых телах довольно хорошее приближение для матричных элементов межатомного взаимодействия может быть получено из формулы

$$V_{ij\alpha} := \eta_{ij\alpha} \hbar^2 / (md^2),$$

где d — расстояние между ядрами, а $\eta_{ij\alpha}$ принимает четыре универсальных постоянных значения, соответствующих матричным элементам типа $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$ и $pp\pi$. Эти значения приведены в гл. 2 в табл. 2.1. Кроме того, в качестве величин ϵ_p и ϵ_s могут быть использованы значения атомных термов (приведенные в табл. 2.2). Применение данного приближения к хорошо известному случаю двухатомных молекул не выявляет новых свойств рассматриваемых молекул, но дает возможность оценить надежность приближений, которые будут использо-

Таблица 1.1.

Одноэлектронные энергии в гомеоплярных двухатомных молекулах, полученные при использовании кристаллических матричных элементов. Значения, приведенные в скобках, взяты из точных расчетов молекулярных орбиталей. Темная область соответствует незаполненным состояниям. Энергия приведена в электрон-вольтах.

	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂
<i>d</i> (Å)	2,67	2,0	1,59	1,24	1,09	1,22	1,42
Молекулярная орбиталь	3σ _u	2,2 —	1,2 —	5,4 —	11,0 —	14,2 —	5,7 —
		(+20,0)	(+9,3)				
	1π _g	-1,0 (+4,4)	-2,7 —	-4,2 —	-5,0 (-7,2)	-6,3 (-8,2)	-10,0 (-10,7)
							(-12,9)
	3σ _g	-4,1 (+2)	-5,4 (+1,5)	-11,0 (+0,2)	-15,6 (-0,6)	-19,0 (-15,1)	-23,7 (-15,1)
							(-14,9)
	1π _u	-2,8 (+1,7)	-3,7 —	-9,1 (-9,2)	-13,0 (-11,4)	-16,7 (-14,8)	-18,3 (-15,0)
							(-16,5)
	2σ _u	-4,0 (+0,3)	-7,4 (-6,0)	-10,6 (-9,5)	-14,5 (-13,1)	-20,3 (-19,4)	-25,2 (-26,6)
							(-37,0)
	2σ _g	-8,3 (-4,9)	-13,1 (-11,6)	-22,1 (-18,4)	-33,9 (-28,0)	-43,9 (-38,6)	-43,4 (-41,3)
							(-44,2)

Примечание: данные, приведенные в скобках, взяты из работ [6] для Li₂, Be₂, C₂, N₂ и F₂; [7] для B₂; [8] для O₂. Эти данные приведены также в работе [4].

ваться при анализе свойств твердых тел. Чтобы рассчитать энергии орбитальных состояний молекулы через матричные элементы, необходимо решать квадратные уравнения. Сами матричные элементы могут быть вычислены по табл. 2.1 и 2.2. Описанная процедура приводит к значениям одноэлектронных энергий, приведенным в табл. 1.1, где также указаны длины связей (расстояние между ядрами). Для сравнения в скобках даны результаты самосогласованных расчетов молекулярных состояний. Матричные элементы, взятые для кристалла, дают хорошее полуколичественное описание заполненных состояний (которые лежат ниже темной области) для целого ряда гомеоплярных молекул. Основные ошибки наблюдаются только для 3σ_g состояний в молекулах O₂ и F₂. Для пустых уровней, соответствующих темной области, расчет менее точен. И при описании кристаллов с помощью простого метода ЛКАО точность расчета для заполненных состояний также лучше, чем для незаполненных. Успешное применение кристаллических матричных элементов для анализа некристаллических объектов, а именно двухатомных молекул, вселяет уверенность в их

применимости к широкому кругу задач, связанных с расчетом кристаллов.

Гетерополярная связь

Химическую связь в двухатомных молекулах, состоящих из разных атомов, можно проанализировать таким же образом. При этом следует сделать лишь одно-два замечания. При гетерополярной связи двух атомов π -состояния рассчитываются точно так же, как в случае простой ионной связи. В обоих случаях в связи участвует только одно состояние каждого атома. Так же, как и в разд. 1.4, этим связям можно приписать степень ионности.

Однако при расчете σ -связей возникают определенные сложности. Поскольку в этом случае состояния не являются чисто четными или нечетными, то система четырех уравнений не может быть сведена к двум системам из двух уравнений. Это лишь незначительно усложняет задачу в случае двухатомной молекулы, однако приводит к большим усложнениям при расчете кристаллов. К счастью, для многих кристаллов, имеющих σ -связи, можно построить гибридные базисные функции из функций s - и p -состояний и затем приближенно рассматривать их как независимые пары. Это сводит первоначальную задачу к задаче об отыскании двух неизвестных для каждой связи. В других случаях приближенные решения могут быть получены в рамках теории возмущений. Однако те приближения, которые применимы к твердым телам, часто существенно отличаются от приближений, используемых при анализе двухатомных молекул. Поэтому мы не будем здесь обсуждать специальный случай гетерополярной молекулы с σ -связью.

ЗАДАЧА 1.1. ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Потенциальная энергия электрона в атоме водорода равна $-e^2/r$. Волновая функция состояния с минимальной энергией равна

$$\psi(r) = Ae^{-r/a_0},$$

где a_0 — боровский радиус, $a_0 = \hbar^2/me^2$, A — вещественная постоянная.

- Найти значение A из условия нормировки волновых функций, $\langle \psi | \psi \rangle = 1$.
- Вычислить ожидаемое значение потенциальной энергии $\langle \psi | V | \psi \rangle$.
- Вычисление ожидаемого значения кинетической энергии

$$K\mathcal{E} = - \langle \psi | - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi \rangle$$

требует использования специального приема вследствие обращения в бесконечность кривизны при $r=0$. Интегрируя (1.3) по частям, получим эквивалентное выражение

$$K\mathcal{E} = \frac{\hbar^2}{2m} \int \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi d^3r / \int \psi^* \psi d^3r.$$

Используя эту формулу, вычислите ожидаемое значение кинетической энергии.

г) Убедитесь в том, что ожидаемое значение полной энергии $\langle \psi | V | \psi \rangle + KЭ$ имеет минимум в точке a_0 . При этом правильный вид волновой функции $e^{-\mu r}$ должен определяться решением вариационной задачи.

д) Убедитесь в том, что выбранная в таком виде $\psi(r)$ является решением уравнения (1.5).

ЗАДАЧА 1.2. АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ

Волновые функции $2s$ - и $2p$ -состояний атома водорода могут быть представлены в виде

$$\psi_{2s}(r) = \left(\frac{1}{32\pi a_0^3} \right)^{1/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

и

$$\psi_{2p}(r) = \left(\frac{1}{32\pi a_0^3} \right)^{1/2} \frac{x}{a_0} e^{-r/2a_0}$$

(см. книгу Шиффа [1], стр. 94). Волновые функции остальных p -состояний могут быть получены заменой x на y и z . Все четыре перечисленных состояния атома водорода имеют одинаковую энергию $-e^2/(8a_0)$.

Выберите в качестве приближенных волновых функций $2s$ - и $2p$ -состояний атома лития те же самые функции, а в качестве потенциальной энергии возьмите функцию вида $-e^2/r + v_{\text{остов}}(r)$, где

$$v_{\text{остов}} = \begin{cases} -2e^2/a_0 & \text{для } r \leq a_0, \\ 0 & \text{для } r > a_0. \end{cases}$$

Вычислите ожидаемое значение энергии $2s$ - и $2p$ -состояний. Простейший способ сделать это состоит в вычислении поправок к величине $-e^2/(8a_0)$. Это решение дает правильную качественную картину валентных состояний атома лития, но неверное количественное значение. Хорошие количественные результаты можно получить, беря пробные функции в форме, приведенной выше, и варьируя параметры в показателях экспонент. Такие пробные функции называются «слэтеровскими волновыми функциями».

ЗАДАЧА 1.3. ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Получите вид σ -состояний гомеопольярной двухатомной молекулы C_2 (см. рис. 1.11), используя матричные элементы из ОПСЭ, помещенной в конце книги, или матричные элементы из табл. (2.1) и (2.2), приведенных в гл. 2. Запишем волновую функцию в виде

$$|\psi\rangle = u_1 |s_1\rangle + u_2 |s_2\rangle + u_3 |p_{x1}\rangle + u_4 |p_{x2}\rangle.$$

Тогда уравнения, аналогичные уравнениям (2.2), принимают вид

$$\begin{aligned} (e_s - E) u_1 + V_{ss\sigma} u_2 + 0 + V_{sp\sigma} u_4 &= 0, \\ V_{ss\sigma} u_1 + (e_s - E) u_2 - V_{sp\sigma} u_3 + 0 &= 0, \\ 0 - V_{sp\sigma} u_2 + (e_p - E) u_3 + V_{pp\sigma} u_4 &= 0, \\ V_{sp\sigma} u_1 + \dots & \end{aligned}$$

Решения будут иметь либо четную, либо нечетную симметрию, и, следовательно, будут существовать решения $u_2 = u_1$ и $u_4 = -u_3$. Тогда приведенные выше уравнения сведутся к системе из двух уравнений с двумя неизвестными. Решите эту систему относительно E . Повторите процедуру с $u_2 = -u_1$ и $u_4 = u_3$.

Проверьте, совпадают ли полученные решения со значениями энергий, приведенными в табл. 1.1 для молекулы C_2 .

Наинизшее состояние содержит сравнимые вклады от s - и p -орбиталей. Вычислите, какова в нем доля s -состояния, т. е. чему равна величина $(u_1^2 + u_2^2) / (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2)$.

Краткое содержание

В твердых телах атомные валентные состояния расщепляются в зоны, число состояний в которых равно числу атомов в кристалле. Электроны в этих зонах подвижны, причем каждое состояние электрона в кристалле характеризуется импульсом p или волновым вектором $k=p/\hbar$, лежащим в пределах зоны Бриллюэна. Если каждый атом в кристалле имеет только четырех соседей, то можно составить такую комбинацию атомных валентных орбиталей, чтобы образовать связывающие орбитали для данного набора соседей; причем если имеется два электрона на каждую связь, то такое взаимное расположение атомов оказывается устойчивым. В таких ковалентных структурах энергетические зоны, состояния в которых описываются связывающими орбиталями, будут полностью заполненными, а остальные зоны будут пустыми. Химическая связь в кристаллах может быть либо гомеоплярной, либо ионной. Кристалл с ковалентной связью будет неустойчивым в следующих случаях: когда на каждую связь приходится менее двух электронов, когда энергия связи слишком мала или когда степень ионности связи слишком велика. При этом кристаллическая решетка стремится сжаться до более плотной структуры. Если в результате перераспределения электронов образуются полностью заполненные и пустые внешние оболочки атомов, то имеет место особо устойчивая конфигурация — ионный кристалл. В случае частичного заполнения зон кристалл будет металлическим.

Если волновые функции электронов в кристалле представляют собой линейные комбинации атомных орбиталей, то энергетические состояния в кристалле оказываются зависящими от значений энергии орбитального состояния в атомах и матричных элементов межатомного взаимодействия. Определяя эти матричные элементы подгонкой к известным из эксперимента энергетическим зонам, получаем, что для определения энергий орбитального состояния достаточно знать значения атомных термов. При этом изменение матричных элементов межатомного взаимодействия, взятых по волновым функциям ближайших соседей, при переходе от одного кристалла к другому подчиняется закону d^{-2} , где d — длина связи. Эта зависимость, а также приближенные значения коэффициентов следуют из того, что энергетические зоны также могут быть приближенно рассчитаны в рамках модели свободных электронов. Значения атомных термов и коэффициенты, определяющие матричные элементы, приведены в ОПСЭ и будут использоваться при исследовании ковалентных и ионных кристаллов.

В этой главе мы кратко опишем свойства твердых тел, ибо именно твердые тела являются главным интересующим нас в этой книге объектом. При этом основной нашей задачей будет описание свойств кристаллов на основании свойств атомов и молекул. Кроме того, мы подробно рассмотрим структуру энергетических зон для самого простого случая и исследуем поведение электронов в этих зонах.

2.1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ

Когда большое число атомов объединяется в кристалл, общее число электронных состояний, как и в случае образования двухатомных молекул, сохраняется. Одноэлектронные состояния в кристалле, как и в двухатомной молекуле, можно удовлетворительно описать с помощью метода ЛКАО. Однако в кристалле число базисных функций огромно. Кристаллический кубик с ребром, равным 1 см, содержит 10^{23} атомов, каждый из которых имеет одно s - и три p -состояния. На первый взгляд может показаться, что задача, сводящаяся к решению 4×10^{23} уравнений, неразрешима. Однако из-за периодичности структуры кристалла задача упрощается и может быть решена довольно точно. При сближении атомов атомные уровни энергии расщепляются в полосы, называемые *зонами*, которые аналогичны состояниям двухатомной молекулы, показанным на рис. 1.12. Разница состоит в том, что вместо расщепления уровня на одно связывающее и одно антисвязывающее состояния, атомные уровни расщепляются в зоны, лежащие между экстремальными граничными значениями энергий связывающих и антисвязывающих состояний.

Чтобы понять, как это происходит, рассмотрим простейший интересующий нас случай кристалла хлористого цезия. Его кристаллическая структура изображена на рис. 2.1, *а*. Атомы хлора, показанные светлыми кружками, расположены в вершинах куба, а атом цезия — в центре куба. Эта структурная единица периодически повторяется на протяжении всего кристалла. Степень ионности кристалла CsCl очень велика, так что занятые орбитали почти целиком смещены к атомам хлора. В первом приближении можно считать, что атом цезия отдает свой валентный электрон атому хлора, полностью заполняя

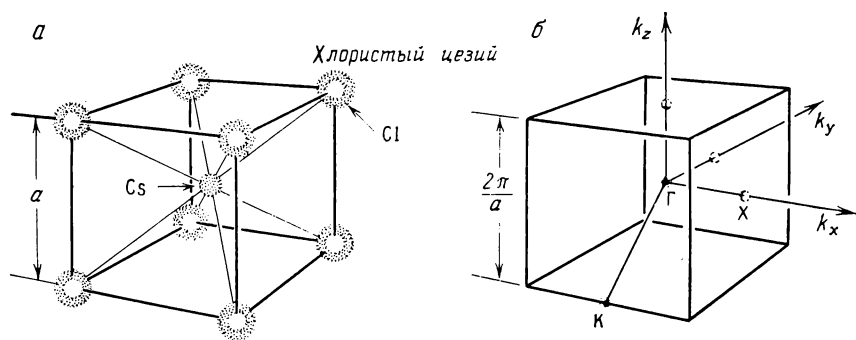


Рис. 2.1. *а* — кристаллическая структура хлористого цезия; *б* — соответствующая зона Бриллюэна в обратном пространстве.

у последнего внешнюю оболочку. При этом атом хлора теряет нейтральность и становится *ионом*. Поэтому для описания заполненных состояний в качестве базисных функций мы можем выбрать волновые функции $3s$ - и $3p$ -состояний хлора. Кроме того, так как ионы хлора расположены достаточно далеко друг от друга, то s - и p -состояния можно считать независимыми, что ранее имело место при больших межатомных расстояниях d и показано на рис. 1.12. Вначале рассмотрим электронные состояния в кристалле, описываемые комбинациями $3s$ -орбиталей хлора.

Пусть индекс i нумерует ионы хлора в кристалле. Тогда s -орбиталь для любого иона хлора может быть записана в виде $|s_i\rangle$, а состояние в кристалле можно приближенно представить следующим образом:

$$|\Psi\rangle = \sum_i u_i |s_i\rangle. \quad (2.1)$$

Вариационная процедура приводит к системе уравнений, аналогичных уравнениям (1.26):

$$\sum_i H_{ji} u_i - E u_j = 0. \quad (2.2)$$

Чтобы на этом этапе избежать усложнений, связанных с наличием кристаллической поверхности, удобно ввести *периодические граничные условия*. Представим себе кристалл, состоящий из ионов хлора, причем в направлении осей x , y и z укладывается соответственно N_1 , N_2 и N_3 ионов. При этом правая поверхность кристалла замыкается на левую, верхняя — на нижнюю, а передняя — на заднюю. В трехмерном пространстве такую систему представить себе трудно, в одномерном же пространстве такая структура соответствует не прямому отрезку с двумя концами, а кольцу ионов. Замыкание кольца соответствует добавлению матричного элемента H_{ij} , характеризующего связь состояний граничных ионов. Периодические граничные условия математически существенно упрощают задачу. Единственная ошибка связана с пренебрежением влиянием поверхности, рассмотрение которого выходит за рамки настоящего анализа.

Приближенное описание состояния в кристалле выражением (2.1) содержит набор $N_p = N_1 N_2 N_3$ базисных функций (для N_p пар ионов). Поэтому число решений уравнений (2.2) также равно N_p . Эти решения могут быть непосредственно записаны. Проверка осуществляется подстановкой этих решений в уравнения (2.2). Для этого определим *волновой вектор*,

соответствующий каждому состоянию, в виде

$$\mathbf{k} = \left(\frac{n_1 \hat{\mathbf{x}}}{N_1} + \frac{n_2 \hat{\mathbf{y}}}{N_2} + \frac{n_3 \hat{\mathbf{z}}}{N_3} \right) \frac{2\pi}{a}, \quad (2.3)$$

где n_1, n_2 и n_3 — целые числа, лежащие в интервалах $-N_1/2 \leq n_1 < N_1/2$, ..., а $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}$ и $\hat{\mathbf{z}}$ — единичные векторы вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений, показанных на рис. 2.1,б. Тогда для каждого \mathbf{k} , определенного равенством (2.3), мы можем записать коэффициент u_j в виде

$$u_j(\mathbf{k}) = \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}}{V N_p} = \frac{\exp(2\pi i [(n_1 m_1/N_1) + (n_2 m_2/N_2) + (n_3 m_3/N_3)])}{V N_1 N_2 N_3}. \quad (2.4)$$

Здесь радиус-вектор $\mathbf{r}_j = (m_1 \hat{\mathbf{x}} + m_2 \hat{\mathbf{y}} + m_3 \hat{\mathbf{z}})a$ задает положение ионов в решетке. Легко убедиться в том, что число значений \mathbf{k} равно числу ионов хлора; это соответствует сохранению общего числа электронных состояний. Также можно убедиться в том, что волновые функции состояний с различными \mathbf{k} взаимно ортогональны. Вектор \mathbf{k} пробегает почти непрерывный ряд значений в обратном пространстве, имеющем форму куба с ребрами $-\pi/a \leq k_x < \pi/a$, $-\pi/a \leq k_y < \pi/a$, $-\pi/a \leq k_z < \pi/a$. Эта область значений \mathbf{k} называется первой зоной Бриллюэна (форма зоны Бриллюэна, в данном случае куб, определяется структурой кристалла). Для кристалла макроскопических размеров N_i велико, и поэтому изменение волнового вектора при изменении числа n_i на единицу очень мало. Выражение (2.4) является точным решением уравнения (2.2). Однако мы можем доказать это только в простейшем приближении, а именно предполагая, что орбитали $|s_i\rangle$ локализованы в достаточной степени, так что матричным элементом $H_{ji} = \langle s_j | H | s_i \rangle$ можно пренебречь во всех случаях, кроме двух: когда оба рассматриваемых состояния совпадают ($i=j$) и когда эти состояния принадлежат двум соседним атомам хлора. Для этих двух случаев значения матричных элементов по аналогии со случаем молекулы равны

$$\begin{aligned} H_{jj} &= \epsilon_s, \\ H_{ji} &= -V_2. \end{aligned}$$

В кристалле хлористого цезия основной вклад в V_2 дают состояния ионов цезия, возникающие в качестве промежуточных состояний в теории возмущений. В дальнейшем нас не будет интересовать природа V_2 (анализ матричных элементов ионных кристаллов мы отложим до гл. 14). Для фиксирован-

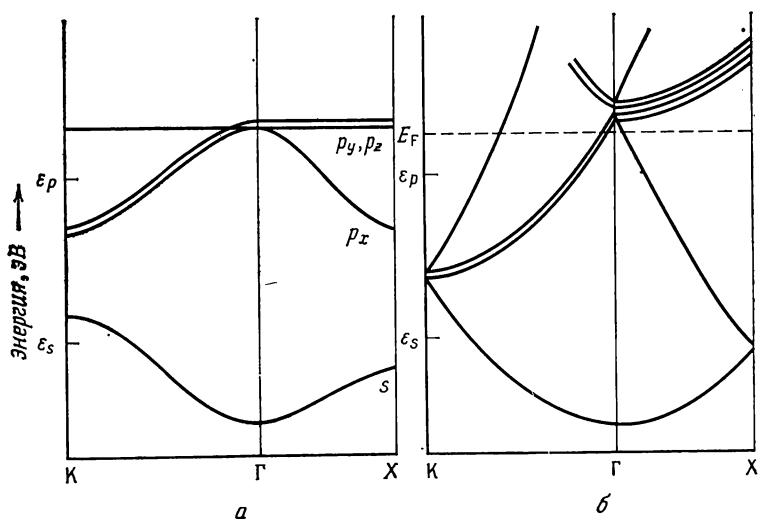


Рис. 2.2. Валентные зоны кристалла хлористого цезия, полученные в рамках метода ЛКАО (а); модели свободных электронов (б). Параметры ϵ_p , ϵ_s , v_2 и др. выбраны для иллюстрации и не являются реальными.

ного значения j в уравнении (2.2) существует только семь значений i , дающих вклад в сумму: слагаемое $s_i = j$, нумерованное индексом 0, и шесть слагаемых, соответствующих s -состояниям ближайших соседей иона хлора. Решение (справедливое для любых j) имеет вид

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon_s - V_2 \sum_{i=1}^6 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (2.5)$$

Эта энергия меняется при изменении волнового вектора в пределах зоны Бриллюэна так, как показано на рис. 2.1,б. Обычно эти кривые графически отражают изменение энергии вдоль какого-либо направления в зоне Бриллюэна. Например, на рис. 2.2,а показано изменение энергии вдоль направления ГХ, а на рис. 2.1,б — вдоль направления ГК.

Расчет энергетических зон, возникающих из p -состояний, выполняется аналогичным образом, если принять простейшее возможное допущение, а именно: каждая p_x -орбиталь связана через матричный элемент V_2' только с p_x -орбиталями ближайших соседей, расположенных вдоль оси x . Такой же результат получается и для p_y - и p_z -орбиталей. Тогда для всех трех типов состояний расчет может быть произведен отдельно (в противном случае необходимо решать систему из трех уравнений).

Для состояний, возникающих из p_x -орбиталей, имеем

$$E = \varepsilon_p + 2V_2' \cos k_x a. \quad (2.6)$$

Аналогичные формулы для состояний, возникающих из p_y - и p_z -орбиталей, содержат в качестве второго члена выражения $2V_2' \cos k_y a$ и $2V_2' \cos k_z a$ соответственно. Три соответствующие энергетические p -зоны также показаны на рис. 2.2,а. В дальнейшем мы увидим, что учет матричных элементов взаимодействия между состояниями атомов, расположенных на больших расстояниях, позволяет получить решение для энергетических зон с желаемой степенью точности. Здесь же для иллюстрации метода достаточно грубого приближения.

Удастся ли нам произвести расчет зон, возникающих из других атомных орбиталей, например из s -орбиталей цезия? Оказывается, что уровни, не заполненные в основном состоянии кристалла, чаще всего не могут быть удовлетворительно описаны в рамках простейшей модели ЛКАО. Тем не менее некоторое приближенное описание этих состояний аналогичным способом получить можно.

Как изменились бы простейшие энергетические зоны, если бы нам каким-нибудь образом удалось постепенно выключить большую потенциальную энергию атомов, определяющую те атомные состояния, из которых возникают рассматриваемые энергетические зоны? Ответ дает рис. 2.2,б. Все запрещенные промежутки между разрешенными энергетическими зонами уменьшаются, в том числе и зазор между зонами цезия (не показанными на рис. 2.2,а) и зонами хлора. Самые нижние зоны в двух рассматриваемых предельных случаях похожи друг на друга. Фактически на рис. 2.2,б показан предельный случай свободных электронов, причем энергия самой нижней зоны определяется кинетической энергией свободных электронов $E = \hbar^2 k^2 / 2m$. Другие зоны, показанные на рис. 2.2,б, также являются зонами свободных электронов, но их минимумы расположены при других значениях волновых векторов (например, $E = \hbar^2 (\mathbf{k} - \mathbf{q})^2 / 2m$), что связано с выбором волновых векторов только в пределах первой зоны Бриллюэна. Модель свободных электронов будет использована нами позже при изучении металлов. Для кристалла хлористого цезия эта модель отличается от метода ЛКАО не настолько, насколько можно было бы предположить, и в разд. 2.4 мы фактически воспользуемся сходством между ними для расчета приближенных значений матричных элементов V_2 и V_2' .

Так как в каждой зоне число состояний равно числу ионов хлора в кристалле, то с учетом того, что в каждом пространственном состоянии могут находиться два электрона с противоположными спинами, в четырех энергетических зонах, показанных

на рис. 2.2,а, могут разместиться все семь электронов атома хлора и один электрон атома цезия. Таким образом, все состояния в этих зонах оказываются занятыми. Это и есть наиболее характерное свойство диэлектрика, а именно: состояние системы может быть изменено только при поглощении кванта энергии порядка нескольких электрон-вольт и соответствующем переходе электрона в одну из незаполненных вышележащих зон. Поэтому свет, частота которого меньше деленного на \hbar энергетического расстояния между этими зонами, не может поглощаться и кристалл по отношению к нему будет прозрачным. Аналогично приложенное к кристаллу малое напряжение не вызывает протекания тока в кристалле. Такое отсутствие электропроводности связано с наличием полностью заполненных зон, а не с локализацией электронов на атомах или на связях. Важно понять, что в кристаллах существуют энергетические зоны и поэтому электроны находятся в определенных состояниях, принадлежащих всему кристаллу, точно так же, как в молекуле O_2 образуются связывающие и антисвязывающие состояния молекулы, а не состояния отдельных атомов.

С другой стороны, если бы зоны в кристалле хлористого цезия были такие, как показано на рис. 2.2,б, то восемь имеющихся электронов любой пары атомов цезия и хлора заполнили бы лишь состояния, энергия которых лежит ниже энергии E_F , показанной на том же рисунке. Эта величина называется *энергией Ферми*. Каждая зона была бы тогда лишь частично заполненной, что, как мы увидим позже, является отличительной чертой металлов.

2.2. ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОНА

В тех случаях, когда электронные энергетические зоны не являются ни целиком заполненными, ни целиком пустыми, поведение отдельных электронов в зоне представляет особый интерес. Хотя нас в основном будут интересовать другие вопросы, тем не менее исследование динамики электронов, представляется весьма важным, поскольку она определяет связь между структурой энергетических зон и наблюдаемыми электронными свойствами кристаллов.

Рассмотрим зону Бриллюэна для кристалла типа CsCl. Энергия электрона в этой зоне равна $E(\mathbf{k})$. Представим себе затем, что в данной зоне находится единственный электрон. Если его волновая функция соответствует собственному состоянию с заданной энергией, то из зависящего от времени уравнения Шредингера (1.17) получим

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, 0) \exp[-iE(\mathbf{k})t/\hbar]. \quad (2.7)$$

Амплитуда волновой функции, а следовательно, и плотность вероятности в любой точке кристалла не зависят от времени. Чтобы исследовать динамику электронов, необходимо рассмотреть линейную комбинацию волновых функций, соответствующих различным собственным значениям энергии. Для этого удобно выбрать *волновой пакет*. В частности, мы построим пакет, используя волновые функции состояний с близкими к k_0 по величине и параллельными ему волновыми векторами в зоне Бриллюэна:

$$\psi(\mathbf{r}, t) \sim \sum_{\mathbf{k}} e^{-\alpha |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|^2} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, 0) \exp[-iE(\mathbf{k})t/\hbar]. \quad (2.8)$$

Возьмем функцию $\psi_{\mathbf{k}}$ из (2.1) и (2.3) и будем считать разность $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ малой величиной. Тогда с помощью несложных алгебраических преобразований получим, что выражение (2.8) при $t=0$ определяет состояние $\psi_{\mathbf{k}_0}$, модулированное гауссовой функцией с максимумом в точке $\mathbf{r}=0$. Кроме того, записав энергию этого состояния в виде

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_0) + \frac{dE}{d\mathbf{k}} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0),$$

мы можем убедиться в том, что максимум гауссового профиля движется со скоростью

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (2.9)$$

Поэтому естественно связать эту скорость со скоростью электрона в состоянии $\psi_{\mathbf{k}_0}$. Действительно, равенство (2.9) согласуется с ожидаемым значением оператора тока для рассматриваемого состояния.

Нас интересует также воздействие малых приложенных полей. Представим себе описанный выше электронный волновой пакет, находящийся в поле медленно меняющегося в пространстве потенциала $V(\mathbf{r})$. Мощность, затрачиваемая на перемещение электрона в этом поле, будет равна $\mathbf{v} \cdot d\mathbf{V}/d\mathbf{r}$. Источником этой энергии может быть только изменение во времени энергии электрона в зоне, возникающее при изменении волнового вектора \mathbf{k}_0 , определяющего центр пакета:

$$\frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}} \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\mathbf{v} \cdot \frac{dV}{d\mathbf{r}} = -\frac{1}{\hbar} \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}} \cdot \frac{dV}{d\mathbf{r}}. \quad (2.10)$$

Соотношение (2.10) согласуется со следующим равенством:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{dV}{d\mathbf{r}}. \quad (2.11)$$

Эти равенства можно обобщить на случай наличия магнитного поля, заменяя $-dV/d\mathbf{r}$ силой Лоренца $-e[-\nabla\phi + (\mathbf{v}/c) \times \mathbf{H}]$.

Выражения (2.9) и (2.11) полностью описывают динамику электронов в зонах всегда, когда можно пользоваться приближением волнового пакета, т. е. когда изменения поля на расстояниях порядка межатомных малы. Заметим, что если мы будем рассматривать $\hbar\mathbf{k}$ как канонический импульс, то сумма зонной энергии, выраженной через $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, и потенциальной энергии $V(\mathbf{r})$ в точности играет роль классического гамильтониана. Действительно, при таком определении уравнения (2.9) и (2.11) полностью совпадают с уравнениями Гамильтона. Таким образом, воспользовавшись видом энергетических зон $E(\mathbf{k})$, мы можем прямо в рамках кинетической теории исследовать явления переноса в кристаллах, не прибегая вновь к микроскопической теории, с помощью которой был получен сам вид энергетических зон. Можно пойти еще дальше и, используя классический гамильтониан, получить вид волновой функции самого пакета аналогично тому, как мы строили в гл. 1 волновые функции электронов. Это позволит нам изучить электроны, связанные на примесях в кристалле, теми же методами, которыми рассматривались электроны, связанные на свободных атомах. Следует, однако, иметь в виду, что эти приближения приводят к хорошим результатам только в тех случаях, когда результирующие волновые функции мало меняются в пространстве. Поэтому применимость этих приближений ограничена случаем слабо связанных примесных состояний.

Отметим некоторые качественные стороны динамики электронов. Если энергетическая ширина зон мала, то будет малой и скорость электронов в зоне. Такие электроны будут вести себя как тяжелые частицы. Подобная картина наблюдается в валентных зонах диэлектриков и в d -зонах переходных металлов. В простых металлах и полупроводниках зоны шире и поэтому подвижность электронов выше. В металлах электроны ведут себя как свободные частицы, масса которых близка к массе свободного электрона.

Можно задать следующий вопрос: что произойдет с электроном, когда, двигаясь с ускорением в зоне Бриллюэна, он достигнет до ее границы? Ответ: электрон «совершит прыжок» и окажется на противоположной границе зоны Бриллюэна. Анализируя выражение (2.3), нетрудно убедиться, что при изменении, например, числа m_1 на величину N_1 (что соответствует перебору волнового вектора с одной грани зоны Бриллюэна на противоположную) фазовый множитель меняется на величину $e^{2\pi i}$. Поэтому состояния, соответствующие этим двум случаям, являются эквивалентными. И вообще на противоположных гранях зоны Бриллюэна находятся эквивалентные состояния, так что

ускоренно движущийся электрон, дошедший до границы зоны Бриллюэна, появится на ее противоположной стороне и будет продолжать свое движение, изменяя волновой вектор в соответствии с выражением (2.11).

2.3. ТИПЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Прежде чем приступить к детальному обсуждению различных типов твердых тел, нужно ввести некоторые общие понятия. Основные идеи удастся понять, если выполнить построение полупроводникового кристалла кремния из свободных атомов. В ходе этого построения станет ясно, каким образом меняется степень металличности полупроводников при движении от одного столбца периодической системы элементов к другому. На основе общей модели можно построить также полупроводниковые соединения, степень ионности которых возрастает, если брать в качестве составляющих элементы тех столбцов, которые равно отстоят налево и направо, например, от Ge или Si. Степень металличности и степень ионности — это два основных понятия, которые характеризуют соединения различных элементов и удобны для всего последующего изложения.

Пусть атомы кремния расположены таким образом, что они образуют структуру алмаза, но с большей постоянной решетки. Такая структура будет рассмотрена в следующей главе, а ее двумерный аналог изображен на рис. 2.3. При больших расстояниях между ядрами каждый отдельный атом имеет два электрона в *s*-состояниях и два электрона в *p*-состояниях. Как мы указывали ранее, при сближении атомов состояния изолированных атомов расщепляются в зоны. (Несущественные здесь усложнения возникают при выходе за рамки одноэлектронной модели.) Зоны, возникающие из *s*-состояний, являются полностью заполненными, а *p*-зоны могут принять по шесть электронов от каждого атома и оказываются заполненными лишь на одну треть. Такое частичное заполнение зоны является признаком металла. По мере сближения атомов зоны продолжают уширяться и, наконец, пересекают друг друга, как показано на рис. 2.3. При этом образуется новая запрещенная зона, отделяющая четыре нижние зоны от четырех верхних. Связывающие зоны, расположенные ниже (*валентные зоны*), являются целиком заполненными, а расположенные выше антисвязывающие зоны (*зоны проводимости*) оказываются пустыми. При большой ширине запрещенной зоны такая система является диэлектриком, а при малой ширине — полупроводником. В гл. 1 указывалось, что в простой двухатомной молекуле пересечение связывающих и антисвязывающих состояний отсутствует, но, как там же было показано, такое

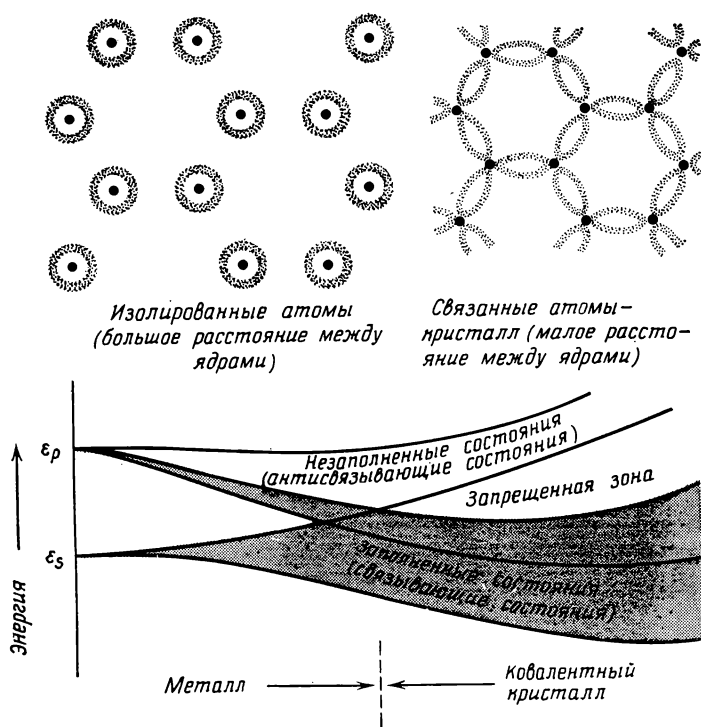


Рис. 2.3. Образование энергетических зон гомеоплярного тетраэдрического полупроводника при сближении атомов. Межъядерное расстояние уменьшается слева направо.

пересечение может иметь место в больших молекулах и кристаллах.

Представление о качественном изменении свойств, связанном с пересечением зон, является одной из наиболее важных идей, необходимых для понимания природы химической связи. Однако до недавнего времени оно не было изучено достаточно полно. Особое внимание к этой проблеме было привлечено Вудвордом и Гоффманом [9] в связи с обсуждением реакций между молекулами. При этом Вудворд и Гоффман обнаружили, что, если как связывающие, так и антисвязывающие состояния являются заполненными (см. обсуждавшийся ранее случай Be_2); выигрыш в энергии при сближении атомов отсутствует и потому атомы отталкиваются друг от друга. Лишь при достаточном сближении атомов может произойти пересечение самых верхних связывающих и антисвязывающих уровней и в результате образоваться связь между атомами. В некоторых подоб-

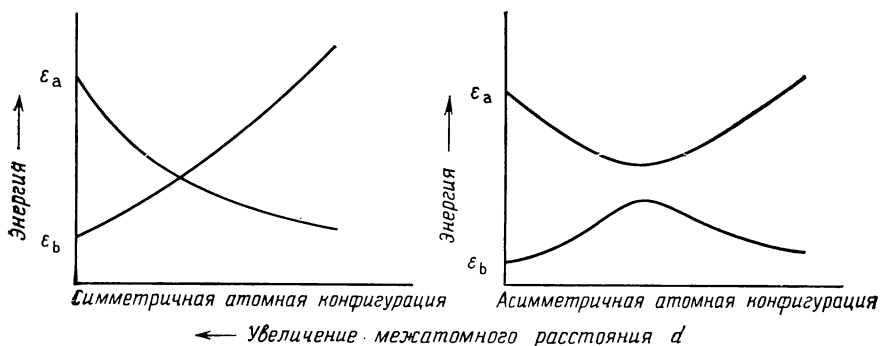


Рис. 2.4. Изменение энергии двух пересекающихся уровней как функция межатомного расстояния d . Уровни пересекаются в случае симметричной атомной конфигурации, и пересечение не имеет места в случае нарушения симметрии.

ных случаях (но не в случае Be_2) может образоваться устойчивая связанная система. Однако для этого требуется перейти определенный энергетический барьер. Реакции, в которых преодолевается энергетический барьер, называются реакциями, запрещенными по симметрии (см. [9], стр. 18, где обсуждается реакция $2\text{C}_2\text{H} - \text{C}_4\text{H}_8$). Фактически, когда в системе отсутствует симметрия, барьер сохраняется. Как показано на рис. 2.3, в кристалле кремния уровни пересекаются в силу того, что предполагается высокая симметрия расположения атомов. Вследствие этой симметрии матричные элементы гамильтониана между состояниями, энергия которых уменьшается, и состояниями, энергия которых увеличивается, равны нулю (так что в конце концов эти состояния пересекаются). Напротив, если атомы кремния сближаются, не образуя симметричной конфигурации, то соответствующие матричные элементы гамильтониана отличны от нуля, и поэтому уровни с увеличивающейся и уменьшающейся энергиями не пересекутся (см. рис. 2.4).

В случае высокосимметричной конфигурации кривая зависимости полной энергии от межатомного расстояния d обнаруживает особенность типа излома в той области, где осуществляется обмен электронами между связывающими и антисвязывающими состояниями. Этой области соответствует ярко выраженное и резкое качественное изменение свойств кристалла. В случае несимметричной конфигурации изменение полной энергии как функции d является более плавным, хотя при малых и больших межатомных расстояниях значения энергии совпадают с энергией для симметричной конфигурации. Таким образом, хотя пересечение уровней является несколько искусственным понятием (так как зависит от пути сближения атомов), качественное различие, которое мы связываем с образованием кова-

лентной связи, существует реально. Поэтому совершенно необходимо знать, в какой области диаграммы (рис. 2.3 и рис. 2.4) находится рассматриваемая система. Например, в кристалле кремния с ковалентной связью расстояние между связывающими и антисвязывающими состояниями велико, а sp -расщепление мало. Именно поэтому между заполненными и пустыми состояниями существует запрещенная зона, что и делает ковалентный кристалл кремния полупроводником. Эта же информация помогает нам при численных расчетах. В металлах же расстояние между связывающими и антисвязывающими состояниями меньше величины sp -расщепления. Это указывает на то, что данный кристалл является металлом, и помогает выполнять численные расчеты для металлов.

Если мы хотим выполнить точный численный расчет на ЭВМ, нам нет необходимости знать это различие. Мы могли бы просто проанализировать конечный результат и проверить, есть ли запрещенная зона в энергетическом спектре. Наши методы, напротив, основаны на интуитивном понимании и приближенном расчете свойств кристаллов, что позволит нам в одних случаях предсказать некоторые закономерности без проведения вычислений, а в других случаях проанализировать сложные кристаллы, точный и полный численный расчет которых был бы невыполнимой задачей.

Диаграмма в нижней части рис. 2.3 построена для кристалла кремния; удивительным является, однако, то, что она иллюстрирует структуру и всех других гомеоплярных полупроводников того же типа, например C, Si, Ge и Sn. Наименьшее расстояние между ядрами (и соответственно, как видно из рис. 2.3, наибольшая ширина запрещенной зоны) наблюдается в кристалле алмаза. У каждого следующего элемента ряда расстояние между ядрами увеличивается (что на рис. 2.3 соответствует движению справа налево), и, наконец, для олова расстояние между ядрами таково, что ширина запрещенной зоны обращается в нуль. (Заметим, что, как следует из зонной картины, показанной на рис. 2.2, ширина запрещенной зоны может меняться при изменении волнового вектора. В кристалле олова она обращается в нуль только при одном значении волнового вектора, как будет показано в гл. 6 на рис. 6.10.) Тем не менее мы должны рассматривать каждый из этих полупроводников, даже олово, как кристалл с ковалентной связью, в котором основной вклад в энергию дает энергия расщепления на связывающие и антисвязывающие состояния. Мы можем определить «степень металличности», увеличивающуюся от C к Sn и отражающую уменьшение отношения энергии расщепления на связывающие и антисвязывающие состояния к энергии sp -расщепления. Тем не менее если кристалл имеет тетраэдрическую

симметрию, то расщепление на связывающие и антисвязывающие состояния играет доминирующую роль и, следовательно, кристалл оказывается ковалентным.

Кривые на рис. 2.3 хорошо согласуются с результатами расчетов методом ЛКАО, что не удивительно, так как степень ковалентности и степень металличности кристалла не зависят от выбора базисных функций для расчета. Выполненный в этой книге анализ ковалентных кристаллов в большинстве случаев основан на методе ЛКАО, однако мы постараемся также объяснить свойства этих кристаллов в рамках модели свободных электронов. (Эти два противоположных подхода были проиллюстрированы на рис. 2.2 на примере кристалла хлористого цезия.) Модель свободных электронов будет рассмотрена в гл. 18, в которой будут также определены два физических параметра, один из которых играет основную роль в ковалентных кристаллах, а другой — в металлах. Здесь будет полезно рассмотреть, как эти параметры согласуются с обсуждавшимися до сих пор представлениями.

На рис. 2.2 ширина зон, равная приблизительно $\epsilon_p - \epsilon_s$, соответствует кинетической энергии E_F самого верхнего из заполненных состояний. Аналогично расстояние между связывающими и антисвязывающими состояниями соответствует остаточному расщеплению между зонами, полностью подавленному в случае, показанном на рис. 2.2,б. Это остаточное расщепление в металлах описывается с помощью *псевдопотенциала*. В металлах малым параметром является отношение величины псевдопотенциала к энергии Ферми (что соответствует отношению расстояния между связывающими и антисвязывающими состояниями к величине sp -расщепления или обратной степени металличности). С другой стороны, в ковалентных кристаллах псевдопотенциал можно считать основным параметром задачи, а кинетическую энергию — малой поправкой. Действительно, в гл. 18 метод псевдопотенциала будет применен к простым тетраэдрическим кристаллам. Там, считая кинетическую энергию малой величиной по сравнению с псевдопотенциалом, мы придем к простому описанию ковалентной связи, в котором может быть получено взаимно-однозначное соответствие матричных элементов псевдопотенциала между состояниями, описываемыми плоскими волнами, матричным элементам гамильтониана между различными атомными состояниями. Такое соответствие между двумя противоположными подходами является даже более замечательным, чем сходство между энергетическими зонами, полученными методом ЛКАО, и энергетическими зонами, рассчитанными в модели свободных электронов (см. рис. 2.2), хотя именно это последнее сходство и позволяет нам рассчитать матричные элементы, используемые в методе ЛКАО.

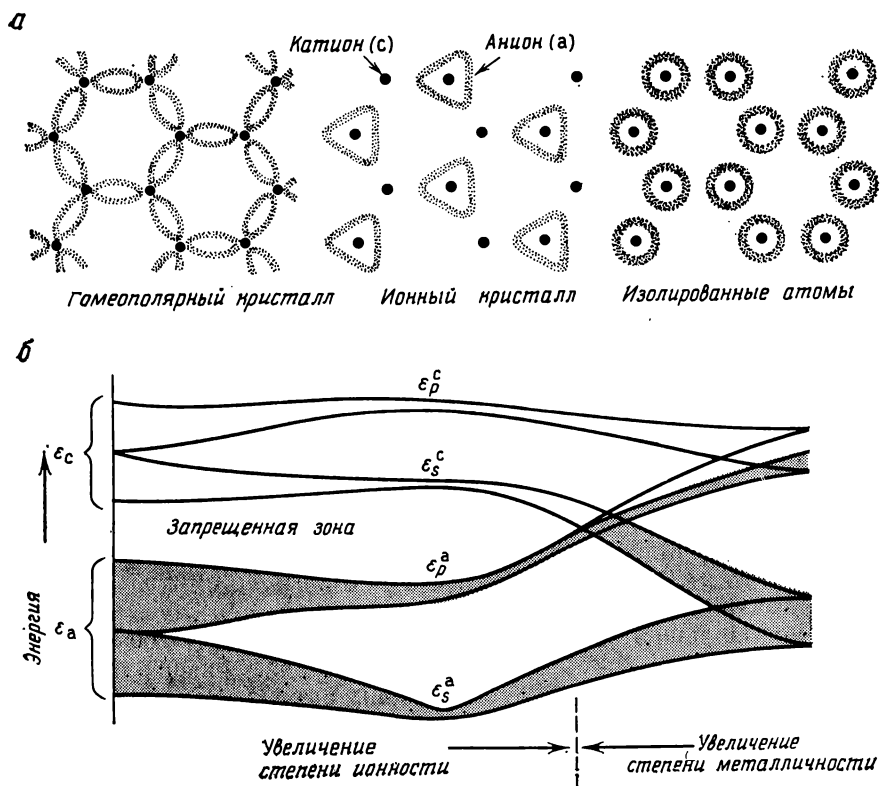


Рис. 2.5. Изменение энергетических зон полупроводника при переходе от гомеоплярного кристалла к ионному. Справа показано изменение зон при исчезновении различия между атомами обоих типов и без учета уширения уровней.

В качестве введения в рассмотрение ионных полупроводников проследим за изменением структуры энергетических зон, начиная с гомеоплярного полупроводника и двигаясь к кристаллам с возрастающей степенью ионности. Для этой цели в качестве отправной точки германий подходит больше, чем кремний. Таким образом мы получим следующий ряд с возрастающей степенью ионности: Ge, GaAs, ZnSe, CuBr. Полное число электронов во всех этих кристаллах одинаково (они являются *изоэлектронными*), и структура энергетических зон у них одна и та же. Различие состоит в том, что у одного атома (анион) заряд ядра увеличивается, а у другого (катион) — уменьшается. Качественное различие в структуре энергетических зон у этих кристаллов проиллюстрировано на рис. 2.5,а. Необходи-

мо иметь в виду, что даже в гомеоплярных кристаллах число атомов в элементарной ячейке равно двум (эти атомы расположены на противоположных концах горизонтальных связей на рис. 2.5,а). В ионных кристаллах при переходе от одного соединения изоэлектронного ряда к следующему заряд ядра атомов, расположенных справа от горизонтальной связи, увеличивается. Это приводит к смещению плотности электронов, участвующих в образовании связи, к атому с большим зарядом ядра (см. центральную часть на рис. 2.5,а). Фактически же в большинстве случаев соответствующее смещение электронной плотности превосходит изменение заряда ядра, так что атом с большим зарядом ядра оказывается заряженным отрицательно. Поэтому для обозначения неметаллического атома используется термин *анион*. При высокой степени ионности большая часть электронного заряда оказывается локализованной вблизи неметаллического атома.

Наиболее заметное изменение структуры энергетических зон по мере роста степени ионности состоит в появлении увеличивающейся энергетической щели между различными валентными зонами, показанной на рис. 2.5,б. При этом происходит и увеличение щели между валентными зонами и зонами проводимости, а также некоторое уширение валентной зоны. У кристаллов с наибольшей степенью ионности, которым соответствует центральная часть рис. 2.5,б, валентная зона расщеплена на одну *s*-зону аниона и три узких *p*-зоны аниона. Зоны проводимости (незаполненные зоны) в этой модели также расщепляются на *s*-зоны и *p*-зоны, однако в реальных кристаллах с высокой степенью ионности эти зоны, соответствующие незаполненным состояниям, остаются очень широкими и даже напоминают «зоны» в модели свободных электронов.

Завершая исследование модели, изображенной на рис. 2.5, мы можем, раздвинув атомы кристалла, получить энергию изолированных свободных атомов. Пожалуй, простейший вариант этого показан в правой части рис. 2.5, где атомы металла и неметалла становятся очень похожими друг на друга и где отдельные энергетические зоны становятся узкими. Там, где эти уровни пересекаются, электроны аниона заполняют имеющиеся свободные состояния катиона. В результате такого пересечения атомы оказываются нейтральными.

Сравнивая рис. 2.5 и рис. 2.3, мы можем убедиться в том, что в качественной картине изменения структуры энергетических зон при переходе от гомеоплярных кристаллов к кристаллам с высокой степенью ионности, но с той же кристаллической структурой нет такого резкого скачка (рис. 2.5), как в случае перехода от электронных состояний изолированных атомов к состояниям ковалентного кристалла (рис. 2.3). В рассматрива-

емом случае изменение свойств кристаллов с ростом степени ионности носит плавный характер на всем рассматриваемом интервале. Эта особенность была ясна уже в течение длительного времени, что привело Полинга [10] к мысли определить *степень ионности* через энергию образования связи, чтобы задать тем самым меру степени ионности. Коулсон и др. [11] дали и иное определение степени ионности в рамках метода ЛКАО, почти совпадающее с тем, которое мы будем использовать в гл. 3. Филлипс [12] дал еще одно, третье, определение степени ионности, исходя из понятия диэлектрической проницаемости. Выражение (1.37) для степени ионности простой связи по существу эквивалентно выражению для степени ионности, введенному Коулсоном; степени же ионности, определенные Полингом и Филлипсом, в первом приближении пропорциональны квадрату этой степени ионности. Мы будем использовать термин «степень ионности» для описания изменения структуры энергетических зон ковалентных кристаллов, и конкретные значения, определяемые выражением (1.37), будут прямо входить в расчет некоторых свойств. Мы *не будем* по степени ионности производить интерполяцию свойств одного материала на другой. Однако такие интерполяционные подходы широко применяются, и при этом степень ионности часто используется для того, чтобы установить закономерности в изменении свойств кристаллов. Поэтому представляется необходимым вкратце рассмотреть этот подход. Различие между указанными двумя подходами является довольно тонким, однако носит фундаментальный характер.

Мы видели, что существует определенная закономерность в изменении свойств ковалентных кристаллов при изменении степени ионности и степени металличности. Одной из таких закономерностей является уменьшение величины угловой упругости при увеличении степени металличности и степени ионности для тетраэдрических структур, не имеющих плотной упаковки. Таким образом, если любая из этих двух величин становится слишком большой, структура резко изменяется, становясь плотноупакованной. В результате новая система имеет качественно отличную структуру энергетических зон, и становится необходимым использовать новые идеи и новые приближенные методы. Можно рассматривать это явление, используя диаграмму, изображенную на рис. 2.6 и напоминающую фазовую диаграмму. Если пара образующих кристалл атомов (например, литий и фтор) обладает большой полярностью, то возникает плотноупакованная структура типа каменной соли. Кристалл LiF *ионный*, и чаще всего при расчете структуры энергетических зон такого кристалла наилучшим начальным приближением является модель независимых ионов, которую мы использовали при

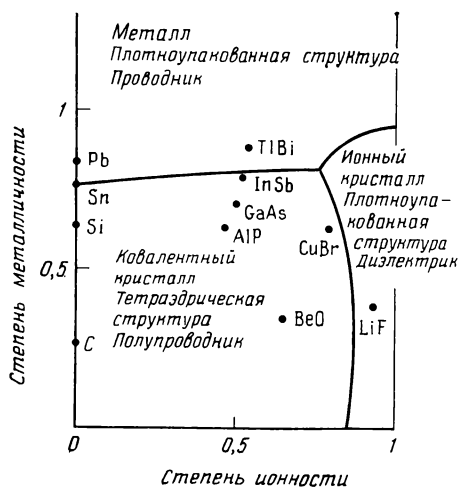


Рис. 2.6. Схематическое изображение фазовой диаграммы, качественно иллюстрирующей различные обсуждаемые здесь типы кристаллов. Границы различных фаз топологически показаны верно, хотя их детальный вид приведен лишь схематически.

рассмотрении энергетических зон хлористого цезия. Ионные кристаллы отличаются от ковалентных кристаллов своей характерной кристаллической структурой. Этот вопрос будет рассмотрен позднее.

Когда степень металличности достаточно велика, устойчивость плотноупакованной структуры снова возрастает. В этом случае зонная структура приближенно напоминает зонную структуру для газа свободных электронов. Ее удобно анализировать методами, развитыми для газа свободных электронов. При этом электронная структура существенным образом определяется структурой кристалла. Когда олово существует в тетраэдрической модификации, оно является ковалентным кристаллом, когда же олово имеет плотноупакованную структуру белого олова, оно является металлом. Даже кремний и германий в расплавленном состоянии приобретают плотноупакованную структуру и становятся жидкими металлами.

Для завершения фазовой диаграммы следует провести линию, разделяющую металлы и ионные кристаллы. Материалы вблизи этой линии называются интерметаллическими соединениями. Они могут лежать на «металлической» стороне от линии (например, Mg_2Pb) или на «ионной» стороне (например, CsAu). Анализ интерметаллических соединений выходит за рамки обсуждаемых нами кристаллов изоэлектронного ряда.

Резкое различие между ионными и ковалентными кристаллами подчеркнуто при перестройке периодической системы элементов, осуществленной Пантелидесом и Харрисоном [13]. В этой системе щелочные металлы и некоторые из их соседей перемещены в таблице направо (рис. 2.7). Кристаллы, составленные из элементов группы углерода (столбец 4) и соединения, образованные элементами, лежащими по обе стороны от столбца 4 (например, GaAs или CdS), являются ковалентными кристаллами с тетраэдрической структурой. Соединения, составленные из элементов, лежащих по обе стороны от группы гелия (группа инертных газов), например KCl или CaO, являются ионными кристаллами, имеющими характерную для ионных кристаллов симметрию. Лишь несколько ионных и ковалентных соединений не укладываются в эти рамки; MgO, AgF, AgCl и AgBr являются ионными кристаллами, а MgS и MgSe могут выступать и как ионные, и как ковалентные кристаллы (заметим, что Mg помещен и в столбце 2, и в столбце 10). Интересующий нас изоэлектронный ряд ионных кристаллов Ag, KCl, CaS, ScP может быть получен из аргона перераспределением протонов между ядрами различных атомов аргона. В этом случае ион, *получивший* протон, становится ионом металла, и полагают, что структура энергетических зон такого соединения лишь слегка отличается от структуры энергетических зон кристаллов инертных газов. В рамках этой модели теоретическое рассмотрение химической связи в ионных кристаллах является даже более простым, чем теория химической связи в самих ковалентных кристаллах. Преобразование периодической системы элементов, осуществленное Пантелидесом и Харрисоном, используется в качестве основы для обобщенной периодической системы элементов (ОПСЭ), в которой собраны все параметры, необходимые для расчетов различных свойств твердых тел.

2.4. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В настоящей книге анализ ковалентных и ионных кристаллов почти всегда основан на описании состояний электрона в кристалле в виде линейной комбинации атомных орбиталей. Чтобы получить численные оценки различных кристаллических свойств, нам необходимы численные значения матричных элементов, входящих в выражения для энергий ковалентной и ионной связи, которые используются для расчета рассматриваемых характеристик. Выбрать эти параметры *наилучшим* образом нельзя, поскольку необходим компромисс между простотой (или универсальностью) такого выбора и точностью расчета при использовании выбранных параметров. Очевидно, что если при расчете каждой из характеристик мы будем использовать свои

значения параметров, то необходимой точности не трудно будет достичь. Мы же поступим совершенно иначе, вводя четыре универсальных параметра, с помощью которых можно для любых кристаллов произвести оценки всех матричных элементов между s - и p -состояниями различных атомов. Мы будем также использовать везде один и тот же набор энергий s - и p -состояний атома. Эти параметры являются основными для расчета всех физических характеристик, хотя подобные расчеты и имеют ограниченную точность.

На первый взгляд может показаться, что матричные элементы межатомного взаимодействия можно рассчитать, используя табулированные атомные волновые функции и потенциалы, известные для целого ряда кристаллов. Такие подходы, имеющие давнюю историю, давали довольно плохие численные результаты и лишь дискредитировали метод ЛКАО как таковой. Однако вся трудность, по-видимому, заключалась в том, что атомные волновые функции не подходят в качестве базисных функций при описании электронных состояний в кристалле. Очень хорошие результаты можно получить, выбирая в качестве базиса волновые функции, близкие к атомным. Поэтому практически полезную теорию можно построить, взяв за основу метод ЛКАО, но входящие в нее матричные элементы определять из эксперимента.

Одним из наиболее ранних и наиболее известных методов такого типа является обобщенное приближение Хюккеля (см. работу Гоффмана [14]). Воспользуемся случаем и рассмотрим этот подход, хотя позже мы будем использовать другой метод. Детальное обоснование рассматриваемого подхода было дано Блайхолдером и Коулсоном [15], а также Гилбертом ([16], стр. 244). Для наших целей будет достаточно ограничиться приближенным интуитивным выводом, заключающимся в следующем. Мы ищем матричные элементы гамильтониана между состояниями соседних атомов, т. е. $\langle \beta | H | \alpha \rangle$. Если $|\alpha\rangle$ является собственной функцией гамильтониана, то можно вместо $H|\alpha\rangle$ написать $\epsilon_\alpha |\alpha\rangle$, где ϵ_α — собственное значение. Далее, если интеграл перекрытия $\langle \beta | \alpha \rangle$ обозначить через $S_{\beta\alpha}$, то искомый матричный элемент будет равен $\epsilon_\alpha S_{\beta\alpha}$. При этом, однако, две взятые орбитали неравноправны, и, чтобы исправить это, можно взять вместо ϵ_α среднее значение. Оказывается, это не дает хорошего результата, и поэтому мы введем масштабный коэффициент G . Величина этого коэффициента подбирается таким образом, чтобы получить хорошее приближение для тяжелых молекул. Это и приводит к обобщенной формуле Хюккеля

$$\langle \beta | H | \alpha \rangle = G S_{\beta\alpha} (\epsilon_\beta + \epsilon_\alpha) / 2. \quad (2.12)$$

Эти матричные элементы нужно подставить в качестве H_{ij} в уравнение (2.2), записанное для молекулы или для кластера атомов, и затем диагонализировать эту матрицу. Обычно выбирается значение $G=1,75$. Отличие G от единицы, по-видимому, обусловлено специфическими особенностями, связанными с отсутствием ортогональности волновых функций.

Обобщенное приближение Хюккеля и большое число следующих из него методов (например, метод CNDO¹⁾, в котором полностью пренебрегается перекрытием волновых функций) с успехом применялись в теоретической химии. При этом требуется некоторое количество численных расчетов на ЭВМ, во-первых, для определения параметров S по табулированным волновым функциям или их численным приближениям и, во-вторых, для решения получившейся системы уравнений, например уравнений (2.2). Трудность усугубляется тем, что с ростом межатомного расстояния S убывает довольно медленно и поэтому требуется учитывать очень много матричных элементов. Однако для любой заданной системы время, требуемое для такого расчета, очень мало по сравнению со временем, необходимым для получения точных решений. Как только сделано обобщенное приближение Хюккеля, можно произвести прямой расчет на ЭВМ любой характеристики кристалла, а чтобы улучшить согласие расчетных величин с экспериментальными данными, можно ввести поправки к простейшему приближению, например, в соответствии с равенством (2.12). Детальное описание таких поправок дано Поуплом и Бевериджем [17]. Соединение точных в основных чертах методов описания электронных состояний с использованием быстродействующих ЭВМ, а также с результатами работ по усовершенствованию простых приближений, полученными в течение целого ряда лет методом проб и ошибок, позволяет, по всей видимости, наиболее точно рассчитать самые различные свойства имеющих сложную систему. Для расчета же отдельных характеристик, например энергетических зон кристалла, гораздо более точными и надежными являются другие вычислительные методы.

В нашей книге будет использоваться иной подход, в рамках которого расчет электронных состояний значительно упрощается и обеспечивается более наглядное представление всех свойств кристалла. Численный расчет этих характеристик можно выполнить с помощью ручного калькулятора, не прибегая к ЭВМ. Мы сконцентрируем свое внимание на изучении физической природы исследуемых явлений. Для этого достаточно будет воспользоваться полуэмпирическим определением матричных элементов. Первой попыткой сделать это была работа Филлипса

¹⁾ CNDO — Complete Neglect of Differential Overlap.

[12] и последовавшая за ней работа Харрисона [18], в которых был вычислен главный матричный элемент V_2 по экспериментально измеренной диэлектрической проницаемости. В последующей работе Харрисона и Чирачи [19] для расчета главного матричного элемента в ковалентных кристаллах были использованы результаты измерений главного пика коэффициента отражения в оптической области, который мы будем обсуждать позднее. Это привело к замечательному результату, заключающемуся в том, что V_2 меняется при переходе от одного материала к другому обратно пропорционально квадрату межатомного расстояния, т. е. длины связи между атомами d . Последующий анализ детальной структуры валентных зон (Пантелидес и Харрисон [13]), в котором использовалось значение V_2 , определенное по пику оптического отражения, дает полный набор матричных элементов межатомного взаимодействия для ковалентных кристаллов. При этом было обнаружено, что изменение *всех* матричных элементов при переходе от одного материала к другому приблизительно подчиняется закону d^{-2} .

Причина существования такой зависимости была недавно выяснена при изучении энергетических зон в ковалентных кристаллах, проведенном Фройеном и Харрисоном [20]. Они воспользовались сходством между энергетическими зонами, рассчитанными в рамках метода ЛКАО, и зонами, рассчитанными в приближении свободных электронов. Это сходство уже отмечалось при обсуждении рис. 2.2. Приравнивая разности энергий в специально выбранных точках, рассчитанные двумя различными методами, они получили формулы, которые имели указанную выше зависимость для всех матричных элементов межатомного взаимодействия. Мы можем подробно проследить этот вывод, обратившись к рис. 2.2. Самая нижняя энергетическая зона, обозначенная на рис. 2.2,а индексом s , определяется равенством (2.5). Для волновых векторов \mathbf{k} , лежащих в направлении оси x , это равенство принимает вид

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon_s - 4V_2 - 2V_2 \cos ka$$

и энергия меняется на величину $4V_2$ при изменении \mathbf{k} от точки $\Gamma(k=0)$ до точки $X(k=\pi/a)$. Изменение энергии свободного электрона, показанной на рис. 2.2,б, при изменении \mathbf{k} в тех же пределах для самой нижней ветви равно

$$(\hbar^2/2m)(\pi/a)^2.$$

Таким образом, если обе модели справедливы и поэтому согласуются друг с другом, то должно выполняться равенство

$$V_2 = \eta \hbar^2 / (ma^2),$$

где $\eta = \pi^2/8 = 1,23$. Отсюда вытекает как зависимость матричного элемента от обратного квадрата межатомного расстояния,

так и то, что коэффициент η зависит только от структуры кристалла. Аналогичное сравнение энергий второй зоны дает для матричного элемента V_2' между p -состояниями ту же зависимость, но с другим коэффициентом. Эта простейшая модель не так хорошо отражает реальную ситуацию, однако в качестве иллюстрации она превосходна. Прежде чем перейти к более реалистическим моделям, мы должны более точно определить обозначения, которые будут использоваться для обобщенных матричных элементов межатомного взаимодействия.

Эти матричные элементы будут использоваться на протяжении всего изложения. Для их характеристики мы будем применять обозначения, введенные Слэтером и Костером [2] и использовавшиеся ранее при анализе двухатомной молекулы. В общем случае для матричного элемента $\langle \alpha | H | \beta \rangle$ между состояниями различных атомов мы построим вектор \mathbf{d} , проведенный из ядра атома в состоянии $|\alpha\rangle$ («левый» атом) к ядру атома в состоянии $|\beta\rangle$ («правый» атом). Затем введем сферические системы координат с осью z , параллельной вектору \mathbf{d} , центры которых совпадают с центрами рассматриваемых атомов. Тогда для левого атома угловая часть волновой функции может быть взята в виде $Y_l^m(\theta, \phi)$, а для правого атома — в виде $Y_{l'}^{m'}(\theta', \phi')$. Коэффициенты, зависящие от угла ϕ , объединяются и дают в результате множитель

$$e^{i(m'-m)\phi}.$$

(Напомним, что волновая функция $\langle \alpha |$ является комплексно-сопряженной по отношению к функции $|\alpha\rangle$.) Интеграл по ϕ обращается в нуль во всех случаях, кроме $m'=m$, поэтому обращаются в нуль все матричные элементы $\langle \alpha | H | \beta \rangle$, кроме матричных элементов с $m'=m$. Ненулевые матричные элементы для $m=0, 1$ и 2 обозначаются индексами σ , π и δ соответственно (по аналогии с обозначениями s -, p - и d -состояния). Таким образом, например, матричный элемент $V_{sp\sigma}$ соответствует $l=0$, $l'=1$, $m=0$. Слэтер и Костер [2] обозначают матричные элементы индексами, заключенными в круглые скобки. И следовательно, используемое в настоящем изложении обозначение $V_{ll'm}$ эквивалентно их обозначению $(ll'm)$.

Мы увидели, как можно получить формулы для матричных элементов, приравнивая энергии зон, рассчитанных в рамках метода ЛКАО, и зон, рассчитанных в рамках модели свободных электронов (рис. 2.2). Фройен и Харрисон [20] провели соответствующее рассмотрение для тетраэдрических кристаллов, учитывая опять только матричные элементы между состояниями ближайших соседей. Полученные ими результаты совпадают по форме с результатами для простого кубического кристалла

$$V_{ll'm} = \eta_{ll'm} \hbar^2 / (m d^2). \quad (2.13)$$

Таблица 2.1

Безразмерные коэффициенты из (2.13), определяющие приближенные значения матричных элементов межатомного взаимодействия

Коэффициент	Теоретические значения		
	Простая кубическая структура	Тетраэдрическая структура	Подгоночное значение
$\eta_{ss\sigma}$	$-\frac{\pi^2}{8} = -1,23$	$-\frac{9\pi^2}{64} = -1,39$	-1,40
$\eta_{sp\sigma}$	$\frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\pi^2}{4} - 1} = 1,90$	$\frac{9\pi^2}{32} \sqrt{1 - \frac{16}{3\pi^2}} = 1,88$	1,84
$\eta_{pp\sigma}$	$\frac{3\pi^2}{8} = 3,70$	$\frac{21}{64} \pi^2 = 3,24$	3,24
$\eta_{pp\pi}$	$-\frac{\pi^2}{8} = -1,23$	$-\frac{3}{32} \pi^2 = -0,93$	-0,81

Примечание: теоретические значения [20] определены приравниванием зонных энергий, полученных в рамках метода ЛКАО и в рамках модели свободных электронов, так, как было описано выше. Подгоночные значения [21] были получены из зонных структур кремния и германия; эти значения приведены также в ОПЭС.

Заметим, что индекс m является квантовым числом, а значение m в знаменателе — масса электрона. Величина d — расстояние между ядрами; для простой кубической структуры она равна a . Если d выражено в ангстремах, то легко провести расчет по этой формуле, используя значение $\hbar^2/m = 7,62$ эВ·Å². В табл. 2.1 приводятся значения безразмерных коэффициентов, полученных Фройеном и Харрисоном как для кристаллов с простой кубической решеткой, так и для кристаллов с симметрией тетраэдра. Этот расчет тесно связан с расчетом, который был только что проведен для энергетических зон, показанных на рис. 2.2, и фактически матричный элемент $V_{ss\sigma}$ для простого кубического кристалла совпадает с взятым со знаком минус матричным элементом V_2 , рассчитанным выше. Отсюда вытекает, что $\eta_{ss\sigma} = -\pi^2/8$. В разд. 18.1 мы увидим, каким образом могут быть получены другие теоретические коэффициенты, перечисленные в табл. 2.1.

Заметим, что коэффициенты, полученные для тетраэдрической структуры, отличаются от коэффициентов, полученных для простой кубической структуры. Действительно, для любой структуры эти коэффициенты зависят от того, какие значения зонных энергий используются при расчете. Однако эти различия невелики, и мы будем ими пренебрегать. Коэффициенты, которыми мы будем пользоваться, близки к значениям, полученным Фройеном и Харрисоном [20] для тетраэдрического кристалла.

Эти же коэффициенты были, однако, еще раньше получены Харрисоном [21], который рассчитал их, исходя из матричных элементов межатомного взаимодействия, определенных Чади и Козном [22]. Чади и Козн подбирали эти матричные элементы, добиваясь наилучшего согласия с известными из эксперимента зонными структурами германия и кремния. Полученные таким образом для германия и кремния средние значения коэффициентов приведены в табл. 2.1 в колонке «Подгоночное значение». Эти же величины приведены в ОПСЭ и используются на протяжении всего последующего изложения. В ОПСЭ также приведены формулы для матричных элементов с учетом d -состояний атома. Эти формулы будут выведены в гл. 20.

Коэффициенты в табл. 2.1 были получены при учете взаимодействия только между ближайшими соседями. Однако если в рамках метода ЛКАО учесть, например, взаимодействие со вторыми ближайшими соседями, то мы получим другие значения коэффициентов. Поэтому при расчете энергетических зон с учетом взаимодействия со вторыми ближайшими соседями использование коэффициентов из табл. 2.1 не является корректным.

Обычно в кристаллах гораздо удобнее использовать угловую зависимость волновых функций в виде x/r , y/r и z/r , как в выражении (1.20), а не в виде $Y_l^m(\theta, \varphi)$. Тогда, чтобы рассчитать матричные элементы, включающие в себя эти функции, нам необходимо разложить волновую функцию рассматриваемого p -состояния по сферическим функциям Y_l^m , определенным в описанной выше системе координат. Для p -состояний эта процедура довольно проста. В случае простейшей геометрии матричные элементы можно отождествить с четырьмя диаграммами, показанными в верхней части рис. 2.8. Для случая произвольной геометрии искомый результат зависит от направляющих косинусов вектора \mathbf{d} в системе координат x, y, z . Этот случай показан в нижней части рис. 2.8. Формулы соответствующих преобразований как для d -, так и для p -орбиталей будут в деталях приведены в табл. 20.1. Однако для s - и p -орбиталей достаточно простых преобразований вектора, показанных на рис. 2.8. Эти результаты можно проверить с помощью табл. 20.1.

После того как в разд. 18.1 мы приведем анализ Фройена—Харрисона, будет видно, что с помощью той же самой процедуры можно рассчитать разность энергий $\epsilon_p - \epsilon_s$. Данный метод дает правильный порядок величин, однако с его помощью не удастся описать важную закономерность в изменении энергетических зон ковалентных кристаллов C, Si, Ge и Sn. Кроме того, этот метод не позволяет рассчитать разности энергий атомных термов, например величину $\epsilon_p^c - \epsilon_p^a$, в ионных кристаллах. Поэтому в качестве этих внутриатомных параметров мы будем использовать расчетные значения атомных термов, которые приве-

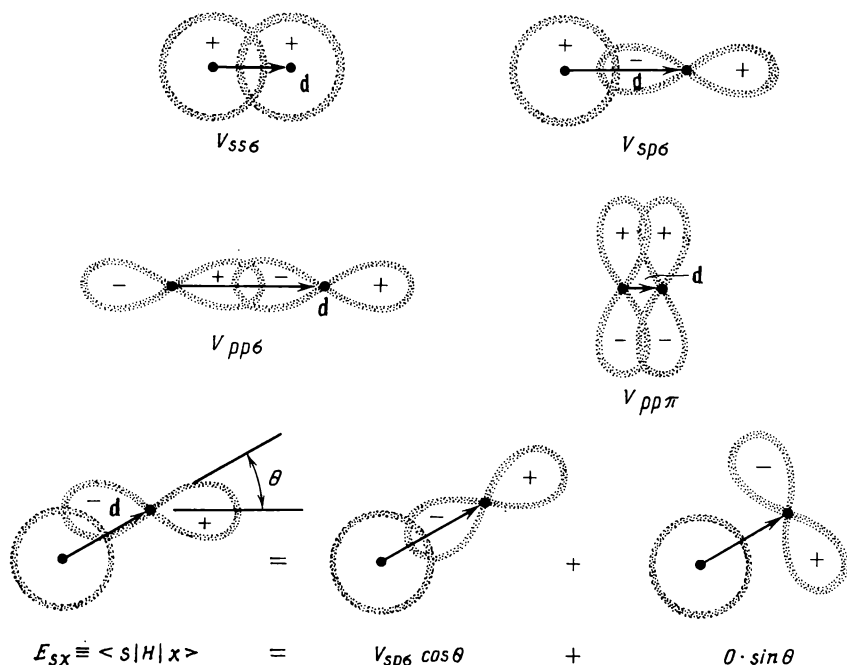


Рис. 2.8. Четыре типа матричных элементов межатомного взаимодействия, встречающихся при анализе систем, химическая связь в которых осуществляется через s - и p -орбитали. Эти матричные элементы аналогичны матричным элементам двухатомной молекулы, изображенным на рис. 1.11. Приближенные значения этих матричных элементов могут быть найдены по формуле $V_{ij} = \eta_{ij} \hbar^2 / md^2$, где d — длина связи или межатомное расстояние, а величины η_{ij} берутся из табл. 2.1 или из ОПСЭ, приведенной в конце книги. В том случае, когда p -орбитали имеют не такое простое направление, как показано в верхней части рисунка, для того, чтобы рассчитать матричные элементы, эти орбитали нужно разложить, рассматривая их как компоненты вектора, что и показано на нижних диаграммах. Можно убедиться в том, что матричный элемент, изображенный в правом нижнем углу, обращается в нуль, поскольку вклады от различных компонент взаимно компенсируются.

дены в табл. 2.2. Величины из табл. 2.2 приблизительно согласуются со значениями термов, полученных Чади и Коэном [22] подгонкой к известным значениям зонных энергий для ионных полупроводников, а также для германия и кремния.

Именно этот набор параметров Хермана и Скиллмана [3] из табл. 2.2 был выбран из-за того, что использовавшиеся при их расчете приближения аналогичны приближениям, сделанным при определении энергетических зон, по которым были найдены параметры из табл. 2.1. Если бы мы рассчитали эти параметры в приближении Хартри—Фока (см. табл. в прил. 1), они мало бы отличались от приведенных значений. Значения, полученные

Таблица 2.2

Значения атомных термов, взятые из работы [3] или полученные методом экстраполяции из приведенных в [3] значений

Значение атомного терма, эВ				
Элемент	$-\varepsilon_s$	$-\varepsilon_p$	$-\frac{h\nu}{4} = -(\varepsilon_s + 3\varepsilon_p)/4$	$V_1^{a,c} = (\varepsilon_p - \varepsilon_s)/4$
2s, 2p				
Li	5,48	—	—	—
Be	8,17	4,14	5,15	1,01
B	12,54	6,64	8,12	1,47
C	17,52	8,97	11,11	2,13
N	23,04	11,47	14,36	2,88
O	29,14	14,13	17,88	3,76
F	35,80	16,99	21,69	4,71
3s, 3p				
Na	5,13	—	—	—
Mg	6,86	2,99	3,95	0,97
Al	10,11	4,86	6,18	1,33
Si	13,55	6,52	8,27	1,76
P	17,10	8,33	10,52	2,19
S	20,80	10,27	12,90	2,63
Cl	24,63	12,31	15,38	3,08
4s, 4p				
K	4,19	—	—	—
Ca	5,41	—	—	—
Cu	6,92	1,83	3,10	1,27
Zn	8,40	3,38	4,64	1,26
Ga	11,37	4,90	6,52	1,62
Ge	14,38	6,36	8,37	2,01
As	17,33	7,91	10,27	2,36
Se	20,32	9,53	12,23	2,70
Br	23,35	11,20	14,27	3,02
5s, 5p				
Rb	3,94	—	—	—
Sr	5,00	—	—	—
Ag	6,41	2,05	3,14	1,09
Cd	7,70	3,38	4,46	1,08
In	10,12	4,69	6,05	1,36
Sn	12,50	5,94	7,58	1,64
Sb	14,80	7,24	9,13	1,89
Te	17,11	8,59	10,72	2,13
I	19,42	9,97	12,33	2,36

Продолжение табл. 2.2

Значение атомного терма, эВ				
Элемент	$-\varepsilon_s$	$-\varepsilon_p$	$-\varepsilon_h =$ $-(\varepsilon_s + 3\varepsilon_p)/4$	$V_1^{a,c} =$ $(\varepsilon_p - \varepsilon_s)/4$
6s, 6p				
Cs	3,56	—	—	—
Ba	4,45	—	—	—
Au	6,48	2,38	3,41	1,03
Hg	7,68	3,48	4,53	1,05
Tl	9,92	4,61	5,94	1,33
Pb	12,07	5,77	7,35	1,58
Bi	14,15	6,97	8,77	1,80
Po	16,21	8,19	10,20	2,01
At	18,24	9,44	11,64	2,20
7s				
Fr	3,40	—	—	—
Ra	4,24	—	—	—

Примечание: эти значения приведены также в ОПСЭ.

в приближении Хартри — Фока, дают лучшие результаты для d -состояний. Поэтому, хотя все расчеты в настоящей книге основаны на параметрах Хермана — Скиллмана, в некоторых случаях параметры Хартри — Фока являются более подходящими.

Как известно, абсолютные значения атомных термов в любом случае имеют лишь ограниченный смысл. Например, представим себе, что величина ε_p для кислорода дает правильное значение энергии, необходимой для того, чтобы переместить один электрон с изолированного атома кислорода в бесконечность. Если, однако, этот атом находится вблизи от поверхности металла (или, что почти эквивалентно, вблизи поверхности ковалентного кристалла с большой диэлектрической проницаемостью), но не настолько близко, чтобы образовалась химическая связь между ними, то возникает вопрос: какова теперь энергия отрыва электрона от атома кислорода? Один из способов рассчитать эту энергию состоит в том, чтобы переместить нейтральный атом в бесконечность, что происходит без совершения какой-либо работы, затем удалить один электрон, затратив энергию ε_p , и далее возвратить ион кислорода в исходное положение. При этом энергия иона возрастает на величину $e^2/4d$, что обусловлено наличием поля изображения, где d — расстояние иона в конечном состоянии до поверхности. Если $d = 2\text{Å}$, то поправка к ε_p равна 1,8 эВ, т. е. довольно велика. Точное значение этой величины остается неизвестным из-за введения макро-

Таблица 2.3

Матричные элементы из ОПСЭ; для сравнения в скобках приведены значения, полученные подгонкой под конкретные энергетические зоны

Матричный элемент, эВ	C	Si	Ge	GaAs	ZnSe
$-V_{ss\sigma}$	4,50 (5,55)	1,93 (2,03)	1,79 (1,70)	1,79 (1,70)	1,79 (1,54)
$V_{sp\sigma}$	5,91 (5,91)	2,54 (2,55)	2,36 (2,30)	2,36 (2,4; 1,9)	2,36 (2,6; 1,4)
$V_{pp\sigma}$	10,41 (7,78)	4,47 (4,55)	4,15 (4,07)	4,15 (3,44)	4,15 (3,20)
$-V_{pp\pi}$	2,60 (2,50)	1,12 (1,09)	1,04 (1,05)	1,04 (0,89)	1,04 (0,92)
$(\epsilon_p - \epsilon_s)/4$	2,14 (1,7)	1,76 (1,80)	2,01 (2,10)	1,62; 2,36 (1,61; 2,41)	1,26; 2,70 (1,47; 3,10)
$(\epsilon_p^{(1)} - \epsilon_p^{(2)})/2$	0 (0)	0 (0)	0 (0)	1,40 (0,96)	3,08 (3,29)
Литература (данные в скобках)	[25]	[22]	[22]	[25]	[25]

Примечание: для соединений приведены два значения $V_{sp\sigma}$: первое соответствует s -состоянию неметаллического атома и p -состоянию металлического атома; для второго значения порядок состояний обратный. Из двух значений $(\epsilon_p - \epsilon_s)/4$ первое относится к металлическому атому, а второе — к неметаллическому.

скопического описания окружающего атом вещества, неопределенности выбора расстояния d и других факторов. Таким образом, следует ожидать, что для получения абсолютных значений энергии потребуются введение значительных поправок по сравнению с энергией в вакууме. Однако поскольку в твердых телах такие поправки одинаковы для всех атомов, а физический смысл имеют лишь относительные значения энергии, то можно использовать приведенные значения энергии без поправок.

Каким образом значения из табл. 2.1 и 2.2 согласуются со значениями, полученными непосредственно путем подбора по известным из эксперимента энергетическим зонам? Такое сравнение значений для ковалентных кристаллов, сделанное Чади и Козном, приведено в табл. 2.3. При этом везде наблюдается полуколичественное согласие между ними, а также воспроизводятся все основные закономерности, кроме расщепления значений $V_{sp\sigma}$ в смешанных соединениях. Величина ошибки сравнима с разностью значений, полученных в результате различных подгоночных процедур (в табл. 2.3 использованы самые последние данные). Тем самым подтверждается правильность использова-

ния в нашем рассмотрении простых формул. Можно получить резко отличающиеся значения, если в подгоночной процедуре учесть большее число матричных элементов (см. работу Панди [23]), и это следовало бы сделать, если бы эти матричные элементы были нужны не для расчета зон, а для расчета каких-либо других физических величин. Сильно отличающиеся значения получил также Левин [24].

Знания коэффициентов из табл. 2.1 и значений атомных термов из табл. 2.2 достаточно, чтобы рассчитать чрезвычайно широкий набор свойств ковалентных и ионных кристаллов, используя только стандартный ручной калькулятор. Это является впечатляющим свидетельством простоты структуры энергетических зон и характера химической связи в этих соединениях. С помощью тех же самых параметров можно полуколичественно рассчитать энергетические уровни двухатомных молекул в одноэлектронном приближении (см. табл. 1.1). Однако эта теория является по своей сути приближенной, и не всегда можно ввести в нее последовательные поправки и усовершенствования. В большинстве случаев наше предсказание свойств будет иметь точность, отраженную в табл. 2.3, и хотя введение дополнительных параметров позволяет получить лучшее согласие с экспериментом, может случиться так, что для более реалистического рассмотрения потребуется основательное усовершенствование теории. А оно не может быть сделано без ущерба для простоты понимания и легкости вычислений — принципов, которых мы будем придерживаться в данном изложении.

Прежде чем перейти к количественным методам изучения ковалентных кристаллов, следует остановиться на понятии электроотрицательности, введенном Полингом для обозначения свойства атома притягивать к себе электроны (ранее обсуждалось, например, Филлипсом [26, стр. 32]). Этот термин, возможно, неудачный, так как положительный вывод батареи имеет большую электроотрицательность, чем отрицательный. Кроме того, электроотрицательность была определена как безразмерная величина, а не в более привычных единицах — электрон-вольтах. Представляется разумным в качестве определения электроотрицательности взять значения энергии гибридных состояний из табл. 2.2, но, как мы увидим далее, для характеристики некоторых свойств энергия ϵ_p является более удобной величиной. Поэтому лучше пользоваться термином электроотрицательности лишь в качественном смысле этого слова. Тогда из табл. 2.2 (или из рис. 1.8) мы увидим, что основной закономерностью является увеличение электроотрицательности с ростом атомного номера в пределах одного ряда периодической системы элементов (например, при движении от неона через Na, Mg, Al, Si, P, S и Cl к аргону). Кроме того, все элементы между ге-

лием и неоном имеют большую электроотрицательность, чем более тяжелые элементы. Поэтому полезно сохранить термин «электроотрицательность» для описания двух вышеуказанных качественных закономерностей.

2.5. РАСЧЕТ СПЕКТРОВ

Мы уже убедились в том, что в кристаллах существуют энергетические зоны, а не дискретные энергетические уровни, как в атомах или молекулах. Таким образом, собственные значения энергии электрона изображаются кривой (рис. 2.2), а не таблицей дискретных значений. Однако для полного изображения энергетического спектра трехмерного кристалла необходимо построить график в трехмерном пространстве, что невозможно сделать; даже в двумерном случае результаты имеют ограниченное применение. Вместо этого можно осуществить удобное описание электронных состояний, построив зависимость плотности электронных состояний от энергии. При этом теряется информация о скорости электронов, так как для определения последней требуется знание зависимости энергии от волнового вектора. Однако знание плотности состояний достаточно для того, чтобы при заданной атомной конфигурации найти сумму энергий всех электронов.

Может показаться, что произвести расчет плотности состояний можно прямым способом, однако метод разбиения на интервалы потребовал бы большого количества вычислений. Например, для построения графика мы должны разделить интересующий нас энергетический интервал на тысячу более мелких интервалов и затем вычислить соответствующие значения энергии (аналогично тому, как мы делали в разд. 2.1) в узлах мелкой сетки в зоне Бриллюэна, подсчитывая при этом число собственных значений в каждом интервале. Значительное увеличение эффективности расчета может быть достигнуто, если заметить, что все энергетические зоны имеют полную симметрию зоны Бриллюэна (в случае CsCl это куб), так что целиком зону Бриллюэна рассматривать не нужно. Можно разбить на интервалы половину зоны и умножить результат на два или одну восьмую часть зоны и умножить результат на восемь. Для куба же фактически достаточно рассмотреть $1/48$ часть зоны Бриллюэна. Однако даже при разбиении зоны на тысячу интервалов на результирующей гистограмме видны большие статистические флуктуации. Поэтому необходим иной подход.

Наиболее широко используемым подходом, применяющимся также и для расчета кривых в нашей книге, является метод Джилата — Раубенхаймера [27]. Основная идея этого метода состоит в замене точной зонной структуры приближенной, для

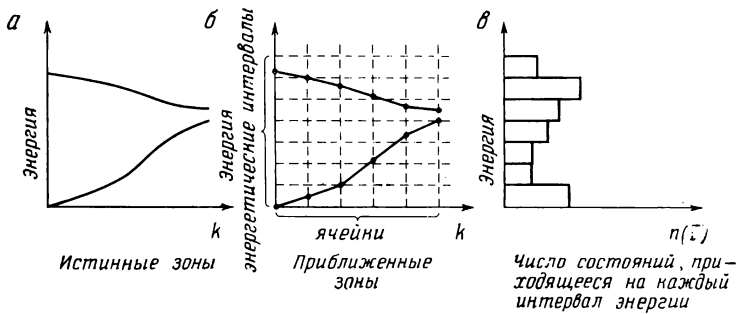


Рис. 2.9. Схематическая иллюстрация метода Джилата — Раубенхаймера для расчета плотности состояний. В каждой ячейке для аппроксимации истинных энергетических зон (а) использована линейная зависимость (б). Затем вклад каждой ячейки в соответствующий энергетический интервал вычисляется аналитически (в).

которой плотность состояний можно рассчитать точно. Для этого вся зона Бриллюэна (или для кубической симметрии $1/48$ часть зоны) делится на отдельные ячейки; при этом достаточно разделить зону Бриллюэна на 50 частей. Раубенхаймер и Джилат использовали ячейки в форме куба. Затем они аппроксимировали ход энергии в каждой ячейке линейной зависимостью

$$E_{\mathbf{k}} = E_0 + A_1 k_x + A_2 k_y + A_3 k_z,$$

где вектор \mathbf{k} измеряется от центра ячейки. Далее весь интересующий нас энергетический интервал системы разбивается на 1000 меньших интервалов, и вклад в каждый из этих интервалов может быть получен точно в аналитическом виде при использовании линейной зависимости в каждой из ячеек. Одномерный случай показан на рис. 2.9. Мы видим, что плотность состояний для приближенных зон вычисляется точно. Это позволяет исключить большую часть статистических ошибок и получить очень хорошие результаты.

В методе Джилата—Раубенхаймера расчет необходимых значений производной энергии по волновому вектору в каждой из ячеек затруднен. Кроме того, с помощью кубических ячеек невозможно точно аппроксимировать зону Бриллюэна. Поэтому возникают сложности при расчете энергии на поверхности каждой ячейки. Поэтому Джепсен и Андерсен [28] и позднее независимо от них Леман и Таут [29] заменили кубические ячейки тетраэдрами и выразили зависимость энергии от волнового вектора через значения энергии в четырех вершинах тетраэдра. Четкое изложение этого существенно более простого подхода было сделано Ратом и Фрименом [30], которые привели все необходимые формулы. Полезно также понять, каким образом

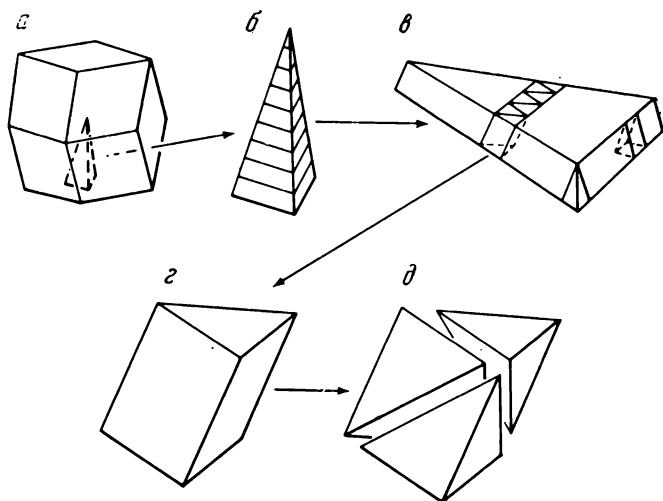


Рис. 2.10. *а* — Зона Бриллюэна объемноцентрированного кубического кристалла, разделенная на 48 эквивалентных пирамидальных сегментов (для построения зоны Бриллюэна гранецентрированного кубического кристалла требуются две такие пирамиды). *б* — Пирамида рассекается равноотстоящими плоскостями, параллельными основанию пирамиды. *в* — Большая часть получившейся пластинки может быть разделена на треугольные призмы. Оставшаяся справа боковая часть делится на треугольные призмы и один тетраэдр. Каждая треугольная призма (*г*) может быть окончательно разделена на три тетраэдра (*д*). Таким образом, в результате зона Бриллюэна оказывается поделенной на тетраэдры равного объема. Внутри каждого из тетраэдров зависимость энергии от волнового вектора выбирается линейной.

можно разделить зону Бриллюэна на отдельные ячейки. Эта процедура показана на рис. 2.10. Она обсуждалась также в работе Джилата и Бхаратия [31], в которой были использованы более точные приближения энергетических зон. Другая схема недавно была рассмотрена Ченом [32].

В некотором смысле все это — лишь детали расчета, однако результирующие кривые настолько существенно определяют свойства твердых тел, что эти детали становятся важными. Как только для заданной зоны Бриллюэна написана программа вычислений, любая характеристика соответствующей кристаллической структуры может быть быстро и точно рассчитана по самим энергетическим зонам.

ЗАДАЧА 2.1. РАСЧЕТ ОДНОМЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН

Произведем простой расчет энергетических зон, используя обозначения, принятые в методе ЛКАО. Для многих читателей эта процедура окажется знакомой. Рассмотрим кольцо, состоящее из N атомов, каждый из которых

имеет одну s -орбиталь. Мы ищем волновую функцию электрона в виде линейной комбинации атомных орбиталей

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha=1}^N u_{\alpha} |\alpha\rangle,$$

где целое число α нумерует атомы. Мы можем рассчитать ожидаемое значение энергии, считая все атомы одинаковыми, поэтому и величина $\langle \alpha | H | \alpha \rangle = \epsilon$ одинакова для всех α . Мы можем также пренебречь всеми матричными элементами $\langle \alpha | H | \beta \rangle$, кроме тех, у которых α и β отличаются на единицу. Обозначим этот матричный элемент через $-V_2$. Тогда получим

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\epsilon \sum_{\alpha} u_{\alpha}^* u_{\alpha} - V_2 \sum_{\alpha} (u_{\alpha+1}^* + u_{\alpha-1}^* u_{\alpha})}{\sum_{\alpha} u_{\alpha}^* u_{\alpha}}.$$

Считая u_{α}^* независимыми от u_{α} переменными и минимизируя полученное выражение по u_{α}^* , получим для каждого α линейное алгебраическое уравнение.

(а) Покажите, что для любого целого n существует решение этих уравнений в виде

$$u_{\alpha} = A e^{2\pi i n \alpha / N}.$$

(б) Получите величину энергии как функцию числа n и постройте зависимость энергии как функцию отношения n/N при больших N . Рассмотрите положительные и отрицательные n .

(в) Найдите величину коэффициента A из условия нормировки волновых функций электрона.

(г) Покажите, что для n , лежащего вне интервала $-N/2 \leq n < N/2$, полученные электронные состояния эквивалентны состояниям с n , лежащими в пределах этого интервала (в пределах зоны Бриллюэна). Для доказательства достаточно показать, что для заданного n величина u_{α} не меняется при изменении числа n на величину N .

ЗАДАЧА 2.2. ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОНОВ

Рассмотрите электрон в одномерной энергетической зоне, заданной в пределах зоны Бриллюэна $-\pi/a < k \leq \pi/a$ уравнением $E(k) = -V_2 \cos ka$. В начальный момент времени $t=0$ волновой вектор электрона $k=0$. Приложено электрическое поле \mathcal{E} . Найдите энергию, скорость и координату электрона как функции времени. Эти зависимости будут иметь осциллирующий характер, соответствующий ускорению электрона с последующей дифракцией на кристаллической решетке. Какое расстояние в единицах постоянной решетки a ($a=2 \text{ \AA}$) пройдет электрон, если $V_2=2 \text{ эВ}$, а напряженность поля равна 100 В/см ?

Часть II

КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В этой части мы рассмотрим элементы четвертой группы ОПСЭ, приведенной на рис. 2.7 и в конце книги. Кристалл считается ковалентным, или гомеоплярным, если в образующейся кристаллической структуре ближайшие соседи данного атома находятся в вершинах правильного тетраэдра. Такие соединения, как AlP или CuBr , составленные из элементов, равноотстоящих по обе стороны от элементов четвертой группы, также являются ковалентными (за исключением небольшого числа кристаллов, не обладающих тетраэдрической симметрией). Связь в таких соединениях носит ионный характер, однако они считаются ковалентными, а не ионными кристаллами. В образовании каждой связи участвуют два электрона. Эти простейшие тетраэдрические кристаллы являются полупроводниками и потому составляют важную в технологическом отношении группу. К ковалентным кристаллам относятся также смешанные тетраэдрические кристаллы, т. е. кристаллы, в которых часть атомов, хотя и не все, имеет соседей, обладающих тетраэдрической конфигурацией (например, SiO_2). Характер химической связи в ковалентных кристаллах прост и хорошо изучен, поэтому с них легче всего начать наше обсуждение. В предыдущей главе описывался «лес», теперь мы начнем исследование «отдельных деревьев».

То, что химическая связь определяется электронной оболочкой, стало очевидным еще с того времени, когда Томсон [33] в 1897 г. открыл электрон, а Льюис [5] в 1916 г. обнаружил, что в образовании химической связи участвуют два электрона. С появлением квантовой механики стало ясно, что электроны в ковалентных кристаллах, так же как и в металлах, не локализованы на связях, а являются подвижными, т. е. каждый электрон принадлежит всему кристаллу. Хотя существование соответствующих блоховских электронных состояний и энергетических зон известно уже с 1928 г., истинная форма зон в полупроводниках не была определена вплоть до того времени, когда Херман, [34], используя довольно грубые вычислительные методы и некоторый экспериментальный материал, выявил наиболее существенные черты энергетических зон германия и крем-

ния. Последующие расчеты и многочисленные эксперименты подтвердили его выводы, и в настоящее время зонная структура этих кристаллов известна с большой точностью.

Одновременно с развитием точных методов расчета электронных состояний разрабатывались также приближенные методы, имеющие гораздо большее значение в химии твердого тела, чем точные. Например, при обсуждении ковалентных кристаллов для расчета зонной структуры мы будем использовать метод ЛКАО, который впервые был применен Холлом [35] при полном отсутствии каких-либо данных, свидетельствующих в пользу его надежности. Применение метода ЛКАО для объяснения характера химической связи в кристаллах было предпринято группами Коулсона (Коулсон, Редди и Стокер [11]) и Фриделя (Леман и Фридель [36]), а совсем недавно Харрисоном [18], Харрисоном и Чирачи [19] и Ланну и Декарпиньи [37]. Иной подход, основанный на модели почти свободных электронов, уходит своими корнями в анализ зон Джонса, проведенный несколько десятилетий назад Моттом и Джонсом (Мотт и Джонс [38, 39]). Этот метод лежал как в основе анализа свойств ковалентных кристаллов, проведенного Филлипсом и Ван-Вехтенем (наиболее полно описан Филлипсом [26]), так и в основе теории псевдопотенциала, примененной Харрисоном [40] к исследованию природы ковалентной связи. Мы еще вернемся к обсуждению этого подхода после того, как сформулируем теорию псевдопотенциала для простых металлов, а также при обсуждении метода ЛКАО.

Сущность метода ЛКАО в том виде, в котором он был разработан целым рядом вышеупомянутых авторов, заключается в том, чтобы дать количественное описание идеи двухэлектронной связи путем конструирования связывающих орбиталей по аналогии со связывающими орбиталями в молекуле, обсуждавшимися в гл. 1. Наиболее законченным является в этом смысле метод связывающих орбиталей (Харрисон [18], Харрисон и Чирачи [19]), в котором пренебрегается матричными элементами между связывающими и антисвязывающими состояниями, так что при формировании валентной зоны из связывающих состояний энергия не меняется. Затем эта энергия может быть строго и последовательно рассчитана. Подобная процедура позволяет значительно упростить задачу и сформулировать общую теорию ковалентной связи. К сожалению, как показало последующее применение метода связывающих орбиталей (т. е. пренебрежение связью между связывающими и антисвязывающими состояниями), этот метод оказывается *не очень хорошим*, если не вводить поправок. Многие успехи указанной теории были достигнуты лишь благодаря введению в рассмотрение экспериментально измеряемых параметров, автоматически содер-

жащих те поправки, которые не могли быть точно рассчитаны теоретически. В настоящей книге будет рассмотрен общий метод ЛКАО для ковалентных кристаллов, из которого может быть получена относительно простая теория химической связи в кристаллах.

Суть указанного подхода (т. е. пренебрежение взаимодействием между связывающими и антисвязывающими состояниями) аналогична идее, оправдавшей себя при рассмотрении ковалентных кристаллов (рис. 2.3). Это позволяет построить теорию ковалентной связи, исходя из метода ЛКАО. Затем в рассмотрение можно включить поправки или соответствующим образом выбранные параметры, обеспечивая таким образом преимущества метода связывающих орбиталей, хотя последний и не обладает наглядной простотой. Этот метод требует достаточно глубокого понимания строения энергетических зон, чтобы для расчета каждой характеристики вводить нужные приближения и поправки. Поэтому мы начнем с изучения энергетических зон ковалентных кристаллов.

ЗОННАЯ СТРУКТУРА ПРОСТЫХ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Краткое содержание

Для простых тетраэдрических кристаллов с ковалентной связью строятся связывающие орбитали из sp^3 -гибридизованных орбиталей. Энергия связывающих орбиталей выражается через энергию ковалентной связи V_2 и энергию ионной связи V_3 . Расщепление электронных уровней атомов в зоны описывается матричными элементами между различными связывающими состояниями. Для предварительного анализа зонной структуры идеальных кристаллов энергии всех зон при $k=0$ выражаются через матричные элементы из ОПСЭ. При расчете других характеристик использование метода связывающих орбиталей устраняет необходимость искать сами энергетические зоны и позволяет описать характер химической связи в идеальных кристаллах и аморфных твердых телах. Ошибки, возникающие при использовании метода связывающих орбиталей, можно учесть, если построить расширенные связывающие орбитали с помощью теории возмущений. Обе основные характеристики ковалентной связи, степень ионности и степень металличности, определяются через параметры из ОПСЭ. Аналогичный расчет энергетических зон может быть распространен на плоские и нитевидные ковалентные структуры.

При обсуждении простой молекулы этилена было отмечено, что атомы располагаются таким образом, чтобы образовалась наиболее выгодная электронная конфигурация, которая в свою очередь стабилизирует атомную конфигурацию. Примером такого рода являются тетраэдрические кристаллы. Их электронная конфигурация определяется кристаллической структурой. Если мы заставим атомы расположиться иным образом, то можно получить совершенно иную электронную конфигурацию. Например, реализация более плотно упакованной структуры для кремния (либо под давлением, либо в результате плавления) превращает его в металл. В качестве первого шага при изучении тетраэдрических кристаллов следует задать их структуру, геометрию которой можно упростить надлежащим выбором обозначений и системы координат.

3.1. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Начнем с рассмотрения наиболее распространенных кристаллов со *структурой цинковой обманки*, частным случаем которых является кристалл со структурой алмаза. В структуре цинковой обманки атомы цинка образуют *гранецентрированную кубическую* решетку.

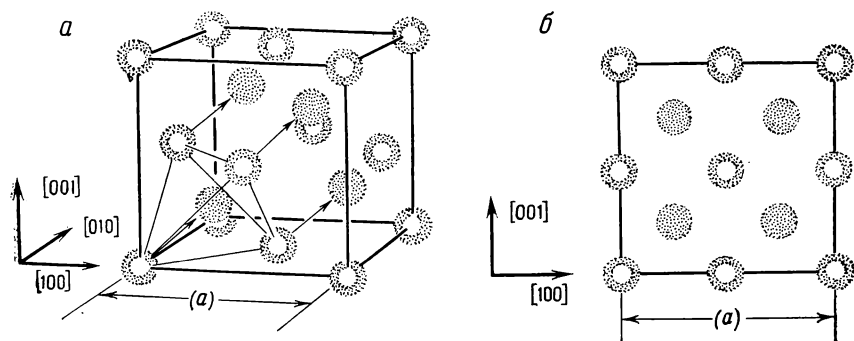


Рис. 3.1. Кристалл со структурой цинковой обманки. *a* — аксонометрическая проекция; *б* — вид вдоль направления $[010]$.

бическую решетку, показанную на рис. 3.1. Эту решетку можно представить как простую кубическую решетку атомов цинка, в центре каждой грани которой также помещены атомы цинка. При этом естественно выбрать декартову систему координат, оси которой направлены вдоль ребер куба. Принято обозначать направление произвольного вектора в кристалле, записывая в квадратных скобках его компоненты вдоль этих осей. Таким образом, вектор $[100]$ направлен вдоль ребра куба, вектор $[110]$ — вдоль диагонали грани куба, а вектор $[111]$ — вдоль пространственной диагонали куба. Хотя, казалось, было бы естественным описывать такую структуру как кристалл, составленный из кубических блоков, повторяющихся в пространстве, важно отметить, что окружение *любого* атома цинка одинаково. Поэтому такой кристалл можно также представить себе состоящим из меньших блоков (*элементарных ячеек*), каждая из которых содержит один атом цинка. В этом случае ребро элементарной ячейки кристалла со структурой цинковой обманки будет не $[100]a$ (a — ребро куба), а $[110] \frac{a}{2}$. Например, вектор $[011] \frac{a}{2}$ является вектором $[110] \frac{a}{2}$.

В кристалле цинковой обманки на каждый атом цинка приходится один атом серы, который сдвинут относительно атома цинка на величину $[111]a/4$ (эти векторы изображены стрелками на рис. 3.1, *a*, где четыре темных кружка представляют атомы серы). Другие атомы серы также смещены на вектор $[111]a/4$ по отношению к оставшимся атомам цинка, но они лежат за пределами куба и поэтому на рис. 3.1 не показаны. Атомы цинка в левом нижнем углу передней грани куба и атомы цинка, лежащие в центрах нижней, левой и передней граней куба, образуют вершины правильного тетраэдра с атомами серы

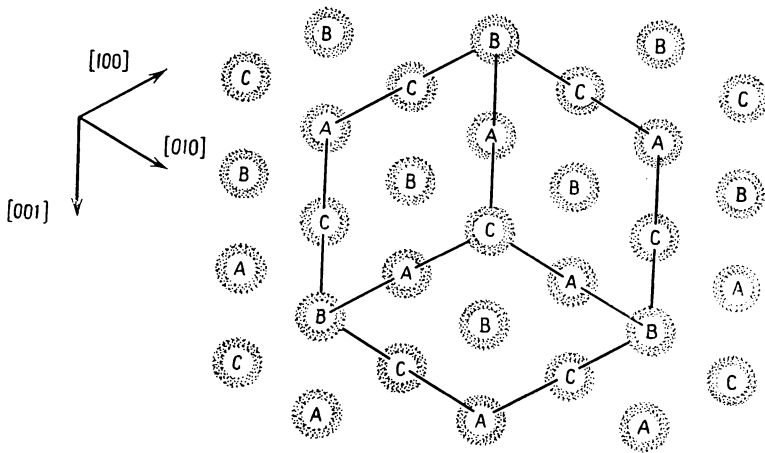


Рис. 3.2. Вид на структуру цинковой обманки вдоль направления $[111]$. Гра-
нецентрированная кубическая решетка вдоль направления $[111]$ имеет такой
же вид.

в его центре. Остальные атомы серы в кристалле цинковой обманки имеют точно такое же тетраэдрическое окружение атомов цинка. Аналогично любой атом цинка окружен атомами серы, лежащими в вершинах правильного тетраэдра. Эти решетки являются взаимно-обратными.

На рис. 3.1, *a* куб изображен в аксонометрической проекции, чтобы показать пространственное расположение атомов. На рис. 3.1, *б* этот куб показан со стороны грани, так как в этом случае, пользуясь большей наглядностью, можно легко записать ординаты каждого из атомов.

Структура алмаза идентична структуре цинковой обманки. Отличие состоит в том, что вместо атомов цинка и серы в узлах находятся одинаковые атомы углерода. При этом, хотя все атомы одинаковые, мы можем различать два типа узлов в зависимости от ориентации тетраэдра, образованного ближайшими соседями. Точно так же можно различать узлы, расположенные на противоположных концах горизонтальных связей в аналогичной двумерной решетке, показанной на рис. 2.3.

Можно рассмотреть еще один способ описания структуры цинковой обманки, если заметить, что все атомы цинка лежат в плоскостях, перпендикулярных оси $[111]$. Глядя на одну из этих плоскостей, мы увидим, что в пределах этой плоскости атомы образуют гексагональную сетку. Эти атомы показаны на рис. 3.2 в виде кружков, отмеченных буквой А. Следующий параллельный слой атомов цинка содержит атомы, помеченные

буквой *B*. Видно, что атомы *A* и *B* расположены в шахматном порядке. Отметим, что если бы первый слой (слой *A*) представлял собой систему плотноупакованных твердых шаров, каждый из которых касался бы шести ближайших соседей, лежащих с ним в одной плоскости, то каждый из атомов следующего слоя, также образующих плотноупакованную структуру, касался бы трех шаров нижнего слоя. Третий слой состоит из атомов, обозначенных буквой *C*. Каждый шар этого слоя касается трех шаров слоя *B*. Следующим слоем будет снова слой *A* и т. д. Таким образом, мы имеем чередование слоев типа *ABCABCABC....* Расположение атомов в слоях *A*, *B* и *C* в шахматном порядке обеспечивает наиболее плотную упаковку твердых шаров. Поэтому гранецентрированная кубическая решетка называется также *кубической структурой с плотной упаковкой*. В кристалле цинковой обманки между любыми двумя слоями атомов цинка расположен слой атомов серы, причем каждый атом серы расположен прямо над соответствующим атомом цинка на высоте, равной $\frac{3}{4}$ расстояния между двумя соседними слоями атомов цинка. Таким образом, слой атомов серы (слой *A'*) расположен от слоя *A* на расстоянии, равном $\frac{3}{4}$ расстояния между слоями цинка *A* и *B* и т. д. Легко убедиться в том, что в такой конфигурации каждый атом одного сорта окружен атомами другого сорта, расположенными в вершинах правильного тетраэдра.

Разобравшись, как устроена кубическая плотноупакованная решетка, легко понять и строение другой тетраэдрической структуры — *структуры типа вюрцита*. При построении плотноупакованной структуры мы могли бы выбрать иное расположение слоев, а именно *ABABABAB*, также представляющее собой плотноупакованный кристалл. Такая структура носит название *гексагональной плотноупакованной структуры*. И гексагональная, и кубическая структуры с плотной упаковкой часто реализуются в металлах. В гексагональных структурах расстояние между атомными плоскостями никогда в точности не равно *идеальному* значению, рассчитанному в приближении твердых шаров. Это связано с тем, что в отличие от кубической структуры с плотной упаковкой наличие идеального расстояния между плоскостями не приводит к увеличению симметрии в гексагональной структуре. Мы также можем построить тетраэдрическую структуру из гексагональной плотноупакованной структуры, если поместим атомы сорта 2 прямо над атомами сорта 1 плотноупакованных плоскостей точно так же, как мы добавляли атомы серы, чтобы получить структуру цинковой обманки. Как и в кристалле цинковой обманки, каждый атом данного сорта в структуре вюрцита окружен атомами другого сорта, расположенными в вершинах правильного тетраэдра. Структурой вюрцита обладают полупроводники с высокой степенью ионности.

В связи с изображением тетраэдрических структур в виде слоев атомов заметим, что в плотноупакованной структуре могут существовать *дефекты упаковки*, т. е. сбой слоев, который, однако, не нарушает плотности упаковки. Например, конфигурация *ABCABABCABC* содержит дефект упаковки между пятым и шестым слоями. В этом случае для получения тетраэдрической структуры в область дефекта упаковки можно ввести атомы другого сорта (например, добавить в решетку цинка атомы серы). Тогда каждый атом будет по-прежнему иметь тетраэдрическое окружение. Такие дефекты в устойчивой системе приводят к увеличению энергии. Однако можно получить метастабильную систему, порядок расположения атомных плоскостей в которой случаен, т. е. *ABACBCACB...*. Эта структура имеет довольно простой тип разупорядочения, не нарушающий тетраэдрическое расположение атомов в ней. Истинно аморфные полупроводники, о которых речь пойдет позже, разупорядочены во всех трех измерениях, что неизбежно ведет к нарушению идеального тетраэдрического расположения атомов.

3.2. СВЯЗЫВАЮЩИЕ ОРБИТАЛИ

Основное предположение, которое мы сделали при обсуждении двухатомных молекул и структуры хлористого цезия, заключалось в том, что волновые функции электронных состояний молекулы могут быть представлены в виде линейной комбинации атомных орбиталей. Нам нет необходимости отступать от этого предположения и теперь, при обсуждении электронных состояний в кристаллах. Волновые функции этих состояний могут быть представлены в виде линейных комбинаций связывающих орбиталей, поскольку те в свою очередь являются линейной комбинацией атомных орбиталей, и наоборот. Связывающие орбитали и атомные орбитали являются эквивалентными представлениями, однако для приближенных расчетов следует исходить из связывающих и антисвязывающих орбиталей, соответствующих заполненным и незаполненным состояниям ковалентного кристалла (как было показано на рис. 2.3).

Используем процедуру, аналогичную отысканию решений обычной системы уравнений. Эта процедура заключается во введении таких новых переменных, представляющих собой линейные комбинации старых переменных, чтобы система распалась на несколько линейно-независимых систем. В этом случае приходится решать системы уравнений меньшего ранга и в конце концов первоначальную систему уравнений можно свести к системам, состоящим из двух уравнений, решение которых может быть найдено по известной формуле для корней квадратно-

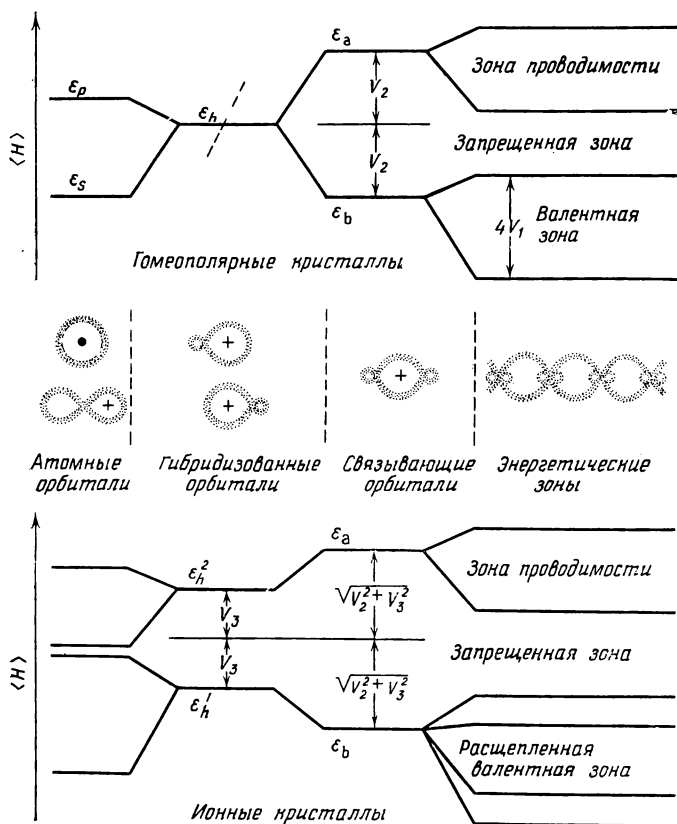


Рис. 3.3. Последовательный переход с помощью метода ЛКАО от атомных s - и p -орбиталей к sp^3 -гибридизованным орбиталам, затем к связывающим орбиталам и, наконец, к энергетическим зонам. Энергетические зоны представляют собой точное решение ЛКАО-задачи.

го уравнения. При использовании связывающих орбиталей этот метод позволяет получить дополнительную информацию, а именно: соответствующий выбор линейных комбинаций указывает на то, какие существенные приближения могут быть сделаны. Таким образом, вначале мы выберем соответствующие линейные комбинации, а затем вычислим по ним матричные элементы гамильтониана, необходимые для расчета энергий связывающих и антисвязывающих состояний. Эти матричные элементы входят в уравнения типа (1.26) в виде коэффициентов. Последовательность описанных шагов проиллюстрирована на рис. 3.3.

Конструирование sp^3 -гибридизованных орбиталей

Линейная комбинация двух p -орбиталей также является p -орбиталью, но с другой ориентацией (см. рис. 2.8). Однако линейная комбинация p - и s -орбиталей (называемая sp -гибридизованной орбиталью) соответствует асимметричному распределению электронной плотности, т. е. такому распределению электронного заряда, которое оказывается вытянутым в направлении оси p -орбитали (см. рис. 3.3). В тетраэдрических кристаллах число sp -гибридизованных состояний, волновые функции которых взаимно ортогональны, равно четырем, а электронная плотность имеет максимумы в направлениях ближайших соседей. Такой выбор состояний является совершенно естественным, и он использовался во многих химических исследованиях (см. работу Коулсона [5], стр. 288—437, свежий обзор и история вопроса; там же на стр. 351 приведен вид линейных комбинаций для других атомных конфигураций, а также для гибридных d -орбиталей). Запишем нормированные волновые функции p -состояний, ориентированных по трем координатным осям, в виде $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$, $|p_z\rangle$. Волновые функции sp^3 -гибридизованных состояний (индекс 3 указывает на то, что вероятность обнаружения электрона в p -состоянии в три раза больше, чем в s -состоянии) выражаются через волновые функции s - и p -состояний и приведены ниже:

$$\begin{aligned} |h_1\rangle &= \frac{1}{2} [|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle], \text{ ориентация вдоль } [111], \\ |h_2\rangle &= \frac{1}{2} [|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle], \text{ ориентация вдоль } [1\bar{1}\bar{1}], \\ |h_3\rangle &= \frac{1}{2} [|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle], \text{ ориентация вдоль } [\bar{1}1\bar{1}], \\ |h_4\rangle &= \frac{1}{2} [|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle], \text{ ориентация вдоль } [\bar{1}\bar{1}1]. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Указанные выше направления соответствуют в каждом случае максимальной электронной плотности. (В кристаллографии принято обозначать отрицательные по отношению к выбранным координатным осям компоненты вектора с помощью черты над значениями индекса проекции.)

Используя условие ортонормированности волновых функций атомных (негибридизованных) состояний, легко показать, что волновые функции гибридных состояний ортонормированы, т. е.

$$\langle h_i | h_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (3.2)$$

В результате любого жесткого поворота этого набора функций в пространстве мы получим новый набор ортонормированных функций, ориентированных по направлениям повернутого правильного тетраэдра.

Эти гибридные орбитали не являются собственными функциями, соответствующими состояниям с заданной энергией. Ожидаемое значение энергии, рассчитанное в соответствии с выражением (1.3), является средней энергией и носит название *энергии гибридного состояния*

$$\epsilon_h = (\epsilon_s + 3\epsilon_p)/4, \quad (3.3)$$

где мы ввели обозначения $\epsilon_s = \langle s | H | s \rangle$ и $\epsilon_p = \langle p_x | H | p_x \rangle = \langle p_y | H | p_y \rangle = \langle p_z | H | p_z \rangle$. Эти величины в кристалле могут слегка отличаться от соответствующих величин, рассчитанных для свободного атома. Измерение энергии электрона в состоянии, описываемом гибридной волновой функцией, показывает, что 25% времени электрон находится в состоянии с энергией ϵ_s и 75% — в состоянии с энергией ϵ_p .

Для ковалентных кристаллов с заметной долей ионности sp^3 -гибридные орбитали, описываемые выражениями (3.1), ориентированы в направлениях ближайших соседей и могут быть сконструированы для каждого сорта атомов, образующих кристалл. Энергия гибридных состояний для различных сортов атомов будет различной. Обозначим меньшую из энергий через ϵ_h^1 , а большую — через ϵ_h^2 . По аналогии с выражением (1.32) определим *энергию ионной связи по гибридным орбиталам* как величину, пропорциональную разности ϵ_h^2 и ϵ_h^1 , т. е.

$$V_3^h = (\epsilon_h^2 - \epsilon_h^1)/2. \quad (3.4)$$

Энергия ионной связи по гибридным орбиталам может быть оценена для любого соединения по энергиям атомных термов, приведенным в табл. 2.2 или в ОПСЭ.

Поскольку гибридные орбитали не являются собственными функциями системы, то гамильтониан может иметь ненулевые матричные элементы между различными гибридными состояниями. Эти матричные элементы можно вычислить, если приравнять нулю матричные элементы гамильтониана по ортогональным *атомным* орбиталам одного и того же атома. В примерах, рассматриваемых в настоящей книге, симметрия системы будет всегда достаточно высокой, что приводит к обращению в нуль матричных элементов между различными атомными состояниями. Величину искомого матричного элемента обозначим через V_1 и назовем *энергией металлической связи*. Для этой величины получим выражение

$$\langle h_i | H | h_j \rangle = -1/4 (\epsilon_p - \epsilon_s) = -V_1. \quad (3.5)$$

Энергия металлической связи зависит от величины sp -расщепления в атоме ($\epsilon_p - \epsilon_s$), т. е. расщепления между теми s - и p -состояниями, из которых построено гибридное состояние. Эта величина в ионных кристаллах для каждого сорта атомов будет иметь свое значение.

Особенно важную роль играет матричный элемент по двум гибридным орбиталям, направленным навстречу друг другу, т. е. участвующим в образовании химической связи между двумя соседними атомами. Назовем величину этого матричного элемента *энергией ковалентной связи по гибридным орбиталям*

$$V_2^h = -\langle h^1 | H | h^2 \rangle = (-V_{ss\sigma} + 2\sqrt{3}V_{sp\sigma} + 3V_{pp\sigma})/4. \quad (3.6)$$

Воспользовавшись данными табл. 2.1, получим для V_2^h значение $4,37 \text{ } \hbar^2/md^2$.

Мы должны провести резкое различие между понятиями, которые мы ввели, и физическими параметрами теории. Определенные выше величины V_2^h и V_3^h энергий связи по гибридным орбиталям в точности соответствуют энергиям ковалентной и ионной связи, введенным при обсуждении химической связи в гл. 1. Они также характеризуют расщепление на связывающие и антисвязывающие состояния и степень ионности связи. Однако вследствие взаимодействия между соседними связями энергия между связывающими и антисвязывающими состояниями при анализе диэлектрических свойств кристаллов берется равной не

$$2(V_2^{h^2} + V_3^{h^2})^{1/2},$$

а другому выражению, вычисляемому в основном по p -орбиталям. Почему это происходит, станет ясным при использовании метода ЛКАО. Хотя понятие энергии ковалентной связи остается в силе и чрезвычайно полезно для дальнейшего анализа, наиболее важные параметры все же отличаются от значений, вычисленных в соответствии с равенствами (3.4) и (3.6).

Чтобы ликвидировать эту двойственность, сохраним определение энергий ковалентной и ионной связи, однако опустим индекс h . Тогда, как показывают строгие расчеты, мы можем по-прежнему считать, что V_2 и V_3 определяются равенствами (3.4) и (3.6). Далее станет очевидным, что некоторые из наиболее важных формул можно также получить непосредственно из упрощенного метода связывающих орбиталей, в котором энергиям ковалентной и ионной связи просто приписываются различные значения V_2 и V_3 . Эти значения можно выразить через параметры из ОПЭСЭ точно так же, как мы получили выражение для V_2^h и V_3^h . Теперь мы можем рассматривать V_2 и V_3 как энергии

ковалентной и ионной связи, принимающие либо значения, определяемые выражениями (3.4) и (3.6), либо другие значения в зависимости от конкретных рассматриваемых свойств.

Конструирование связывающих орбиталей

Теперь вместо пар гибризованных орбиталей мы введем их связывающие и антисвязывающие комбинации. Сделаем это по аналогии с обсуждавшимся в разд. 1.4 случаем простой ионной связи в двухатомной молекуле. Для этого запишем линейную комбинацию двух гибризованных орбиталей в общем виде

$$|\psi\rangle = u_1 |h^1\rangle + u_2 |h^2\rangle \quad (3.7)$$

и минимизируем ожидаемое значение энергии

$$\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{u_1^2 \epsilon_h^1 - 2u_1 u_2 V_{12} + u_2^2 \epsilon_h^2}{u_1^2 + u_2^2} \quad (3.8)$$

по переменным u_1 и u_2 .

Здесь, как и при анализе простых молекул, будем считать, что обе гибризованные орбитали, образующие связь, являются ортогональными, т. е. $\langle h^1 | h^2 \rangle = 0$. Поэтому в знаменателе отсутствует член, пропорциональный $u_1 u_2$. В приложении 2 будет показано, что оба эффекта, которые возникают из-за неортогональности волновых функций, можно учесть, если переопределить энергии ковалентной и ионной связи, а также ввести перекрытие атомных волновых функций различных атомов, которое будет обсуждаться в гл. 7. Точно так же мы оставили в стороне более сложные вопросы, касающиеся электрон-электронного взаимодействия, рассматривая вместо этого средний потенциал, связанный с каждым электроном. Пренебрежение «электронной корреляцией», под которой подразумеваются все аспекты, связанные с электрон-электронным взаимодействием, подробно изучали Хуанг, Мориарти, Шер и Брекенридж [41], Хуанг, Мориарти и Шер [42]. Их вывод заключался в том, что электронная корреляция в основном может быть учтена за счет выбора параметров этой более простой теории.

Процедура минимизации приводит к двум уравнениям

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_h^1 u_1 - V_{12} u_2 &= E u_1, \\ -V_{12} u_1 + \epsilon_h^2 u_2 &= E u_2. \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

Удобно записать эти уравнения через среднюю энергию гибризованного состояния

$$\bar{\epsilon} = (\epsilon_h^1 + \epsilon_h^2)/2 \quad (3.10)$$

и энергию ионной связи, определяемую равенством (3.4). Тогда получим систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} -V_3 u_1 - V_2 u_2 &= (E - \bar{\epsilon}) u_1, \\ -V_2 u_1 + V_3 u_2 &= (E - \bar{\epsilon}) u_2, \end{aligned} \right\} \quad (3.11)$$

решение которой может быть непосредственно найдено и дает величину энергии связывающего состояния

$$\epsilon_b = \bar{\epsilon} - \sqrt{V_2^2 + V_3^2} \quad (3.12)$$

и коэффициенты u_1 и u_2 связывающей орбитали

$$u_1^b = \left(\frac{1 + \alpha_p}{2} \right)^{1/2}, \quad u_2^b = \left(\frac{1 - \alpha_p}{2} \right)^{1/2}. \quad (3.13)$$

Эти коэффициенты выбираются таким образом, чтобы выполнялось условие нормировки $u_1^2 + u_2^2 = 1$. Коэффициент α_p в формуле (3.13) есть степень ионности связи и определяется равенством, совпадающим с (1.37):

$$\alpha_p = V_3 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}. \quad (3.14)$$

Аналогично энергия антисвязывающего состояния, волновые функции которого ортогональны волновым функциям связывающего состояния, равна

$$\epsilon_a = \bar{\epsilon} + \sqrt{V_2^2 + V_3^2}, \quad (3.15)$$

а соответствующие коэффициенты антисвязывающей орбитали определяются выражением

$$u_1^a = \left(\frac{1 - \alpha_p}{2} \right)^{1/2}, \quad u_2^a = - \left(\frac{1 + \alpha_p}{2} \right)^{1/2}. \quad (3.16)$$

Эти преобразования позволяют построить связывающие и антисвязывающие орбитали по s - и p -орбиталям без каких-либо дополнительных приближений. Ожидаемые значения энергии связывающих и антисвязывающих состояний, а также вид орбиталей зависят только от энергии ковалентной связи V_2 и энергии ионной связи V_3 , показанных на рис. 3.3. Однако эти орбитали не являются собственными функциями гамильтониана, и между различными связывающими и антисвязывающими состояниями существуют ненулевые матричные элементы. Решая уравнения для собственных функций, мы фактически осуществляем расщепление связывающих и антисвязывающих состояний в энергетические зоны, как было показано в правой части рис. 3.3 и объяснялось в гл. 2. Фактически если бы нам удалось точно решить указанные уравнения, то сделанные нами преоб-

разования не дали бы ничего нового, так как нам по-прежнему нужно было бы решать систему, состоящую из того же числа уравнений, что и раньше. Однако мы не будем искать точное решение этих уравнений, а используем представление связывающих орбиталей, которое является незаменимым как для расчета параметров, описывающих структуру энергетических зон, так и для понимания физической природы этой структуры.

Математическая формулировка задачи
о конструировании орбиталей

Полезно посмотреть на выполняемое нами конструирование орбиталей с математической точки зрения. Задача об отыскании стационарных энергетических состояний электрона $|\mathbf{k}\rangle$ может быть решена путем замены волновой функции каждого собственного состояния линейной комбинацией атомных волновых функций $|\alpha\rangle$:

$$|\mathbf{k}\rangle = \sum_{\alpha} u_{\mathbf{k}\alpha} |\alpha\rangle. \quad (3.17)$$

Это решение, в основе которого лежит вариационный метод, приводит к системе алгебраических уравнений, аналогичных уравнениям (1.26) для двухатомных молекул

$$\sum_{\alpha} \langle \beta | H | \alpha \rangle u_{\mathbf{k}\alpha} - E_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}\beta} = 0. \quad (3.18)$$

Число таких уравнений для кристалла равно числу атомных волновых функций, или в используемом нами простом описании с помощью метода ЛКАО число уравнений в четыре раза больше числа рассматриваемых атомов.

С математической точки зрения решение этих уравнений сводится к диагонализации матрицы гамильтониана $\langle \beta | H | \alpha \rangle$ с помощью *унитарного преобразования* $U^{-1} H U$, где элементами унитарной матрицы U являются величины $u_{\mathbf{k}\alpha}$. Преобразования, выполняемые для построения связывающих орбиталей, соответствуют последовательности унитарных преобразований, приводящих к новой, опять недиагональной форме матрицы гамильтониана (в точно диагональной форме все *недиагональные элементы матрицы* были бы равны нулю). Эта матрица имеет те же собственные значения, что и исходная матрица. Матрица нового гамильтониана огромна: число столбцов и строк в ней равно 10^{23} . Тем не менее ее можно изобразить графически, как показано на рис. 3.4. Каждая строка и каждый столбец соответствуют связывающей или антисвязывающей орбитали в одной из точек кристалла. Первыми на рис. 3.4 указаны связывающие орбитали (соответствующие верхним строкам и левым

$$H = \begin{pmatrix} \begin{array}{c|c} \text{Связывающие} & \text{Антисвязывающие} \\ \text{орбитали} & \text{орбитали} \end{array} & \begin{array}{c} \begin{array}{cccccccc} \epsilon_b & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \epsilon_b & & & & & & \cdot \\ \cdot & & \epsilon_b & & & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \epsilon_b & \cdot \\ \cdot & & & & & & & 0 \end{array} & \begin{array}{cccccccc} 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ & 0 & & & & & & \cdot \\ & & 0 & & & & & \cdot \\ & & & \cdot & & & & \cdot \\ & & & & \cdot & & & \cdot \\ & & & & & \cdot & & \cdot \\ & & & & & & \cdot & \cdot \\ & & & & & & & 0 \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{Антисвязывающие} \\ \text{орбитали} \end{array} & \begin{array}{c} \begin{array}{cccccccc} 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & 0 & & & & & & \cdot \\ \cdot & & 0 & & & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \cdot & \cdot \\ \cdot & & & & & & & 0 \end{array} & \begin{array}{cccccccc} \epsilon_a & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ & \epsilon_a & & & & & & \cdot \\ \cdot & & \epsilon_a & & & & & \cdot \\ & & & \cdot & & & & \cdot \\ & & & & \cdot & & & \cdot \\ & & & & & \cdot & & \cdot \\ & & & & & & \cdot & \cdot \\ & & & & & & & \epsilon_c \end{array} \end{array} \end{pmatrix}$$

Рис. 3.4. Вид матрицы гамильтониана, использующейся в методе ЛКАО, после преобразования к связывающим и антисвязывающим орбиталям. Диагональные матричные элементы равны либо ϵ_b , либо ϵ_a . Из решения вариационной задачи следует, что недиагональные матричные элементы между связывающими и антисвязывающими орбиталями, расположенными в *одном и том же* месте, равны нулю, а матричные элементы между связывающими и соседними антисвязывающими орбиталями отличны от нуля.

столбцам). Большая часть недиагональных элементов равна нулю, так как матричные элементы по связывающим орбиталям, расположенным далеко друг от друга, пренебрежимо малы. Однако ненулевые матричные элементы можно классифицировать, как показано на рис. 3.4. Выполняемые нами приближения будут соответствовать различным способам учета недиагональных элементов.

Некоторые аспекты теории химической связи в кристаллах касаются деформированных кристаллов или кристаллов с дефектами. В этих случаях использование связывающих орбиталей для описания таких систем будет играть существенную роль. Как было показано в гл. 2 на примере кристалла CsCl, в *идеальном* кристалле описание энергетических зон может быть выполнено сравнительно просто. Для этих кристаллов использование связывающих орбиталей не только не существенно, но и, по сути, неудобно. Тем не менее мы приведем расчет энергетических зон в кристаллах, опирающийся на представление связывающих орбиталей, поскольку он нам понадобится для дальнейших обсуждений. Там, где нам придется иметь дело с матричными элементами, мы воспользуемся базисом ЛКАО. Подробное же рассмотрение энергетических зон в гл. 6 будет основано на связывающих и антисвязывающих орбиталях.

3.3. РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН МЕТОДОМ ЛКАО

Блоховские функции, составленные из связывающих орбиталей

Для большинства тетраэдрических полупроводников точный вид энергетических зон известен. В гл. 6 содержится подробный анализ структуры этих зон, полученных более точными методами, чем те, которые будут здесь обсуждаться. В этом разделе мы построим волновые функции электронных состояний в кристалле по связывающим орбиталям, которые были определены в предыдущем разделе. Процедура конструирования волновых функций аналогична использовавшейся ранее в гл. 2 для анализа зонной структуры CsCl. Там мы имели чрезвычайно простую систему одинаковых орбиталей (*s*-орбиталей ионов хлора) в простой кубической решетке. Каждая орбиталь находилась от любой другой на расстоянии, равном целому числу векторов трансляций решетки *a*, лежащих в направлениях ребер куба. В этом случае можно было сразу же записать линейную комбинацию атомных орбиталей в виде

$$N_p^{-1/2} \sum_i e^{-ik \cdot r_i} |s_i\rangle,$$

где **k** — волновой вектор, характеризующий данное состояние, а $|s_i\rangle$ — атомная орбиталь, относящаяся к атому в узле g_i . Теперь же мы имеем четыре различных типа связывающих орбиталей, изображенных на рис. 3.5, вместо трех различных типов *p*-орбиталей в кристалле CsCl. Соответственно имеются че-

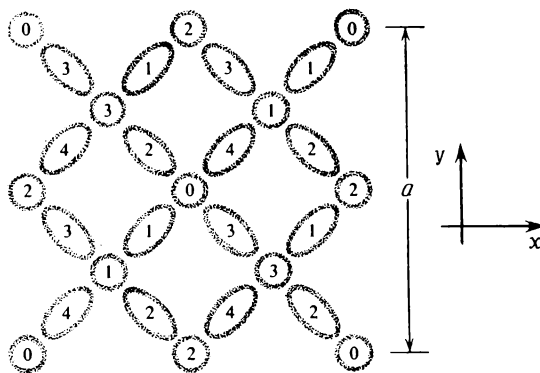


Рис. 3.5. Цифры внутри овалов нумеруют связывающие орбитали в структуре цинковой обманки. Круги изображают атомы, а цифры внутри них показывают расстояние атомов вниз от плоскости чертежа в единицах $a/4$.

тыре различных типа антисвязывающих орбиталей. При конструировании волновой функции некоторого состояния в зоне в виде линейной комбинации восьми различных типов базисных функций остается в силе тот факт, что для любых двух функций одного и того же типа коэффициенты при них связаны множителем

$$e^{ik \cdot (r_i - r_j)},$$

где \mathbf{k} — волновой вектор, характеризующий данное состояние, а \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j — положения атомов, орбитали которых входят в разложение. (Это можно вывести, используя теорию групп и наличие трансляционной симметрии решетки.) Сама по себе симметрия не позволяет определить относительные величины коэффициентов, стоящих при волновых функциях восьми различных состояний. Однако знание трансляционной симметрии позволяет уменьшить размерность матрицы гамильтониана, схематически показанной на рис. 3.4, от $10^{23} \times 10^{23}$ до 8×8 . При этом неразрешимая задача сводится к разрешимой.

Здесь также каждому состоянию можно сопоставить волновой вектор. Для каждого волнового вектора мы построим восемь различных *блоховских волновых функций*: четыре для связывающих орбиталей

$$|\chi_\alpha(\mathbf{k})\rangle = \sum_i e^{ik \cdot \mathbf{r}_i} |b_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\rangle / \sqrt{N_p} \quad (3.19)$$

и четыре для антисвязывающих орбиталей. Здесь величина N_p есть число атомных пар, равное числу связей каждого типа. Вектор \mathbf{r}_i приводится к середине соответствующей связи. Каждое собственное состояние с волновым вектором \mathbf{k} можно записать в виде линейной комбинации блоховских волновых функций с тем же самым волновым вектором:

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\alpha} u_{\alpha} |\chi_{\alpha}(\mathbf{k})\rangle. \quad (3.20)$$

В кристалле CsCl мы до такой степени упростили матричные элементы, что смогли взять в качестве собственных функций простые блоховские функции типа (3.19). Здесь этого сделать нельзя.

В рассматриваемом случае, как и в случае кристалла CsCl, изменение волнового вектора ограничено первой зоной Бриллюэна, но форма этой зоны для кристалла со структурой цинковой обманки и для кубического гранецентрированного кристалла отличается от формы зоны Бриллюэна для CsCl. Эквивалентные связывающие орбитали отличаются на *трансляционные периоды решетки* $[011]a/2$, $[101]a/2$, $[110]a/2$ или на целое

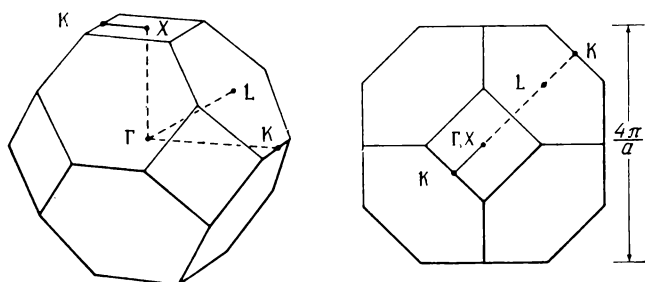


Рис. 3.6. Зона Бриллюэна и точки симметрии для структуры цинковой обманки (а также структуры алмаза и гранецентрированной кубической решетки). Справа показан вид зоны Бриллюэна вдоль направления $[110]$, слева — аксонометрическая проекция.

кратное этих трансляционных периодов. Указанные кристаллографические обозначения были введены в разд. 3.1. Таким образом, добавление к вектору \mathbf{k} , входящему в выражение (3.19), *основных векторов обратной решетки* $[111] 2\pi/a$, $[\bar{1}\bar{1}1] 2\pi/a$ или целого кратного таких векторов приводит к умножению каждого слагаемого в сумме, определяющей блоховскую функцию, на один и тот же множитель. (Это легко проверить.) Эти блоховские функции не являются независимыми, а соответствующие им волновые векторы называются *эквивалентными*. Поэтому нет необходимости рассматривать какой-либо волновой вектор, имеющий меньший по величине эквивалентный волновой вектор. На рис. 3.6 показана зона Бриллюэна для структуры цинковой обманки (совпадающая с зоной Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки), которой мы будем пользоваться. Полное рассмотрение топологии пространства волнового вектора для такой системы выходит за рамки одного параграфа. Читатель, не знакомый с этим вопросом, найдет подробное его изложение в любом курсе физики твердого тела, например в книге Киттеля [43].

Для произвольного волнового вектора в зоне Бриллюэна решение, соответствующее минимуму энергии, определяется минимизацией выражения

$$\langle \psi_{\mathbf{k}} | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle / \langle \psi_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle$$

по u_i . Процедура аналогична использовавшейся ранее в гл. 1 для системы с двумя базисными функциями. Уравнения, аналогичные уравнениям (1.10), имеют вид

$$\sum_{\beta} H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) u_{\beta} = E_{\mathbf{k}} u_{\alpha}, \quad (3.21)$$

где все матричные элементы и собственные числа зависят от \mathbf{k} ; т. е.

$$H_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha}(\mathbf{k}) | H | \chi_{\beta}(\mathbf{k}) \rangle. \quad (3.22)$$

Все восемь решений уравнений (3.21) называются *собственными функциями матрицы* $H_{\alpha\beta}$ и описывают электронные состояния в том приближении, в котором волновую функцию каждого состояния можно взять в виде (3.20).

Обратное преобразование к атомным орбиталям

Теперь мы должны вычислить матричные элементы и затем, решая уравнения (3.21), получить собственные функции и структуру энергетических зон. Однако при нашем методе определения матричных элементов по связывающим орбиталям через матричные элементы по атомным орбиталям из табл. 2.1 пользоваться связывающими и антисвязывающими орбиталями неудобно. Например, глядя на рис. 3.5, заметим, что мы ищем матричные элементы по блоховским функциям, составленным из связывающих орбиталей типа 1 и типа 2. Рассмотрим для примера связывающую орбиталь типа 2. Тогда видно, что существуют матричные элементы между этой орбиталью и ближайшими соседними связывающими орбиталями. Имеются также матричные элементы между рассматриваемой орбиталью и вторыми ближайшими соседними связывающими орбиталями; эти матричные элементы возникают из-за гибридизованных орбиталей двух ближайших соседних атомов, расположенных между указанными связывающими орбиталями. При таком выборе базисных функций утрачивается простота вычислений, которая имела место при учете матричных элементов только между ближайшими соседями. Такой выбор базисных функций тем не менее окажется удобным, когда в главе 7 мы будем искать приближенные решения. Теперь же мы хотим найти точное решение, и поэтому, следуя Чади и Коэну [22], лучше воспользоваться атомными орбиталями в качестве базисных функций. Очевидно, что рассматриваемые представления эквивалентны, поскольку связывающие орбитали записываются в виде суммы атомных орбиталей. В результате преобразования от восьми типов связывающих и антисвязывающих орбиталей к шести p -орбиталям и двум s -орбиталям, соответствующим двум сортам атомов, мы получим систему восьми уравнений типа (3.21), а выражение (3.19) для блоховских функций заменится суммой s -орбиталей эквивалентных атомов (анионов или катионов) в положениях \mathbf{r}_i или суммой одинаково ориентированных p -орбиталей эквивалентных атомов. Удобнее вычислять матричные элементы по таким блоховским функциям. При этом диагонали-

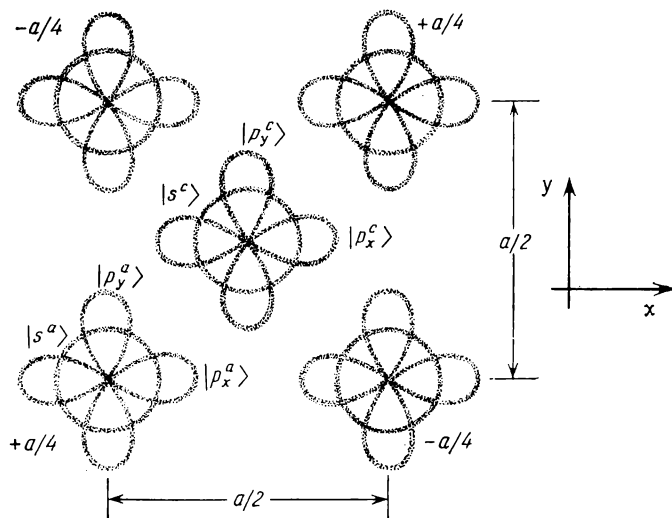


Рис. 3.7. Нумерация атомных орбиталей в структуре цинковой обманки. Центральный атом является атомом металла — катионом, а четыре его ближайших соседа — анионы. Центральный атом лежит в плоскости чертежа, $z=0$. На рис. показаны z -координаты анионов, $\pm a/4$. Орбитали $|p_z\rangle$ не показаны.

зация соответствующей матрицы даст в точности те же самые энергетические зоны, что и диагонализация эквивалентной матрицы, элементы которой вычислены по связывающим и антисвязывающим орбиталям. При таком преобразовании исчезает также обсуждавшаяся выше неоднозначность в определении энергий ковалентной и ионной связи, поскольку все матричные элементы можно теперь в явном виде выразить через матричные элементы по атомным орбиталям.

Чтобы показать атомные орбитали, нарисуем заново несколько связывающих орбиталей, изображенных на рис. 3.5, и ориентируем их по направлениям ребер куба. Для этого достаточно пяти атомов, показанных в правом верхнем углу рис. 3.5. Указанные орбитали изображены на рис. 3.7. Будет считать, что центральный атом является атомом металла.

Матрица гамильтониана

Вначале рассмотрим матричный элемент $H_{\alpha\alpha}(\mathbf{k})$, определяемый равенством (3.22), где обе блоховские функции составлены из p -орбиталей атома металла, ориентированных вдоль оси x . Поскольку в решетке цинковой обманки все ближайшие соседи атома металла являются атомами неметалла, то матричные элементы, соответствующие ближайшим соседям, в расчет

не входят. Матричный элемент $H_{p_x^c p_x^c}(\mathbf{k})$, определяемый равенством (3.22), выражается теперь через сумму N_p p -орбиталей, ориентированных в направлении оси x . Эта сумма делится на N_p , что дает просто энергию ϵ_p^c , где индекс «с» обозначает катион. Аналогично, любой другой диагональный матричный элемент дает просто значение атомного терма. Кроме того, недиагональные матричные элементы $H_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ не связывают блоховские функции данного катиона с блоховскими функциями другого катиона или блоховские функции данного аниона с блоховскими функциями другого аниона.

Рассмотрим теперь матричный элемент $H_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, определяемый равенством (3.22), где индекс α соответствует s -орбитали катиона, а индекс β — s -орбитали аниона. Каждая орбиталь типа $\langle s^c |$, входящая в сумму, которая определяет блоховскую функцию $\langle \chi_\alpha(\mathbf{k}) |$, может образовывать четыре матричных элемента $V_{ss\sigma}$ между рассматриваемой орбиталью и четырьмя соседними орбиталями $|s^a\rangle$, как показано на рис. 3.7. Каждая из этих соседних орбиталей входит в матричный элемент V_{ss} с фазовым множителем, отличающимся от фазового множителя $|s^c\rangle$ -орбитали на величину $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_i}$, где \mathbf{d}_i — расстояние до рассматриваемого соседа. Оба нормировочных множителя $N_p^{-1/2}$ сокращаются с полным числом слагаемых в сумме, определяющей χ_α , что в результате дает

$$\begin{aligned} H_{s^c s^a}(\mathbf{k}) &= V_{ss\sigma} \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{d}_i} = \\ &= V_{ss\sigma} \left[e^{i(k_x+k_y+k_z)a/4} + e^{i(k_x-k_y-k_z)a/4} + \right. \\ &\quad \left. + e^{i(-k_x+k_y-k_z)a/4} + e^{i(-k_x-k_y+k_z)a/4} \right]. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Легко убедиться в том, что матричный элемент $H_{s^a s^c}(\mathbf{k})$ является комплексно-сопряженным данному и фактически в общем случае $H_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = H_{\beta\alpha}(\mathbf{k})^*$. Это означает, что матрица гамильтониана эрмитова.

Аналогично можно убедиться в том, что матричный элемент $H_{p_x^c s^a}(\mathbf{k})$ состоит из четырех членов, каждый из которых получается разложением p_x^c -орбитали на σ - и π -компоненты для каждого из четырех соседей. Матричный элемент между π -компонентой и соседней s -орбиталью равен нулю, а матричный элемент между σ -компонентой и соседней s -орбиталью равен $\pm V_{sp\sigma}/3^{1/2}$. Величина $3^{-1/2}$ является коэффициентом в разложении. Знак матричного элемента зависит от того, каким образом p -орбиталь ориентирована относительно s -орбитали. Этого достаточно, чтобы показать, каким образом вычисляются матричные элементы.

Для каждого матричного элемента мы просто приведем теперь результаты, полученные Чади и Коэном [22]. Ближайшие соседи данного катиона перенумерованы целыми числами. Сответствующие расстояния равны

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{d}_1 &= [111] a/4, \\ \mathbf{d}_2 &= [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] a/4, \\ \mathbf{d}_3 &= [\bar{1}1\bar{1}] a/4, \\ \mathbf{d}_4 &= [\bar{1}\bar{1}1] a/4. \end{aligned} \right\} \quad (3.24)$$

При этом возникают четыре суммы фазовых множителей

$$\left. \begin{aligned} g_0(\mathbf{k}) &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_4}, \\ g_1(\mathbf{k}) &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_4}, \\ g_2(\mathbf{k}) &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_4}, \\ g_3(\mathbf{k}) &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_1} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_2} - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_3} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_4}. \end{aligned} \right\} \quad (3.25)$$

В результате искомые матричные элементы равны

$$\left. \begin{aligned} E_{ss} &= V_{ss\sigma}, \\ E_{sp} &= -V_{sp\sigma}/3^{1/2}, \\ E_{xx} &= 1/3 V_{pp\sigma} + 2/3 V_{pp\pi}, \\ E_{xy} &= 1/3 V_{pp\sigma} - 1/3 V_{pp\pi}. \end{aligned} \right\} \quad (3.26)$$

(Величины, определяемые равенствами (3.25) и (3.26), отличаются от аналогичных величин, используемых Чади и Коэном, множителем 4. Однако конечные матрицы являются эквивалентными, за исключением того, что мы не делаем различия между двумя типами параметров E_{sp} .) Теперь матрицу гамильтониана можно записать в таком виде, как показано в табл. 3.1.

Энергетические зоны

Теперь все параметры определены в деталях. Энергетические зоны могут быть получены как функции \mathbf{k} путем диагонализации матрицы, заданной табл. 3.1, для каждого значения \mathbf{k} . Для произвольного волнового вектора диагонализация производится численными методами, однако для специальных значений волновых векторов, лежащих вдоль направлений симметрии в зоне Бриллюэна, эта процедура может быть выполнена аналитически. Произведем диагонализацию матрицы в аналитической форме для точки Γ , являющейся центром зоны Бриллюэна, $\mathbf{k}=0$. В точке $\mathbf{k}=0$, $g_1=g_2=g_3=0$ и $g_0=4$. Таким об-

Таблица 3.1

Матрица гамильтониана в методе ЛКАО для структуры цинковой обманки. Приведенные параметры определяются из выражений (3.25) и (3.26)

	s^c	s^a	p_x^c	p_y^c	p_z^c	p_x^a	p_y^a	p_z^a
s^c	ε_s^c	$E_{ss}g_0$	0	0	0	$E_{sp}g_1$	$E_{sp}g_2$	$E_{sp}g_3$
s^a	$E_{ss}g_0^*$	ε_s^a	$-E_{sp}g_1^*$	$-E_{sp}g_2^*$	$-E_{sp}g_3^*$	0	0	0
p_x^c	0	$-E_{sp}g_1$	ε_p^s	0	0	$E_{xx}g_0$	$E_{xy}g_3$	$E_{xy}g_2$
p_y^c	0	$-E_{sp}g_2$	0	ε_p^s	0	$E_{xy}g_3$	$E_{xx}g_0$	$E_{xy}g_1$
p_z^c	0	$-E_{sp}g_3$	0	0	ε_p^c	$E_{xy}g_2$	$E_{xy}g_1$	$E_{xx}g_0$
p_x^a	$E_{sp}g_1^*$	0	$E_{xx}g_0^*$	$E_{xy}g_3^*$	$E_{xy}g_2^*$	ε_p^a	0	0
p_y^a	$E_{sp}g_2^*$	0	$E_{xy}g_3^*$	$E_{xx}g_0^*$	$E_{xy}g_1^*$	0	ε_p^a	0
p_z^a	$E_{sp}g_3^*$	0	$E_{xy}g_2^*$	$E_{xy}g_1^*$	$E_{xx}g_0^*$	0	0	ε_p^a

Примечание: расчет производился по формуле из работы [22].

разом, все недиагональные матричные элементы в табл. 3.1 обращаются в нуль, за исключением матричных элементов между s^c - и s^a -состояниями, между p_x^c - и p_x^a -состояниями и т. д. Решение для соответствующих пар блоховских функций получить легко. Энергии этих состояний равны

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{\varepsilon_s^c + \varepsilon_s^a}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_s^c - \varepsilon_s^a}{2}\right)^2 + (4E_{ss})^2}, \\ E &= \frac{\varepsilon_p^c + \varepsilon_p^a}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_p^c - \varepsilon_p^a}{2}\right)^2 + (4E_{xx})^2}. \end{aligned} \right\} \quad (3.27)$$

Состояние, энергия которого определяется вторым равенством, трехкратно вырождено и соответствует одному p_x -, одному p_y - и одному p_z -состоянию. Равенства (3.27) оказываются чрезвычайно важными и в дальнейшем.

Чади и Коэн [22] получили выражения для значений энергии и в других точках зоны Бриллюэна, а также вдоль некоторых направлений симметрии. Эти выражения по форме аналогичны равенствам (3.27), и некоторые из них приведены в тл. 6. Затем Чади и Коэн таким образом подобрали матричные элементы E_{ss} , а также другие матричные элементы, чтобы получить согласие с экспериментально измеренными параметрами энергетических зон алмаза, кремния, германия и некоторых соединений. (В одной из частей их работы были учтены также матричные элементы по атомным орбиталам вторых ближайших соседей; в нашей книге эти матричные элементы не учитыва-

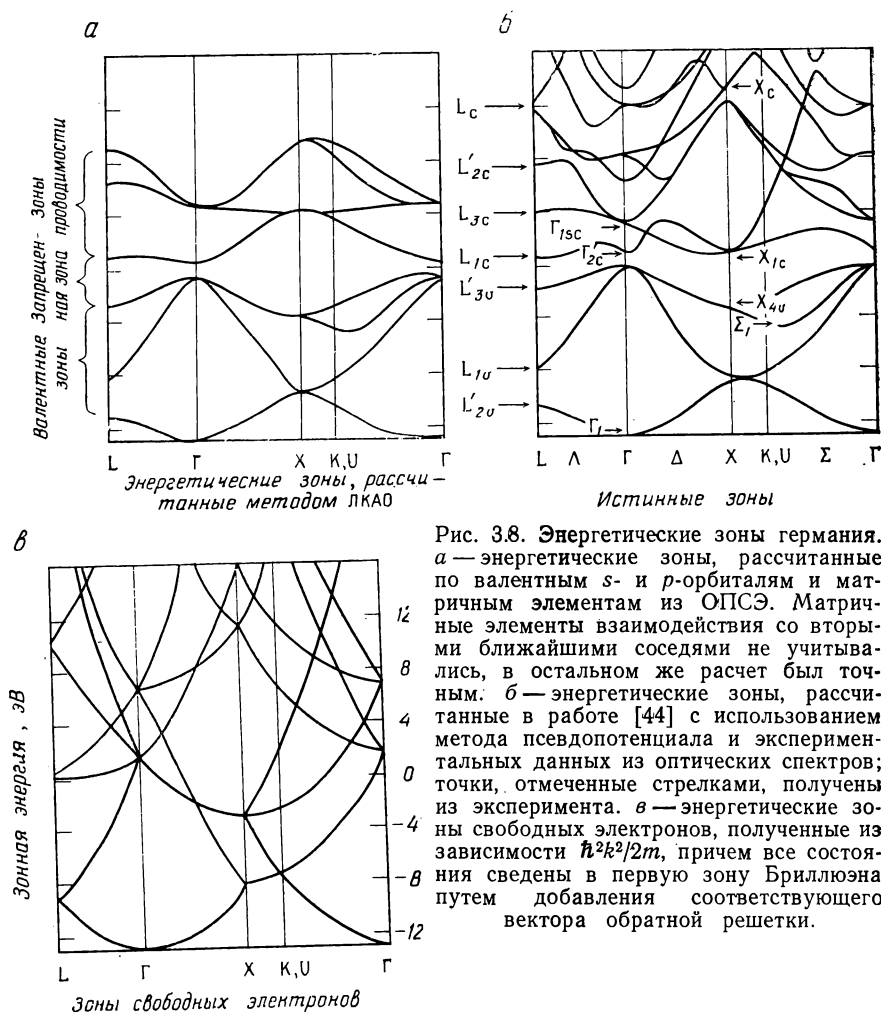


Рис. 3.8. Энергетические зоны германия. *a* — энергетические зоны, рассчитанные по валентным *s*- и *p*-орбиталям и матричным элементам из ОПСЭ. Матричные элементы взаимодействия со вторыми ближайшими соседями не учитывались, в остальном же расчет был точным; *б* — энергетические зоны, рассчитанные в работе [44] с использованием метода псевдопотенциала и экспериментальных данных из оптических спектров; точки, отмеченные стрелками, получены из эксперимента. *в* — энергетические зоны свободных электронов, полученные из зависимости $\hbar^2 k^2/2m$, причем все состояния сведены в первую зону Бриллюэна путем добавления соответствующего вектора обратной решетки.

ются.) Подгонкой своих результатов к данным для германия и кремния они определили параметры, используемые в настоящей книге для вычисления параметров из табл. 2.1 и ОПСЭ. Таким образом, зонная структура германия, приведенная на рис. 3.8, *a*, является в определенном смысле подогнанной к реальным зонам в германии. Сравнение этих кривых с известными из эксперимента энергетическими зонами, изображенными на рис. 3.8, *б*, показывает, что, по крайней мере для нижних зон, согласие очень хорошее.

В то же самое время назвать приведенные результаты лишь *приближением* означает недооценить это достижение. Набор четырех параметров из табл. 2.1 и значений атомных термов из табл. 2.2 (все эти параметры содержатся в ОПСЭ) позволяет с одинаковой простотой и со сравнимой точностью рассчитать энергетические зоны для любого гомеополярного полупроводника или любого соединения со структурой цинковой обманки, не прибегая к ЭВМ, и не требует для данного соединения использования точных расчетов зонной структуры. Лишь для соединений из элементов первого ряда ОПСЭ обнаруживается значительная неточность полученных результатов. Кроме того, как мы уже отмечали при анализе табл. 2.1, теоретические матричные элементы очень близки к значениям, полученным методом подгонки к известным из эксперимента энергетическим зонам. Таким образом, если мы на рис. 3.8,а построим также кривые энергетических зон, рассчитанные только по теоретическим параметрам, то кривые, полученные двумя различными методами, вряд ли можно будет отличить друг от друга.

В германии четыре нижние зоны заполнены электронами и называются валентными зонами. Заметим, что их число можно определить в точках К, U, где эти зоны являются невырожденными. Они отделены от зон проводимости, имеющих большую энергию. В германии зона проводимости имеет минимум в точке L, обозначаемый через L_{1c} и лежащий выше максимума валентной зоны, имеющего место в точке Г'. При расчетах методом ЛКАО получается, что число зон вдвое больше числа электронов, поскольку учтенное число базисных функций вдвое больше числа электронов. Энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости мала по сравнению с шириной валентной зоны. Это указывает на то, что германий на рис. 2.3 лежит ближе к «металлическому» краю последовательности ковалентных кристаллов.

Сравнение энергетических зон, полученных методом ЛКАО, с истинными энергетическими зонами показывает, что простой метод ЛКАО очень точно описывает валентные зоны. Зоны проводимости описываются не так хорошо, однако в качественном отношении правильно. Так как в методе ЛКАО используются восемь базисных функций, это приводит к появлению лишь восьми энергетических зон. Таким образом, в области высоких энергий, где, очевидно, расположено большое количество энергетических зон, хорошие результаты получить невозможно. Использование дополнительных матричных элементов, соответствующих взаимодействию с соседями более дальнего порядка, позволяет осуществить привязку зон в большем количестве точек, однако не увеличивает числа энергетических зон, а улуч-

шение, которое при этом достигается для валентных зон, является несущественным.

Напомним, что хотя построение матрицы гамильтониана в этом разделе основывалось на атомных орбиталях, формулировка этой задачи на языке связывающих и антисвязывающих орбиталей является совершенно эквивалентной и должна привести к тем же самым результатам. Когда мы перейдем к более приближенному описанию энергетических зон, то, чтобы рассчитать другие характеристики, метод связывающих орбиталей будет более удобным.

Интересно также сравнить истинные энергетические зоны с энергетическими зонами свободных электронов, аналогично тому как мы это делали для CsCl. Энергетические зоны свободных электронов показаны на рис. 3.8, в. Замечательным фактом является то, что при низких энергиях наблюдается соответствие между энергетическими зонами свободных электронов и энергетическими зонами, рассчитанными по методу ЛКАО. При высоких же энергиях имеется хорошее соответствие между зонами свободных электронов и истинными энергетическими зонами. Поэтому ясно, что если мы хотим исследовать высокоэнергетические возбужденные состояния, то в качестве отправной точки лучше воспользоваться зонами свободных электронов, а не энергетическими зонами, рассчитанными по методу ЛКАО.

Именно близость энергетических зон свободных электронов и зон, рассчитанных методом ЛКАО, позволила определить теоретические значения матричных элементов, приведенные в табл. 2.1. Первое из равенств (3.27) дает энергетические уровни, обозначенные через Γ'_{2c} и Γ_1 на рис. 3.8, б. В случае гомеоплярного кристалла ($\epsilon_s^c = \epsilon_s^a$) энергетическое расстояние между этими уровнями равно $8E_{ss} = 8V_{ss\sigma}$. Легко определить соответствующее энергетическое расстояние и в случае зон свободных электронов, показанных на рис. 3.8, в. Эта величина легко вычисляется, и она равна

$$9\pi^2\hbar^2/(8md^2).$$

Приравнивая эти две величины и замечая, что $V_{ss\sigma} < 0$, получаем в точности теоретическое значение $\eta_{ss\sigma}$ для тетраэдрического кристалла, приведенное в табл. 2.1. Это значение отличается от величины, полученной методом подгонки, менее чем на 1%. Соответствующий расчет других коэффициентов будет сделан в разд. 18.1. Наиболее существенной особенностью зонной структуры является запрещенная зона, отделяющая валентную зону от зоны проводимости. Она существует при описании в рамках метода ЛКАО, но ее нет в модели свободных электронов.

3.4 МЕТОД СВЯЗЫВАЮЩИХ ОРБИТАЛЕЙ И МЕТОД РАСШИРЕННЫХ СВЯЗЫВАЮЩИХ ОРБИТАЛЕЙ

В любом случае энергетические зоны описывают структуру энергетических состояний кристалла независимо от того, рассчитали ли мы их простым методом ЛКАО или с помощью других методов получили более точные решения. Существуют, однако, две основные трудности, препятствующие использованию определенной таким образом структуры электронных состояний кристалла для понимания характера химической связи в кристаллах. Во-первых, характер химической связи зависит от полной энергии кристалла и, следовательно, от суммы энергий по всем заполненным энергетическим зонам. Такое суммирование можно выполнить только численным способом, поскольку, как мы уже указывали, даже в рамках метода ЛКАО аналитический вид энергетических зон может быть получен лишь вдоль определенных направлений симметрии. В определенном смысле это является недостатком, хотя довольно точное интегрирование по состояниям в энергетических зонах можно осуществить, используя метод, предложенный Джилатом и Раубенхаймером [27] и обсуждавшийся в разд. 2.5, либо остроумный метод особых точек (см., например, работу Балдереша [45] или работы Чади и Козна [46, 47]), который будет рассмотрен в гл. 9. Второе препятствие, однако, является более существенным. Оно заключается в том, что энергетические зоны могут быть рассчитаны только для идеальных кристаллов, в то время как многие интересные аспекты химической связи в кристаллах связаны с наличием поверхностей, дефектов, искажения решетки или примесей. В определенной степени эту трудность можно преодолеть, если, например, ввести в кристалле решетку примесей и произвести расчет энергетических зон, рассматривая увеличенную элементарную ячейку. Однако это можно сделать лишь ценой сложных вычислений. Кроме того, остается некоторая неопределенность в отношении того, насколько обоснованным является использование полученных результатов для описания реальных кристаллов, существующих в природе.

Обе вышеуказанные трудности могут быть полностью преодолены при использовании метода связывающих орбиталей. Применительно к матрице гамильтониана, изображенной на рис. 3.4, *метод связывающих орбиталей заключается в пренебрежении всеми матричными элементами между связывающими и антисвязывающими состояниями*. (Термин «метод связывающих орбиталей» для обозначения данного метода был впервые введен Пантелидесом и Харрисоном [13], хотя, по-видимому, впервые этот метод использовался еще Холлом [35] для

получения аналитического вида зонных структур.) Этот метод позволяет свести матрицу гамильтониана к двум матрицам, из которых одна построена на состояниях валентной зоны, а другая — на состояниях зоны проводимости. Эти матрицы не связаны между собой и могут быть диагонализированы независимо друг от друга. Тем не менее можно показать, что такая диагонализация не изменяет сумму диагональных матричных элементов. Таким образом, сумму всех энергий в валентных зонах можно найти, не производя диагонализацию матрицы. Поэтому, даже если матрица гамильтониана имеет размерность $10^{23} \times 10^{23}$, энергию можно получить последовательным суммированием по связям, а изменение энергии, обусловленное деформацией связей, можно рассчитать, учитывая только те связи, которые затронуты этой деформацией. Эти следствия вытекают из следующего математического утверждения: при унитарных преобразованиях след матрицы гамильтониана не изменяется. Это центральный момент во всем изложении. Поэтому, прежде чем двигаться дальше, необходимо остановиться на нем подробнее.

Волновую функцию k -го состояния валентной зоны можно записать в виде линейной комбинации связывающих орбиталей

$$|k\rangle = \sum_i u_{ki} |b_i\rangle. \quad (3.28)$$

Поскольку матрица гамильтониана эрмитова, то матрица преобразования u_{ki} является унитарной, т. е.

$$\sum_k u_{ki}^* u_{kj} = \delta_{ij}, \quad (3.29)$$

где суммирование должно производиться по всем k . Теперь, подставляя определенные выше волновые функции (3.28), мы можем вычислить ожидаемое значение любого одноэлектронного оператора, например одноэлектронную энергию или одноэлектронную плотность, по связывающим орбиталам. Итак, имеем

$$\langle o \rangle_k = \langle k | o | k \rangle = \sum_{ij} u_{ki}^* u_{kj} \langle b_i | o | b_j \rangle. \quad (3.30)$$

Наконец, мы можем произвести суммирование по всем состояниям в зоне, используя свойство унитарности (3.29), и получить

$$\sum_k \langle o \rangle_k = \sum_{ij} \delta_{ij} \langle b_i | o | b_j \rangle = \sum_i \langle b_i | o | b_i \rangle. \quad (3.31)$$

В интересующих нас случаях оператор o будет означать энергию или электронную плотность, и мы видим, что данные величины могут быть вычислены по простым связывающим орби-

талям, полученным путем алгебраических преобразований формул (3.7) — (3.12). Таким образом, весьма широкий набор физических характеристик можно рассчитать очень простым способом.

Метод связывающих орбиталей позволяет не только значительно упростить задачу о характере химической связи в кристаллах, но также существенно расширяет круг рассматриваемых проблем. Модель связывающих орбиталей (Харрисон [18], Харрисон и Чирачи [19]) послужила основой для более частных теорий, описывающих большое число различных характеристик тетраэдрических кристаллов. К сожалению, матричные элементы (см. рис. 3.4), которые не учитываются в этом методе, не равны нулю, и последующие исследования показали, что ошибки, связанные с таким приближением, могут быть значительными.

Тем не менее метод связывающих орбиталей существует для понимания не только структуры электронных энергетических зон в тетраэдрических кристаллах. Переход от атомных орбиталей к связывающим орбиталам привел к появлению щели между заполненными и пустыми энергетическими уровнями. И поэтому методом связывающих орбиталей можно рассчитать приближенные энергетические зоны. Если затем мы учтем те матричные элементы, которыми пренебрегалось в методе связывающих орбиталей, то это не приведет к *качественному* изменению энергетических зон. В этом отношении метод связывающих орбиталей является *в своей основе* правильным, и поэтому представляется оправданным рассмотрение всех свойств тетраэдрических кристаллов в рамках этого метода. В *количественном* отношении рассматриваемое приближение не всегда отвечает необходимым требованиям. В отдельных случаях этот недостаток может быть устранен за счет соответствующего выбора параметров. В других случаях необходимо вводить поправки. В оставшейся части данного раздела мы рассмотрим, какие следует выбрать параметры и какие необходимо ввести поправки при использовании метода связывающих орбиталей, хотя они и не являются слишком важными для понимания существа рассматриваемых вопросов.

Два возможных выбора энергий ковалентной и ионной связи

Ранее утверждалось, что матрица гамильтониана, приведенная на рис. 3.4, эквивалентна матрице, заданной табл. 3.1, и поэтому энергетические зоны, показанные на рис. 3.8, *a*, совпадают с энергетическими зонами, рассчитанными точными методами. С другой стороны, если данную задачу решать в рамках простейшего метода связывающих орбиталей (результаты экви-

валентны расчетам, приведенным в левой части рис. 6.3, где для германия $V_1^c = V_1^a$), то в результате получим одинаковые по существу решения для валентных зон и зон проводимости с тем лишь отличием, что каждая зона проводимости лежит по энергии выше соответствующей валентной зоны на величину $2V_2^h$. Из рис. 3.8 видно, что такое описание сильно расходится как с истинным видом энергетических зон, так и с зонами, полученными без использования метода связывающих орбиталей. Несмотря на это, мы можем сохранить все наиболее важные преимущества метода связывающих орбиталей, если выберем подходящие параметры.

Если мы хотим вычислить полную энергию путем суммирования (или интегрирования) энергий всех заполненных энергетических зон, то существенным является лишь то, что среднее значение энергии рассчитывается правильно. Очень близкий к рассматриваемому расчет может быть выполнен (за исключением небольших поправок, которые вскоре будут обсуждаться), если мы используем энергию ковалентной связи по гибридизованным орбиталям V_2^h , а для ионных полупроводников — энергию ионной связи по гибридизованным орбиталям V_3^h . Энергия — $(V_2^{h^2} + V_3^{h^2})$ является хорошей оценкой средней энергии валентных зон через среднюю энергию гибридизованного состояния.

С другой стороны, в гл. 4 мы увидим, что диэлектрические свойства кристаллов определяются энергетическими зонами p -типа. Эти зоны, энергия которых определяется вторым из равенств (3.27), становятся вырожденными в точке Г. При расчете диэлектрической восприимчивости и других величин, определяемых диполями на связях, мы подставим в равенства (4.16) и (4.17) значения энергий ковалентной и ионной связи, полученные из второго равенства (3.27), и затем подберем величину расщепления на связывающие и антисвязывающие состояния так, чтобы получить разумные значения вычисляемых величин. В этом случае энергия ковалентной связи оказывается приблизительно в два раза меньше, чем соответствующая величина, рассчитанная по гибридизованным орбиталям. Использование этих значений ковалентной и ионной связи для расчета диэлектрических свойств устраняет самые грубые ошибки, которые возникают при применении метода связывающих орбиталей для расчета этих свойств.

Поправки к полной энергии

Используя значения V_2^h и V_3^h , получим точные значения ϵ для диагональных элементов матрицы, изображенной на рис. 3.4. Однако при использовании метода связывающих орби-

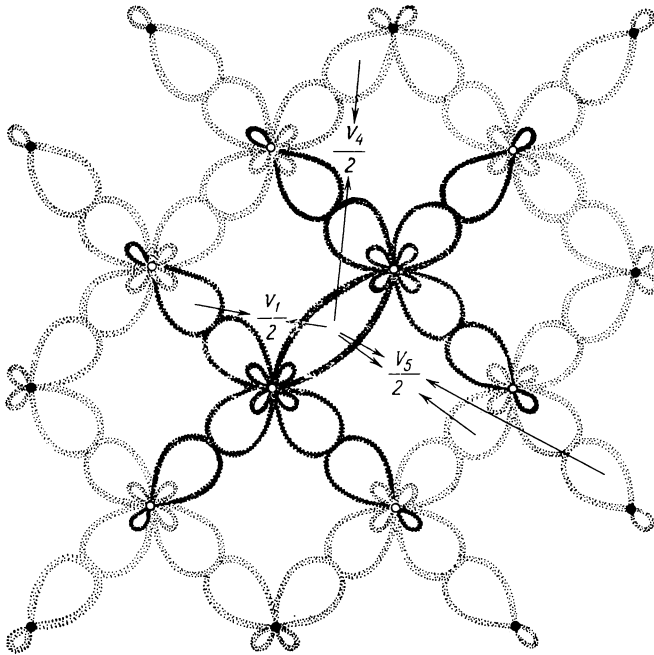


Рис. 3.9. Связывающая орбиталь (в центре) и соседние антисвязывающие орбитали (изображены в виде «восьмерок»), образующие одну расширенную связывающую орбиталь. На рисунке отмечены матричные элементы между центральной орбиталью и ближайшими соседними орбиталями, а также матричные элементы между ней и вторыми ближайшими соседними орбиталями для гомеоплярных полупроводников; они в два раза меньше матричных элементов между соответствующими гибридованными орбиталями. Для кремния полная электронная плотность вероятности на ближайших соседях равна 3%, а на вторых ближайших соседях 1%. Остальные 96% электронов локализованы на центральной орбитали. Поэтому восьмерки, изображающие вторые ближайшие соседние орбитали, показаны более светлыми линиями. По этой же причине далеким окружением из антисвязывающих орбиталей часто пренебрегают.

талей возникают ошибки в определении полной энергии, поскольку в этом методе пренебрегается матричными элементами между связывающими и соседними антисвязывающими орбиталями. Эту ошибку можно почти полностью исключить, учитывая эти матричные элементы по теории возмущений. При этом нужно сконструировать расширенные связывающие орбитали. Вычисляемые по этим орбиталям матричные элементы, которыми мы хотели бы пренебречь, действительно малы. Эти матричные элементы дают меру ошибки, возникающей при пренебрежении матричными элементами между связывающими и антисвязывающими состояниями в первоначальной матрице

(см. рис. 3.4). Эта процедура является довольно сложной, однако, если не вдаваться в подробности, смысл ее может быть понят из рис. 3.9.

Определим *расширенные связывающие орбитали* как связывающие орбитали, в которые внесены поправки по теории возмущений, включающие матричные элементы между связывающими и антисвязывающими состояниями. Эти поправки можно найти, используя равенство (1.16). При этом к каждой связывающей орбитали $|b\rangle$ будет добавлена поправка, включающая в себя матричные элементы V_{ab} между этой связывающей орбиталью и соседними антисвязывающими орбиталями $|a\rangle$:

$$|B\rangle = |b\rangle + \sum_a |a\rangle V_{ab}/(\epsilon_b - \epsilon_a). \quad (3.32)$$

Аналогично *расширенные антисвязывающие орбитали* определяются равенством

$$|A\rangle = |a\rangle + \sum_b |b\rangle V_{ba}/(\epsilon_a - \epsilon_b). \quad (3.33)$$

Конструируя расширенные орбитали, мы получаем новый набор орбиталей. Фактически такое преобразование является унитарным с точностью до членов второго порядка по $V_{ab}/(\epsilon_b - \epsilon_a)$. В методе связывающих орбиталей величинами $V_{ab}/(\epsilon_b - \epsilon_a)$ пренебрегалось. (Теперь же при учете этой величины и возникают поправки.) В унитарности данного преобразования легко убедиться прямым вычислением. Заметим, что, если связывающая орбиталь $|b\rangle$ и антисвязывающая орбиталь $|a\rangle$ расположены в одном месте, то (как и в матрице, изображенной на рис. 3.4) V_{ab} равно нулю. Таким образом, если орбитали $|b\rangle$ и $\langle b'|$ расположены в различных точках, то вклад в $\langle B'|B\rangle$ дают только их общие соседи, и эта величина пропорциональна $[V_{ab}/(\epsilon_b - \epsilon_a)]^2$. То же самое относится и к $\langle A'|A\rangle$. С другой стороны, вклад от общих соседей в $\langle A'|B\rangle$ отсутствует, а вклады от орбиталей $\langle a'|$ и $|b\rangle$ равны по величине и противоположны по знаку, поскольку $V_{ba} = V_{ab}$, а знаменатели имеют противоположный знак. В первом порядке теории возмущений волновые функции остаются ортонормированными, а преобразование от одного набора функций к другому является унитарным.

Можно изобразить расширенную связывающую орбиталь графически. Для некоторой заданной связывающей орбитали $|b\rangle$ имеются отличные от нуля матричные элементы между этой связывающей орбиталью и первыми ближайшими соседними антисвязывающими орбиталями и матричные элементы между ней же и вторыми ближайшими соседними антисвязы-

вающими орбиталями (как уже ранее отмечалось, этим же свойством обладают и матричные элементы между соответствующими связывающими орбиталями), так как отличны от нуля матричные элементы между данной связывающей орбиталью $|b\rangle$ и ближайшими соседними гибридованными орбиталями. Всеми матричными элементами между данной связывающей орбиталью и гибридованными орбиталями, расположенными на больших расстояниях, можно пренебречь. Каждый из указанных выше матричных элементов можно выразить через матричные элементы по атомным орбиталям из табл. 2.1 и величину V_1 из (3.5), если разложить связывающие или антисвязывающие орбитали по гибридованным орбиталям, а те в свою очередь по атомным орбиталям. Такое разложение будет выполнено в гл. 6. Здесь же достаточно просто графически изобразить все орбитали (см. рис. 3.9), образующие расширенную связывающую орбиталь. На рис. 3.9 изображены шесть первых ближайших соседних антисвязывающих орбиталей и восемнадцать вторых ближайших соседних антисвязывающих орбиталей. (Две вторые ближайшие соседние антисвязывающие орбитали наложены друг на друга, поэтому на рис. 3.9 изображены только шестнадцать вторых ближайших соседних антисвязывающих орбиталей.) Полная плотность вероятности электронов (сумма квадратов коэффициентов в выражении для антисвязывающей орбитали) на антисвязывающих орбиталях довольно мала. Это указывает на то, что теория возмущений может дать точные результаты. Однако плотность вероятности не настолько мала, чтобы антисвязывающими орбиталями можно было пренебречь. Довольно запутанная картина расширенной связывающей орбитали может на первый взгляд показаться серьезным усложнением задачи, однако фактически мы можем продолжать анализ, рассматривая только центральную связывающую орбиталь (изображенную в центре рис. 3.9 в виде эллипса) и далекое окружение, которое лишь несколько изменяет параметры теории.

Переход к представлению расширенных орбиталей видоизменяет матрицу гамильтониана, изображенную на рис. 3.4. Чтобы проиллюстрировать рассматриваемый метод, мы вычислим здесь новые матричные элементы для идеального кристалла. Следует иметь в виду, что подобный анализ несложно распространить и на кристаллы с дефектами, если построить для таких систем расширенные орбитали. Вначале мы вычислим диагональный матричный элемент

$$\langle B|H|B\rangle/\langle B|B\rangle$$

(появление знаменателя связано с тем, что функции $|B\rangle$ не нормированы с точностью до членов второго порядка, необхо-

димой для получения диагональных матричных элементов с той же точностью). Для этого, воспользовавшись равенством (3.32), запишем $|B\rangle$ в виде

$$\langle B| = \langle b| + \sum_a V_{ba} \langle a| / (\epsilon_b - \epsilon_a). \quad (3.34)$$

Используя далее обозначения

$$\begin{aligned} \langle b|H|b\rangle &= \epsilon_b, & \langle a|H|a\rangle &= \epsilon_a, \\ \langle b|H|a\rangle &= V_{ba}, & \langle a|H|b\rangle &= V_{ab}, \end{aligned}$$

получим

$$\begin{aligned} \frac{\langle B|H|B\rangle}{\langle B|B\rangle} &= \frac{\epsilon_b + \sum_a 2V_{ba}V_{ab}/(\epsilon_b - \epsilon_a) + \sum_a V_{ab}\epsilon_a V_{ba}/(\epsilon_b - \epsilon_a)^2}{1 + \sum_a V_{ba}V_{ab}/(\epsilon_b - \epsilon_a)^2} = \\ &= \epsilon_b + \sum_a V_{ba}V_{ab}/(\epsilon_b - \epsilon_a) + 0(V_{ba}^3). \end{aligned} \quad (3.35)$$

Это выражение в точности совпадает с выражением для энергии (3.14), полученным по теории возмущений. Матричные элементы V_{ab} таковы, что если бы мы с самого начала воспользовались методом связывающих орбиталей, то именно этими элементами мы бы пренебрегли. Полученные поправки не очень велики. Беря для гомеополярного кристалла обозначения матричных элементов, показанные на рис. 3.9, и учитывая, что

$$\epsilon_b = \bar{\epsilon} - V_2$$

(см. выражение (3.12)), сразу же получаем

$$\begin{aligned} \frac{\langle B|H|B\rangle}{\langle B|B\rangle} &= \bar{\epsilon} - V_2 - \frac{6(V_1/2)^2}{2V_2} - \frac{6(V_4/2)^2}{2V_2} - \frac{12(V_5/2)^2}{2V_2} = \\ &= \bar{\epsilon} - V_2 \left[1 + \frac{3}{4} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 + 0,02 \right]. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Последнее преобразование в (3.36) выполнено с учетом того, что, во-первых, члены, содержащие V_4 и V_5 , можно вычислить через матричные элементы, которые будут приведены в гл. 6, и что, во-вторых, все поправки можно записать через безразмерные коэффициенты, поскольку все рассматриваемые величины изменяются пропорционально d^{-2} . Для алмаза, кремния, германия и олова поправочные коэффициенты к V_2 равны 1,04, 1,08, 1,12 и 1,13 соответственно. Несмотря на свою малость, эти поправки быстро меняются при деформации решетки, и поэтому их нужно учитывать при расчете, например, изменения энергии при деформации (т. е. расчете упругих свойств).

Матричный элемент $\langle A|H|A \rangle$ рассчитывается так же. При этом получается выражение, аналогичное (3.35), в котором лишь переставлены связывающие и антисвязывающие орбитали, что соответствует изменению знака знаменателя и замене ϵ_b на ϵ_a . В результате выражение для энергии антисвязывающего состояния отличается от (3.36) лишь знаком при V_2 . Матричные элементы между расширенными связывающими орбиталями и расширенными антисвязывающими орбиталями, имеющими одно и то же положение, как и прежде (см. рис. 3.4), остаются равными нулю, поскольку для $|a \rangle$ и $|b \rangle$, имеющих одинаковое положение, $\langle a|H|b \rangle$ равно нулю, а для соседних $|a \rangle$ и $|b \rangle$ в выражение, для $\langle a|H|b \rangle$ входят два члена (один со знаменателем $\epsilon_b - \epsilon_a$, а другой со знаменателем $\epsilon_a - \epsilon_b$), которые взаимно уничтожаются.

Матричные элементы между расширенными связывающими и расширенными антисвязывающими орбиталями, имеющими различное положение, не будут вычисляться до гл. 6. Здесь же мы произведем расчет матричных элементов между расширенными связывающими и расширенными антисвязывающими орбиталями в соседних положениях лишь для того, чтобы убедиться, что эти величины не первого (как в матрице, изображенной на рис. 3.4), а второго порядка малости по отношению к $\langle b|H|a \rangle$. А поскольку это члены второго порядка, то ими можно пренебречь (что и подразумевается в методе расширенных связывающих орбиталей).

Рассмотрим затем матричный элемент $\langle B|H|A \rangle$, где центральная орбиталь в $\langle B|$ не совпадает с центральной орбиталью в $|A \rangle$. Если обе эти центральные орбитали достаточно далеко отстоят друг от друга, так что соответствующий матричный элемент $\langle b|H|a \rangle$ равен нулю, то далекое окружение одной расширенной орбитали не будет перекрываться с центральной орбиталью другой расширенной орбитали; т. е. в искомым матричный элемент будут входить только члены, соответствующие перекрытию далекого окружения рассматриваемых расширенных орбиталей и имеющие порядок $V_{ab}^2/(\epsilon_a - \epsilon_b)$. Если же центральные орбитали расширенных орбиталей находятся достаточно близко друг от друга, так что матричный элемент $\langle b|H|a \rangle = V_{ba}$ отличен от нуля, то далекое окружение одной расширенной орбитали будет перекрываться с центральной орбиталью другой расширенной орбитали, что приводит к появлению двух членов $V_{ba}\langle a|H|a \rangle/(\epsilon_b - \epsilon_a)$ и $\langle b|H|b \rangle V_{ba}/(\epsilon_a - \epsilon_b)$. Сумма этих двух членов и непосредственный вклад матричного элемента V_{ba} взаимно уничтожаются, в результате остаются только члены порядка $V_{ab}^2/(\epsilon_b - \epsilon_a)$. В этом фактически и состоит смысл использования расширенных связывающих орбиталей.

Окончательный результат сводится к тому, что из матрицы гамильтониана, вычисленной по расширенным связывающим орбиталям и записанной в таком же виде, как на рис. 3.4, можно найти новые диагональные матричные элементы ϵ_b и ϵ_a (в идеальном кристалле ни один из них не изменяется при переходе от одной связывающей орбитали к другой), новые матричные элементы между различными связывающими орбиталями и новые матричные элементы между различными антисвязывающими орбиталями, а также матричные элементы между связывающими и антисвязывающими орбиталями, которыми можно пренебречь при учете только членов первого порядка по V_{ab} . Применяя вновь теорию возмущений, можно убедиться в том, что эти матричные элементы, имеющие величину порядка V_{ab}^2 , приводят лишь к таким поправкам к энергии, которые имеют величину порядка V_{ab}^4 . Поэтому с хорошей степенью точности ими можно пренебречь.

Определенные нами расширенные связывающие орбитали являются приближением так называемых *функций Ванье*, использующихся в физике твердого тела (см., например, книгу Вайнрайха [48], стр. 127). отождествление расширенных связывающих орбиталей с функциями Ванье проливает свет на используемый здесь метод. Функция Ванье определяется по точным волновым функциям электронных состояний в кристалле ψ_k с помощью преобразования, которое является обратным по отношению к унитарному преобразованию, используемому в методе ЛКАО для получения приближенных собственных функций. Эта процедура легко выполнима для изолированной энергетической зоны, для которой приближенная собственная функция, используемая в методе ЛКАО, выражается только через одну блоховскую функцию (3.19). Тогда волновую функцию локализованного состояния также можно выразить через одну блоховскую функцию. Все это можно выполнить, например, для s -зоны хлора, обсуждавшейся в гл. 2. Запишем приближенную волновую функцию в виде

$$|\psi_k\rangle = N^{-1/2} \sum_i e^{ik \cdot r_i} |s_i\rangle. \quad (3.37)$$

Мы могли бы в свою очередь выразить атомную s -орбиталь через блоховские функции, соответствующие состояниям в рассматриваемой зоне, используя свойство унитарности преобразования:

$$|s_i\rangle = N^{-1/2} \sum_k e^{-ik \cdot r_i} |\psi_k\rangle. \quad (3.38)$$

Интересен тот факт, что, если нам известны точные собственные функции электронов в кристалле, мы можем подставить их в

(3.38), чтобы получить локализованные функции Ванье $|s_i\rangle$. В свою очередь подстановка локализованных функций Ванье в (3.37) дает точные собственные функции электронов в кристалле.

Хотя функции Ванье были впервые введены много лет назад (см. работу Ванье [49]), их применение, за исключением области формального анализа, оказалось ограниченным. Эти функции впервые построили для кремния Каллауэй и Хьюдж [50], однако выбранная ими форма оказалась неудачной. Недавно Е. О. Кейн и А. Б. Кейн [51] построили целый набор функций Ванье для кремния, который очень точно описывает валентные зоны и может служить основой для точного расчета других физических свойств. Аналогичный метод был разработан Тежедором и Верже [52].

Заметим, что функции Ванье, так же как связывающие орбитали и расширенные связывающие орбитали, являются взаимно ортогональными. Это следует из того, что волновые функции электронов в кристалле взаимно ортогональны. Заметим также, что матричные элементы гамильтониана по функциям Ванье, соответствующим различным энергетическим зонам, равны нулю (нам удалось исключить все матричные элементы высших порядков малости введением расширенных связывающих орбиталей), поскольку различные функции Ванье являются линейными комбинациями совершенно независимых наборов собственных функций. Однако имеются матричные элементы по функциям Ванье, соответствующим одной и той же энергетической зоне (аналогичные энергии металлической связи), которые ответственны за расщепление уровней в зоны. Поскольку все параметры нашей теории получаются подгонкой к известным зонным структурам, а не вычисляются в явном виде с помощью атомных волновых функций, мы с уверенностью можем сказать, что наша теория построена на функциях Ванье, а не на атомных орбиталях. Функции Ванье позволяют точно рассчитать зонную структуру.

Однако имеются некоторые существенные различия между расширенными связывающими орбиталями и функциями Ванье. Во-первых, между расширенными орбиталями и энергетическими зонами нет взаимно-однозначного соответствия; четыре орбитали как целое описывают четыре валентные зоны. Это сравнительно незначительное замечание было сделано также Е. О. Кейном и А. Б. Кейном [51]. Тем не менее оно существенно для понимания свойств тетраэдрических кристаллов. Более важным отличием является то, что расширенные связывающие орбитали можно легко построить для кристаллов с дефектами и аморфных твердых тел, в то время как функции Ванье определены только в идеальных кристаллах. Именно это об-

стоятельство позволяет нам использовать расширенные связывающие орбитали для расчета широкого круга физических характеристик твердых тел. При этом мы можем ввести поправки к связывающим орбиталам, возникающие из-за новой атомной конфигурации, и эти поправки оказываются существенными. Третьим важным отличием расширенных связывающих орбиталей является то, что их можно однозначно связать с атомными орбиталями. Это дает возможность связать все рассматриваемые параметры со значениями атомных термов и значениями матричных элементов по атомным орбиталям, которые зависят от длины связи. Поэтому мы будем начинать изучение любого физического свойства с выбора параметров, необходимых для теоретического анализа данного свойства. Самым простым приближением является пренебрежение далеким окружением расширенной орбитали. Затем, чтобы получить по крайней мере полуколичественную теорию, можно непосредственно использовать значения энергий ковалентной и ионной связи, соответствующие связывающим орбиталям. Дальнейшее улучшение теории может быть достигнуто, если учесть влияние далекого окружения по теории возмущений.

3.5. СТЕПЕНЬ МЕТАЛЛИЧНОСТИ

Использование функций Ванье приводит к обращению в нуль матричных элементов между связывающими и антисвязывающими состояниями в матрице, показанной на рис. 3.4. После этого остаются два независимых типа матричных элементов: диагональные матричные элементы ϵ_i , соответствующие так называемым энергетическим уровням Ванье, и матричные элементы между связывающими состояниями, ответственные за расщепление этих уровней в зоны. Основной отличительной чертой ковалентных кристаллов является большая величина расщепления на связывающие и антисвязывающие состояния по сравнению с шириной зон, которые образуются при расщеплении энергетических уровней. С другой стороны, чем меньше энергетическая щель между зоной проводимости и валентной зоной, тем ближе мы находимся к «металлической» области на рис. 2.3. Можно количественно измерить «степень металличности» в ковалентных кристаллах по ширине щели между зоной проводимости и валентной зоной.

Максимум валентной зоны соответствует самому нижнему вырожденному уровню, определяемому равенством (3.27), а минимум зоны проводимости обычно соответствует самому верхнему невырожденному уровню, определяемому тем же равенством. (Это обсуждается в гл. 6.) Вычтем одно значение из другого. Тогда, используя для каждого сорта атомов выражение

(3.5) $\varepsilon_p - \varepsilon_s = 4V_1$ (энергия металлической связи), получим разность энергий, известную под названием «край оптического поглощения» (этот вопрос обсуждается в гл. 4). Эта величина равна

$$E_0 = -2(V_1^c + V_1^a) + \left[\left(\frac{\varepsilon_s^c - \varepsilon_s^a}{2} \right)^2 + (4E_{ss})^2 \right]^{1/2} + \left[\left(\frac{\varepsilon_p^c - \varepsilon_p^a}{2} \right)^2 + (4E_{xx})^2 \right]^{1/2}. \quad (3.39)$$

Если член $2(V_1^c + V_1^a)$, включающий в себя энергии металлической связи, станет больше всех других членов, то энергетическая щель вообще исчезнет. Поэтому приводимое ниже отношение является естественным определением *степени металличности* α_m . Она равна

$$\alpha_m = 2(V_1^c + V_1^a) / \left\{ \left[\left(\frac{\varepsilon_s^c - \varepsilon_s^a}{2} \right)^2 + (4E_{ss})^2 \right]^{1/2} + \left[\left(\frac{\varepsilon_p^c - \varepsilon_p^a}{2} \right)^2 + (4E_{xx})^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (3.40)$$

Эта формула имеет довольно сложный вид, однако фактически она почти совпадает с простой формулой

$$V_1 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2},$$

введенной ранее и записанной через параметры более приближенной теории (см. обсуждение в работе Харрисона [18]). Чтобы убедиться в этом, рассмотрим вначале гомеополярные полупроводники, для которых (3.40) сводится к виду

$$\alpha_m = 4V_1 / (4|E_{ss}| + 4|E_{xx}|). \quad (3.41)$$

Величина $4E_{xx}$ просто является энергией ковалентной связи V_2 и будет рассмотрена в гл. 5. (Она равна половине величины расщепления между трехкратно вырожденными зонами в точке Г). Как E_{xx} , так и E_{ss} зависят только от d . Используя (3.26) и данные ОПСЭ, мы получим, что $E_{ss} = 2,59 E_{xx}$. Тогда (3.41) принимает вид $\alpha_m = 1,11 V_1 / V_2$, что отличается от предыдущего определения степени металличности наличием масштабного множителя 1,11, т. е. различие равно 11%. Эта формула очень хорошо описывает ионные полупроводники. Можно проверкой убедиться в том, что, например, в ряду Ge, GaAs, ZnSe величина $\bar{V}_1 = (V_1^a + V_1^c) / 2$ практически не зависит от степени ионности (\bar{V}_1 лишь немного отличается от определенного выше V_1), а разность $\varepsilon_s^c - \varepsilon_s^a$ приблизительно в два раза больше разности $\varepsilon_p^c - \varepsilon_p^a$, так что оба члена в знаменателе имеют почти одинаковую зависимость от степени ионности. Они имели бы в точности одинаковую зависимость, если бы их отношение равнялось

Таблица 3.2

Энергия металлической связи, энергия ковалентной связи и степень металличности для гомеополярных полупроводников

Элемент	Энергия металлической связи V_1 , эВ	Энергия ковалентной связи V_2 , эВ	Степень металличности α_m
C	2,13	6,94	0,34
Si	1,76	2,98	0,66
Ge	2,01	2,76	0,81
Sn	1,64	2,10	0,87

2,59, а не 2. Таким образом, с очень хорошей степенью точности

$$\alpha_m \approx 1,11\bar{V}_1/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}. \quad (3.42)$$

Подставляя эту приближенную формулу в (3.39), получим край оптического поглощения

$$E_0 \approx 3,60 (V_2^2 + V_3^2)^{1/2} (1 - \alpha_m). \quad (3.43)$$

Когда степень металличности достигает критического значения, равного единице, энергетическая щель должна обращаться в нуль.

Для гомеополярных полупроводников значение степени металличности можно рассчитать, используя точное выражение (3.41) и значения энергий металлической связи из табл. 2.2 и ОПСЭ. Полученные результаты приведены в табл. 3.2. При этом критическое значение степени металличности лишь приближенно равно единице. В гл. 6 будет показано, что ширина щели E_0 в сером олове равна нулю или имеет небольшие отрицательные значения. Там же будут рассмотрены количественные оценки E_0 .

Определенная здесь степень металличности, так же как и степень металличности, введенная ранее и определяющаяся более простой формулой, приблизительно соответствуют *степени металличности*, использовавшейся ранее Музером и Пирсоном [53]. Эта величина также является параметром (определяемым по приведенным выше значениям), который откладывался по оси ординат на схематической фазовой диаграмме, изображенной на рис. 2.6.

3.6. ПЛОСКИЕ И НИТЕВИДНЫЕ СТРУКТУРЫ

Хотя во всех семи последующих главах мы будем рассматривать главным образом простые тетраэдрические структуры, в которых все электроны участвуют в образовании простых двух-электронных связей, желательно рассмотреть два других типа

структур. В этих структурах часть электронов образует двух-электронные связи (и поэтому их можно рассматривать тем же способом, который применялся для тетраэдрических кристаллов), а остальные электроны находятся в чисто p -состояниях, аналогичных π -состояниям двухатомной молекулы, которые рассматривались в гл. 1. Анализ устойчивости таких структур можно найти в работе Фриделя [54]. В таких кристаллах геометрическое расположение двухэлектронных связей является более простым, чем в тетраэдрических кристаллах, и для них можно сформулировать простые хорошо решаемые задачи. (Во многих задачах, расположенных в конце последующих глав, будет изучаться теория химической связи именно в таких более простых системах.)

Графит

Графит имеет простую плоскую структуру, расположение атомов углерода в которой показано на рис. 3.10. Расстояние между ближайшими соседями равно $1,42 \text{ \AA}$ (в алмазе это расстояние равно $1,54 \text{ \AA}$), однако расстояние между соседними плоскостями значительно больше и равно $3,4 \text{ \AA}$. Поэтому при изучении структуры электронных состояний с хорошей степенью точности можно рассматривать каждую плоскость как изолированную систему атомов. Атомные плоскости в этом кристалле расположены одна над другой. (Следующие одна за другой плоскости сдвинуты относительно друг друга в поперечном направлении.)

Структура электронных состояний в графите может быть рассчитана по sp^2 -гибридизованным орбиталям (см. задачу 3.2), ориентированным в направлениях химических связей, и построенным по ним связывающим орбиталям. Меньшая длина связи в графите по сравнению с алмазом и другой состав волновых функций, образующих гибридную орбиталь, приводят к другому значению энергии ковалентной связи V_2 .

На связывающих орбиталях в графите могут разместиться по три электрона в расчете на один атом. Оставшиеся электроны заполняют p -орбитали, ориентированные перпендикулярно к атомной плоскости, показанной на рис. 3.10, и похожие на π -состояния двухатомных молекул, обсуждавшиеся в гл. 1. Эти π -состояния связаны между собой малыми по величине матричными элементами и расщепляются в довольно узкую зону. Число электронов в рассматриваемом кристалле достаточно для того, чтобы заполнить эту зону лишь наполовину (поскольку число состояний удваивается из-за наличия спина). Заполняя лишь нижнюю половину зоны, эти электроны дают малый вклад в энергию связи, фактически настолько небольшой, что

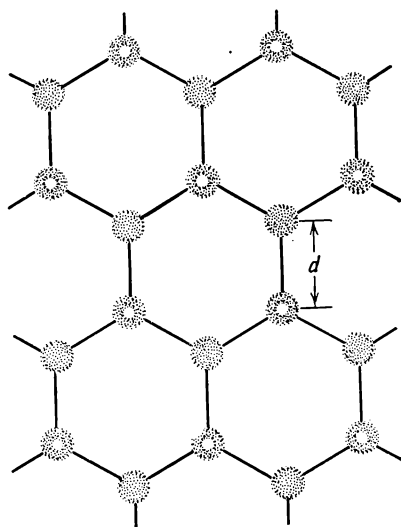


Рис. 3.10. Расположение атомов углерода в одной из кристаллических плоскостей графита. Нитрид бора может образовывать такую же структуру (гексагональная структура BN), в которой атомы В и N, показанные здесь темными и светлыми кружками, чередуются.

они часто называются «несвязывающими» электронами. Химическая связь, при которой заполняется только нижняя часть зоны, больше похожа на металлическую связь, которая будет рассматриваться в гл. 15, чем на ковалентную связь, обсуждавшуюся до сих пор, или ионную связь, которая будет рассматриваться в гл. 13. Указанная химическая связь приводит к уменьшению межатомного расстояния, о котором говорилось выше.

Тот факт, что структура графита является плоской, обусловлен, можно сказать, *пустой* половиной π -зоны, а не ее заполненной частью. Как будет детально показано в гл. 10 в связи с исследованием поверхности, система стремится деформироваться таким образом, чтобы увеличить энергию любого незаполненного гибридного состояния (поскольку в силу унитарности соответствующего преобразования орбиталей сумма энергий заполненных и пустых состояний остается постоянной). Превращение всех орбиталей в орбитали чисто p -типа приводит к оптимальному значению «энергии дегибридизации» и соответственно к появлению плоской структуры. Обычно стремление кристалла принять плоскую конфигурацию связывали с *заполненной* частью энергетических зон, исходя из того, что двойная связь является жесткой и делает плоскую конфигурацию более выгодной. Целесообразно, однако, рассмотреть совершенно

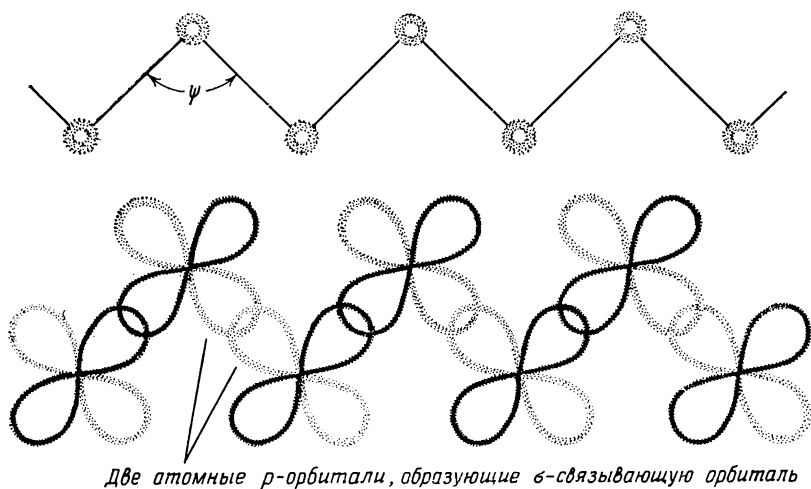
иную причину, обуславливающую образование плоской конфигурации в графите, нежели та, которая определяла плоскую конфигурацию молекулы этилена, обсуждавшуюся в гл. 1. Она была обусловлена кооперативным переходом π -электронов на одинаково ориентированные p -орбитали и одновременным перемещением протонов в одну и ту же плоскость. При анализе молекулы этилена не использовалось понятие энергии дегибридизации и было достаточно анализа в рамках понятия жестких связей.

Оказывается, что в графите отсутствует щель между пустыми и заполненными состояниями, однако число состояний вблизи потолка заполненной части зоны очень мало. Поэтому графит имеет небольшую проводимость металлического типа и называется *полуметаллом*. Соответствующая зонная структура исследуется в задачах 3.3 и 6.1.

Нитрид бора образует такую же структуру, что и графит (см. рис. 3.10). Отличие энергии sp^2 -гибридизованного состояния можно рассчитать по данным из ОПСЭ. Эта величина используется для вычисления соответствующего значения V_3^h . Те же самые свойства, что и для ионных тетраэдрических полупроводников, можно рассмотреть и для слоистых систем. См., например, задачу 3.4. В кристалле нитрида бора π -электроны локализованы в основном на атомах азота, поскольку энергия p -состояний у этих атомов имеет меньшее значение. Тем не менее в этом случае имеется некоторое перемешивание с π -электронами бора (см. задачу 5.2). Наличие в гексагональном кристалле BN матричного элемента V_3 приводит к появлению энергетической щели между заполненными и незаполненными состояниями. Поэтому этот кристалл является полупроводником, а не полуметаллом; π -состояния в нем аналогичны состояниям ионных кристаллов, которые будут рассматриваться в гл. 13.

Халькогениды

Сера, селен и теллур, называемые халькогенидами, имеют по шесть валентных электронов в расчете на один атом. Если расположить эти атомы так, чтобы они имели структуру алмаза, т. е. четырех соседей, то необходимо будет поместить два электрона в антисвязывающие состояния, что энергетически невыгодно. Если расположить эти атомы так, чтобы они имели структуру графита, т. е. трех соседей, то один из «лишних» электронов должен будет находиться в несвязывающем π -состоянии, а другой — в антисвязывающем состоянии, что также энергетически невыгодно. Если же атомы имеют только двух соседей, то заполнения антисвязывающих состояний не происходит и образуется нитевидная структура, показанная на рис. 3.11; причем цепочке «разрешено» принять зигзагообраз-



Две атомные p -орбитали, образующие σ -связывающую орбиталь

Рис. 3.11. Зигзагообразная цепочка атомов, моделирующая нитевидную структуру селена или теллура (вверху). Ниже изображены p -орбитали, образующие соответствующие связывающие орбитали.

ную форму. Структура электронных состояний такой системы может быть легко изучена с помощью метода ЛКАО, что является весьма поучительным. Последние исследования такого рода были выполнены Иоаннопулосом и др. [55] и Шевчиком и др. [56]. Можно легко убедиться в том, что энергия такой структуры стремится к минимальному значению, когда связывающие орбитали образуют между собой угол, равный 90° , что изображено на рис. 3.11. (Аналогичный эффект имеет место на поверхности тетраэдрических полупроводников и в смешанных тетраэдрических кристаллах.) Тогда в низкоэнергетических s -состояниях каждого атома, а также в связывающих состояниях, построенных из p -состояний, оказываются по два электрона. Это приводит к тому, что в несвязывающем π -состоянии каждого атома также оказываются два электрона, а между заполненными и пустыми состояниями образуется энергетическая щель.

Чтобы определить как энергию ковалентной связи, так и энергию ионной связи, мы можем также представить себе систему, в которой чередующиеся атомы в зигзагообразной цепочке имеют различную энергию p -состояния. Такая простейшая структура имеет по существу те же самые свойства, что и тетраэдрический кристалл, и будет очень полезна для иллюстрации теории ковалентных кристаллов. Именно эта структура исследуется в задачах 8.1 и 8.2.

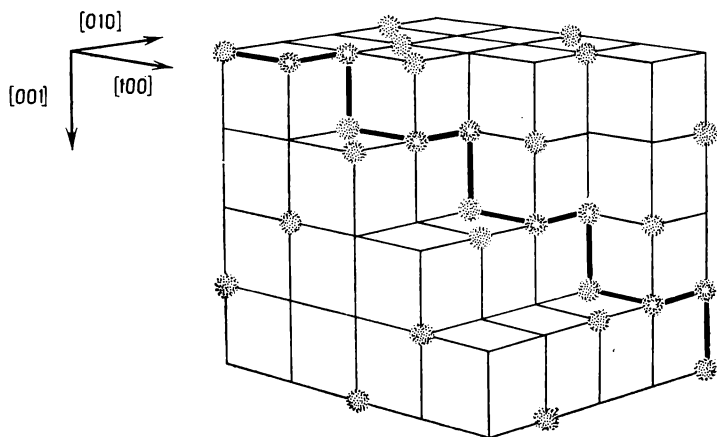


Рис. 3.12. Схематическое изображение структуры селена, показывающее, каким образом зигзагообразная цепочка может быть закручена вдоль направления $[111]$ в простой кубической решетке. Каждый третий атом в спирали является трансляционно-эквивалентным; одна из таких последовательностей эквивалентных атомов показана темными кружками. Можно добавить и другие такие цепочки, так что все атомы, показанные темными кружками, трансляционно-эквивалентны темным атомам в цепочке, причем каждой вершине куба соответствует узел решетки. Затем эта структура может быть деформирована так, чтобы уменьшить расстояние между атомами внутри отдельной цепочки и увеличить одновременно расстояние между различными цепочками, а также увеличить углы между связями до 105° . Тогда получившаяся структура будет соответствовать наблюдаемой структуре кристаллов S, Se и Te.

Заметим, что из анализа структуры электронных состояний в халькогенидах следует, что энергетически выгодным является расположение атомов в цепочке под углом 90° . Однако энергия не меняется при образовании спиральной атомной конфигурации. Тем не менее наблюдаемая структура является спиральной. Это можно понять, обратившись к рис. 3.12. На этом рис. структура закручивается по спирали, совпадающей с ребрами куба. При этом ось спирали оказывается ориентированной вдоль направления $[111]$. Если добавить другие спирали, проходящие через оставшиеся узлы кубической решетки, и затем слегка деформировать получившуюся структуру, то мы получим наблюдаемую структуру селена. Деформация приводит к сближению атомов, принадлежащих одной цепочке, и раздвиганию разных цепочек. Таким образом, имеет смысл описывать ковалентную связь внутри цепочек, а не между ними. Однако, как было показано Иоаннопулосом, Шлютером и Коэном [55] для структуры электронных состояний халькогенидов и Мартином, Луковским и Хелливэллом [57] для колебательных состояний халькогенидов, связью между различными цепочками нельзя пренебрегать. Интересно отметить, что закручивание цепочек приводит к умень-

шению матричных элементов между π -орбиталями соседних атомов (эти матричные элементы обращаются в нуль, если угол закручивания становится равным 90° , как показано на рис. 3.12) и потому к сужению соответствующих несвязывающих π -зон. Если, как в случае графита, эти зоны заполнены лишь наполовину, такое сужение является энергетически невыгодным, и поэтому реализуется плоская конфигурация. Однако, поскольку в халькогенидах эти зоны являются полностью заполненными, структурные изменения несущественны.

Плоские и нитевидные структуры интересны сами по себе, однако исследование структуры электронных состояний и физических свойств таких систем, по-видимому, требует привлечения целой комбинации различных методов, применимых также и в других случаях, а не какой-то единственной системы представлений. Поэтому мы не будем специально изучать эти структуры, а будем использовать их в конце каждой главы лишь в качестве иллюстративных примеров.

ЗАДАЧА 3.1. КРИСТАЛЛ С ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Изобразите вид структуры алмаза вдоль направления $[110]$ аналогично рис. 3.1, б. Заштрихуйте атомы, не лежащие в плоскости чертежа, и проведите линии, соединяющие ближайших соседей.

Если в узлах гранецентрированной кубической решетки поместить шары, то какая доля пространства будет заполнена шарами в случае плотной упаковки? Эта доля называется коэффициентом упаковки.

Чему равен коэффициент упаковки для структуры алмаза?

ЗАДАЧА 3.2. ГИБРИДИЗОВАННЫЕ ОРБИТАЛИ И СВЯЗЫВАЮЩИЕ ОРБИТАЛИ В ГРАФИТЕ

Структура графита обсуждалась в разд. 3.6 и изображена на рис. 3.10. Если мы выберем p_x -орбитали ориентированными перпендикулярно плоскостям графита (состояния, соответствующие этим орбиталям, становятся π -состояниями), то можно перейти к построению σ -зон из s -, p_x - и p_y -орбиталей почти по аналогии с построением зон в структуре алмаза.

а. Постройте sp^2 -гибридизованные орбитали по аналогии с гибридными орбиталями (3.1) в структуре алмаза, выбирая при этом коэффициенты таким образом, чтобы искомые гибридные орбитали были ортонормированы и ориентированы в направлениях трех соседей, лежащих в этой же плоскости.

б. Вычислите энергию гибридного состояния по энергиям атомных s - и p -состояний. Вычислите также величину $-V_1$, т. е. матричный элемент гамильтониана между гибридованными состояниями, относящимися к одному и тому же атому, используя выражение (3.5). Указанные значения можно вычислить, используя параметры из ОПСЭ.

в. Матричные элементы между двумя гибридованными орбиталями, образующими связь, V_2^h , также можно вычислить, используя параметры $V_{ss\sigma}$, $V_{sp\sigma}$ и $V_{pp\sigma}$ для $d=1,42$ Å из ОПСЭ. Сделайте построение, аналогичное левой верхней части рис. 3.3, и покажите, каким образом из отдельных энер-

гетических уровней формируются энергетические зоны. При этом можно считать, что π -зоны совпадают с атомными p -уровнями; расщеплением атомных уровней в энергетические зоны пренебрегается.

ЗАДАЧА 3.3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ В ГРАФИТЕ

В структуре графита, так же как и в структуре алмаза, каждую блоховскую волновую функцию в точке $\Gamma(k=0)$ в рамках метода ЛКАО можно записать в виде суммы орбиталей только одного типа; например, одна из блоховских функций может быть представлена в виде умноженной на нормировочный множитель $(2N_p)^{-1/2}$ суммы p -орбиталей, ориентированных в направлении оси x , лежащей в атомной плоскости графита. Другая блоховская функция определяется аналогичной, но взятой со знаком минус суммой p -орбиталей атомов, находящихся в узлах другого сорта в элементарной ячейке. (Вы убедитесь в том, что построенная блоховская функция соответствует связывающему низкоэнергетическому состоянию.) Для структуры графита определите по аналогии с выражением (3.27) энергии всех восьми энергетических зон в точке Γ . Обозначьте соответствующими индексами валентную σ -зону, валентную s -зону, π -зону проводимости и т. д.

Для сравнения на рис. 3.13 показаны те же энергетические зоны, рассчитанные Пэйнтером и Эллисом [58]. Нулевой уровень энергии выбран таким образом, чтобы облегчить сравнение. Из этого сравнения напрашивается вывод, что мы в нашем случае, вероятно, завысили значение коэффициента $V_{pp\sigma}$ вдвое. Это, по-видимому, связано с тем, что углерод является элементом первого ряда периодической системы элементов.

ЗАДАЧА 3.4. СТЕПЕНЬ ИОННОСТИ ПО ГИБРИДИЗОВАННЫМ ОРБИТАЛЯМ В ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЕ

Рассмотрите гексагональную структуру нитрида бора, изображенную на рис. 3.10. Определите для этой структуры значения энергий ковалентной и ионной связи по гибридным орбиталям по аналогии с соответствующими

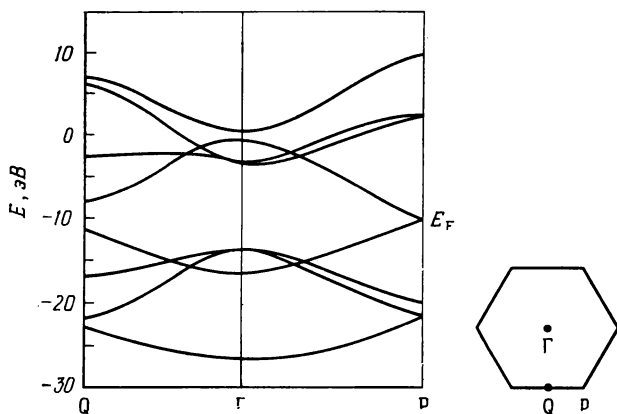


Рис. 3.13. Энергетические зоны графита, рассчитанные в работе [58] для изолированной кристаллической плоскости графита. Нулевое значение энергии приблизительно соответствует энергии ϵ_p из ОПСЭ. Точки симметрии в зоне Бриллюэна показаны справа.

ми выражениями (3.4) и (3.6), полученными для тетраэдрических кристаллов. Сравните степень ионности, рассчитанную по найденным выше значениям энергий ковалентной и ионной связи со степенью ионности для тетраэдрической структуры BN, приведенной в табл. 7.2. Выберите при этом d такое же, как в графите: $d=1,42$ А. Обратите внимание, что различие для многих величин обусловлено тем, что в рассматриваемом случае гибридизованные орбитали имеют вид sp^2 , а не sp^3 .

Краткое содержание

Оптические методы используются для исследования особенностей зонной структуры кристаллов. При этом основной характеристикой является отклик кристалла на электромагнитное поле, частота которого настолько велика, что движением самих атомов можно пренебречь. Мерой рассматриваемого отклика системы является диэлектрическая восприимчивость, имеющая вещественную и мнимую части, которые связаны между собой соотношениями Крамера — Кронига. Величина мнимой части (ответственной за поглощение) при любой энергии кванта (равной произведению постоянной Планка на частоту) зависит от плотности занятых и свободных электронных состояний, расстояние между которыми равно энергии кванта, и от силы осциллятора, характеризующей связь этих состояний. Обе эти характеристики можно сразу же определить, как только будет найдена структура энергетических зон. Структура спектра поглощения непосредственно связана с параметрами из ОПСЭ. Однако, чтобы получить абсолютные значения коэффициента поглощения или вещественную часть диэлектрической восприимчивости, в выражение для силы осциллятора требуется ввести масштабный параметр γ . При расчете этих величин, так же как и при расчете других диэлектрических характеристик, матричные элементы, использующиеся для определения энергий ковалентной и ионной связи, V_2 и V_3 вычисляются, исходя из p -орбиталей, а не из sp^3 -орбиталей.

Большинство физических характеристик твердых тел отражает реакцию кристалла на некоторое внешнее воздействие в виде электромагнитного поля или механической силы. Отклик электронов на воздействие электромагнитного поля так тесно связан со структурой энергетических зон, что имеет смысл начать рассмотрение именно с этого вопроса. Мы изучим явления поглощения и отражения света, а также обычные диэлектрические и диамagneticные свойства твердых тел. Когда на ионный полупроводник действует постоянное или медленно меняющееся электрическое поле, то оба сорта атомов в решетке смещаются относительно друг друга. Это определяет решеточный вклад в диэлектрическую проницаемость вдобавок к электронному вкладу. Мы отложим рассмотрение этого вопроса до гл. 9, где будут изучаться механические свойства твердых тел, и ограничимся здесь рассмотрением частот, которые значительно превосходят частоты колебаний кристаллической решетки, лежащие в инфракрасной области спектра. Поэтому реакцией самой решетки в этом случае можно пренебречь. Мы рассмотрим зависимость различных свойств кристалла от частоты возбуждающего света; при этом

нижняя граница изменения частоты лежит ниже характерных энергий возбуждения *электронов*, но по-прежнему выше *колебательных* частот кристалла. В ковалентных кристаллах электронный отклик на возмущение довольно велик, и поэтому полученные результаты приближенно описывают также и случай статического электрического поля.

4.1. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Вначале рассмотрим случай пространственно-однородного электрического поля. Сюда относится и поле световой волны. Оно может считаться однородным, поскольку длина волны света намного больше постоянной решетки. Из этого следует, что результирующее поле внутри кристалла также является однородным, хотя, очевидно, даже в том случае, когда приложенное к кристаллу поле однородно, поле внутри каждой элементарной ячейки меняется. Это связано с тем, что на поле вблизи каждой химической связи оказывает воздействие поляризация соседней связи. Поправки от такого взаимодействия называются *поправками на действующее поле*; они рассматривались целым рядом авторов, например Декарпиньи и Ланну [59], Ланну [60], Луи, Челиковским и Коэном [61], Ханке и Шэмом [62]. Поправки на действующее поле могут уменьшить статическую диэлектрическую проницаемость на величину порядка 10%. Несмотря на это, указанные поправки не будут рассматриваться здесь в деталях. Пренебрежение эффектами действующего поля эквивалентно предположению, что электрическая поляризация, возникающая при переносе заряда от одной связи к другой по всему кристаллу, происходит без локального искажения распределения заряда. Именно в таком виде мы и представляем себе рассматриваемую систему.

Реакция кристалла на действующее внутри него электрическое поле \mathcal{E} называется плотностью электрической поляризации \mathbf{P} . Вначале мы рассмотрим плотность поляризации, линейную по электрическому полю (это имеет место для малых полей, где членами порядка \mathcal{E}^2 , \mathcal{E}^3 , ... и т. д. можно пренебречь). Коэффициент пропорциональности между ними называется диэлектрической восприимчивостью χ , так что

$$\mathbf{P} = \chi(\omega) \mathcal{E}, \quad (4.1)$$

где χ есть функция циклической частоты ω , определяющей периодическое изменение электрического поля во времени. Поскольку мы ищем только линейный член поляризации по полю, то при любой временной зависимости электрического поля можно выполнить преобразование Фурье и, используя равенство (4.1), проанализировать линейные зависимости для отдельных

фурье-компонент. Таким образом, условие монохроматичности не ограничивает общности рассуждений. Вследствие линейности соотношения (4.1) мы можем также записать временную зависимость электрического поля в виде $e^{-i\omega t}$ (понимая при этом, что физический смысл имеет только вещественная часть этой величины). Тогда, если фаза поляризации отличается от фазы электрического поля, диэлектрическая восприимчивость будет комплексной величиной; при этом, если в диэлектрическую восприимчивость входит фазовый множитель $e^{i\varphi}$, поляризация содержит $\exp[-i(\omega t - \varphi)]$ (опять же, поскольку смысл имеет только вещественная часть). Поэтому поляризация имеет сдвиг по фазе относительно электрического поля на φ . Комплексная диэлектрическая восприимчивость может быть записана в виде

$$\chi(\omega) = \chi_1(\omega) + i\chi_2(\omega) \quad (4.2)$$

и может быть получена также на основе структуры энергетических зон. При этом электрическое поле рассматривается как возмущение. Эта процедура довольно проста, и с ее помощью можно получить все необходимые формулы. При этом, однако, чтобы получить известные значения физических величин в предельных случаях, необходимо соблюдать осторожность в вычислениях. Дело в том, что дальнедействующая природа кулоновского взаимодействия может привести к различным конечным результатам в зависимости от последовательности, в которой устремляются к бесконечности длина волны и размеры кристалла. Дополнительные усложнения возникают из-за временной зависимости электрического поля, так как при этом необходимо пользоваться теорией возмущений, зависящих от времени, а не равенством (1.14), которое мы использовали до сих пор. Для этого запишем возмущение к гамильтониану, возникающее из-за наличия электрического поля, и затем получим выражение для χ_2 , соответствующее оптическому поглощению. Эта процедура вполне разумна и понятна. Затем можно по величине χ_2 найти χ_1 и убедиться в том, что в пределе низких частот выражение для χ_1 сводится к формуле, аналогичной (1.14) для возмущения, не зависящего от времени.

Наиболее удобно учесть электрическое поле, добавляя к оператору импульса в гамильтониане член $+e\mathbf{A}/c$, где векторный потенциал \mathbf{A} связан с электрическим полем следующим образом:

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = i \frac{\omega}{c} \mathbf{A}.$$

Аналогичная процедура используется ниже при вычислении статической магнитной восприимчивости, разд. 5.5. В рассматриваемом случае возмущение имеет вид

$$(e/2mc) 2\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = -(e\hbar/m\omega) \mathcal{E} \cdot \nabla.$$

Плотность поляризации или, например, плотность тока, может быть рассчитана по теории возмущений (см., например, книгу Харрисона [63], стр. 354). При этом для мнимой части диэлектрической восприимчивости χ_2 получаем выражение

$$\chi_2(\omega) = \frac{\pi}{\Omega} \sum_{\substack{\mathbf{k} \text{ (заполненные)} \\ \mathbf{k}' \text{ (пустые)}}} |\langle \Psi_{\mathbf{k}'} | \frac{e\hbar}{m\omega} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega). \quad (4.3)$$

Направим электрическое поле по оси x и предположим, что вектор поляризации параллелен электрическому полю. Для кубических кристаллов диэлектрическая восприимчивость не зависит от направления электрического поля. Индекс \mathbf{k} , по которому производится суммирование, нумерует состояния валентной зоны с обоими спинами, а индекс \mathbf{k}' — все состояния зоны проводимости с одним и тем же спином.

Смысл формулы (4.3) совершенно ясен, и она может быть почти сразу же написана на основании известного «золотого правила» квантовой механики Ферми (см., например, книгу Шиффа [1], стр. 314). Поглощение света обусловлено тем, что матричный элемент возмущения, связанного с электрическим полем, между заполненными и пустыми состояниями становится отличным от нуля. Поглощение, однако, может произойти только между такими двумя состояниями, энергетический интервал между которыми равен $\hbar\omega$. При этом поглощается один фотон и происходит переход с сохранением энергии. Следует также отметить, что в идеальном кристалле рассматриваемые матричные элементы возмущения обращаются в нуль, если волновые векторы в зоне Бриллюэна для связанных состояний не равны друг другу, т. е. переходы должны происходить только между теми состояниями, которые лежат на одной вертикальной линии на диаграмме, показанной на рис. 3.8. Более полное описание явления поглощения будет дано позже.

Вещественная и мнимая части диэлектрической восприимчивости связаны между собой соотношениями Крамерса — Кронига. (Вывод этих соотношений приведен в книге Киттеля [43], стр. 324; при этом Киттель использует аналитическое продолжение диэлектрической восприимчивости в комплексную область.) Одно из соотношений Крамерса — Кронига имеет вид

$$\chi_1(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \chi_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (4.4)$$

Буква P (principal) означает, что необходимо брать только главное значение интеграла. Особый интерес представляет поведение вещественной части диэлектрической восприимчивости в

пределе малых частот. Положим в (4.4) $\omega=0$ и подставим вместо χ_2 выражение (4.3). Тогда, воспользовавшись при интегрировании по ω' наличием дельта-функции, получим следующее выражение:

$$\chi_1(0) = \frac{2\hbar^4 e^2}{m^2 \Omega} \sum_{\substack{\mathbf{k} \text{ (заполненные)} \\ \mathbf{k}' \text{ (пустые)}}} \frac{|\langle \psi_{\mathbf{k}'} | \frac{\partial}{\partial x} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle|^2}{(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}})^3}. \quad (4.5)$$

Это, по-видимому, наиболее полезное выражение для диэлектрической восприимчивости. Его можно переписать в виде, соответствующем по форме выражению теории возмущений (1.14). Для этого воспользуемся одним из соотношений квантовой механики (см. [1], стр. 404), применимым в тех случаях, когда волновые функции электрона локализованы и матричные элементы величины x не расходятся, т. е.

$$\langle a | x | b \rangle = \{\hbar^2 / [m(\epsilon_b - \epsilon_a)]\} \langle a | \partial / \partial x | b \rangle. \quad (4.6)$$

Тогда равенство (4.5) принимает вид

$$\chi_1(0) = \frac{2e^2}{\Omega} \sum_{\substack{\mathbf{k} \text{ (заполненные)} \\ \mathbf{k}' \text{ (пустые)}}} \frac{|\langle \psi_{\mathbf{k}'} | x | \psi_{\mathbf{k}} \rangle|^2}{\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}}}. \quad (4.7)$$

Завершая анализ выражения для диэлектрической восприимчивости, отметим, что приложенное электрическое поле \mathcal{E} соответствует возмущающему потенциалу $e\mathcal{E}x$. Таким образом, сдвиг энергии \mathbf{k} -состояния может быть записан в виде

$$e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{\mathbf{k}'} |\langle \psi_{\mathbf{k}'} | x | \psi_{\mathbf{k}} \rangle|^2 / (\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'}).$$

Следовательно, правая часть (4.7) равна взятому со знаком минус удвоенному сдвигу плотности энергии электронов, деленному на \mathcal{E}^2 . С другой стороны, сдвиг плотности энергии электронов может быть прямо записан через диэлектрическую восприимчивость. Он равен сумме работы, совершаемой полем над диэлектриком, т. е.

$$\int \mathcal{E} \cdot d\mathbf{P} = \chi \mathcal{E}^2 / 2,$$

и конечной электростатической энергии

$$-\mathcal{E} \cdot \mathbf{P} = -\chi \mathcal{E}^2.$$

В результате имеем $-\chi \mathcal{E}^2 / 2$. Отсюда следует, что и левая часть (4.7) также равна взятому со знаком минус удвоенному сдвигу плотности энергии электронов, деленному на \mathcal{E}^2 . И поэтому раз-

личные выражения для диэлектрической восприимчивости, приведенные выше, согласуются с обычной теорией возмущений, т. е. с выражением (1.14).

Следует записать диэлектрическую восприимчивость также в несколько другой форме, которая часто встречается в физической литературе и очень удобна для дальнейшего описания. *Безразмерная сила осциллятора* $f_{k'k}$ определяется выражением

$$f_{k'k} = 2\hbar^2 |\langle \psi_{k'} | \partial/\partial x | \psi_k \rangle|^2 / m (\epsilon_{k'} - \epsilon_k). \quad (4.8)$$

Равенства (4.3) и (4.5) могут быть записаны через безразмерную силу осциллятора в виде

$$\chi_2(\omega) = \frac{\pi \hbar e^2}{2m\omega\Omega} \sum_{\substack{k \text{ (заполненные)} \\ k' \text{ (пустые)}}} f_{k'k} \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k - \hbar\omega). \quad (4.9)$$

и

$$\chi_1(0) = \frac{\hbar^2 e^2}{m\Omega} \sum_{\substack{k \text{ (заполненные)} \\ k' \text{ (пустые)}}} \frac{f_{k'k}}{(\epsilon_{k'} - \epsilon_k)^2}. \quad (4.10)$$

Полный расчет диэлектрической восприимчивости требует знания как сил осцилляторов, так и энергий рассматриваемых электронных состояний. Из анализа оптического поглощения в идеальных кристаллах можно определить необходимые приближения для сил осцилляторов и затем, используя эти приближения, рассмотреть другие свойства ковалентных кристаллов.

4.2. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СИЛА ОСЦИЛЛЯТОРА

Исследование мнимой части диэлектрической восприимчивости, ответственной за поглощение и связанной с электронными переходами между различными состояниями твердого тела, является одним из наиболее прямых методов определения структуры энергетических зон твердого тела. Спектры поглощения атомов и молекул прямо отражают энергетические интервалы между различными дискретными уровнями. В результате по линиям поглощения могут быть непосредственно найдены значения термов, которые можно считать одноэлектронными значениями энергии в атомах и молекулах. В спектрах твердых тел вместо резких линий поглощения имеются полосы поглощения. Хотя в этом случае из вида спектра нельзя определить сами энергетические зоны, можно все же найти характерные энергетические интервалы между различными зонами. Именно так были найдены значения, которые отмечены стрелками на рис. 3.8, б, изображающем зонную структуру германия. Анализ спектров поглощения позволяет проверить любую теоретическую модель зонной

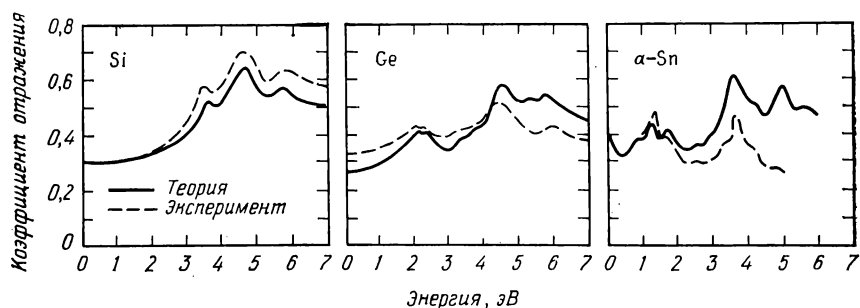


Рис. 4.1. Теоретические и экспериментальные значения коэффициента оптического отражения. Эмпирический расчет выполнен в работе [64] методом нелокального псевдопотенциала. Экспериментальные кривые для Si и Ge взяты из работы [65], а для Sn — из работы [66].

структуры, несмотря на то что величина $\chi_2(\omega)$, ответственная за поглощение, зависит не только от структуры самих энергетических зон, но также и от сил осцилляторов.

В принципе можно осуществить полный расчет энергетических зон и найти волновые функции и энергии, на основании которых можно вывести все предыдущие формулы. Приблизительно это и было сделано в полуэмпирических расчетах, основанных на использовании нелокальных псевдопотенциалов, которые были выполнены Челиковским и Козном [64] для одиннадцати различных кристаллов со структурой алмаза и цинковой обманки. Одним из использовавшихся ими приближений было пренебрежение различиями между матричными элементами, связывающими псевдоволновые функции, и матричными элементами, связывающими истинные волновые функции (см. книгу Харрисона [63], стр. 360, где за счет таких поправок значение χ_2 увеличилось почти в два раза; причем для простых металлов эта поправка, по-видимому, больше, чем для полупроводников). Из этих расчетов были получены диэлектрическая восприимчивость и затем коэффициент отражения как функции частоты. Результаты исключительно хорошо согласуются с экспериментом, как это видно из рис. 4.1, где произведено сравнение рассчитанных значений коэффициента отражения с экспериментальными данными для Si, Ge и Sn. Для кристаллов соединений степень согласия с экспериментом примерно та же. Следует отметить, что природа оптического отражения была понята благодаря знанию структуры энергетических зон. Попытаемся поэтому выяснить физический смысл изучаемых явлений в надежде, что это позволит нам рассмотреть и другие явления, которые не могут быть проанализированы путем прямого расчета на ЭВМ. Рассмотрим вначале силы осцилляторов, а затем связанные с ними характерные особенности энергетических зон.

При изучении силы осциллятора следует рассмотреть два совершенно отдельных вопроса. Первый из них касается изменения средней силы осциллятора при переходе от одного вещества к другому. Вокруг этого вопроса развернулась дискуссия (подробно описанная Харрисоном и Пантелидесом [67]). Возможно, что существует несколько правильных подходов к изучению данной проблемы. В этом разделе будут рассмотрены только те особенности, которые имеют непосредственное отношение к кругу вопросов, изучаемых в данной книге. Вторым вопросом является изменение силы осциллятора внутри различных зон данного вещества.

Средняя сила осциллятора для данного вещества

Исследуем вначале среднюю силу осциллятора по всем зонам. Наиболее общепринятое определение средней величины имеет вид

$$\sum_{\substack{\mathbf{k} \text{ (заполненные)} \\ \mathbf{k}' \text{ (пустые)}}} |\langle \psi_{\mathbf{k}'} | \frac{\partial}{\partial x} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle|^2 = \\ = - \sum_{\substack{\mathbf{k} \text{ (заполненные)} \\ \mathbf{k}' \text{ (пустые)}}} \langle \psi_{\mathbf{k}} | \frac{\partial}{\partial x} | \psi_{\mathbf{k}'} \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}'} | \frac{\partial}{\partial x} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle. \quad (4.11)$$

Знак минус вытекает из следующего тождества, полученного интегрированием по частям:

$$\langle \psi_{\mathbf{k}'} | \frac{\partial}{\partial x} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = - \langle \psi_{\mathbf{k}} | \frac{\partial}{\partial x} | \psi_{\mathbf{k}'} \rangle^*. \quad (4.12)$$

Такое определение среднего значения является удобным. Действительно, используя условие унитарности (3.31) и применяя его сначала к суммированию по k , а затем по k' , можно показать, что в рамках метода связывающих орбиталей или в предположении, что функции $|b\rangle$ и $|a\rangle$ являются функциями Ванье, среднее значение имеет вид

$$\sum_{\substack{\mathbf{k} \text{ (заполненные)} \\ \mathbf{k}' \text{ (пустые)}}} |\langle \psi_{\mathbf{k}'} | \frac{\partial}{\partial x} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle|^2 = \sum_{b,a} \langle a | \frac{\partial}{\partial x} | b \rangle^2. \quad (4.13)$$

Чтобы определить, какие изменения при переходе от одного вещества к другому следует ожидать, можно вычислить эти матричные элементы, не учитывая вклад далеких соседей и расширенные связывающие орбитали. Фактически при этом мы ограничиваемся учетом матричных элементов между связывающими

и антисвязывающими орбиталями, относящимися к одному и тому же узлу. Используя равенства (3.13) и (3.16), получим

$$\begin{aligned}\langle a | \frac{\partial}{\partial x} | b \rangle &= \left[\left(\frac{1-\alpha_p}{2} \right)^{1/2} \langle h_1 | - \left(\frac{1+\alpha_p}{2} \right)^{1/2} \langle h_2 | \right] \times \\ &\times \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{1+\alpha_p}{2} \right)^{1/2} | h_1 \rangle + \left(\frac{1-\alpha_p}{2} \right)^{1/2} | h_2 \rangle \right] = \\ &= \frac{1-\alpha_p}{2} \langle h_1 | \frac{\partial}{\partial x} | h_2 \rangle - \frac{1+\alpha_p}{2} \langle h_2 | \frac{\partial}{\partial x} | h_1 \rangle = \\ &= \langle h_1 | \frac{\partial}{\partial x} | h_2 \rangle.\end{aligned}\quad (4.14)$$

В последней строке тождество (4.12) применено к гибридованным состояниям. При этом можно также показать, что $\langle h_i | \partial/\partial x | h_i \rangle = 0$. Замечательным результатом, который следует ожидать, является то, что эти матричные элементы не изменяются при изменении степени ионности в любом изоэлектронном ряду. Это свойство также относится и к внутриатомным матричным элементам между связывающими и антисвязывающими орбиталями на соседних узлах. Аналогичный анализ матричных элементов величины x показывает, что они меняются обратно пропорционально степени ковалентности $\alpha_c = V_2/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ кристаллов изоэлектронного ряда. Действительно, это следует из равенств (4.13) и (4.6), поскольку расщепление между связывающими и антисвязывающими состояниями для кристаллов изоэлектронного ряда изменяется пропорционально α_c^{-1} . Аналогично безразмерная сила осциллятора, определяемая равенством (4.8), для кристаллов такого ряда изменяется прямо пропорционально степени ковалентности. Последнее утверждение представляет определенный интерес, так как существование строгого правила сумм

$$\sum_{\text{по всем } \mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = 1, \quad (4.15)$$

где суммирование ведется как по всем занятым, так и по всем свободным состояниям \mathbf{k}' (см., например, работу Харрисона и Пантелидеса [67]), позволило некоторым авторам заключить, что $f_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$ для кристаллов изоэлектронного ряда есть величина постоянная (Филлипс [68]). При этом опущено существенное обстоятельство, состоящее в том, что интервал суммирования по шкале энергий в этой сумме оказывается разным для различных систем (Эренрайх [69], Кардона и др. [70]).

Мы приходим здесь к заключению, что матричные элементы оператора $\partial/\partial x$ являются постоянными величинами. То же самое следует также из рассмотрения ковалентной связи в рам-

ках теории псевдопотенциала в гл. 18. В работе Челиковского и Козна (цитированной Филлипсом [68]) было обнаружено, что в рамках метода нелокального псевдопотенциала аналогичный результат для матричных элементов также имеет место. Это было подтверждено и экспериментально в работе Лаваэцца [71]. Мы будем использовать этот результат при анализе величины $\chi_1(0)$.

Можно также ожидать, что матричные элементы оператора $\partial/\partial x$ для гомеополярных полупроводников меняются обратно пропорционально d (матричные элементы величины x меняются прямо пропорционально d). Этот результат получается в рамках теории псевдопотенциала в гл. 18. Однако эта теория плохо описывает характер зависимости $\chi_1(0)$. Поэтому в разд. 4.3 мы предположим, что при переходе от одного ряда периодической системы элементов к другому константа пропорциональности меняется.

Изменение силы осциллятора по энергетическим зонам

Изменение матричных элементов в пределах одной энергетической зоны значительно меньше. В ковалентных кристаллах величина $\chi_1(0)$ гораздо больше, чем в атомах (этот вопрос будет рассмотрен в следующем разделе). Это позволяет предположить, что матричные элементы межатомного взаимодействия, определяемые выражением (4.14), играют основную роль. Простейшим приближением является пренебрежение любой зависимостью матричных элементов от начальных и конечных состояний. Следует отметить, что в зависимости от того, которая из двух величин — матричные элементы оператора $\partial/\partial x$ или матричные элементы величины x — является постоянной, получаются различные результаты. Как правило, предположение о постоянной вероятности перехода, возникающее из-за отсутствия каких-либо экспериментальных сведений, не позволяет делать однозначных выводов. Наиболее принятым приближением является постоянство матричного элемента величины x (или матричного элемента оператора $\partial/\partial x$, умноженного на $1/\omega$). Тогда из (4.9) следует, что величина $\chi_2(\omega)$ прямо пропорциональна комбинированной плотности состояний

$$\chi_2(\omega) \approx C \sum_{k, k'} \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k - \hbar\omega). \quad (4.16)$$

Это равенство может быть записано в виде интеграла и графически изображено на рис. 4.2. Заметим, что комбинированная плотность состояний имеет более гладкую форму, чем обычные плотности состояний в зонах. В частности, видно, что сразу же за порогом E_0 комбинированная плотность состояний

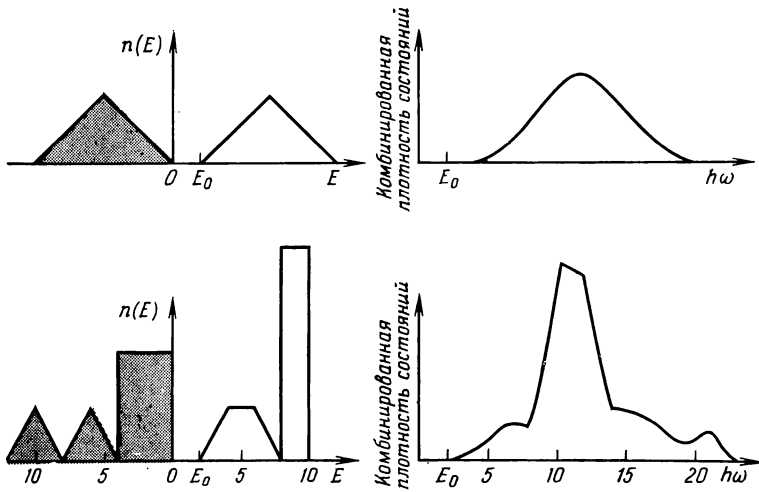


Рис. 4.2. Простой аппроксимацией спектра оптического поглощения является функция комбинированной плотности состояний. При этом предполагается, что все матричные элементы величины x между заполненными состояниями с плотностью $n_v(E)$ и незаполненными состояниями с плотностью $n_c(E)$ равны. На правой верхней диаграмме показана комбинированная плотность состояний, равная

$$\int dE' n_v(E') n_c(E' + \hbar\omega)$$

для случая, когда функции $n_v(E)$ (темная) и $n_c(E)$ (светлая), показанные на левой верхней диаграмме, имеют треугольную форму. Ниже слева изображены функции плотности состояний для Ge, полученные в работе [22], а справа — соответствующая комбинированная плотность состояний.

возрастает пропорционально $(\hbar\omega - E_0)^2$. Делая более реалистическое предположение, что разрешены переходы только между состояниями с одинаковыми волновыми векторами, получаем более резкое возрастание указанной величины по закону $(\hbar\omega - E_0)^{1/2}$ (см., например, [26], стр. 158). Таким образом, модель комбинированной плотности состояний дает плохое описание детального вида $\chi_2(\omega)$, хотя некоторые главные черты отражены правильно. В частности, видно, что большой пик на кривой комбинированной плотности состояний (который мы связываем с энергией E_2 в реальном спектре) связан с переходами из состояний p -типа в двух верхних валентных зонах в соответствующие состояния p -типа в зонах проводимости. Эта важная особенность будет рассмотрена в разд. 4.3. Сильное количественное расхождение между положением пика на рис. 4.2 и в реальном спектре германия обусловлено неточным определением плотности состояний и не является существенным.

Наиболее серьезная ошибка, возникающая при использовании комбинированной плотности состояний для определения χ_2 , связана с тем, что пренебрегается следующим условием: в идеальном кристалле матричные элементы $\langle \psi_k | \partial/\partial x | \psi_k \rangle$ равны нулю для состояний с различными волновыми векторами в зоне Бриллюэна, т. е. на зонной диаграмме (такой, как показана на рис. 3.8) разрешены только *вертикальные переходы*. Используя это ограничение вместе с простым предположением о величине матричных элементов, можно в рамках метода, описанного в разд. 2.5, получить более правильные результаты. Точность увеличивается, если считать постоянными матричные элементы оператора $\partial/\partial x$, а не матричные элементы величины x .

Однако в определении матричных элементов все еще остается ошибка. Используя свойства симметрии, можно показать, что матричные элементы между определенными волновыми функциями обращаются в нуль. Например, матричный элемент оператора $\partial/\partial x$ между двумя состояниями в зоне с симметрией Γ_1 равен нулю точно так же, как в свободном атоме обращаются в нуль матричные элементы оператора $\partial/\partial x$ между двумя s -состояниями. Такая зависимость от номера зоны и волнового вектора может быть также легко учтена разложением волновой функции каждого состояния на гибридные или атомные орбитали. При желании можно опять использовать однопараметрическое описание оставшихся матричных элементов. Интересно посмотреть, насколько адекватным является описание спектра через параметры из ОПСЭ. При этом, естественно, будут выявлены основные особенности спектра, а более полный расчет, такой, как показан на рис. 4.1, может очень точно воспроизвести реальный спектр.

В этом разделе весь анализ целиком посвящен электронным переходам между состояниями внутри кристалла. Если же энергия конечного состояния достаточно велика, то электрон может покинуть кристалл. Это явление называется *фотоэлектрическим эффектом*. Измеряя энергию вылетевшего электрона, можно определить не только разность энергий, измеряемую в экспериментах по оптическому поглощению, но также и абсолютные значения энергий начального и конечного состояний. Этот метод исследования структуры электронных состояний широко и с успехом используется. (См. свежий обзор Чая и др. [72].) Дальнейшая информация может быть получена при измерении угла вылета электрона. Этот метод носит название *фотоэлектрической эмиссии с угловым разрешением*. Он позволяет определить поперечные компоненты волновых векторов начального и конечного состояний. Угловая зависимость интенсивности вылетевших электронов дает также информацию о типе начального состояния. Если энергия конечного состояния достаточно

велика (когда энергия фотона порядка 20 эВ), то, как было предложено Гадзуком [73], волновую функцию конечного состояния можно выбрать в виде плоской волны. Тогда видно, что матричные элементы, входящие, например, в (4.3), содержат множитель вида $\langle e^{ik' \cdot r} | \partial/\partial x | \psi_k \rangle$, если электрическое поле направлено вдоль оси x . Преобразуя это выражение с помощью (4.12), получим $ik'_x \langle e^{ik' \cdot r} | \psi_k \rangle$. При заданном разложении волновой функции начального состояния по атомным орбиталям в рамках метода ЛКАО можно определить изменение интенсивности эмитируемых электронов при изменении волнового вектора конечного состояния \mathbf{k}' и тем самым найти симметрию начального состояния. Это недавно нашло прекрасное подтверждение в работе Ларсена и др. [74] по исследованию фотоэмиссии с угловым разрешением в системе хлора, хемосорбированного на кремнии. Однако неясно, какова общность применения такого простого приближения.

4.3. ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ

Возвратимся теперь к выяснению связи между видом энергетических зон и характером спектра поглощения. Для этого обратимся к рис. 4.3, на котором изображен спектр поглощения InAs; соответствующие энергетические зоны показаны на рис. 4.4. InAs удобен для расшифровки характерных особенностей спектра поглощения.

Порог поглощения E_0

Из анализа рис. 4.4 видно, что минимальная ширина зазора между валентными зонами и зонами проводимости имеет место в точке Г. Это минимальная ширина щели во всей зоне Бриллюэна. Соответствующая разность энергий, называемая E_0 , имеет величину менее 1 эВ и, как показано на рис. 4.3, является минимальной энергией, начиная с которой происходит поглощение. Это та же самая величина, что и обсуждавшаяся ранее E_0 , определяемая выражением (3.39). Ситуация оказывается более сложной в гомеополярных полупроводниках, где минимум энергии зоны проводимости находится не в точке Г, в которой имеет максимум валентная зона. Такие кристаллы называются *полупроводниками с непрямым переходом*, и поглощение в них на такой частоте возможно только при участии других возбуждений, например тепловых колебаний. Именно поэтому для нашего рассмотрения больше подходит InAs, а не кремний.

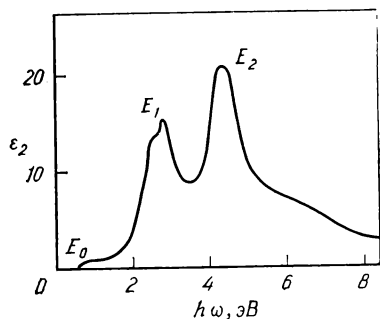


Рис. 4.3. Мнимая часть диэлектрической восприимчивости InAs как функция энергии [75].

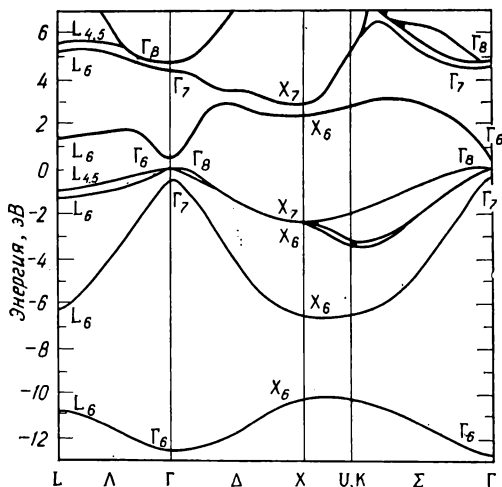


Рис. 4.4. Энергетические зоны InAs [64].

Пик E_1

Первый пик на кривой поглощения, отмеченный на рис. 4.3 буквой E_1 , наблюдается при энергии, лежащей чуть выше 2 эВ. Этому пику можно сопоставить переход между энергетическими зонами, параллельными друг другу вдоль направления Λ и показанными в левой части рис. 4.4. Существование параллельных зон — совершенно обычное явление в полупроводниках, которое легко понять в рамках метода псевдопотенциала (Харрисон [76]), рассматриваемого в гл. 18. При почти параллельных зонах энергетический интервал между любыми парами состояний в этих зонах одинаков, и поэтому они дают вклад в

один и тот же пик на кривой поглощения. Подробные исследования показывают, что большой вклад в поглощение дают состояния из всей зоны Бриллюэна, а не только состояния вдоль направлений симметрии (Кейн [77]), хотя, безусловно, основной вклад в пик E_1 дают состояния вдоль направления Λ . Рен [78] сделал предположение, что этот пик связан со средней величиной расщепления между s -зонами проводимости и валентными p -зонами.

Пик E_2

Самый большой пик на кривой поглощения на рис. 4.3, обозначенный через E_2 , можно легко связать с переходами между приблизительно параллельными зонами, расстояние между которыми меняется от 4 до 6 эВ во всем интервале, показанном на рис. 4.4. (Подробное рассмотрение этого вопроса было сделано недавно в работе Кондо и Моритани [79].) Рассматриваемые энергетические зоны возникают из зон Джонса, которые будут подробно обсуждаться при анализе тетраэдрических полупроводников в рамках метода псевдопотенциала в гл. 18. Энергия указанного пика использовалась для определения экспериментальных значений энергии ковалентной связи V_2 (Харрисон и Чирачи [19]).

Энергетический интервал между этими параллельными зонами может быть оценен по наблюдаемому расстоянию между зонами Γ_8 (или зонами Γ_7) в центре зоны Бриллюэна. (Между прочим заметим, что, хотя обе зоны имеют симметрию p -типа, тем не менее между ними возможен оптический переход благодаря ненулевым значениям междузонных матричных элементов.) Незначительное расщепление между зонами Γ_7 и Γ_8 связано со спин-орбитальным взаимодействием, которое будет рассматриваться в гл. 6. Если не учитывать это расщепление, то рассматриваемые зоны объединяются в трехкратно вырожденную зону, собственные значения энергии которой в рамках метода ЛКАО получаются как решения второго уравнения системы (3.27). Расстояние между двумя трехкратно вырожденными зонами, которое мы отождествляем с энергией пика E_2 , равно

$$E_2 \approx 2 \left[\left(\frac{\epsilon_p^c - \epsilon_p^a}{2} \right)^2 + \left(\frac{4}{3} V_{pp\sigma} + \frac{8}{3} V_{pp\pi} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (4.17)$$

Подставляя в эту формулу соответствующие значения параметров из ОПСЭ, получим для InAs значение 5,8 эВ, которое грубо согласуется с наблюдаемой энергией пика, равной 4,5 эВ. Вскоре мы увидим, что отношение вычисленного значения энергии пика к наблюдаемому одно и то же для всех тетраэдриче-

ских твердых тел, кроме InAs. Различие обусловлено главным образом ошибкой в наших расчетах энергии зон проводимости. Оно не связано с отличием величины расщепления в точке Γ (определяемой из точных расчетов зонной структуры) от наблюдаемого энергетического положения пика. Ошибка в масштабе будет включена в параметры, которые будут введены при обсуждении величины χ_1 в разд. 4.4.

Эта модель обладает замечательными свойствами и применима ко всем тетраэдрическим полупроводникам. Главный пик в спектре оптического поглощения возникает на энергии, определяемой матричными элементами между p -состояниями, а не между гибридованными состояниями. Несомненно, для любого разумного описания энергетических зон или для расчета полного спектра поглощения необходимо учитывать s -орбитали. Однако наиболее существенные закономерности изменения $\chi_2(\omega)$ и в соответствии с (4.4) $\chi_1(\omega)$, а также, возможно, и всех других диэлектрических характеристик определяются p -орбиталями.

Энергии ковалентной и ионной связи

Уточним определения. По положению главного пика оптического поглощения E_2 можно определить величину расщепления между связывающими и антисвязывающими состояниями, нужную для расчета диэлектрических характеристик. Из (4.17) видно, что для гомеополарных полупроводников величина E_2 равна удвоенному значению энергии ковалентной связи

$$V_2 = \frac{4}{3} V_{pp\sigma} - \frac{8}{3} V_{pp\pi} = 2,16\hbar^2/(md^2), \quad (4.18)$$

которая отличается от энергии ковалентной связи по гибридованным орбиталям, определяемой выражением (3.6). Для получения равенства (4.18) использовались значения матричных элементов межатомного взаимодействия из ОПСЭ. Для ионных полупроводников величина расщепления равна $2(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$, а энергия ионной связи

$$V_3 = (\epsilon_p^c - \epsilon_p^a)/2 \quad (4.19)$$

и отличается от энергии ионной связи по гибридованным орбиталям, определяемой выражением (3.4).

Выбирая параметры метода связывающих орбиталей по наблюдаемому значению пика E_2 , Харрисон и Чирачи [19] определили экспериментальные значения энергий ковалентной и ионной связи. Вместо этого здесь будут использоваться значения, получающиеся из (4.17) и параметров из ОПСЭ. Оказывается, что имеется различие между рассчитанными значениями и

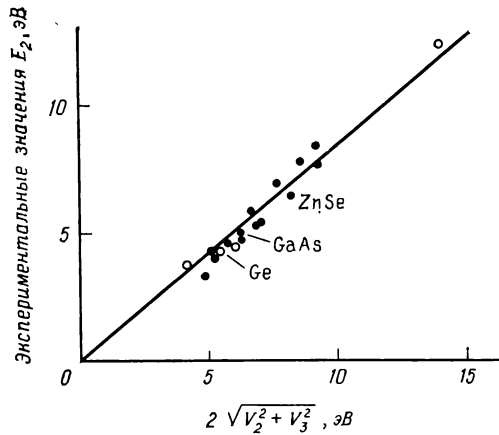


Рис. 4.5. Экспериментальные значения энергии пика E_2 , собранные в работе [80], как функция теоретических значений, рассчитанных по атомным матричным элементам и атомным термам из ОПСЭ. Светлые кружки обозначают гомеополярные кристаллы Sn, Ge, Si и C в порядке возрастания ширины запрещенной зоны.

экспериментальными значениями E_2 , найденными Харрисоном и Чирачи. Для тех соединений, для которых известны экспериментальные значения E_2 , сравнение приведено на рис. 4.5. Показанная там прямая линия имеет наклон 0,84. Отличие указанных значений на 16% согласуется с изменением энергетического интервала между зонами, имеющегося на рис. 4.4; для примера укажем различие расстояния между зонами в точках Г и X. Разброс точек относительно прямой линии такой же, как и разброс, возникающий при расчете других параметров методом ЛКАО. Точная подгонка энергий к значению E_2 не устраняет этого разброса для других свойств. В этой книге для Si и Ge используются значения Чади и Коэна, V_2 имеет зависимость d^{-2} , для V_3 выбраны значения атомных термов по Херману — Скиллману, что, по-видимому, дает хороший набор параметров. В частности, заметим, что для помеченных точек наблюдаются правильные закономерности с ростом степени металличности и степени ионности. Если наклон прямой сделать равным единице, то это существенно не изменит картину. При обсуждении других диэлектрических свойств мы обнаружим, что они зависят от сил осцилляторов, и тогда придется ввести дополнительный множитель γ . Увеличение или уменьшение энергий ковалентной связи и ионной связи на 15% просто изменило бы параметр γ на 15% и оставило бы рассчитываемые восприимчивости неизменными.

Хотя мы нашли энергии ковалентной и ионной связи с помощью формул, определяющих положение пика E_2 , не следует забывать, что используемая теория основана на полном методе ЛКАО, и поэтому пренебрежение всеми матричными элементами, кроме V_2 и V_3 , как это делается в методе связывающих орбиталей (Харрисон [18], Харрисон и Чирачи [19]), может привести к значительным ошибкам. Если же считать эти ошибки допустимыми, то указанный выбор параметров оказывается более удачным, чем выбор матричных элементов по гибридованным орбиталям, определяемых равенствами (3.4) и (3.6). Степень ионности $\alpha_p = V_3/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ является неплохой мерой степени ионности связи. При анализе диэлектрических свойств удобнее использовать дополнительную величину, степень ковалентности, введенную для характеристики химической связи в молекуле и определяемую равенством (1.38). Степень ковалентности равна

$$\alpha_c = V_2/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}. \quad (4.20)$$

Определенные здесь значения энергий ковалентной и ионной связи приводятся в табл. 4.1 в следующем разделе.

Эффекты, обусловленные внешним давлением

До сих пор в этом разделе мы рассматривали системы с равновесной длиной связи d . При этом мы обсуждали, как меняются те или иные свойства при переходе от одного вещества к другому, сопровождающемся изменением длины связи. Точно так же мы можем рассмотреть изменение параметров для одного вещества, находящегося под давлением. При этом неочевидно, будут ли изменения в обоих рассматриваемых случаях одинаковы. Однако использование универсальных коэффициентов η_{it}^m , полученных путем согласования энергетических зон, рассчитанных методом ЛКАО, и зон, рассчитанных в модели свободных электронов, позволяет предположить, что в обоих случаях следует ожидать одинаковых зависимостей. (Этот интересный результат означает, что можно определить зависимость положения пика оптического поглощения в кремнии от давления, производя линейную интерполяцию этой величины как функции длины связи между двумя равновесными значениями для кремния и алмаза.) Действительно, зависимость E_2 от давления была измерена Залленом и Полом [81], которые установили, что величины $\partial \ln E_2 / \partial \ln d$ в кремнии и германии равны соответственно $-2,0$ и $-3,2$. Причем значение -2 предсказывается для всех полупроводников, подчиняющихся зависимости d^{-2} . Это утверждение находит полуколичественное подтверждение. С другой стороны, величину V_3 мы вычислили по

значениям атомных термов, и поэтому можно ожидать, что она не зависит от d . В ионных полупроводниках величина $\partial \ln E_2 / \partial \ln d$ равна $-2(1 - \alpha_p^2)$, а для полупроводниковых соединений, составленных из элементов III и V групп из ОПСЭ, эта величина приблизительно равна $-1,5$. С другой стороны, из теории псевдопотенциала для этой же величины получается универсальное значение, равное -2 . Заллен и Пол [81] в своих экспериментах получили для GaSb и InSb соответственно значения $-2,1$ и $-1,7$. Однако проведенные ими измерения не являются достаточно полными и надежными, чтобы отдать предпочтение какой-либо одной из двух предложенных ими зависимостей.

4.4. χ_1 И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Хотя величина $\chi_2(\omega)$ прямо и практически полностью отражает структуру энергетических зон кристалла, а низкочастотная (по сравнению с величиной E_0/\hbar) диэлектрическая восприимчивость является лишь числом, последняя имеет очень большое значение. Во-первых, низкочастотная диэлектрическая восприимчивость прямо отражает электронный вклад в обычную статическую диэлектрическую проницаемость. В этом можно убедиться, если к ковалентному кристаллу в форме пластины приложить статическое электрическое поле \mathcal{E}_0 , перпендикулярное кристаллической поверхности, как показано на рис. 4.6. В результате поле \mathcal{E} внутри образца будет отличаться от поля \mathcal{E}_0 из-за наличия поверхностных зарядов. Эти заряды можно рассчитать, исходя из равенства (4.1) для плотности поляризации $\mathbf{P} = \chi \mathcal{E}$, совпадающей по величине с плотностью поверхностного заряда, и теоремы Гаусса, позволяющей установить связь между разрывом поля на границе и плотностью поверхностного заряда, умноженной на 4π :

$$\mathcal{E}_0 - \mathcal{E} = 4\pi \mathbf{P} = 4\pi \chi \mathcal{E}. \quad (4.21)$$

Диэлектрическая проницаемость ϵ_1 определяется как отношение величины приложенного поля \mathcal{E}_0 к величине поля внутри кристалла \mathcal{E} . Тогда из (4.21) следует, что диэлектрическая

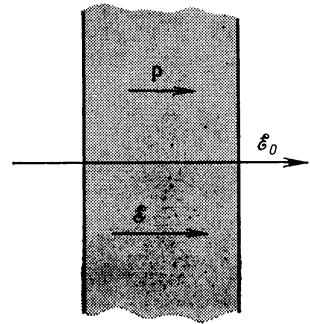


Рис. 4.6. Поле \mathcal{E}_0 , приложенное к диэлектрику, вызывает появление меньшего по величине поля \mathcal{E} внутри образца. Разность между ними можно рассчитать, если учесть, что поляризация внутри образца равна $\mathbf{P} = \chi \mathcal{E}$. Это вызывает появление поверхностного заряда с плотностью \mathbf{P} и соответствующего противоположно направленного поля $\mathcal{E}_0 - \mathcal{E} = 4\pi \mathbf{P}$.

проницаемость равна

$$\epsilon_1 = 1 + 4\pi\chi_1. \quad (4.22)$$

Еще одним знакомым из электродинамики результатом является то, что *показатель преломления* n (т. е. отношение скорости света в вакууме к скорости света в веществе) в случае малой величины магнитной проницаемости определяется выражением

$$n = \epsilon_1^{1/2}.$$

В гл. 5 будет доказана справедливость этого утверждения. Показатель преломления должен определяться на достаточно низких частотах, т. е. там, где χ_2 обращается в нуль, но и на достаточно высоких, чтобы можно было пренебречь смещениями самих атомов.

Перепишем еще раз формулу для диэлектрической восприимчивости (4.5)

$$\chi_1(0) = \frac{2\hbar^4 e^2}{m^2 \Omega} \sum_{\substack{\mathbf{k} \text{ (заполненные)} \\ \mathbf{k}' \text{ (пустые)}}} \frac{|\langle \Psi_{\mathbf{k}'} | \frac{\partial}{\partial x} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle|^2}{(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}})^3}. \quad (4.23)$$

Из (4.8) — (4.10) видно, что выражение, стоящее под знаком суммы в (4.23), прямо пропорционально величине $\chi_2[(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}})/\hbar]$ и имеет резко выраженный максимум, когда разность $\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}}$ равна энергии E_2 (см. рис. 4.3). В соответствии с нашими расчетами эта энергия равна величине $2(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$, и поэтому мы можем заменить знаменатель в (4.23) кубом этой величины и вынести получившийся множитель за знак суммы. Это позволит нам, как и в случае равенства (3.31), используя условие унитарности, получить формулу для диэлектрической восприимчивости, записанную через связывающие и антисвязывающие орбитали:

$$\chi_1(0) = \frac{\hbar^4 N e^2}{4m^2 (V_2^2 + V_3^2)^{3/2}} \sum_a \langle a | \frac{\partial}{\partial x} | b \rangle^2. \quad (4.24)$$

Здесь мы выполнили также суммирование по связывающим орбиталам, чтобы выразить результат через плотность электронов N .

На определенной стадии доказательства для того, чтобы исключить матричные элементы, заманчиво было бы использовать правило сумм (4.14). Это нельзя сделать, не вводя поправки (см. работу Филлипса [12]), поскольку суммирование ведется по всем состояниям \mathbf{k}' , а не только по незаполненным состояниям. Кроме того, тот факт, что разность энергий $\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}}$ входит в правило сумм и в выражение для диэлектрической восприимчи-

ности в разных степенях, приводит в этом случае к значительным ошибкам. При обсуждении формулы (4.13) мы отмечали, что безразмерная сила осциллятора изменяется пропорционально степени ковалентности для кристаллов изоэлектронного ряда и дает дополнительный множитель $V_2/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ в выражении для диэлектрической восприимчивости. Наличие этого множителя подтверждается целым рядом экспериментальных и теоретических работ (Харрисон и Пантелидес [67], Филлипс [68], Харрисон [82]). Физическая причина этого эффекта связана с переносом плотности связывающих состояний к аниону, а плотности антисвязывающих состояний к катиону при соответствующем уменьшении безразмерной силы осциллятора. Из правила сумм следует, что сила осциллятора не может обратиться в нуль, и тем не менее она не дает большого вклада в диэлектрическую восприимчивость, так как сдвигается в область более высоких энергий.

Мы выразили диэлектрическую восприимчивость через матричные элементы оператора $\partial/\partial x$, однако, воспользовавшись равенством (4.6), можно записать эту же величину через матричные элементы величины x в виде

$$\chi_1(0) = \frac{Ne^2}{(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}} \sum_a \langle a | x | b \rangle^2, \quad (4.25)$$

или через безразмерную силу осциллятора

$$\chi_1(0) = \frac{Ne^2}{4m(V_2^2 + V_3^2)} \sum_a f_{ab}. \quad (4.26)$$

При выполнении этих преобразований предполагается, что вклад в диэлектрическую восприимчивость дает лишь довольно узкая полоса энергий, так что знаменатель может быть заменен только одним значением энергии. Выражение для диэлектрической восприимчивости, записанное через матричные элементы величины x , является наиболее удобным, поскольку оно позволяет довольно просто рассчитать диэлектрическую восприимчивость. Ниже мы выполним этот расчет.

Расчет матричных элементов

Для каждой связывающей орбитали $|b\rangle$ остается сумма по антисвязывающим орбиталям $\langle a|$, причем самый большой член в сумме определяется, по-видимому, антисвязывающей орбиталью, относящейся к тому же самому узлу, что и орбиталь $|b\rangle$. Рассмотрим вначале этот член. Матричные элементы по связывающим и антисвязывающим орбиталям можно выразить через матричные элементы по гибридованным орбиталям двух

рассматриваемых атомов, используя выражения (3.13) и (3.16) для соответствующих коэффициентов в разложении волновых функций связывающих и антисвязывающих состояний:

$$\begin{aligned} \langle b|x|a\rangle &= u_1^b u_1^a \langle h_1|x|h_1\rangle + u_2^b u_2^a \langle h_2|x|h_2\rangle + \\ &+ (u_1^b u_2^a + u_1^a u_2^b) \langle h_1|x|h_2\rangle = \\ &= \frac{1}{2} (1 - \alpha_p^2)^{1/2} (\langle h_1|x|h_1\rangle - \langle h_2|x|h_2\rangle) - \alpha_p \langle h_1|x|h_2\rangle. \quad (4.27) \end{aligned}$$

Этот расчет проиллюстрирован на рис. 4.7. Если за начало координат выбрать точку, расположенную на середине расстояния между атомами, и если орбитали $|h_1\rangle$ и $|h_2\rangle$ симметричны относительно нее, то $\langle h_1|x|h_2\rangle = 0$. Поскольку орбитали $|h_1\rangle$ и $|h_2\rangle$ взаимно ортогональны, то добавление к величине x константы (т. е. сдвиг начала координат) не изменяет результата. Таким образом, величина $\langle h_1|x|h_1\rangle - \langle h_2|x|h_2\rangle$ равна расстоянию вдоль оси x между центрами тяжести обеих гибридизованных орбиталей. Если гибридизованные орбитали локализованы на ядрах, то рассматриваемое расстояние равно $d/3^{1/2}$.

Следуя принятой в настоящей книге системе изложения, мы должны для матричных элементов взять вычисленные выше значения и затем рассчитать диэлектрическую восприимчивость через параметры V_2 , V_3 и d , которые можно получить из ОПСЭ. Аналогичным путем рассчитывается диэлектрическая восприимчивость

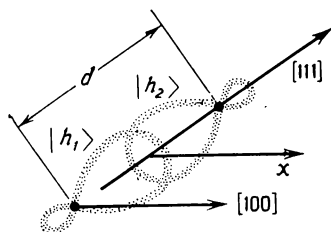


Рис. 4.7. Схематическая диаграмма гибридизованных орбиталей, образующих связь. Она используется для расчета матричного элемента между связывающими и антисвязывающими состояниями для электрического поля, направленного вдоль $[100]$. При таком выборе поля все связи образуют один и тот же угол (косинус этого угла равен $3^{-1/2}$) с направлением поля.

и для всех других кристаллов. Однако, когда диэлектрическая восприимчивость достигает больших значений, ошибки становятся значительными (полученная величина может отличаться от истинной в 3,4 раза). Поэтому мы введем масштабный множитель γ , на который следует умножить коэффициент $d/3^{1/2}$. Отклонения γ от единицы могут быть выбраны в качестве меры ошибки для рассматриваемой простейшей модели диэлектрической восприимчивости ковалентных кристаллов. Данный подход позволит нам систематизировать поправки в этой простейшей модели, а также убедиться в том, что такое упрощенное рассмотрение дает, например, правильную зависимость диэлектрической восприимчивости от степени ионности, однако не позволяет пра-

вильно описать зависимость диэлектрической восприимчивости от степени металличности. Таким образом, запишем рассматриваемый матричный элемент в виде

$$\langle b | x | a \rangle = (\gamma d / 2 \sqrt{3}) (1 - \alpha_p^2)^{1/2}.$$

Тогда выражение для диэлектрической восприимчивости принимает вид

$$\begin{aligned} \chi_1 &= N e^2 d^2 \gamma^2 (1 - \alpha_p^2) [12 (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}] = \\ &= N e^2 \gamma^2 d^2 \alpha_c^3 / (12 V_2). \end{aligned} \quad (4.28)$$

При расчете учитывались только матричные элементы между связывающими и антисвязывающими состояниями, соответствующими одному и тому же узлу. Однако существуют также матричные элементы величины x , где связывающие и антисвязывающие орбитали относятся к соседним узлам. В эти матричные элементы, во-первых, дают вклад матричные элементы по гибридизованным орбиталям, относящимся к одному и тому же узлу. При этом возникают те же самые, что и в (4.27), комбинации коэффициентов $u_1^a u_1^b$ и $u_2^a u_2^b$, что просто приводит к дополнительному вкладу в константу γ . Во-вторых, имеется вклад матричных элементов по гибридизованным орбиталям, относящимся к соседним атомам. При этом возникает другая комбинация коэффициентов и, следовательно, другая зависимость от степени ионности. Однако можно надеяться, что этот второй вклад меньше по величине. Аналогично если учесть вклады от далеких атомов расширенной связывающей орбитали (рис. 3.9), то они дадут либо поправку к γ , либо новую комбинацию. Ранее указывалось на то, что различный выбор шкалы для энергий ковалентной и ионной связи также приводит к изменению величины γ . Даже поправки на действующее поле, обсуждавшиеся в начале этой главы, можно рассматривать как поправки к γ . Вообще говоря, модификацией γ можно учесть множество различных поправок, но даже и без учета этих поправок мы можем лишь сказать, что величина γ порядка единицы. Мы можем выбрать ее так, чтобы получить правильное значение диэлектрической восприимчивости для гомеоплярных кристаллов и затем использовать полученную величину для расчета всех других диэлектрических характеристик как гомеоплярных, так и ионных соединений. Для кристаллов, не обладающих тетраэдрической симметрией, коэффициент γ мы будем опускать.

Равенство (4.28) можно применять к структуре вюрцита, если считать, что ближайшие соседи образуют правильный тетраэдр (с идеальным соотношением осей). Действительно, такой же результат можно получить для кристалла со структурой цин-

ковой обманки, к которому в направлении [111] приложено электрическое поле, а переход от такой системы к структуре вюрцита может быть осуществлен поворотом всех связей вокруг оси [111].

Равенство (4.28) полностью определяет величину $\chi_1(0)$, при этом все величины, за исключением лишь параметра γ , известны. В полупроводниках величину γ можно найти по экспериментальным значениям $\chi_1(0)$. Однако анализ величины γ показывает, что единственная существенная закономерность ее изменения связана со степенью металличности. Поэтому мы методом подгонки определим значения γ для C, Si, Ge и Sn (эти значения действительно являются величинами порядка единицы). Затем мы вычислим среднее геометрическое значений γ для обоих элементов, входящих в состав *асимметричных соединений* (т. е. соединений, в состав которых входят элементы из разных рядов ОПСЭ), и получим предсказания для всех других случаев. Используемые при расчете параметры, теоретические и экспериментальные значения диэлектрической проницаемости приведены в табл. 4.1. Так как эти величины меняются монотонно от одного материала к другому, то полученные предсказания не производят такого большого впечатления, как сама теория, которая всего лишь с несколькими параметрами дает хорошие результаты. Эти параметры можно также использовать при рассмотрении широкого круга других физических характеристик.

Вемпл [83] провел всестороннее исследование сил осцилляторов и обнаружил, что их поведение согласуется с зависимостью $\gamma^2 \sim d$, причем константа пропорциональности зависит от типа рассматриваемого кристалла. Значения, приведенные в табл. 4.1, иллюстрируют отмеченные свойства для тетраэдрических кристаллов.

Зависимость от давления

Прежде чем перейти к более глубокому исследованию диэлектрической восприимчивости в гл. 5, мы исследуем зависимость восприимчивости от давления. Замечая, что N пропорционально d^{-3} , а V_2 пропорционально d^{-2} , из (4.9) мы видим, что для элементарных полупроводников диэлектрическая восприимчивость должна изменяться пропорционально длине связи. Последние измерения величины $\partial \ln \chi / \partial \ln d$, выполненные Бигельсеном [97] для кремния, дали значение 0,71. Эта величина находится в удовлетворительном согласии с предсказываемым значением порядка единицы. Измерения, проведенные Кастнером [98] (величина $\partial \ln \chi / \partial \ln d$ в два раза больше, чем используемый им параметр n), дали значения 2,2 для алмаза, 2 для кремния и 4,6 для германия, что находится в противоречии с теорией

Таблица 4.1

Параметры тетраэдрических полупроводников, а также рассчитанные и экспериментальные значения диэлектрической проницаемости. Данные для других типов твердых тел собраны недавно в работе [83]

Вещество	$d, \text{\AA}$	$V_{2,\text{эВ}}$	$V_{3,\text{эВ}}$	α_c	$\alpha_{\text{п из}}$ (3.42)	γ	ϵ_1 из (4.22) и (4.28)	ϵ_1 (эксперим. значения)	Литература
C	1,54	6,94	0	1	0,34	1,13	5,7**	5,7	[84]
BN	1,57	6,68	2,42	0,94	0,34	1,13	4,97	4,5	[85]
BeO*	1,65	6,05	3,75	0,85	0,37	1,13	4,08	3,0	[86]
Si	2,35	2,98	0	1	0,66	1,40	12,0**	12,0	[84]
AlP	2,36	2,96	1,74	0,86	0,57	1,40	8,06	8,0	[87]
Ge	2,44	2,76	0	1	0,81	1,60	16,0**	16,0	[84]
GaAs	2,45	2,74	1,51	0,88	0,71	1,60	11,03	10,9	[88, 89]
ZnSe	2,45	2,74	3,08	0,66	0,53	1,60	5,39	5,9	[90]
CuBr	2,49	2,65	4,69	0,49	0,44	1,60	2,81	4,4	[86]
Sn	2,80	2,10	0	1	0,87	1,84	24,00**	24,0	[91]
InSb	2,81	2,08	1,28	0,85	0,74	1,84	15,00	15,7	[88, 89]
CdTe	2,81	2,08	2,61	0,62	0,49	1,84	6,48	7,2	[90]
AgI	2,80	2,10	3,96	0,47	0,43	1,84	3,32	4,9	[86]
SiC	1,88	4,66	1,23	0,97	0,45	1,26	7,42	6,7	[88, 89]
BP	1,97	4,24	0,85	0,98	0,47	1,26	8,02	—	
AlN*	1,89	4,61	3,31	0,81	0,41	1,26	4,83	4,8	[92]
BeS	2,10	3,73	3,04	0,78	0,42	1,26	4,70	—	
BA _s	2,07	3,84	0,64	0,99	0,55	1,34	9,49	—	
GaN*	1,94	4,37	3,29	0,80	0,46	1,34	5,23	—	
BeSe	2,20	3,40	2,67	0,79	0,47	1,34	5,58	—	
ZnO*	1,98	4,20	5,38	0,62	0,41	1,34	2,91	4,0	[86]
CuF	1,84	4,86	7,58	0,54	0,37	1,34	2,24	—	
InN*	2,15	3,56	3,39	0,72	0,48	1,44	5,03	—	
BeTe	2,40	2,86	2,20	0,79	0,48	1,44	6,90	—	
AlAs	2,43	2,79	1,53	0,88	0,64	1,50	9,78	9,1	[93]
GaP	2,36	2,92	1,72	0,86	0,62	1,50	9,02	9,1	[93]
ZnS	2,34	3,01	3,45	0,66	0,47	1,50	4,56	5,2	[94]
CuCl	2,34	3,01	5,24	0,50	0,40	1,50	2,55	5,7	[86]
AlSb	2,66	2,33	1,19	0,89	0,68	1,60	12,45	10,2	[88, 89]
InP	2,54	2,55	1,82	0,81	0,63	1,60	9,35	9,6	[88, 89]
MgTe*	2,76	2,16	2,80	0,61	0,49	1,60	4,83	—	
CdS	2,53	2,57	3,45	0,60	0,48	1,60	4,29	5,2	[95]
GaSb	2,65	2,34	1,17	0,89	0,74	1,72	14,36	14,4	[88, 89]
InAs	2,61	2,42	1,61	0,83	0,71	1,72	11,61	12,3	[88, 89]
ZnTe	2,64	2,36	2,61	0,67	0,53	1,72	6,61	7,3	[90]
CdSe*	2,63	2,38	3,08	0,61	0,54	1,72	5,24	5,8	[96]
CuI	2,62	2,40	4,07	0,51	0,43	1,72	3,42	5,5	[86]

* Структура вюрцита.

** Соответствующим выбором параметра γ осуществлена подгонка теоретического значения ϵ_1 к экспериментальному.

и экспериментом Бигельсена. Влияние анизотропии кристалла на характер исследуемых зависимостей при наличии деформаций также широко изучалось Кардоной [99], Ю и др. [100], Хиггинботамом и др. [101], Шилейкой и др. [102], Гавини и Кардоной [103], Санчесом и Кардоной [104], однако результаты их работ здесь не обсуждаются.

Ранее наблюдалось, что в соединениях характер изменения E_2 с длиной связи почти такой же, как и в гомеоплярных кристаллах. Это дает возможность предположить, что в кристаллах соединений, как и в гомеоплярных полупроводниковых кристаллах, величина $\partial \ln \chi / \partial \ln d$ имеет значение порядка единицы (Кастнер [98] приводит для GaP и GaAs значения 1,8 и 3,6 соответственно.)

Увеличение ширины запрещенной зоны и уменьшение силы осциллятора перевешивают влияние увеличения плотности поляризуемых связей. Исключением являются вещества с сильной направленной связью, например графит. Когда направленная связь является сильной, влияние давления просто сводится к сближению «групп атомов» без изменения длин связей или ширины запрещенной зоны. Можно ожидать, что в этом случае увеличение χ с давлением равно приблизительно $\partial \ln \chi / \partial \ln d = -3$. Кастнер [98] вычислил значения этой величины для нескольких аморфных халькогенидных полупроводников и обнаружил, что значения, лежащие в интервале между -5 и -8 , удовлетворяют приведенной модели.

Вычисление диэлектрической восприимчивости в рамках теории возмущений более удобно и будет использоваться при анализе диэлектрических свойств с помощью метода псевдопотенциала в гл. 18. Однако для расчета восприимчивостей высоких порядков удобнее использовать прямой подход, исходя из диполей на связях. Поскольку оба метода эквивалентны, то метод диполей на связях также позволяет определить параметры диполей на связях и эффективные заряды через параметры, приведенные в табл. 4.1.

Последние достижения

В недавно выполненной неопубликованной работе по исследованию явления двулучепреломления автор книги вместе с Ивбанком и Краутом из Международного научного центра в Рокуэлле отмечали, что матричный элемент оператора $\partial/\partial x$ между двумя атомными состояниями, принадлежащими соседним атомам, можно вычислить, если считать эти состояния независимыми и построить соответствующие «молекулярные» связывающие и антисвязывающие состояния по значениям атомных термов и матричным элементам межатомного взаимодействия $V_{lm'm}$ из

ОПСЭ. Тогда матричный элемент величины x между связывающими и антисвязывающими состояниями равен $\alpha_c d_x/2$, где d_x есть x -компонента вектора \mathbf{d} . При этом, как и при анализе равенства (4.27), лишь предполагается, что матричный элемент величины x между двумя атомными состояниями равен нулю. В этом случае, поскольку связывающие и антисвязывающие состояния являются локализованными, можно воспользоваться равенством (4.6) и записать матричный элемент величины x через матричный элемент оператора $\partial/\partial x$. При этом получается чрезвычайно простой результат: матричный элемент градиента между двумя атомными состояниями равен соответствующему коэффициенту η'_{lm} из табл. 2.1, умноженному на $-\mathbf{d}/d^2$. Этот изящный результат не мог быть получен в гл. 2. Вычисляя таким образом матричные элементы между p -состояниями, входящие в (4.23), получим выражение для диэлектрической восприимчивости в виде формулы (4.28), где коэффициент γ близок к соответствующему значению для германия. Однако при этом не удастся получить изменение γ от одного ряда ОПСЭ к другому.

ЗАДАЧА 4.1. СТРУКТУРА ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ

Вычислите значения E_0 [равенство (3.39)] и E_2 [равенство (4.17)], используя данные ОПСЭ для Ge, GaAs и ZnSe. Экспериментальные значения, полученные в работе Филлипса ([26], стр. 169), для величины E_0 равны соответственно 0,89, 1,55 и 2,68 эВ, а для E_2 — 4,3, 4,85 и 6,4 эВ.

ЗАДАЧА 4.2. СТЕПЕНЬ ИОННОСТИ BN

Получите выражение энергии ковалентной связи (4.18) для структуры графита и рассчитайте соответствующую степень ионности гексагонального кристалла BN в предположении, что длина связи в этом кристалле такая же, как в графите (см. задачу 3.1).

ЗАДАЧА 4.3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Найдите вклад в диэлектрическую восприимчивость [см. выражение (4.18)], связанный с sp^2 -гибридизованными орбиталями в структуре графита, при условии, что вектор электрического поля лежит в кристаллической плоскости графита. При этом, поскольку мы исключаем из рассмотрения π -электроны, плотность электронов, входящая в формулу, равна $3/4$ от полной плотности. Чтобы вычислить эту плотность, расстояние между слоями следует взять равным 3,4 Å, а γ — такое же, как и для алмаза.

Глава 5

НЕЛИНЕЙНЫЕ СВОЙСТВА

Краткое содержание

Диэлектрическую восприимчивость можно также вывести через величины диполей на связях. При этом для задания величины диполя используется масштабный параметр γ из гл. 4. Это позволяет предсказать значения восприимчивостей высших порядков, хотя точность таких предсказаний в каждом следующем порядке убывает. Анализ распределения заряда в пределах одной связи, выполненный в гл. 4, позволяет определить эффективный атомный заряд в ковалентных кристаллах и ковалентных соединениях и служит основой теории экранирования примесей. Для расчета магнитной восприимчивости мы опять, как и в гл. 4, используем теорию возмущений и вычислим как диамагнитный, так и парамагнитный вклады.

Гл. 4 была посвящена исследованию высокочастотной диэлектрической восприимчивости ковалентных кристаллов. Мы еще вернемся к изучению связанных с этим вопросов, используя параметры из гл. 4, приведенные в табл. 4.1. Начнем наш анализ с исследования восприимчивостей более высоких порядков. Для этого заново сформулируем проблему в такой форме, которая будет также удобна и для изучения магнитных свойств.

5.1. ДИПОЛИ НА СВЯЗЯХ И ВОСПРИИМЧИВОСТИ ВЫСШИХ ПОРЯДКОВ

Изучение восприимчивостей высших порядков вызывает в последнее время особый интерес в связи с появлением источников монохроматического излучения — лазеров, поле излучения которых настолько велико, что поправки высших порядков становятся существенными. Исследование восприимчивости третьего порядка основано на модели, аналогичной той, которая использовалась Флитцанисом [105], а анализ восприимчивости второго порядка выполнили Чой, Чирачи и Байер [106]. Для объяснения наблюдаемых явлений в обоих полученных выражениях для диэлектрической восприимчивости пришлось учесть несколько поправок. Здесь же, однако, вместо того чтобы анализировать эти поправки, интереснее будет наметить общий подход к исследованию восприимчивостей второго и третьего порядков без введения дополнительных параметров и поправок и выяснить, какие аспекты могут быть при этом изучены. Подробное

изложение теории и возникающих при этом сложностей дано в работе Флитцаниса [107].

Здесь же мы изложим метод, который позволяет вычислить пропорциональную $\langle b|x|b \rangle$ величину диполя, соответствующего связи. Умножая эту величину на $e\mathcal{E}$, получим поправку к энергии связи. Минимизируя далее эту энергию, найдем равновесное значение диполя на связи при наличии электрического поля. Такая процедура дает еще один возможный способ вывода формулы (4.28), которая была впервые получена Харрисоном [18] именно таким методом. Этот метод прямо дает члены более высоких порядков по электрическому полю. Следует отметить, что в нашем случае электрическое поле не зависит от времени, и поэтому $\chi = \chi_1(0)$ — величина вещественная. Кроме того, в обозначениях мы опустим и индекс, и скобки и обозначим эту величину через χ .

Восприимчивость первого порядка

Записывая связывающую орбиталь в виде $|\psi\rangle = u_1|h^1\rangle + u_2|h^2\rangle$ как в (3.37), найдем величину матричного элемента

$$\langle\psi|x|\psi\rangle = u_1^2\langle h^1|x|h^1\rangle + u_2^2\langle h^2|x|h^2\rangle. \quad (5.1)$$

(При этом мы вновь полагаем $\langle h^1|x|h^2\rangle = 0$.) Величина $\langle\psi|x|\psi\rangle$ в явном виде зависит от выбора начала координат, тем не менее можно записать этот матричный элемент относительно точки, расположенной на середине расстояния между атомами, вычитая из (4.27) величину $(u_1^2 + u_2^2)(\langle h^1|x|h^1\rangle + \langle h^2|x|h^2\rangle)/2$. При этом имеем

$$\langle\psi|x|\psi\rangle = (u_2^2 - u_1^2)(\langle h^2|x|h^2\rangle - \langle h^1|x|h^1\rangle)/2. \quad (5.2)$$

Если теперь, как и в выражении (4.27), вместо $\langle h^2|x|h^2\rangle - \langle h^1|x|h^1\rangle$ подставить значение $\gamma d/\sqrt{3}$, то искомый матричный элемент принимает вид

$$\langle\psi|x|\psi\rangle = (u_2^2 - u_1^2)\gamma d/(2\sqrt{3}). \quad (5.3)$$

Желательно здесь перейти к векторной записи, обозначая вектор, проведенный от атома 1 к атому 2, через \mathbf{d} . Тогда (5.3) принимает вид

$$\langle\psi|\mathbf{r}|\psi\rangle = (u_2^2 - u_1^2)\gamma\mathbf{d}/2. \quad (5.4)$$

Это равенство определяет центр тяжести плотности электронов, участвующих в связи, относительно точки, расположенной на середине расстояния между атомами. Соответствующее изменение энергии электронов под действием электрического поля \mathcal{E} равно $-(-e)\mathcal{E} \cdot \langle\psi|\mathbf{r}|\psi\rangle$, причем величина поля при этом не предполагается малой. Это изменение энергии должно быть добавлено

к ожидаемому значению энергии (3.8). Видно, что эта процедура эквивалентна добавлению величины $e\gamma d \cdot \mathcal{E}/2$ к ϵ_n^2 и вычитанию той же самой величины из ϵ_n^1 . Это также эквивалентно добавлению величины $e\gamma d \cdot \mathcal{E}/2$ к V_3 . Поэтому разность $u_2^2 - u_1^2$, которая составлена из величин u_1 и u_2 , определяемых минимизацией энергии, и которая ранее равнялась $V_3/(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ [см. (3.13) и (3.14)], теперь оказывается равной

$$u_2^2 - u_1^2 = (V_3 + e\gamma d \cdot \mathcal{E}/2) / [V_2^2 + (V_3 + e\gamma d \cdot \mathcal{E}/2)^2]^{1/2}. \quad (5.5)$$

Это равновесное значение $u_2^2 - u_1^2$ можно подставить в формулу (5.4) и, умножая полученное выражение на $-e$, найти величину электрического дипольного момента, создаваемого соответствующим электроном. Умножая затем полученный результат на 2, найдем диполь на связи

$$p = e\gamma d (V_3 + e\gamma d \cdot \mathcal{E}/2) / [V_2^2 + (V_3 + e\gamma d \cdot \mathcal{E}/2)^2]^{1/2}. \quad (5.6)$$

Поскольку величина электрического поля не предполагается малой, это выражение можно просуммировать по всем связям и использовать далее для расчета восприимчивостей высших порядков. Следует заметить, что если поле равно нулю, то сумма дипольных моментов $e\gamma d \alpha_p$ по всем четырем связям, окружающим каждый атом, равна нулю. Член второго порядка по электрическому полю равен

$$p^{(1)} = \frac{e^2 \gamma^2 (1 - \alpha_p^2) d \cdot \mathcal{E} d}{2(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}}. \quad (5.7)$$

Чтобы получить выражение для линейной восприимчивости, мы должны усреднить (5.7) по всем возможным ориентациям связей, что в результате дает коэффициент $1/3$. Затем, чтобы прямо получить предыдущий результат (4.28), умножим найденное выражение на плотность связей $N/2$.

Восприимчивость второго порядка

Восприимчивости более высоких порядков можно определить из разложения поляризации по степеням электрического поля

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} \mathcal{E}_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k \mathcal{E}_l + \dots \quad (5.8)$$

Член $\chi_{ij}^{(1)}$ представляет собой линейную восприимчивость, которую мы только что обсуждали; в структуре цинковой обманки эта величина изотропна, т. е. $\chi_{11} = \chi_{22} = \chi_{33} = \chi$, а все другие компоненты равны нулю. Можно показать, что все элементы тензора восприимчивости второго порядка, за исключением тех, у которых все три индекса различны (т. е. когда оси координат направлены вдоль ребер куба), для структуры цинковой обманки

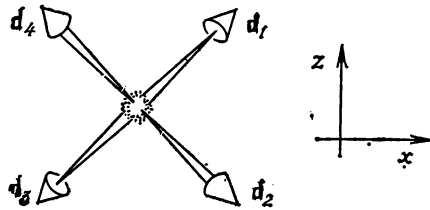


Рис. 5.1. Ориентация связей вблизи атома неметалла в структуре цинковой обманки.

равны нулю. Единственный отличный от нуля матричный элемент, обычно обозначаемый через $\chi_{14}^{(2)}$ (такие обозначения матричных элементов будут разъяснены в гл. 8 при обсуждении упругих постоянных), можно найти, если вычислить y -компоненту вектора поляризации при наличии электрических полей \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_3 , направленных соответственно вдоль осей x и z и обозначаемых через \mathcal{E}_x и \mathcal{E}_z . Матричные элементы χ_{213} и χ_{231} складываются, и в результате члены второго порядка в разложении (5.8) принимают вид

$$P_y^{(2)} = 2\chi_{14}^{(2)} \mathcal{E}_x \mathcal{E}_z. \quad (5.9)$$

Равенство (5.9) получено разложением выражения (5.6) до членов второго порядка по электрическому полю, а не до первого, как было сделано при выводе формулы (5.7). Вклад от некоторой единичной связи в члены второго порядка в разложении поляризации по полю равен

$$p^{(2)} = -(3/2) \gamma e d \alpha_p (1 - \alpha_p^2)^2 (\gamma e d \cdot \mathcal{E} / 2V_2)^2. \quad (5.10)$$

Мы опять изучаем свойства кристалла со структурой цинковой обманки в направлениях осей куба. Для этого построим вблизи неметаллического атома четыре вектора связи d_i , как показано на рис. 5.1.

Можно непосредственно вычислить геометрические параметры, входящие в выражение (5.10), и получить

Межъядерное расстояние	$d \cdot \mathcal{E}$	$d(d \cdot \mathcal{E})^2 / (d/\sqrt{3})^3$
$d_1 = [111] d/\sqrt{3}$	$d(\mathcal{E}_x + \mathcal{E}_z)/\sqrt{3}$	$(\mathcal{E}_x^2 + 2\mathcal{E}_x \mathcal{E}_z + \mathcal{E}_z^2) [111],$
$d_2 = [1\bar{1}\bar{1}] d/\sqrt{3}$	$d(\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_z)/\sqrt{3}$	$(\mathcal{E}_x^2 - 2\mathcal{E}_x \mathcal{E}_z + \mathcal{E}_z^2) [1\bar{1}\bar{1}],$
$d_3 = [\bar{1}1\bar{1}] d/\sqrt{3}$	$d(-\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_z)/\sqrt{3}$	$(\mathcal{E}_x^2 + 2\mathcal{E}_x \mathcal{E}_z + \mathcal{E}_z^2) [\bar{1}1\bar{1}],$
$d_4 = [\bar{1}\bar{1}1] d/\sqrt{3}$	$d(-\mathcal{E}_x + \mathcal{E}_z)/\sqrt{3}$	$(\mathcal{E}_x^2 - 2\mathcal{E}_x \mathcal{E}_z + \mathcal{E}_z^2) [\bar{1}\bar{1}1].$

(5.11)

Производя в (5.10) суммирование по всем четырем связям, мы убеждаемся, что только y -компонента вдоль направления $[010]$

отлична от нуля. При этом вклад, приходящийся на одну связь, равен

$$p_y^{(2)} = -3^{-1/2} (\gamma ed)^3 \alpha_p (1 - \alpha_p^2)^2 \mathcal{E}_x \mathcal{E}_z / (2V_2)^2. \quad (5.12)$$

Умножая это выражение на плотность связей $N/2$, получим член в формуле для поляризации, соответствующий восприимчивости второго порядка:

$$\chi_{14}^{(2)} + \frac{\sqrt{3}N}{48} \frac{(\gamma ed)^3}{V_2^2} \alpha_p (1 - \alpha_p^2)^2. \quad (5.13)$$

Чой и др. [106] отмечали, что эта величина имеет максимум при степени ионности, равной $5^{-1/2} = 0,45$. Степень ионности соединений, составленных из элементов III и V групп ОПСЭ, близка к этой величине и меняется с ростом длины связи пропорционально d^4 . При этом эффект больше для соединений с высокими атомными номерами. Отсюда можно сделать заключение, что наибольший эффект должен наблюдаться в InSb, и это действительно подтверждается.

Для удобства сравнения с экспериментом выразим в формуле (5.13) N через d^3 , подставим значение заряда электрона e и в результате получим

$$\chi_{14}^{(2)} = (40 \times 10^{-7}) \gamma^3 \alpha_p (1 - \alpha_p^2)^2 / V_2^2. \quad (5.14)$$

Если V_2 выражено в электронвольтах, то $\chi_{14}^{(2)}$ выражается в единицах СГСЭ. Подставляя в формулу (5.14) значения из табл. 4.1, получим величины $\chi_{14}^{(2)}$, которые приведены в табл. 5.1 наряду с соответствующими экспериментальными значениями.

Таблица 5.1

Сравнение теоретических и экспериментальных значений $\chi_{14}^{(2)}$

Соединение	$\chi_{14}^{(2)} \cdot 10^{-7}$ ед. СГСЭ		
	Теория	Эксперимент	Литература
GaP	4,4	5,2	[108]
GaAs	6,2	6,4	[109]
GaSb	10,6	20,0	[110]
InP	6,4	8,0	[111]
InAs	9,2	17,4	[110]
InSb	15,8	24,8	[110]
ZnTe	5,5	7,3	[112]
ZnSe	3,1	3,7	[113]
CdTe	6,7	8,0	[112]
CuCl	0,8	0,2	[114]
CuBr	1,2	0,4	[114]
CuI	2,1	0,4	[114]

Порядок полученных значений правильный, что видно из соображений размерности (входящие в формулу заряды равны заряду электрона, характерные длины — межатомному расстоянию, а энергии имеют порядок нескольких электронвольт). Однако в большинстве случаев и численное согласие оказывается прекрасным, особенно если учесть, что ни одна из экспериментальных величин, использовавшихся при расчете, не зависит от восприимчивостей высших порядков.

Заметные расхождения имеют место для GaSb, InAs и InSb, т. е. для веществ с малой шириной запрещенной зоны. Неудивительно, что для этих кристаллов мы получили завышенные расчетные значения. Если бы эти величины точно рассчитывались с помощью теории возмущений так, как вычислялась линейная восприимчивость с помощью равенства (4.7), то матричный элемент величины χ входил бы в рассматриваемое выражение в третьей степени, а в знаменателе стоял бы квадрат разности энергий. Фактически это видно из равенства (5.13). В определенном смысле в методе связывающих орбиталей все щели между связывающими и антисвязывающими состояниями заменяются на некоторую среднюю величину, а требуемые различия в величинах $\chi^{(1)}$ достигаются путем подгонки параметра γ . Полный расчет $\chi^{(2)}$ с учетом переменной ширины щели между связывающими и антисвязывающими состояниями, квадрат которой входит в знаменатель, приводит к значениям, отличающимся в большую сторону от значений, полученных в приближении средней ширины щели

$$\left\langle \frac{1}{\Delta E^2} \right\rangle > \left\langle \frac{1}{\Delta E} \right\rangle^2. \quad (5.15)$$

Можно ожидать, что для узкозонных материалов расчет восприимчивостей высших порядков даст еще худшие результаты.

При расчете восприимчивостей галогенидов благородных металлов также возникают значительные ошибки; несомненно, их возникновение обусловлено влиянием d -зон благородных металлов. Вклад этих зон в восприимчивости первого и второго порядка различен. Причем для этих материалов наблюдаемые различия больше, чем для других веществ. Это же имеет место и для всех остальных физических свойств.

Восприимчивость третьего порядка

Можно ожидать, что ошибки, возникающие при расчете восприимчивости второго порядка, становятся еще больше при расчете восприимчивостей высших порядков. Это действительно имеет место. Расчет восприимчивости третьего порядка выполняется так же, как и расчет восприимчивости второго порядка.

Из анализа симметрии структуры цинковой обманки следует, что существуют два типа независимых компонент восприимчивости третьего порядка: те, у которых все индексы одинаковы (например χ_{1111}), и те, у которых одинаковые индексы встречаются парами (например, χ_{1122}). Чтобы в этом случае рассчитать диэлектрическую восприимчивость, найдем член третьего порядка по полю в разложении поляризации в расчете на одну связь по аналогии с (5.10):

$$p^{(3)} = \frac{1}{2} \gamma_{ed} (1 - \alpha_p^2)^{5/2} (5\alpha_p^2 - 1) (\gamma_{ed} \cdot \mathcal{E} / 2V_2)^3. \quad (5.16)$$

Если электрическое поле направлено вдоль оси x , то скалярное произведение $\mathbf{d} \cdot \mathcal{E}$ оказывается равным $d\mathcal{E}/\sqrt{3}$. Умножая затем полученное выражение на плотность связей, получим формулу для восприимчивости

$$\chi_{1111}^{(3)} = \frac{N}{288} \frac{(\gamma_{ed})^4}{V_2^3} \alpha_c^5 (5\alpha_p^2 - 1). \quad (5.17)$$

Учитывая затем составляющие поля вдоль двух других осей, убедимся в том, что соответствующие значения восприимчивости в рассматриваемой модели совпадают, т. е. $\chi_{1122}^{(3)} = \chi_{1111}^{(3)}$, хотя из экспериментов для полупроводников со структурой цинковой обманки следует $\chi_{1122} \approx 0,5 \chi_{1111}$ (см. работы Уинна [115], Ванга и Ресслера [116], Яблоновича и др. [117]).

Формула (5.17) дает отрицательные значения восприимчивости для веществ со степенью ионности, меньшей 0,45, в то время как соответствующие экспериментальные значения оказываются положительными как для гомеополярных, так и для ионных полупроводников. Например, подставляя соответствующие значения параметров в (5.17), получим, что для GaAs χ_{1111} равно 7×10^{-14} ед. СГСЭ. Соответствующее экспериментальное значение из работы Яблоновича и др. [117] равно 970×10^{-14} ед. СГСЭ. Большое различие между теоретическими и экспериментальными значениями отражает чрезвычайную чувствительность рассматриваемых восприимчивостей высокого порядка к особенностям расчета. Это связано с тем, что многие параметры, например ширина запрещенной зоны, входят в расчетные формулы с большими показателями степени. Действительно, вследствие этого рассматриваемые характеристики определяются в основном состояниями, лежащими вблизи краев зон, и поэтому связаны с величиной E_0 (рис. 4.3), что ранее отмечалось Ван-Вехтемом и др. [118].

Нигде в предыдущем рассмотрении диэлектрических восприимчивостей мы не учитывали возможности изменения углов между гибридизованными орбиталями (такое изменение соответствует отклонению направления связи от прямой линии, сое-

диняющей атомы). Можно ожидать, что учет такого изменения дает небольшой эффект, тем не менее в экспериментах наблюдается значение χ_{1122}/χ_{1111} , лежащее вблизи 0,5. Это свидетельствует о том, что указанные эффекты не являются пренебрежимо малыми (см. работу Флитцаниса [107], разд. IIIB, 4в). На языке связывающих орбиталей это означает, что мы можем сохранить ортогональность всех четырех гибридизованных орбиталей вблизи каждого атома, но при этом повернуть их. Для того чтобы повернуть гибридизованные орбитали в направлении электрического поля, достаточно изменить соотношение между s - и p -орбиталями, входящими в линейную комбинацию атомных орбиталей. При этом то, что мы теряем в одной гибридизованной орбитали, мы приобретаем в другой. Это следует из унитарности рассматриваемого преобразования; ожидаемое значение дипольного момента, связанного с каждой гибридизованной орбиталью $\langle h_i | x | h_i \rangle$, после суммирования по всем орбиталям оказывается независимым от выбора ортогональных гибридизованных орбиталей. Учет изгиба связей приводит к необходимости учитывать такие поправки к волновым функциям, которые выходят за рамки модели связывающих и антисвязывающих орбиталей, описывающей наибольший эффект.

Из этого рассмотрения может быть извлечена очень важная информация. Во-первых, непосредственное использование формулы (5.6) для величины диполя на связи при описании более сложных систем, по-видимому, имеет смысл, несмотря на то, что при расчете восприимчивостей высших порядков, а также в узкозонных материалах ошибки возрастают очень быстро. Применение теории возмущений к другим задачам может оказаться весьма полезным для выявления природы возможных ошибок.

Чой и др. [106] рассмотрели также восприимчивость второго порядка в нескольких кристаллах со структурой вюрцита. Наблюдавшаяся картина, по-видимому, во многом совпадает со случаем широкозонных кристаллов со структурой цинковой обманки.

5.2. ЭФФЕКТИВНЫЙ АТОМНЫЙ ЗАРЯД

При определении в твердом теле заряда, связанного с отдельным атомом, надо соблюдать осторожность. Однако, каким бы привлекательным ни казалось с самого начала приписать каждому атому определенный заряд, следует иметь в виду, что, даже если мы знаем точное распределение заряда во всех точках кристалла, нет однозначного способа разбить это распределение на отдельные части и приписать их различным атомам. Поэтому не существует однозначного определения атомного за-

ряда. Было бы странно, если бы разные процедуры разбиения заряда давали один и тот же результат, но этого и не происходит для кристаллов с тетраэдрическим наложением связей. Мы убедимся, например, в том, что оба наиболее прямых метода определения эффективного заряда по экспериментальным данным дают для GaAs значения $+2,16$ и $-0,47$. Таким образом, заряд имеет даже различные знаки, и подобная неопределенность является характерной. Тем не менее имеется довольно естественное определение заряда атома, которое помогает понять природу рассматриваемых явлений в ковалентных кристаллах с заметной долей ионности. Оно также является отправной точкой для анализа различных экспериментально определяемых зарядов и очень больших поправок, ведущих к указанным выше неоднозначностям. Кроме того, знание этого эффективного заряда позволяет определить величину и знак действующего электрического поля в кристаллах и его градиент. Такой эффект можно измерить экспериментально с помощью ядерного магнитного резонанса или ядерного акустического резонанса. Сандфорсу [119] удалось выразить тензор, осуществляющий связь градиента электрического поля с упругими деформациями, через величину эффективного заряда. Затем он сравнил рассчитанные величины с данными собственных экспериментов по ядерному акустическому резонансу. Их также можно связать с величиной сдвига энергий уровней атомного остова в соединениях. Однако в этом случае могут играть важную роль поверхностные эффекты, которые следует учитывать.

Всякий раз, когда возникает неопределенность в значении такой величины, как эффективный заряд, ее можно устранить, рассматривая только те величины, которые, хотя бы в принципе, можно определить экспериментально. Таким образом, хотя и не существует однозначного значения заряда, связанного с данным атомом, в недеформированном кристалле имеется однозначность в определении величины дипольного момента, возникающего при смещении атомов. Этот дипольный момент, деленный на величину смещения, определяет эффективный заряд, который можно измерить экспериментально. В действительности это только поперечный заряд e_{\perp}^* , который мы рассмотрим в гл. 9. Для корректной формулировки данной задачи необходимо одновременно ввести два возмущения в систему: смещение \mathbf{u} отдельного атома и слабое электрическое поле \mathcal{E} . Возникающее при этом изменение энергии можно вычислить, а затем, чтобы получить величину эффективного заряда, разделить на $(-e)\mathcal{E} \cdot \mathbf{u}$ член, билинейный по \mathbf{u} и \mathcal{E} . При этом исчезает как необходимость рассмотрения деталей распределения заряда, поскольку он входит в (5.4) только через величину дипольного момента, так и необходимость постоянства параметра γ при деформации связей. В гл. 9

будет видно, что при этом получается хорошее согласие с экспериментальными данными. Там же будет показано, что существуют два вклада в дипольный момент: один — связанный с движением атомов, а второй — возникающий из-за перераспределения заряда между соседними атомами. Таким образом, отсюда получаем естественное определение статического заряда: это заряд, который движется вместе с атомом. Статический заряд дает вклад в любое экспериментальное определение заряда, тем не менее будет видно, что вклады, связанные с переносом заряда, отличаются, например в пьезоэлектрическом эффекте, от вкладов, связанных с поперечным зарядом. Вводимый здесь эффективный атомный заряд оказывается равным статической части заряда e_1^* .

Вычисление эффективного заряда

Мы построили связывающие орбитали в виде линейных комбинаций двух гибридизованных орбиталей, т. е.

$$u_1 |h^1\rangle + u_2 |h^2\rangle$$

[см. равенство (3.7)], и связали долю u_1^2 электронной плотности с атомом 1, а долю u_2^2 с атомом 2. Затем мы обнаружили, что если гибридизованное состояние $|h^1\rangle$ имеет меньшую энергию (будем называть атомом 1 атом неметалла, а атомом 2 атом металла), то

$$u_1^2 = (1 + \alpha_p)/2,$$

а

$$u_2^2 = (1 - \alpha_p)/2.$$

В равенстве (3.7) эти величины соответствовали степени ионности, вычисленной по гибридизованным орбиталям, однако для эффективных зарядов, так же как и для других диэлектрических свойств, мы будем использовать степень ионности, вычисленную по p -орбиталям. Так как в образовании каждой связи участвуют два электрона, то доля электронов, локализованная на атоме металла, равна $1 - \alpha_p$, а на атоме неметалла $1 + \alpha_p$. Это согласуется с выражением (5.4) для диполя на связи, который имеет длину d , умноженную на параметр γ . Полный заряд Z^* атома из Z -столбца периодической системы элементов равен числу протонов ядра Z за вычетом числа электронов, участвующих в образовании четырех связей с соседними атомами. Эта величина называется *эффективным зарядом атома* и определяется следующими выражениями:

$$Z^* = Z - 4 + 4\alpha_p \text{ для атомов металла,}$$

$$Z^* = Z - 4 - 4\alpha_p \text{ для атомов неметалла,}$$

(5.18)

где заряд приведен в единицах заряда электрона. Обычно эффективный заряд положителен для атомов металла и отрицателен для атомов неметалла. Следует снова отметить, что, несмотря на естественность определения эффективного заряда, нужно соблюдать осторожность, делая из этого физические выводы.

Теперь можно непосредственно вычислить эффективные заряды по данным табл. 4.1; обычно величины эффективного заряда для соединений элементов III и V групп или элементов II и VI групп из ОПСЭ лежат вблизи единицы (хотя от этого правила имеется заметное отклонение), а величины эффективного заряда для соединений из элементов I и VII групп лежат вблизи 0,5.

На первый взгляд этот результат может показаться удивительным. Из него следует, что *чем выше степень ионности соединения, тем более нейтральными являются составляющие его компоненты*. Вспомним, однако, что степень ионности и связанная с ней разность валентностей атомов, образующих соединение, являются мерой величины электронного дипольного момента, соответствующего данной связи. Даже если бы атомы брома и меди в кристалле CuBr являлись нейтральными, наличие семи из восьми электронов на внешней оболочке атома брома создавало бы сильный электронный дипольный момент на каждой связи, что давало бы большую степень ионности. На языке потенциалов это означает, что для того, чтобы удерживать такое большое число электронов на атоме неметалла, требуется резко асимметричный потенциал; действительно, асимметрия потенциала достаточно велика, чтобы удержать на атоме брома большее чем семь число электронов, и поэтому атом неметалла является отрицательным. Тем не менее обычное интуитивное представление, основанное главным образом на идее электроотрицательности и сводящееся к тому, что в материалах с большей степенью ионности и суммарный эффективный заряд атома больше, по-видимому, является ошибочным; не существует прямого экспериментального доказательства, поддерживающего эту точку зрения, а входящий в выражение (5.18) эффективный заряд, который уменьшается с ростом степени ионности, как мы увидим ниже, согласуется с соответствующими экспериментами.

Следует отметить, что среди соединений, перечисленных в табл. 4.1, BP и BA имеют отрицательно заряженные атомы металла ($Z^* < 0$), а в кристалле BeO атом металла имеет заряд, близкий к нулю. Точно так же из таблиц электроотрицательности, составленных Полингом или Филлипсом (для сравнения этих таблиц можно обратиться к книге Филлипса [26], стр. 54), следует, что в некоторых соединениях Be и B могут быть отрицательно заряженными.

Еще один способ расчета того же самого эффективного атомного заряда может быть полезен в связи с другими вопросами. При этом используется значение производной полной энергии по V_3 и тот факт, что в состоянии равновесия производная по величине перемещенного заряда должна обращаться в нуль. Затем можно показать, что разность чисел валентных электронов, принадлежащих двум рассматриваемым атомам (общее число валентных электронов для данной пары атомов равно восьми), равна $8d\epsilon_B/dV_3$ или, имея в виду равенство (3.12), $8\alpha_p$.

Диаграмма Льюиса

Из предыдущего рассмотрения ясно, что следует быть осторожным, чтобы не приписать эффективному атомному заряду неверного значения. Во многих случаях интуитивные представления следует подкреплять так называемыми *диаграммами Льюиса* (названными по имени Дж. Н. Льюиса; диаграммы Льюиса объясняются в обычных учебниках по химии: см., например, книгу Эндрюса и Коукса [120]). Пример такой диаграммы показан на рис. 5.2. Каждая точка изображает электрон; каждый атом галлия отдает три электрона, а каждый атом мышьяка — пять. Обе точки, расположенные между двумя соседними атомами, обозначают два электрона, образующих химическую связь. Эти электроны являются общими для этих двух атомов, так что электронная оболочка каждого атома подобна оболочке соответствующего инертного газа (для GaAs — это оболочка криптона). Важным является то, что подобная оболочка состоит из обобществленных электронов. Мы увидим, что электронную конфигурацию атомов в ионных кристаллах также удобно рассматривать как электронную конфигурацию инертных газов. Однако в ионных кристаллах электронные оболочки атомов образованы необобществленными электронами. Химические связи в такой системе, как показанная на рис. 5.2, в традиционной химической терминологии носят название *насыщенных*, или *простых связей*. Поэтому неразумно делать количественные суждения относительно того, какая доля химической связи принадлежит каждому атому. Действительно, имеющее смысл определение эффективного заряда мы можем сделать лишь в том случае, когда трансляционная периодичность решетки нарушена. Это может быть сделано различными способами. Один из них заключается в введении примесей или дефектов, что будет рассмотрено в следующем разделе.

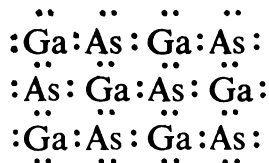


Рис. 5.2. Диаграмма Льюиса для GaAs.

5.3. ЭКРАНИРОВАНИЕ

При расчетах восприимчивости в случае однородного электрического поля мы пренебрегали эффектами действующего поля и считали, что заряд перемещается по кристаллу, не создавая локальных искажений плотности заряда. Эта точка зрения согласуется с расчетами диполей на связях из разд. 5.1, поскольку заряд, расположенный на одном конце диполя, может компенсироваться зарядом диполя на соседней связи. Однако на поверхности твердого тела подобная компенсация отсутствует, поэтому там возникает поверхностный заряд, происхождение которого объясняет рис. 4.6, где мы устанавливали связь диэлектрической проницаемости с диэлектрической восприимчивостью.

Обратимся теперь к рассмотрению электрического поля, меняющегося в пространстве и поэтому вызывающего неравномерное распределение заряда внутри вещества. Если изменение поля на расстояниях порядка межатомных мало, то, чтобы получить поле внутри образца, мы должны разделить приложенное электрическое поле на диэлектрическую проницаемость, определяемую выражением (4.22). В частности, локализованный заряд Q создает «приложенное поле» Qr/r^3 , а поле внутри кристалла равняется в этом случае $Qr/(\epsilon_1 r^3)$. Это означает, что *результатирующий* заряд равен Q/ϵ_1 , что и выражает *экранирование* заряда Q . Учет такого экранирования приобретает важность, когда в кристалле существуют дефекты.

Простейшим дефектом в периодической решетке является атом примеси, например атом фосфора, замещающий атом кремния в идеальном в других отношениях кристалле кремния. Введение такой примеси замещения фактически эквивалентно добавлению одного протона к ядру атома кремния и одного электрона к электронной системе. Пренебрегая пока влиянием электрона, запишем экранированный потенциал, связанный с протоном, в виде $e/r\epsilon_1$, где диэлектрическая проницаемость в кремнии равна 12. За исключением области, близкой к атому примеси, рассматриваемое поле является медленно меняющимся. Поэтому на больших расстояниях наши результаты вполне надежны.

Дополнительный электрон, добавленный к кристаллу, будет притягиваться к ядру примеси точно так же, как в свободном пространстве электрон притягивается к протону. Однако это притяжение будет значительно ослаблено за счет диэлектрической проницаемости. Кроме того, как будет видно в гл. 6, электрон ведет себя так, как если бы он обладал очень малой массой. Оба этих эффекта приводят к тому, что радиус связанного электронного состояния оказывается настолько большим, что рассматриваемая орбиталь лежит главным образом в той области

пространства, где приближение экранирования оказывается хорошим. Поэтому энергия связи такого электрона равняется лишь 0,01 эВ. При комнатной температуре *примесные состояния* оказываются пустыми, а соответствующие электроны свободно движутся по кристаллу. В гл. 6 мы рассмотрим такие состояния.

Представляет определенный интерес исследование электронной структуры вблизи атома примеси (рис. 5.3). Для этого рассмотрим связи вблизи атома фосфора. Выбирая длину связи, равной длине связи в кремнии, мы можем положить энергию, соответствующую ковалентному вкладу, равной энергии связи в кремнии, т. е. 2,98 эВ. Ионный вклад в энергию можно найти по разности энергий *p*-состояний, используя значения из ОПСЭ или табл. 2.2 $V_3 = (8,33 - 6,52)/2 = 0,91$ эВ аналогично тому, как рассчитывается энергия ионной связи в соединениях. Степень ионности каждой из четырех связей равна 0,29, поэтому в направлении атома фосфора перемещается заряд, равный 1,16 заряда электрона. При этом результирующий *отрицательный* заряд атома фосфора оказывается равным 0,16 заряда электрона. Это согласуется с тем фактом, что фосфор имеет большую по сравнению с кремнием электроотрицательность, однако противоречит результату, полученному простым делением заряда на диэлектрическую проницаемость ϵ_1 . При этом, однако, на каждом соседнем атоме кремния остается заряд, равный 0,29 заряда электрона. Это приводит к тому, что *суммарный* локальный заряд по-прежнему равен +1, а потенциал на больших расстояниях равен $+e/(re_1)$. Аналогично следует ожидать, что атом углерода, замещающий атом кремния, приобретает отрицательный заряд, равный 1,52 заряда электрона, и при этом ближайшие соседи оказываются заряженными положительно с зарядом, равным 0,38 заряда электрона, а дальнедействующий потенциал отсутствует.

В связи с этим можно коротко остановиться на вопросах ионной проводимости и диффузии в ковалентных кристаллах. Эти же вопросы для ионных кристаллов будут рассмотрены в гл. 14. В большинстве случаев примеси являются примесями замещения, которые мы рассмотрели выше. Основной механизм их движения в кристаллической решетке является вакансионным. Действительно, в состоянии термодинамического равнове-

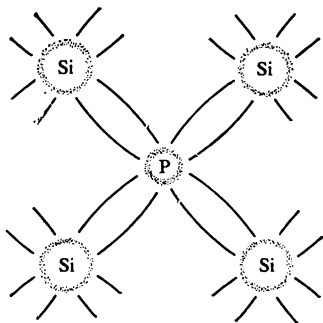


Рис. 5.3. Связи вблизи атома фосфора, введенного как примесь в кристалл кремния, становятся ионными, и происходит перемещение заряда к атому фосфора, компенсирующее избыточный заряд на ядре.

сия в кристалле всегда существует некоторое количество вакансий. В ионных полупроводниках, находящихся в состоянии равновесия, отношение числа вакансий атомов металла и атомов неметалла может изменяться при изменении стехиометрического состава. Вакансия перемещается, когда соседний атом совершает прыжок на ее место. При движении вакансии через некоторую область кристалла атомы на ее пути смещаются в направлении соседних узлов. Это и есть основной механизм диффузии. Франк и Тернбулл [121] отмечали, что в кристаллах германия с примесью атомов меди небольшая часть атомов примеси будет находиться в междоузельных положениях, т. е. в промежутках между атомами германия. Атомы в междоузлиях, несмотря на незначительное их число, перемещаются настолько свободно, что могут определять процессы диффузии. Такого рода смешанная диффузия атомов замещения и атомов в междоузлиях наблюдалась затем и для других металлических примесей как в ионных, так и в гомеополярных кристаллах.

Под действием внешнего электрического поля может возникать диффузия вдоль поля. Это явление носит название *ионной проводимости*. Можно задать вопрос: какой эффективный заряд при этом переносится? Для этого следует рассмотреть конкретную геометрию образца. Тогда правильный ответ можно получить, рассматривая, насколько изменяется энергия, когда атом примеси под действием электрического поля перемещается от одного узла решетки к другому. Беря образец в виде длинного провода, параллельного электрическому полю, получим, что изменение энергии зависит от полного заряда, локализованного на примесях или на поверхности образца вблизи примеси, а смещение зарядов соседних связей не приводит к изменению энергии. То есть искомый заряд равен заряду ΔZ , который определяет дальнедействующее электрическое поле, уже рассматривавшееся в этом разделе, и не равен заряду Z^* . Хотя атом углерода в кремнии приобретает отрицательный эффективный заряд Z^* , этот заряд не дает соответствующего вклада в ионную проводимость, а атом цинка, замещающий атом галлия в арсениде галлия, будет перемещаться под действием поля так, как если бы он имел отрицательный заряд, равный заряду одного электрона. Правильный ответ можно получить, если рассмотреть диаграмму Льюиса, изображенную на рис. 5.2; замещение атома галлия атомом цинка эквивалентно простому удалению одного протона из ядра галлия, а слабое смещение электронов соседних связей никак не проявляется.

Однако имеются другие вклады в эффективный заряд, определяющие ионную проводимость. Если при введении примеси некоторое незанятое состояние, соответствующее удаленному из кристалла электрону, превращается в связанное на цинке

состояние (называемое примесным состоянием), то весь этот комплекс становится нейтральным и не дает больше вклада в ионную проводимость.

5.4. ТРОЙНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Обобщение теории диэлектрических свойств на соединения, содержащие более двух сортов атомов, непосредственно следует из предыдущего анализа поведения примесей и имеет те же самые недостатки. Соединения типа GaAs, где часть атомов галлия замещена атомами индия, аналогичны кристаллу Si с примесью атомов C, поскольку в обоих случаях замещающий атом принадлежит к той же самой группе элементов, что и замещаемый атом. По-видимому, такой способ рассуждения является надежным. Пользуясь им, мы можем показать, что диэлектрическая проницаемость рассматриваемого тройного соединения равна взвешенному среднему соответствующих значений для кристаллов GaAs и InAs. По всей видимости, этот вывод является правильным.

Менее понятными и в определенном смысле более интересными являются соединения типа ZnGeP_2 , похожие на кристалл GaP, где атомы галлия поочередно замещены атомами цинка и германия, так что *среднее значение* номеров групп цинка и германия такое же, как у галлия. Существует целый класс таких соединений, называемых халькопиритами. В кристалле ZnGeP_2 (изучавшемся де Альваресом и др. [122]) порядок расположения атомов цинка и германия такой, как показано на рис. 5.4. Решетка в направлении вертикальной оси слегка сжата, так что изображенные ячейки не являются простыми кубами, и, кроме того, имеет место небольшое смещение атомов фосфора из положений, которые они занимали в решетке со структурой цинковой обманки. Оба типа деформаций изменяют длины связей и углы между ними лишь на несколько процентов. В рассматриваемом кристалле имеются два типа связей: ZnP-связь и GeP-связь. В рассматривавшихся выше бинарных тетраэдрических кристаллах такая ситуация не возникала. Тем не менее при анализе этих соединений можно использовать значения энергий p -состояний из ОПСЭ и значение энергии ковалентной связи (2,92 эВ) для GaP. Мы определили, что степень ионности пары ZnP равна 0,65, а GeP— 0,32, откуда следует, что эффективные заряды ионов Zn, Ge и P равны 0,60, 1,28 и —0,94 соответственно. Наличие расщепления на связывающие и антисвязывающие состояния для обоих типов связей дает возможность предположить, что существуют два пика E_2 с энергиями 6,2 и 7,7 эВ. Однако наблюдаемый в эксперименте пик является широким, и видимого расщепления не проявляется. То, что в экс-

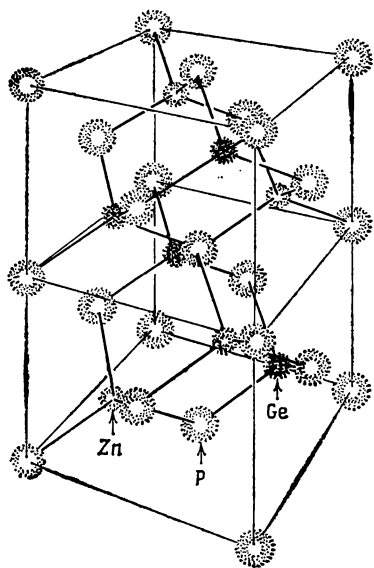


Рис. 5.4. Расположение атомов в ZnGeP_2 [122].

перименте это расщепление замыкается, пожалуй, не вызывает удивления.

Следуя методу, использовавшемуся при анализе бинарных соединений, мы можем рассчитать восприимчивость тройного соединения, непосредственно суммируя вклады от обоих типов пар атомов. Если пренебречь влиянием искажения решетки, то вычисленная нами восприимчивость, как и ожидалось, с точностью до 1% совпадает со значением восприимчивости для GaP . Восприимчивость второго порядка вычисляется с большей погрешностью и оказывается на 18% меньше экспериментального значения, наблюдаемого в отсутствие посторонних эффектов. Довольно полное исследование восприимчивости тройных соедине-

ний в рамках изложенного метода было сделано Лайнсом и Вашчаком [123].

Вообще, все характеристики тройных соединений можно рассчитывать так же, как и характеристики бинарных соединений. В каждом случае, как и при анализе восприимчивости, будет возникать некоторая неопределенность, связанная с выбором используемых параметров, а также с тем, учтены ли при этом все основные эффекты. Полный обзор всех работ (с учетом текущих) по тройным соединениям приведен в статье Кауфмана и Шнайдера ([124], стр. 229).

5.5. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Влияние магнитного поля на ковалентные кристаллы очень мало, и его исследование представляет меньший интерес, чем исследование диэлектрических свойств кристаллов. Тем не менее может оказаться полезным использовать эти явления в качестве инструмента для изучения зонной структуры кристаллов. Одно из ранних рассмотрений этой проблемы со ссылками на еще более ранние работы приведено в статье Крумхансла [125]. Две недавние работы, посвященные этому вопросу и основанные на методе ЛКАО, были выполнены Сухатме и Вольфом

[126] и Чади, Уайтом и Харрисоном [127]. Мы построим свое изложение, следуя последней из них, но наше рассмотрение будет более подробным.

Магнитное поле как возмущение

Магнитную восприимчивость можно рассчитать, рассматривая магнитное поле как возмущение аналогично тому, как в гл. 4 мы исследовали отклик кристалла на действие электрического поля. Однако здесь возникают дополнительные сложности. Расчет начинается с учета магнитного поля в гамильтониане, при этом к оператору импульса добавляется член $+e\mathbf{A}/c$. Здесь \mathbf{A} есть векторный потенциал, который в случае однородного магнитного поля \mathcal{H} равен $-\mathbf{r} \times \mathcal{H}/2$; заряд электрона мы обозначаем через $-e$. Таким образом, обычная кинетическая энергия $p^2/2m$ в гамильтониане заменяется следующим выражением:

$$\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e\mathbf{A}}{c} \right)^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2 A^2}{2mc^2}. \quad (5.19)$$

Отметим, что $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$, так как $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. Члены, зависящие от \mathbf{A} , следует рассматривать как возмущение. При этом сразу же становится очевидной трудность, связанная с тем, что \mathbf{A} пропорционально \mathbf{r} и является очень большим в системах больших размеров. Эта трудность была преодолена Уайтом [128], который осуществил разложение волновой функции в приближении сильной связи. Здесь же мы используем хотя и аналогичный, но более прямой метод: вместо того чтобы представлять волновые функции электронных состояний в кристалле в виде простой линейной комбинации связывающих орбиталей, мы воспользуемся следующим разложением:

$$| \mathbf{k} \rangle = \sum_i u_{ki} e^{-ie\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{r}/\hbar c} | b_i \rangle, \quad (5.20)$$

которое сводится к более простому виду (3.17) при стремлении магнитного поля к нулю. $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ представляет собой векторный потенциал, вычисленный в центральной точке i -й связи. Такое разложение используется для того, чтобы исключить большие члены; заметим, что

$$\left(\mathbf{p} + e \frac{\mathbf{A}}{c} \right) e^{-ie\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{r}/\hbar c} | b_i \rangle = e^{-ie\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{r}/\hbar c} \left(\mathbf{p} + e \frac{\mathbf{A} - \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)}{c} \right) | b_i \rangle, \quad (5.21)$$

поэтому при вычислении матричных элементов в соответствующие выражения будут входить лишь малые значения разности $\mathbf{r} - \mathbf{r}_i$. Выбор центральной точки на связи можно сделать только при слабой связи. Соответствующее разложение сделано и для антисвязывающих состояний.

Запишем выражение, аналогичное (1.14), для энергии электрона во втором порядке теории возмущений по \mathbf{A} :

$$E_{\mathbf{k}} = \langle \mathbf{k} | \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e\mathbf{A}}{c} \right)^2 + V | \mathbf{k} \rangle + \frac{e^2}{m^2 c^2} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\langle \mathbf{k}' | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} | \mathbf{k} \rangle^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}}. \quad (5.22)$$

Произведем суммирование по \mathbf{k} и, воспользовавшись, как и в (3.31), свойством унитарности преобразования, заменим суммирование по \mathbf{k} суммированием по связывающим состояниям, а суммирование по \mathbf{k}' суммированием по антисвязывающим состояниям. Заметим, что, как и при расчете диэлектрической восприимчивости, мы пренебрегаем тем, что величина $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}$ в сумме в разных слагаемых различна.

Тогда первый член в (5.22) можно вычислить, используя равенство (5.21). Член, независящий от поля, дает энергию связи ε_b при нулевом магнитном поле. Член, линейный по полю, обращается в нуль, а квадратичный член можно записать в явном виде, используя вид векторного потенциала. Видно, что последний член в (5.22) имеет квадратичную зависимость от поля, поэтому фазовые множители можно опустить. Отсюда получаем зависимость энергии связи от поля

$$E_b(\mathcal{H}) = \varepsilon_b + \frac{e^2}{8mc^2} \langle b_i | [(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \times \mathcal{H}]^2 | b_i \rangle + \\ + \frac{e^2}{4m^2 c^2} \sum_j \frac{\langle a_j | \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \times \mathcal{H} | b_i \rangle^2}{\varepsilon_b - \varepsilon_a}. \quad (5.23)$$

Видно, что первый член положителен и дает диамагнитный вклад в восприимчивость χ_L , что соответствует *диамагнетизму Ланжевена*. Второй член отрицателен. Он дает парамагнитный вклад в восприимчивость χ_p , соответствующий *парамагнетизму ван Флека*. Эти вклады можно получить непосредственно, умножая равенство (5.23) на электронную плотность N и приравнявая полученное выражение соответствующему изменению энергии, выраженному через магнитную восприимчивость $-\chi \mathcal{H}^2/2$. Следует отметить, что в кубическом кристалле ожидаемое значение величины $[(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \times \mathcal{H}]^2$ в два раза больше ожидаемого значения величины $(z - z_i)^2 \mathcal{H}^2$, найденного для случая, когда ось z является выделенным направлением. Тогда диамагнитная восприимчивость Ланжевена равна

$$\chi_L = - \frac{Ne^2}{2mc^2} \langle b_i | (z - z_i)^2 | b_i \rangle. \quad (5.24)$$

Заметим, что

$$\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{r}_i) \times \mathcal{H} = \mathcal{H} \cdot \mathbf{p} \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = -\mathcal{H} \cdot \mathbf{l}_i,$$

где I_i — оператор момента импульса, измеренный относительно центральной точки i -й связи. Выбирая магнитное поле направленным вдоль оси z , запишем парамагнитную восприимчивость ван Флека в виде

$$\chi_p = \frac{Ne^2}{2m^2c^2(\epsilon_a - \epsilon_b)} \sum_j \langle a_j | I_{zi} | b_i \rangle^2. \quad (5.25)$$

Кроме того, существует также вклад χ_c , определяемый выражением типа (5.24) и обусловленный откликом электронов атомного остова. Таким образом, полная диамагнитная восприимчивость определяется суммой

$$\chi = \chi_c + \chi_L + \chi_p. \quad (5.26)$$

Диамагнитная восприимчивость

Матричный элемент, входящий в выражение (5.24) для диамагнитной восприимчивости Ланжевена, равен, очевидно, величине порядка $(d/2\sqrt{3})^2$, если заряды сконцентрированы на концах связи. Поэтому при расчетах магнитной восприимчивости удобно ввести параметр γ_m , аналогичный параметру γ , входящему в выражение для диэлектрической восприимчивости. Тогда $\langle b_i | z - z_i \rangle^2 | b_i \rangle$ можно записать в виде $\gamma_m d^2/12$. (Чади и Уайт смогли получить приближенное выражение для γ_m через γ , используя правило сумм. Однако их анализ является сложным, а вычисленные поправки к γ составляют величину лишь порядка 5%. Поэтому мы не будем его здесь воспроизводить.) Выражение для диамагнитной восприимчивости Ланжевена принимает вид

$$\chi_L = -\frac{\gamma_m^2 Ne^2 d^2}{24mc^2}. \quad (5.27)$$

Можно приравнять это выражение к экспериментальному значению χ_L для кремния (Хадженс, Кастнер и Фритцше [129]; Хадженс [130]). Тогда $\gamma_m = 1,12$. Следуя Чади, Уайту и Харрисону [127], будем использовать это же значение для всех веществ при расчете магнитной восприимчивости. Заметим, что порядок магнитной восприимчивости определяется величиной e^2/d , деленной на mc^2 . Таким образом, в отличие от диэлектрической восприимчивости (имеющей значение порядка единицы) магнитная восприимчивость очень мала.

Парамагнитная восприимчивость

Расчет матричных элементов, входящих в выражение (5.25) для парамагнитного вклада в восприимчивость, довольно сложен. Матричные элементы оператора I_{zi} не равны нулю лишь в

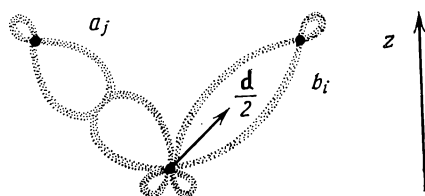


Рис. 5.5. Связывающая и антисвязывающая орбитали, расположенные в соседних узлах решетки.

том случае, когда состояния a_j и b_i относятся к одному и тому же узлу решетки. (Поскольку волновые функции состояний a_j и b_i обладают цилиндрической симметрией, то проекция \mathbf{l} на ось цилиндра равна нулю, а поперечные компоненты обращаются в нуль из-за наличия зеркальной симметрии.) Таким образом, из всех матричных элементов остаются только те, которые соответствуют состояниям, принадлежащим одному и тому же узлу решетки, и поэтому из всех вкладов остается только член, соответствующий диамагнетизму Ланжевена. Ситуация аналогична описанной в разд. 4.4 и следует из метода связывающих орбиталей. Однако при изучении магнитных свойств видно, что связь между связывающими и соседними антисвязывающими состояниями приводит к иным выражениям, нежели формула для диамагнитной восприимчивости Ланжевена. Эти поправки нельзя учесть изменением параметра γ_m ; их необходимо получить в явном виде. Мы лишь в основных чертах наметим этот вывод, что позволит нам выявить структуру различных членов, входящих в расчет, однако не будет достаточным для нахождения численных коэффициентов.

На рис. 5.5 показаны связывающая и соседняя антисвязывающая орбитали. Мы будем учитывать лишь такие пары ближайших соседей. Фактически же мы будем учитывать только вклад от таких двух гибридованных орбиталей, которые имеют связь с промежуточным атомом. Величина l_{zi} представляет собой момент импульса, измеряемый относительно центра связи. Тем не менее ее можно связать с величиной l_z , измеренной относительно точки, совпадающей с промежуточным атомом. Таким образом, $\mathbf{l}_i = (\mathbf{r} - \mathbf{d}/2) \times \mathbf{p} = \mathbf{l} - \mathbf{d} \times \mathbf{p}/2$. Расчет матричных элементов трудоемкий, но выполнимый. Связывающие и антисвязывающие орбитали записываются через гибридованные орбитали с помощью равенств (3.13) и (3.16), так что

$$\langle a_j | l_{zi} | b_i \rangle = \pm \alpha_c \langle h_j | l_{zi} | h_i \rangle / 2. \quad (5.28)$$

Затем, как и в равенстве (3.1), гибридованные орбитали выражаются через атомные орбитали, и далее для расчета иско-

мых матричных элементов используются хорошо известные свойства оператора момента импульса. В обозначениях, использованных в равенстве (3.1), $\langle p_y | l_z | p_x \rangle = i\hbar$, а все остальные матричные элементы оператора l_z обращаются в нуль. Таким образом, матричный элемент $\langle a_j | l_z | b_i \rangle$ оказывается равным величине $\alpha_c \hbar$, умноженной на некоторый численный множитель. (Поскольку этот аспект квантовой механики нам больше не понадобится, мы можем опустить все подробности. Хорошее изложение этого вопроса приведено в книге Мессиа [131], стр. 507.)

В парамагнитную восприимчивость входят также матричные элементы оператора \mathbf{p} . Удобно записать их через безразмерную силу осциллятора f_{ps} из (4.8), где связывающая орбиталь заменена атомной s -орбиталью, а антисвязывающая орбиталь — атомной p -орбиталью, ориентированной параллельно оператору импульса. Матричные элементы оператора \mathbf{p} также пропорциональны величине α_c , и их учет сводится к простому умножению матричных элементов оператора l_z на коэффициент

$$\lambda_m = 1 - [m(\epsilon_p - \epsilon_s) d^2 f_{ps} / 24 \hbar^2]^{1/2} \quad (5.29)$$

В результате вклад в магнитную восприимчивость, связанный с парамагнетизмом ван Флека, можно записать в следующем виде, который был получен Чади и др. [127]:

$$\chi_p = \frac{Ne^2 \hbar^2 \lambda_m^2 \alpha_c^3}{16 m^2 c^2 V_2} \quad (5.30)$$

Подставляя в выражение (5.29) соответствующие значения входящих в него величин, получим, что λ_m изменяется в пределах от 0,52 для олова до 0,71 для алмаза. Сравнение значений, полученных по формуле (5.30), с экспериментально измеренной величиной парамагнитного вклада в кремнии (Хадженс и др. [129]) дает значение $\lambda_m = 1,31$. Чади и др. [127] выбрали экспериментальное значение λ_m для кремния в качестве универсального значения точно так же, как они выбрали экспериментальное значение γ_m для кремния в качестве универсального значения для расчета диамагнитной восприимчивости Ланжевена. Затем они вычислили величины различных вкладов в магнитную восприимчивость для всех полупроводников, в которых эти величины были измерены. Эти результаты, пересчитанные заново, представлены в табл. 5.2 и действительно являются впечатляющими. Следует отметить, что в вычислениях использовалась энергия ковалентной связи, рассчитанная по p -орбиталям. Использование гибридных орбиталей изменило бы величину λ_m , однако привело бы почти к тем же самым значениям восприимчивости.

Интересно обратить внимание на то, что, подставляя выражение $V_2 = 2,16 \hbar^2 / m d^2$ в равенство (5.30), мы можем объединить

Таблица 5.2

Магнитная восприимчивость (умноженная на 10^6), определенная по формулам (5.27) ($\gamma_m=1,12$) и (5.30) ($\lambda_m=1,31$) и из эксперимента

Вещество	χ_c	χ_L	χ_L (экспе- римент)	χ_p	χ_p (экспе- римент)	χ	χ (экспе- римент)
C	-0,03	-2,47	-3,56	2,38	1,91	-0,12	-1,70
BN	-0,04	-2,43	—	1,94	—	-0,53	—
BeO	-0,05	-2,32	—	1,36	—	-1,01	-1,43
Si	-0,19	-1,63	-1,63	1,56	1,56	-0,26	-0,26
Ge	-0,51	-1,57	-1,84	1,50	1,87	-0,58	-0,58
GaAs	-0,51	-1,56	-1,73	1,02	1,12	-1,05	-1,22
ZnSe	-0,55	-1,56	—	0,43	—	-1,68	-1,70
CuBr	-0,49	-1,54	—	0,17	—	-1,86	-1,96
Sn	-0,78	-1,37	—	1,31	—	-0,84	-1,55
InSb	-0,80	-1,36	—	0,80	—	-1,37	-1,60
CdTe	-0,82	-1,36	—	0,31	—	-1,87	-2,04
AgI	-0,83	-1,37	—	0,14	—	-2,06	-2,22
GaP	-0,37	-1,62	-1,90	0,99	1,15	-1,00	-1,23
ZnS	-0,46	-1,64	—	0,45	—	-1,64	-1,66
CuCl	-0,50	-1,64	—	0,20	—	-1,94	-1,93
InP	-0,66	-1,51	—	0,77	—	-1,40	-1,50
CdS	-0,76	-1,51	—	0,31	—	-1,96	-1,77
GaSb	-0,64	-1,45	—	0,98	—	-1,11	-1,11
InAs	-0,76	-1,47	—	0,80	—	-1,43	-1,67
CdSe	-0,80	-1,46	—	0,32	—	-1,94	-1,89

Литература: χ_c из работы [132]; экспериментальные значения χ_L , экспериментальные значения χ_p а также экспериментальные значения χ для тех же веществ взяты из работ [129, 130]. Экспериментальное значение χ для BeO взято из работы [133]; остальные экспериментальные значения χ взяты из работы [134].

члены, соответствующие парамагнетизму ван Флека и диамагнетизму Ланжевена, и получить следующую формулу:

$$\chi - \chi_c = - \frac{Ne^2 d^2 \gamma_m^2}{24mc^2} (1 - 0,96\alpha_c^3). \quad (5.31)$$

Такая запись выделяет зависимость от степени металличности (оба члена меняются обратно пропорционально длине связи) и зависимость от степени ковалентности ($\chi - \chi_c$ меняется как $1 - 0,96\alpha_c^3$). Из табл. 5.2 видно, что эксперименты явно обнаруживают обе эти закономерности, которые очень хорошо описываются и теоретически.

ЗАДАЧА 5.1. ЛОКАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

Заметим, что при использовании соответствующих параметров равенство (5.6) применимо как для σ -связи в алмазе, так и для σ -связи в графите. Убедитесь в том, что при этом получается то же самое значение *линейной* восприимчивости, что и в задаче 4.3.

ЗАДАЧА 5.2. ЭФФЕКТИВНЫЙ ЗАРЯД АТОМА

Вычислите эффективный заряд Z^* в гексагональной структуре BN. Вы можете вначале рассчитать вклады от σ -связей, используя значения энергий ионной и ковалентной связи из задачи 4.2. Долю плотности π -электронов на атоме азота можно рассчитать, используя лишь состояния в точке Г; при этом волновая функция атома бора равна

$$\psi_B = N_p^{-1/2} \sum_{i \text{ (бор)}} \psi_{\pi}(r - r_i),$$

а соответствующая энергия равна ϵ_p (бор). Аналогичная волновая функция атома азота равна

$$\psi_N = N_p^{-1/2} \sum_{i \text{ (азот)}} \psi_{\pi}(r - r_i),$$

а соответствующая энергия равна ϵ_p (азот). Матричный элемент между этими состояниями равен $3V_{pp\pi}$, поскольку каждый атом связан с тремя соседями.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ

Краткое содержание

Точные квантовомеханические расчеты энергетических зон выполнены на ЭВМ для большинства ковалентных кристаллов. Исследование зонной структуры, рассчитанной методом эмпирического псевдопотенциала для Si, Ge и Sn и для кристаллов соединений из элементов III и V групп и II и VI групп, изoeлектронных с Ge и Sn, выявляет основные закономерности при изменении степени металличности и степени ионности. Интерпретация этих закономерностей уточняется и развивается на основе метода ЛКАО, в рамках которого осуществляется подгонка аналитических зависимостей энергетических зон под экспериментально наблюдаемые величины, что дает возможность получить теоретическое описание зонной структуры с высокой степенью точности. Такая процедура позволяет найти параметры из ОПСЭ, а графическое построение служит проверкой выполнения зависимости d^{-2} для межатомных матричных элементов.

Характер зонной структуры вблизи минимумов зоны проводимости и максимумов валентной зоны исследуется в рамках $k \cdot p$ -метода, который позволяет установить связь между эффективной массой и силой осциллятора, рассматривавшимися ранее в гл. 4. В рамках этого метода также рассмотрены экситоны Ванье и примесные состояния.

В гл. 3 мы произвели предварительный анализ энергетических зон в рамках простейшего метода ЛКАО и привели на рис. 3.7 наиболее точно рассчитанные энергетические зоны. Для большинства вопросов, рассматриваемых в настоящей книге, эта точность является достаточной. Однако структура энергетических зон представляет интерес сама по себе и важна для понимания электронных свойств полупроводников. Кроме того, анализ структуры энергетических зон помогает нам лучше понять электронную структуру ковалентных кристаллов. Поэтому в настоящей главе мы рассмотрим более полный набор точно рассчитанных энергетических зон и их интерпретацию в рамках метода ЛКАО. Мы введем также понятие эффективной массы, важное для понимания явлений переноса в полупроводниках.

6.1. ТОЧНАЯ СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН

Энергетические зоны могут быть рассчитаны на основе квантовомеханических представлений без каких-либо исходных экспериментальных параметров. Используется в основном одно-электронное приближение (см. приложение 1). Остаются два вопроса: в каком виде необходимо взять потенциальную энер-

гию и в каком представлении искать волновую функцию? В настоящее время большинство исследователей сходитесь во мнении, что потенциальная энергия равна обменному взаимодействию свободных электронов, иногда с учетом небольших поправок на корреляционные эффекты. Чаше всего даже такие поправки не вводятся. (Этот вопрос рассмотрен в приложениях 1 и 3.) Разные методы различаются той точностью, с которой выполняется самосогласованный расчет потенциальной энергии и плотности заряда тех состояний, которые подлежат определению. Вполне возможно, что основная неточность обусловлена использованием самого одноэлектронного приближения. Тогда дальнейшее усовершенствование этого метода не должно дать ничего нового.

Метод ортогонализированных плоских волн

Пожалуй, наиболее успешным выбором волновых функций для расчетов энергетических зон в полупроводниках является метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ), разработанный Херрингом [135]. Успех этого метода был связан с легкостью получения и использования в расчетах потенциальных энергий, близких к истинным, что выгодно отличало его от МТ-метода, обсуждаемого в гл. 20. Трудности в применении МТ-метода к полупроводникам были преодолены совсем недавно. (Обсуждение и ссылки приведены в работе Джонсона, Нормана и Коннолли [136].) Для любого заданного потенциала каждый из методов, если приложить определенные усилия, дает один и тот же вид энергетических зон.

Развивая метод ОПВ, Херринг обнаружил, что волновые функции всегда могут быть записаны с желаемой точностью в виде разложения по плоским волнам, однако, для того чтобы описать вид волновой функции вблизи ядра, требуется очень большое число плоских волн в разложении. Далее он понял, что волновая функция конечного состояния должна быть ортогональна волновым функциям состояний атомного остова. (Это вытекает из анализа, следующего за выражением (1.5).) Выбирая отдельные плоские волны ортогональными волновым функциям состояний атомного остова (*ортогонализированные плоские волны*), можно получить требуемый вид волновой функции вблизи ядра и значительно уменьшить необходимое число плоских волн в разложении. По этому малому набору плоских волн можно построить матрицу гамильтониана так же, как это делалось в методе ЛКАО в гл. 3, и затем, чтобы получить структуру энергетических зон, осуществить диагонализацию матрицы. Метод ОПВ получил свое развитие главным образом в работах Хермана и сотрудников [34, 137, 138]. Даже при использовании этих наиболее точных методов их точность можно еще несколько

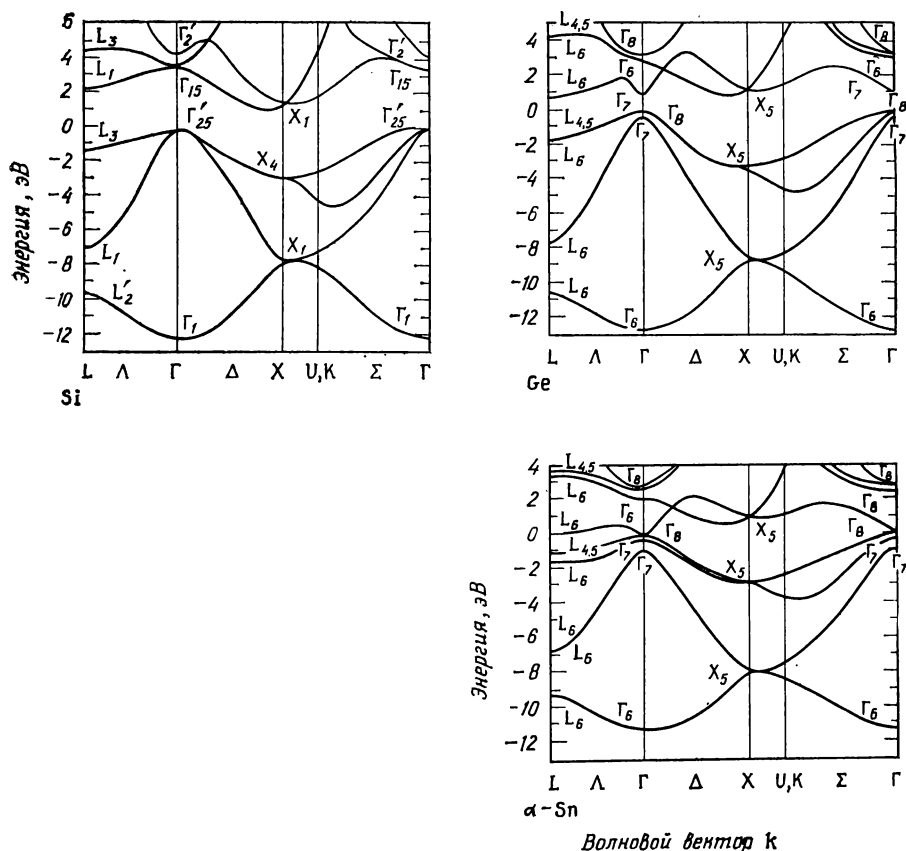
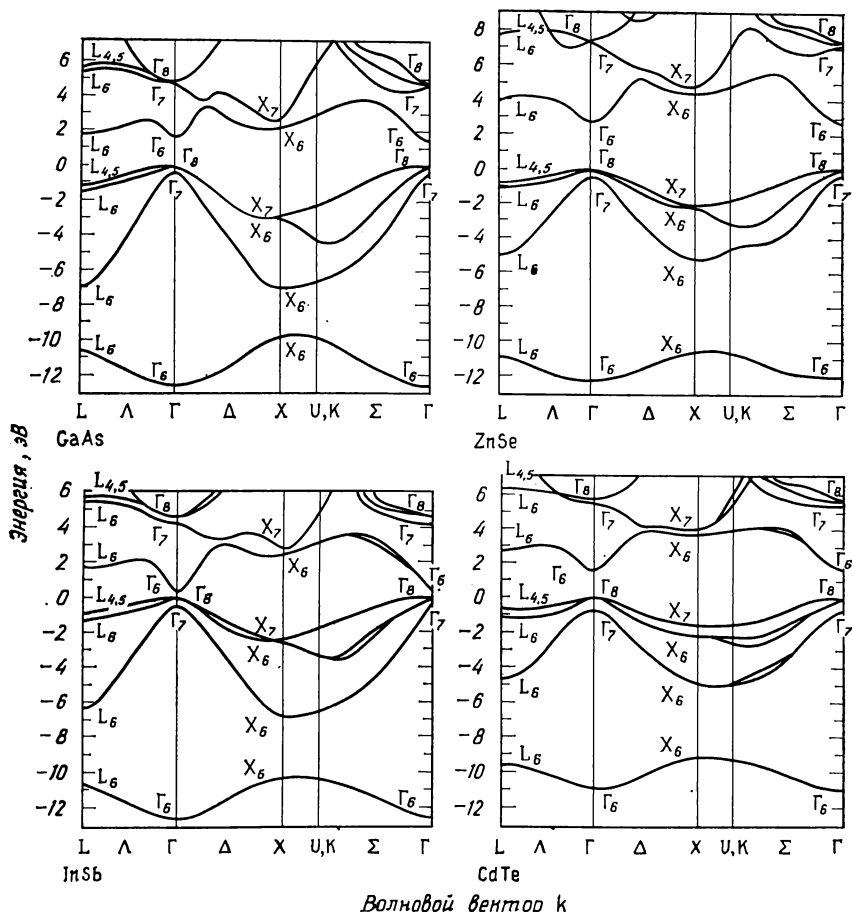


Рис. 6.1. Энергетические зоны Si, Ge и Sn и энергетические зоны ионных полупроводников, изоэлектронных с Ge и Sn, рассчитанные методом эмпирического псевдопотенциала в работе [64]. Степень металличности возрастает от одного вещества к другому в такой последовательности: Si → Ge → α-Sn; GaAs → InSb; ZnSe → CdTe. Степень ионности возрастает в такой последовательности: Si; Ge → GaAs → ZnSe; α-Sn → InSb → CdTe.

улучшить таким изменением потенциальной энергии, чтобы рассчитанные энергетические зоны совпадали с найденными из эксперимента.

Расчет энергетических зон методом псевдопотенциала

В методе псевдопотенциала, о котором пойдет речь в гл. 18, недиагональные элементы матрицы гамильтониана по ортогонализированным плоским волнам можно рассматривать как матричные элементы псевдопотенциала по плоским волнам. Сам метод псевдопотенциала является приближенным, однако в рамках



этого метода никаких дополнительных приближений не делается. В *эмпирическом методе псевдопотенциала*, разработанном Коэном, псевдопотенциал записывается через очень небольшое число параметров (чаще всего через три параметра), которые выбираются таким образом, чтобы рассчитанная на их основе зонная структура соответствовала наблюдаемому оптическому спектру. Именно таким методом были рассчитаны «истинные зоны» германия, изображенные на рис. 3.8. Этот же метод недавно использовался Челиковским и Коэном [64] для расчета зонных структур одиннадцати полупроводников со структурой алмаза и цинковой обманки. Такой набор зон, полученных в одном и том же приближении, представляет собой идеальную основу для последующего анализа зонной структуры. На рис. 6.1 показаны энергетические зоны кремния, германия и олова, а

также ионных полупроводников, изоэлектронных с Ge и Sn. Можно обнаружить среди них те закономерности, которые уже отмечались при анализе оптических свойств.

Чтобы выявить закономерности, связанные с изменением степени металличности и степени ионности, проследим за зонами Γ_{25}' и Γ_{15} в зонной структуре кремния. В других системах эти зоны расщеплены из-за спин-орбитального взаимодействия, которое мы рассмотрим ниже. Нетрудно, однако, установить положение соответствующих зон и определить приближенно, где располагались бы зоны Γ_{25}' и Γ_{15} в отсутствие спин-орбитального расщепления. В разд. 4.3 энергетический интервал между этими двумя зонами отождествлялся с пиком E_2 в спектре оптического поглощения и равнялся $2(V_2^2 + V_3^2)^{1/2} = 2V_2(1 - \alpha_p^2)^{-1/2}$. В гомеополярных кристаллах, где $V_3 = 0$, следует ожидать уменьшения этого интервала с ростом степени металличности (при движении от Si к Ge и затем к Sn). Это видно из сравнения соответствующих зонных структур. При увеличении степени ионности (например, при движении от Ge к GaAs и затем к ZnSe) следует ожидать увеличения указанного интервала. Это также хорошо видно на рисунке.

В обычной зонной структуре в точке Γ невырожденная зона проводимости (Γ_7 в Ge) лежит ниже трехкратно вырожденной зоны проводимости (Γ_6 и Γ_8 в Ge), т. е. ситуация такая же, как и в валентной зоне. Видно, что кремний в этом смысле отличается от других элементов. В разд. 3.5 мы идентифицировали энергетический интервал между невырожденной зоной проводимости и вырожденной валентной зоной как край оптического поглощения E_0 . (Такая идентификация справедлива лишь для кристаллов с обычной зонной структурой.) Мы определили, что E_0 приблизительно равно $3,6V_2(\alpha_m - 1)/(1 - \alpha_p^2)^{1/2}$. И уменьшение этой величины с ростом степени металличности, и ее увеличение с ростом степени ионности находят свое отражение в форме энергетических зон на рис. 6.1. Действительно, между приведенным выше выражением для E_0 и зонами, изображенными на рис. 6.1, имеется хорошее согласие. Полная ширина валентной зоны (в точке Γ) при этом не изменяется слишком сильно. Это связано с тем, что ширина валентной зоны более чем наполовину определяется вкладом энергии металлической связи, т. е. величиной $4V_1$, которая в свою очередь также не обнаруживает существенных изменений.

Другая важная закономерность заключается в том, что с ростом степени металличности и степени ионности энергия невырожденной зоны проводимости в точке Γ смещается вниз и опускается ниже энергий этой зоны в точках X и L. Таким образом, минимальная щель между валентной зоной и зоной проводимости оказывается в точке Γ . В оптическом поглощении

вертикальный переход между соответствующими зонами разрешен. Такие вещества называются *полупроводниками с прямым переходом*. В кристаллах с малой степенью металличности и малой степенью ионности ситуация иная: например, Si и Ge являются *полупроводниками с непрямым переходом*.

В заключение отметим важную закономерность, состоящую в том, что с ростом степени ионности самая нижняя валентная зона отщепляется от трех других. Это особенно заметно в точке X. Чтобы разобраться в природе этих закономерностей в поведении валентных зон, нам потребуется более совершенный метод ЛКАО, чем тот, которым мы пользовались в гл. 3.

6.2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ В РАМКАХ МЕТОДА ЛКАО

Энергетические зоны тетраэдрических кристаллов изучались методом ЛКАО в течение целого ряда лет. Первая работа в этом направлении была выполнена Холлом [35], который для получения аналитического вида энергетических зон в пределах всей зоны Бриллюэна использовал метод связывающих орбиталей, сохраняя лишь матричные элементы между ближайшими соседними связывающими орбиталями. Недавно Чади и Коэн [22], не используя ни одного из приближений Холла, рассчитали межатомные матричные элементы по s - и p -орбиталям, приведенные в ОПСЭ. Пантелидес и Харрисон [13] также применили метод связывающих орбиталей, но без использования приближения ближайших соседей и обнаружили, что точный вид валентных зон может быть получен подгонкой нескольких матричных элементов. Ими же была дана ясная интерпретация структуры этих зон. Интерпретация зонной структуры по Пантелидесу и Харрисону приводится ниже.

Даже если бы мы искали точный вид энергетических зон (как это делали Чади и Коэн), используя параметры из ОПСЭ, согласие с истинными зонами, приведенными в разд. 6.1, не было бы слишком хорошим. Параметры из ОПСЭ образуют универсальный набор, поскольку для их расчета использовались зависимость d^{-2} и значения атомных термов, а не полный набор матричных элементов, рассматриваемых как свободные параметры, которые для каждого вещества нужно определять заново. Короче говоря, набор параметров, пригодный для общего описания физических характеристик, оказывается неудовлетворительным для определения точного вида энергетических зон. Неточность в определении матричных элементов видна из табл. 6.1, если посмотреть на первые две строки для каждого матричного элемента.

Таблица 6.1

Сравнение матричных элементов между связывающими состояниями, полученных различными методами. Значение, приведенное в первой строке для каждого матричного элемента, рассчитывалось по параметрам из ОПСЭ. Значение во второй строке соответствует матричному элементу, вычисленному по параметрам Чади — Коэна [22]. Значение в третьей строке было вычислено по расширенным связывающим орбиталям Сокем [139], который использовал теорию возмущений и параметры Чади—Коэна. Четвертая строка соответствует значениям Пантелидеса и Харрисона, полученным подгонкой к экспериментальным энергетическим зонам

Матричный элемент	Si	Ge	GaAs	ZnSe
B_1^s	0,93	1,05	1,12	1,29
	1,01	1,12	1,24	1,55
	1,16	1,34	1,46	1,77
	1,55	1,62	1,59	1,57
B_1^a	0,0	0,0	0,66	1,10
	0,0	0,0	0,34	0,89
	0,0	0,0	0,39	0,95
	0,0	0,0	0,55	0,87
B_4	—0,31	—0,29	—0,25	—0,19
	—0,29	—0,30	—0,24	—0,20
	—0,28	—0,31	—0,27	—0,24
	—0,31	—0,35	—0,30	—0,24
B_5	0,26	0,23	0,20	0,15
	0,26	0,23	0,19	0,14
	0,19	0,11	0,08	0,03
	0,01	—0,01	—0,01	—0,01

Дополнительные сложности возникают при применении метода связывающих орбиталей, поскольку в этом случае для вычисления матричных элементов приходится использовать расширенные связывающие орбитали. Сокем [139] вычислил матричные элементы, используя параметры Чади—Коэна, и зонная структура, рассчитанная по его значениям, должна быть ближе к истинным зонам. Значения Сокема заметно отличаются от предыдущих и в большинстве случаев находятся в лучшем согласии со значениями Пантелидеса—Харрисона (последние были найдены методом связывающих орбиталей так, чтобы получить наилучшее согласие с истинными зонами); в этом опять можно убедиться, обращаясь к табл. 6.1. Из сравнения различных значений из табл. 6.1 не всегда можно сделать однозначные выводы

ды, так как в определенном смысле изменение матричного элемента B_1^s может компенсироваться изменением матричного элемента B_5 . Поэтому матричные элементы определяются неоднозначно. Однако для понимания структуры энергетических зон не имеет значения, каким набором параметров из табл. 6.1 мы будем пользоваться.

На определенном этапе полезно будет обратиться также к результатам, полученным методом полной диагонализации матрицы 8×8 ; поэтому мы сейчас перечислим все формулы, найденные из процедуры диагонализации. При этом для структуры цинковой обманки мы еще раз приведем значения зонных энергий в точке Γ , полученные Чади и Коэном [22] (эти формулы были уже приведены ранее в гл. 3), а также напомним аналогичные формулы для точек X и L :

$$E(\Gamma_1) = \frac{\varepsilon_s^c + \varepsilon_s^a}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_s^c - \varepsilon_s^a}{2}\right)^2 + (4E_{ss})^2}; \quad (6.1)$$

$$E(\Gamma_{15}) = \frac{\varepsilon_p^c + \varepsilon_p^a}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_p^c - \varepsilon_p^a}{2}\right)^2 + (4E_{xx})^2}; \quad (6.2)$$

$$E(X_1) = \frac{\varepsilon_s^c + \varepsilon_p^a}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_p^a - \varepsilon_s^c}{2}\right)^2 + (4E_{sp})^2}; \quad (6.3)$$

$$E(X_3) = \frac{\varepsilon_p^c + \varepsilon_s^a}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_p^c - \varepsilon_s^a}{2}\right)^2 + (4E_{sp})^2}; \quad (6.4)$$

$$E(X_6) = \frac{\varepsilon_p^c + \varepsilon_p^a}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_p^c + \varepsilon_p^a}{2}\right)^2 + (4E_{xy})^2}; \quad (6.5)$$

$$E(L_3) = \frac{\varepsilon_p^c + \varepsilon_p^a}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_p^c - \varepsilon_p^a}{2}\right)^2 + (2E_{xx} + 2E_{xy})^2}. \quad (6.6)$$

Базис связывающих орбиталей

Возвратимся теперь к базису связывающих и антисвязывающих орбиталей, матрица гамильтониана для которого показана на рис. 3.4. Чтобы иметь дело только с матрицей 4×4 , элементы которой вычисляются по четырем связывающим орбиталам, воспользуемся методом связывающих орбиталей. При этом вначале мы учтем лишь матричные элементы между ближайшими соседними связывающими орбиталями. Затем будут учтены и матричные элементы между вторыми ближайшими соседними связывающими орбиталями. Получающиеся при этом энергетические зоны гомеополярных кристаллов в точности совпадают с зонами, вычисленными Холлом [35]. Аналогично Коулсоном и др. [11] были рассчитаны зонные структуры ионных кристаллов. Если воспользоваться при этом параметрами

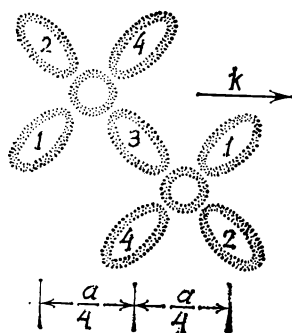


Рис. 6.2. Соседние связывающие орбитали, соответствующие рис. 3.5. Показана нумерация всех четырех типов ориентации орбиталей. Два различных сорта атомов показаны слева и справа. Также указан волновой вектор в направлении $[100]$.

Харрисона [18], то указанные энергетические зоны совпадут с зонами, вычисленными по методу связывающих орбиталей. Этот метод хорошо известен и широко используется. Между зонами, рассчитанными в рамках указанного метода, и истинными зонами имеются заметные расхождения. Тем не менее, прежде чем включать в рассмотрение какие-либо другие матричные элементы, следует всесторонне проанализировать возможности данного метода.

Строки и столбцы матрицы гамильтониана (с размерностью 4×4) соответствуют блоховским функциям, составленным из эквивалентных связывающих орбиталей и имеющих следующий вид:

$$|\chi_\alpha(\mathbf{k})\rangle = \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} |b_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\rangle / \sqrt{N_p}. \quad (6.7)$$

Все четыре типа связывающих орбиталей показаны на рис. 3.5, часть этого рисунка воспроизведена на рис. 6.2. Чтобы проиллюстрировать наш расчет, выберем волновой вектор \mathbf{k} лежащим вдоль направления $[100]$. Тогда мы можем прямо получить вид искомых матричных элементов.

Вначале рассмотрим матричный элемент

$$H_{43} = \langle \chi_4 | H | \chi_3 \rangle.$$

Пусть одна из связывающих орбиталей, входящих в блоховскую функцию, стоящую справа в матричном элементе, соответствует орбитали, обозначенной цифрой 3 и расположенной в центре рис. 6.2. Тогда существуют матричные элементы между этой орбиталью и орбиталями типа 4, которые на рис. 6.2 лежат выше и ниже орбитали 3. Эти орбитали содержат фазовые множители $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$, совпадающие с фазовым множителем центральной орбитали (что имеет место лишь при указанном выборе волнового вектора). Одна из этих орбиталей связана с центральной орбиталью через атом А, а другая — через атом типа С; обозначим матричные элементы, вычисленные по указанным парам связывающих орбиталей, через B^A и B^C соответственно. Таким образом, если мы будем учитывать только матричные элементы между ближайшими соседними связываю-

щими орбиталями, то прямо получим

$$H_{43} = H_{21} = B^A + B^C. \quad (6.8)$$

При этом мы произвели суммирование по N_p орбиталям типа 3 и учли, что матричный элемент H_{21} имеет такое же значение, как и H_{43} .

С другой стороны, в выражении для матричного элемента фазовый множитель орбитали типа 1, расположенной справа от орбитали 3, отличается от фазового множителя центральной орбитали множителем $e^{ika/4}$, а фазовый множитель орбитали типа 1, расположенной слева от орбитали 3, — множителем $e^{-ika/4}$. В результате матричный элемент H_{13} и все эквивалентные ему матричные элементы определяются следующим выражением:

$$H_{13} = H_{23} = H_{14} = H_{24} = B^A e^{ika/4} + B^C e^{-ika/4}. \quad (6.9)$$

Воспользовавшись также эрмитовостью рассматриваемой матрицы, мы можем теперь целиком записать матрицу гамильтониана для волновых векторов, лежащих в направлении [100]:

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_b & H_{12} & H_{13} & H_{13} \\ H_{12} & \epsilon_b & H_{13} & H_{13} \\ H_{13}^* & H_{13}^* & \epsilon_b & H_{12} \\ H_{13}^* & H_{13}^* & H_{12} & \epsilon_b \end{pmatrix}. \quad (6.10)$$

Можно угадать значения собственных векторов (u_1, u_2, u_3, u_4) и собственных значений этой матрицы и затем произвести проверку соответствующим перемножением матриц. Двум собственным векторам $(1, -1, 1, -1)/2$ и $(1, -1, -1, 1)/2$ соответствует одно и то же собственное значение $\epsilon_b - H_{12}$. Две другие комбинации можно получить, решая квадратное уравнение относительно компонент собственного вектора (u_1, u_1, u_3, u_3), соответствующего собственному значению $\epsilon_b + H_{12} \pm 2|H_{13}|$. Используя равенства (6.8) и (6.9), получим следующие формулы для собственных значений:

$$\Delta_5 = \epsilon_b - B^A - B^C \quad (6.11)$$

и

$$\Delta_4 = \epsilon_b + B^A + B^C \pm 2|B^A e^{ika/4} + B^C e^{-ika/4}|. \quad (6.12)$$

При этом для зонных энергий мы использовали общепринятые обозначения, указывающие на симметрию волновых функций. Пока что нас не будет интересовать симметрия, однако специальные символы будут и здесь полезны. Например, символ Δ означает, что \mathbf{k} лежит вдоль направления [100]. Зоны Δ_5 являются двукратно вырожденными и в нашем случае пред-

ставляют верхние зоны, образованные состояниями p -типа. Зоны Δ_1 являются невырожденными и в нашем случае представляют нижние зоны, образованные смесью s - и p -состояний.

Модель единственного матричного элемента V_1

Чтобы определить значения матричных элементов B^A и B^C , мы должны разложить связывающие орбитали по гибридованным орбиталям, как показано на рис. 6.4. При этом коэффициенты в разложении вычисляются по формулам (3.13), а значения степени ионности можно получить из табл. 4.1. Межатомные матричные элементы также указаны на рис. 6.4. Однако вначале мы рассмотрим вклады, обусловленные только матричными элементами V_1^a и V_1^c между гибридованными состояниями, относящимися к одному и тому же атому. Получившиеся зоны условно назовем V_1 -зонами. Матричные элементы B^A и B^C выражаются через V_1^a и V_1^c следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} B^A &= -\frac{1}{2}(1 + \alpha_p) V_1^a, \\ B^C &= -\frac{1}{2}(1 - \alpha_p) V_1^c. \end{aligned} \right\} \quad (6.13)$$

Значения V_1^a и V_1^c приведены в табл. 2.2; их можно также рассчитать, используя параметры из ОПСЭ. Эти значения были взяты для расчета зонной структуры, показанной на первом рис. 6.3.

Полная ширина зоны, рассчитанной по этим значениям, равна $2(1 + \alpha_p) V_1^a + 2(1 - \alpha_p) V_1^c$. Заметим, что в гомеополярных полупроводниках эта величина равна $4V_1 = \epsilon_p - \epsilon_s$, т. е. ширина рассматриваемой зоны оказывается равной исходному sp -расщеплению. Однако найденный вклад лишь немного превосходит половину наблюдаемой в эксперименте ширины зоны. Другой интересной особенностью V_1 -зон является наличие между двумя наименьшими зонами в точке X энергетической щели, которая равна

$$\Delta_X = 2(1 + \alpha_p) V_1^a - 2(1 - \alpha_p) V_1^c. \quad (6.14)$$

Обратим внимание на то, что в гомеополярных полупроводниках эта щель отсутствует; причем это относится также и к точно рассчитанным зонам, поскольку если V_1^a равно V_1^c , то ширина щели оказывается равной предсказываемой ширине энергетической зоны, умноженной на α_p , т. е. $\alpha_p 4V_1$. Таким образом, качественно ширина щели имеет очень простую связь со степенью ионности кристалла. Наблюдаемые в эксперименте значения величины расщепления оказываются на 30—45% ниже значений, рассчитанных в рамках модели V_1 -зон по форму-

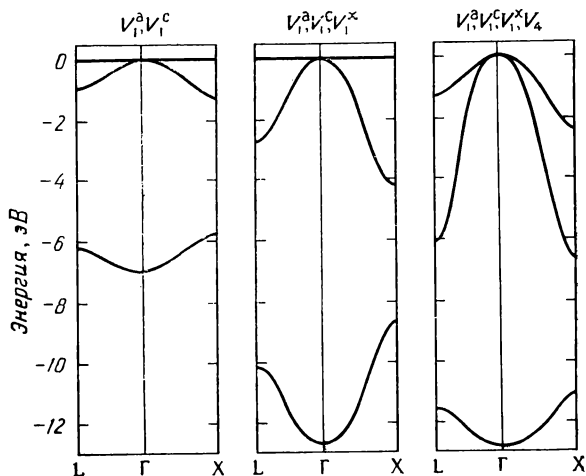


Рис. 6.3. Иллюстрация влияния основных матричных элементов на структуру валентных зон. Те матричные элементы, которые учитывались при расчете, перечислены над соответствующим рисунком. Расчет производился для GaAs. (Этот рисунок взят из работы [13].)

ле (6.12). Если учесть дополнительные матричные элементы, получающиеся в рамках метода связывающих орбиталей, то указанная величина не изменится (см. работу Пантелидеса и Харрисона [13]). Из (6.3) и (6.4) видно, что расчет значительно усложняется, если не использовать метода связывающих орбиталей (т. е. при учете матричных элементов между связывающими и антисвязывающими состояниями). Тем не менее предсказываемые значения энергетической щели в любом случае *стремятся* к нулю при стремлении к нулю степени ионности.

Наименьшая же энергетическая щель в точке L (рассчитываемая точно так же, как и рассматривавшиеся выше) в гомеополярных полупроводниках не обращается в нуль. В рамках модели V_1 -зон она равна $2V_1$, т. е. половине предсказываемой ширины энергетической зоны. В ионных полупроводниках наименьшая энергетическая щель в точке L определяется более сложным выражением даже в рамках модели V_1 -зон. Тем не менее определяемая этим выражением величина щели почти так же хорошо согласуется с точно рассчитанными зонами (Харрисон и Чирачи [19]), как и величина щели в точке X. Этот факт вызывает некоторое удивление, так как из второго и третьего рис. 6.3 видно, что учет дополнительных матричных элементов приводит к большим сдвигам щели в энергетическом спектре, и тем не менее результирующее изменение ширины щели остается небольшим. Исследование этой энергетической

щели играет существенную роль в методе псевдопотенциала, поскольку в рамках простейшего варианта метода псевдопотенциала указанная щель оказывается равной энергетической щели между двукратно вырожденной валентной зоной и зоной проводимости в точке X, а та в свою очередь равна щели между параллельными зонами, использовавшимися при определении энергии ковалентной связи. Таким образом, на языке метода ЛКАО простейший вариант метода псевдопотенциала соответствует предположению, что степень металличности равна единице. Этот момент является довольно сложным и, вероятно, не слишком важным, поскольку имеются заметные расхождения как между истинными зонами и V_1 -зонами, так и между истинными зонами и зонами, рассчитанными в рамках простейшего варианта метода псевдопотенциала.

Влияние матричного элемента V_1^x

Глядя на рис. 6.4, заметим, что имеются и другие вклады в матричные элементы между ближайшими соседними связывающими орбиталями, обозначаемые через $-V_1^x$. Каждой па-

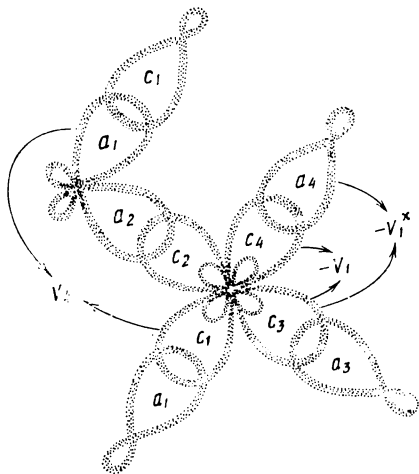


Рис. 6.4. Соседние связывающие орбитали, образованные гибридованными орбиталями с атома металла (катион) и гибридованными орбиталями атома неметалла (анион). Индексы у орбиталей обозначают четыре различные ориентации орбиталей в элементарной ячейке. Показаны также основные матричные элементы между гибридованными состояниями. При указанном выборе знаков матричные элементы V_1 , V_1^x и V_4 положительны. При этом имеется еще один матричный элемент между состояниями, соответствующими ближайшим соседним гибридованным орбиталям. Этот матричный элемент обозначен в работе [13] через V_5 . Он ответствен, например, за связь орбитали c_4 и расположенной выше орбитали a_1 . Величина этого матричного элемента мала, и поэтому им вполне можно пренебречь.

ре связывающих орбиталей соответствуют два таких вклада, один входит с весовым коэффициентом, соответствующим гибридной орбитали аниона, а другой — с коэффициентом, соответствующим гибридной орбитали катиона [эти коэффициенты определяются выражениями (3.13)]. Симметрия не требует равенства обоих значений V_1^x , хотя, согласно Пантелидесу и Харрисону [13], эти значения равны между собой. Они дают вклады, равные $-\alpha_c V_1^x$, в матричные элементы B^A и B^C из (6.13), которые мы перепишем в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} B_1^C &= (B_1^s - B_1^a)/2 = B^C - \alpha_c V_1^x, \\ B_1^A &= (B_1^s + B_1^a)/2 = B^A - \alpha_c V_1^x. \end{aligned} \right\} \quad (6.15)$$

Заметим, что матричные элементы B_1^C и B_1^A оказываются связанными также с матричными элементами B_1^s и B_1^a (симметричный и антисимметричный), приведенными в табл. 6.1. Они описывают уширение энергетических зон, как это видно из второго рис. 6.3. Пантелидес и Харрисон таким образом подбирали значения матричных элементов, чтобы получить правильную полную ширину зоны. Однако это не приводит к изменению величины расщепления в точке X, которая определяется выражением (6.14) и приблизительно соответствует экспериментальному значению расщепления. Учет V_1^x приводит лишь к небольшому изменению параметров, определяющих V_1 -зоны.

Учет матричного элемента по π -связывающим орбиталам

Матричный элемент $-V_1^x$ так же, как и $-V_2$, определяет связь гибризованных орбиталей ближайших соседних атомов. Другой матричный элемент V_4 , показанный на рис. 6.4, определяет связь вторых ближайших соседних связывающих орбиталей одного и того же типа. Учет этих матричных элементов выходит за рамки метода связывающих орбиталей, однако приводит лишь к незначительному усложнению вычислений. Эти матричные элементы дают вклад в диагональные матричные элементы $H_{\alpha\alpha}$, см. (6.10). Их можно рассчитать аналогично вычислению недиагональных матричных элементов. Возвращаясь к рис. 3.5, мы видим, что имеется шесть различных вкладов, входящих с весовыми множителями, равными произведению соответствующих коэффициентов (3.13) для гибризованных орбиталей катиона и аниона. Каждый из этих вкладов равен $B_4 = \alpha_c V_4/2$. Для волновых векторов, лежащих в направлении $[100]$, четыре из шести вкладов входят с фазовыми множителями, отличными от единицы. Нетрудно убедиться

в том, что это приводит к изменению диагональных матричных элементов

$$\varepsilon_b \longrightarrow \varepsilon_b + \alpha_c V_4 (1 + 2 \cos ka/2) \quad (\mathbf{k} \text{ вдоль } [100]). \quad (6.16)$$

Результирующее изменение зон, проявляющееся в искривлении верхних валентных зон (и изменении кривизны других зон) показано на третьем рис. 6.3. В рамках модели V_1 -зон эти эффекты отсутствуют. При этом не меняется ни полная ширина зоны, ни величина щели в точке X. Матричный элемент V_4 подбирался Пантелидесом и Харрисоном таким образом, чтобы получить наилучшее согласие рассчитанного значения разности энергий верхней зоны в точках X и Г с соответствующим экспериментальным значением. При этом еще остается матричный элемент V_5 (см. подпись к рис. 6.4) между ближайшими соседними гибридованными орбиталями. Пантелидес и Харрисон показали, что эти матричные элементы очень малы (см. значения $B_5 = \alpha_c V_5/2$ в табл. 6.1) и их влияние незначительно; поэтому мы не будем их здесь рассматривать. Фактически Пантелидес и Харрисон подобрали значения V_1^* , V_4 и V_5 по известным из эксперимента зонным структурам гомеопольярных полупроводников и затем использовали значения степени ионности, вычисленные по энергии пика оптического поглощения, чтобы предсказать зонную структуру ионных полупроводников. Получающееся при этом согласие с экспериментом почти укладывается в ту степень точности, с которой производится экспериментальное определение зонной структуры. Можно далее усовершенствовать теорию, если учесть вклад более далеких соседей. Вероятно, наиболее полное исследование, в котором учитывалось более далекое окружение, было выполнено Дж. Дрессельхаузом и М. Дрессельхаузом [140]. Недавно аналогичная работа была сделана Левином [24].

Пантелидес и Харрисон отмечали, что если положить V_5 тождественно равным нулю и выразить V_4 и V_5 через атомные матричные элементы, то V_4 оказывается в точности равным $-V_{pp\pi}$. Этот интересный результат позволяет предположить, что кривизна верхних валентных зон должна определяться π -связью, антисвязывающими состояниями в точке Г и связывающими состояниями в точке X. Анализ самих состояний подтверждает этот вывод. Действительно, вычитая (6.5) из (6.2), убеждаемся в том, что в гомеопольярных полупроводниках энергетический интервал между этими состояниями оказывается равным $4V_{pp\pi}$ даже в том случае, когда не используется метод связывающих орбиталей. Таким образом, V_4 можно назвать энергией π -связи. Поскольку в этом случае заполненными оказываются как связывающие, так и антисвязывающие состояния (дополнительный учет матричного элемента V_4 не меняет сред-

него по всей зоне Бриллюэна значения энергии), то энергия π -связи не оказывает никакого влияния на сам характер химической связи.

Зависимость d^{-2}

Было обнаружено, что V_1^x и V_4 , так же как и E_2 , изменяются как d^{-2} . Эта зависимость сначала предполагалась универсальной. Фактически каждый из матричных элементов V_1^x , V_2 , V_4 и V_5 можно выразить через четыре межатомных матричных элемента (V_{ss} и т. д.). При этом если один из матричных элементов имеет некоторую зависимость, то этой же зависимости должны подчиняться и другие матричные элементы. Полностью природа зависимости d^{-2} стала понятна лишь благодаря работе Фройена и Харрисона [20], которые вычисляли матричные элементы, приравнивая энергии зон, рассчитанных в рамках метода ЛКАО, и зон свободных электронов. Для того чтобы показать, с какой точностью выполняется указанная зависимость, на рис. 6.5 построена зависимость значений, найденных Пантелидесом и Харрисоном, от длины связи. Эти же значения приведены в табл. 6.2 наряду с зонными энергиями, вычисленными Пантелидесом и Харрисоном. Формулы для значений энергии вдоль направлений симметрии, полученные в рамках метода связывающих орбиталей, здесь не приводятся. Энергии в точках симметрии вычислены с довольно высокой точностью, хотя в точках с произвольной симметрией согласие не такое хорошее.

Мы можем подвести итог исследованию энергетических зон в рамках метода ЛКАО. Точный вид энергетических зон был показан ранее на рис. 6.1. Энергетический интервал между верхними валентными зонами и параллельными им зонами проводимости в гомеополярных полупроводниках равен удвоенному значению энергии ковалентной связи, а в ионных полупроводниках — удвоенному значению полной энергии связи $2(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$. Уширение двух верхних валентных зон связано с величиной энергии π -связи V_4 . Основной вклад в полную ширину валентной зоны дает энергия металлической связи. Величина этого вклада равна $4V_1$; остальной вклад в ширину валентной зоны дает межатомный матричный элемент V_1^x . Ширина запрещенной зоны в точке L равна приблизительно $2V_1$. Таким образом, отношение этого значения к величине $2(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ является мерой степени металличности. Меньшая по величине энергетическая щель в точке X имеется только в ионных полупроводниках, и она пропорциональна степени ионности. В веществах с высокой степенью ионности все энергетические щели

Таблица 6.2

Матричные элементы между различными гибридизированными состояниями и предсказываемые значения зонных энергий (данные работы [13])

Вещество	Матричный элемент				Зонная энергия						
	α_p	V_1^x	V_4	V_5	$-\Gamma_1$	$-X_5$	$-X_3$	$-X_1$	$-L_3$	$-L_1$	$-L_2$
C	0,00	1,77	+1,09	0,41	24,2	6,0	14,8	14,8	3,0	12,6	18,7
BN	0,41	1,77	+1,09	0,41	23,6	5,5	11,8	16,8	2,7	11,2	18,9
BeO	0,64	1,77	+1,09	0,41	23,0	4,6	9,2	18,0	2,3	9,1	19,3
Si	0,00	0,85	+0,61	0,01	12,5	2,5	8,6	8,6	1,2	6,8	10,5
AlP	0,47	0,85	+0,61	0,01	12,3	2,2	6,3	10,3	1,1	5,7	10,9
MgS	0,63	0,85	+0,61	0,01	12,6	1,9	5,1	11,3	1,0	4,7	11,7
Ge	0,00	0,82	+0,70	-0,02	12,8	2,7	9,3	9,3	1,3	7,4	11,1
GaAs	0,50	0,82	+0,70	-0,02	12,5	2,3	6,6	11,0	1,2	6,0	11,5
ZnSe	0,72	0,82	+0,70	-0,02	12,5	1,9	4,8	11,7	0,9	4,5	11,9
CuBr	0,79	0,82	+0,70	-0,02	12,5	1,7	4,1	12,0	0,8	3,9	12,1
α -Sn	0,00	0,68	+0,58	-0,03	10,4	2,2	7,7	7,7	1,1	6,1	9,1
InSb	0,51	0,68	+0,58	-0,03	10,1	1,9	5,4	8,9	0,9	4,9	9,3
CdTe	0,76	0,68	+0,58	-0,03	10,1	1,4	3,7	9,7	0,7	3,5	9,8
AgI	0,83	0,68	+0,58	-0,03	9,8	1,2	3,1	9,5	0,6	2,9	9,5
SiC	0,39	1,23	+0,82	0,21	17,0	3,8	19,2	12,2	1,9	8,4	13,8
BP	0,00	1,23	+0,82	0,21	17,7	4,1	0,7	11,8	2,1	9,3	14,1
AlN	0,59	1,23	+0,82	0,21	16,9	3,3	7,4	13,5	1,7	7,1	14,4
BeS	0,21	1,23	+0,82	0,21	17,9	4,0	19,4	13,3	2,0	8,8	14,8
BAs	0,00	1,21	+0,87	0,19	17,8	4,3	0,9	12,3	2,1	9,6	14,4
GaN	0,62	1,21	+0,87	0,19	16,6	3,3	7,4	13,5	1,7	7,1	14,4
BeSe	0,32	1,21	+0,87	0,19	18,1	4,0	9,2	14,0	2,0	8,7	15,2
ZnO	0,70	1,21	+0,87	0,19	17,4	3,0	6,3	15,0	1,5	6,2	15,6
CuF	0,83	1,21	+0,87	0,19	17,4	2,4	4,7	15,7	1,2	4,7	16,2
InN	0,64	1,10	+0,80	0,19	15,4	3,0	6,5	12,7	1,5	6,3	13,4
BeTe	0,00	1,10	+0,80	0,19	16,2	3,9	9,7	11,5	2,0	8,7	13,2
AlAs	0,44	0,84	+0,65	-0,01	12,7	2,3	6,6	10,9	1,2	6,0	11,4
GaP	0,52	0,84	+0,65	-0,01	12,1	2,2	6,3	10,3	1,1	5,7	10,9
MgSe	0,68	0,84	+0,65	-0,01	12,7	1,9	4,9	11,7	1,0	4,6	12,0
ZnS	0,73	0,84	+0,65	-0,01	12,1	1,8	4,6	11,2	0,9	4,3	11,4
CuCl	0,75	0,84	+0,65	-0,01	12,5	1,7	4,3	11,7	0,9	4,1	11,9
AlSb	0,54	0,76	+0,60	-0,01	10,9	2,0	5,6	9,4	1,0	5,1	9,9
InP	0,58	0,76	+0,60	-0,01	11,1	1,9	5,3	9,7	1,0	4,9	10,1
MgTe	0,67	0,76	+0,60	-0,01	11,1	1,7	4,6	10,1	0,9	4,3	10,4
CdS	0,77	0,76	+0,60	-0,01	11,1	1,5	3,8	10,4	0,7	3,6	10,6
GaSb	0,44	0,75	+0,64	-0,03	11,1	2,2	6,5	9,5	1,1	5,8	10,0
InAs	0,53	0,75	+0,64	-0,03	11,5	2,1	5,7	10,4	1,0	5,2	10,7
ZnTe	0,72	0,75	+0,64	-0,03	10,8	1,7	4,5	10,0	0,8	4,2	10,2
CdSe	0,77	0,75	+0,64	-0,03	11,5	1,6	3,9	11,0	0,8	3,7	11,1
CuI	0,78	0,75	+0,64	-0,03	10,8	1,5	3,9	10,2	0,8	3,7	10,3

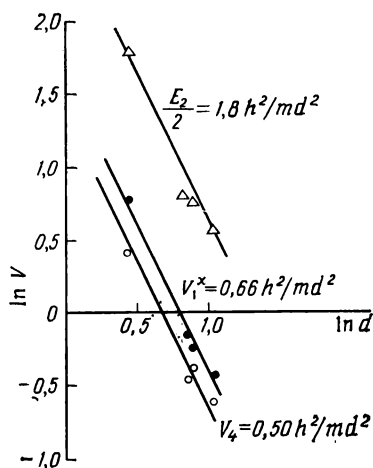


Рис. 6.5. Зависимость матричных элементов между гибридованными состояниями от длины связи. Энергия пика оптического поглощения обозначена через E_2 и равна приблизительно $2V_2$. Четыре точки, показанные на каждой линии, соответствуют (в порядке увеличения d) C, Si, Ge и Sn.

уширяются, а валентные зоны расщепляются на три узкие зоны p -типа и одну узкую зону s -типа со значительно более низкой энергией. Пантелидес и Харрисон [13] выполнили более полное исследование структуры валентных зон, которое мы здесь не будем воспроизводить.

Как мы убедились в гл. 3, в рамках простейшего варианта метода ЛКАО зоны проводимости описываются менее полно и точно. Тем не менее некоторую информацию все же можно извлечь и из такого рассмотрения. Это и будет нашей следующей задачей.

6.3. ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ

При анализе природы химической связи в кристаллах нас интересовали только занятые электронные уровни энергии, т. е. валентные зоны, или связывающие энергетические зоны. В ряде случаев представляют интерес также антисвязывающие зоны, называемые обычно *зонами проводимости*. В чистых веществах электроны могут быть переведены в эти зоны в результате поглощения света, что мы обсуждали в гл. 4. Переход электрона из валентных зон в зоны проводимости приводит к тому, что соответствующий волновой пакет может свободно перемещаться по кристаллу и дает вклад в проводимость. Ана-

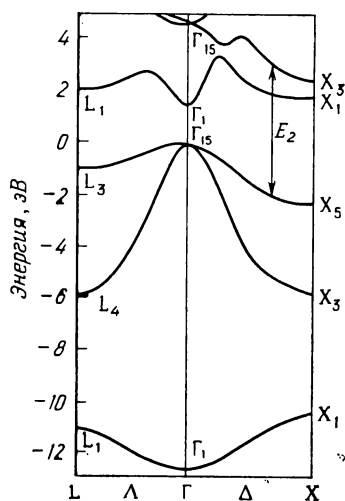


Рис. 6.6. Зонная структура арсенида галлия. Показан один из переходов, дающих вклад в пик E_2 оптического поглощения. Энергия измеряется в электрон-вольтах [138].

логично волновой пакет, связанный с опустевшим в результате такого перехода состоянием валентной зоны, также может перемещаться по кристаллу и дает вклад в проводимость. Это похоже на перемещение пузырька воздуха в жидкости вверх, вызывающее соответствующее перемещение жидкости вниз. Незаполненное состояние называется *дыркой*, и соответственно валентные зоны называют иногда *зонами дырок*. Вещество, у которого в основном состоянии валентные зоны заполнены, а зоны проводимости пустые, называется диэлектриком. Термин «*полупроводник*» используется для таких веществ, которые могут быть сделаны проводящими путем введения *носителей заряда* — дырок или электронов. Такие носители могут быть созданы при поглощении света (давая *фотопроводимость*) или тепловым возбуждением электронов в зоны проводимости

(так называемая *собственная проводимость*.) Носители могут возникать также при введении примесей (полупроводник в этом случае называется *легированным*). В последнем случае введение примесей лишь слегка видоизменяет энергетические зоны, однако приводит к появлению добавочных электронов, которые могут разместиться только в зоне проводимости (например, примесь мышьяка в германии). Такой примесный атом называется *донором*, так как он отдает свой электрон в зону проводимости. С другой стороны, галлий, выступающий в качестве примеси в германии, имеет на один электрон меньше, что приводит к появлению одного пустого состояния в валентной зоне обычно вблизи ее потолка. Такой примесный атом называется *акцептором*.

Каким бы образом ни были созданы такие носители, можно ожидать, что, придя в равновесие с решеткой, они заполняют состояния вблизи границ зон (вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны) в интервале, соответствующем тепловой энергии kT (порядка 25 мэВ при комнатной температуре). Таким образом, при анализе зоны проводимости желательно сконцентрировать внимание на низкоэнергетических со-

стояниях и в то же самое время нужно рассмотреть состояния, лежащие вблизи потолка валентной зоны.

Общий вид валентных зон для целого ряда полупроводников показан на рис. 6.1. Их общие свойства обсуждались выше. На рис. 6.6 приведен еще один вариант энергетических зон GaAs, который будет полезен в качестве эталона при построении зон проводимости в рамках метода ЛКАО.

Расчет зонной структуры в базе антисвязывающих орбиталей

Все рассуждения остаются теми же самыми, что и в разд. 6.2, где рассматривались связывающие орбитали, с той лишь разницей, что B^A и B^C обозначают теперь матричные элементы между антисвязывающими орбиталями. Условимся считать положительным коэффициент, соответствующий гибридованной орбитали аниона (рис. 6.7). Тогда, чтобы выразить указанные матричные элементы через матричные элементы между гибридованными состояниями, мы должны использовать коэффициенты (3.16), а не (3.13). Поэтому для случая антисвязывающих орбиталей в равенствах (6.13) изменяются знаки у α_p . В результате имеем

$$\left. \begin{aligned} B^A (\text{антисвяз.}) &= -\frac{1}{2}(1 - \alpha_p) V_1^a, \\ B^C (\text{антисвяз.}) &= -\frac{1}{2}(1 + \alpha_p) V_1^c. \end{aligned} \right\} \quad (6.17)$$

Кроме того, изменяется знак вклада межатомного матричного элемента V_1^x в матричный элемент между ближайшими соседними антисвязывающими орбиталями. Тогда равенства (6.15) принимают вид

$$\left. \begin{aligned} B_1^C (\text{антисвяз.}) &= B^C (\text{антисвяз.}) + \alpha_c V_1^x, \\ B_1^A (\text{антисвяз.}) &= B^A (\text{антисвяз.}) + \alpha_c V_1^x. \end{aligned} \right\} \quad (6.18)$$

Наиболее важной отличительной чертой этих равенств по сравнению с равенствами (6.15) для случая связывающих орбиталей является то, что теперь межатомный матричный элемент V_1^x не прибавляется к отрицательному матричному элементу $-V_1$, вычисленному по орбиталям одного и того же атома, а вычитается из него. При этом величина расщепления между невырожденными и трехкратно вырожденными зонами в точке Γ равна $2B_1^A + 2B_1^C$ (аналогично полной ширине валентной зоны) и оказывается очень малой. Это подтверждается и точным видом энергетических зон, показанных на рис. 6.1, и фактически в кремнии B_1 является положительным, хотя B отрицательно. При более высоких степенях металличности V_1^x уменьшается,

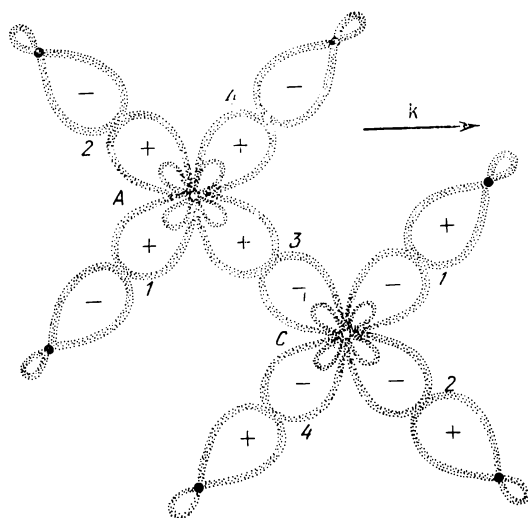


Рис. 6.7. Чтобы сконструировать энергетические зоны из антисвязывающих орбиталей, необходимо соблюдать последовательность при выборе знаков коэффициентов, соответствующих различным гибридным орбиталям. Выберем положительными коэффициенты, соответствующие орбиталам аниона, и отрицательными — соответствующие орбиталам катиона. Знаки всех других матричных элементов, использующихся в нашем изложении, согласуются с этим определением. Данный выбор знаков соответствует в обозначениях гл. 3 положительному u_1^a и отрицательному u_2^a ; здесь индекс 1 относится к аниону.

и в других кристаллах B_1 оказывается отрицательным. В разд. 6.4 будет показано, что количественное согласие между точно рассчитанными энергетическими зонами и зонами, рассчитанными по этим простым формулам, довольно хорошее. Опускание вниз зоны проводимости, а также примешивание более высокоэнергетических состояний делают форму зон проводимости менее универсальной, чем это имело место для валентных зон. Матричный элемент V_4 определяет кривизну зон проводимости, которая отличается знаком от кривизны валентных зон. (Этот эффект можно увидеть на рис. 3.7 или рис. 6.1, если обратить внимание на невырожденные зоны проводимости.) Таким образом, именно V_4 определяет кривизну этих зон, которые без учета V_4 были бы плоскими. Однако матричный элемент V_4 не ответствен за параллельность зон проводимости и валентных зон. На языке ЛКАО это означает, что для получения указанной зависимости необходимо учитывать дополнительные базисные функции или вклад более далеких соседей. Однако данную зависимость гораздо легче интерпретировать на языке теории псевдопотенциала.

Запрещенная зона E_0

В заключение рассмотрим еще одну интересную особенность структуры зон проводимости, которую мы можем изучать в рамках модели V_1 -зон. Речь идет об энергетической щели E_0 между дном невырожденной зоны проводимости в точке Γ и потолком валентной зоны в точке Γ . Выражение (3.43), определяющее ширину запрещенной зоны, было получено в рамках полного метода ЛКАО. Мы воспроизводим его ниже:

$$E_0 = 3,6 (V_2^2 + V_3^2)^{1/2} (1 - \alpha_m). \quad (6.19)$$

Выражение для E_0 , полученное из зонной структуры, которая рассчитывалась только по антисвязывающим орбиталям, так же сложно, как и полное выражение (3.39). Эта величина равна

$$E_0 = \epsilon_a - \epsilon_b - |B^A + B^C - 2\alpha_c V_1^x| - \\ - 3|B^A (\text{антисвяз.}) + B^C (\text{антисвяз.}) + 2\alpha_c V_1^x|. \quad (6.20)$$

Для гомеоплярных полупроводников это выражение сводится к более простой формуле

$$E_0 = 2V_2^h + 4V_1^x - 4V_1 = 5,27V_2 - 4V_1. \quad (6.21)$$

Для выполнения последнего преобразования мы использовали равенство (3.6), чтобы записать энергию ковалентной связи по гибридизованным орбиталям в виде $4,37\hbar^2/md^2$, и рис. 6,5, чтобы записать V_1^x в виде $0,66\hbar^2/md^2$, а затем воспользовались выражением (4.16), чтобы преобразовать \hbar^2/md^2 к $V_2/2,16$. Получившийся результат можно сравнить со значением, вычисленным по формуле (6.19), которая для гомеоплярных полупроводников принимает вид $E_0 = 3,60V_2 - 4,44V_1$. Обе формулы не слишком точны, однако обе дают правильную ширину запрещенной зоны, которая равна разности расщепления на связывающие и антисвязывающие состояния, определяемого энергией ковалентной связи, и ширины разрешенной зоны, определяемой энергией металлической связи. Зависимость наблюдаемых значений ширины запрещенной зоны E_0 от теоретических значений, рассчитанных по формуле (6.19), приведена на рис. 6.8. Согласие с экспериментом соответствовало бы наклону прямой линии, равному единице, а не $1/3$, как показано на рис. 6.8. Таким образом, качественно теория предсказывает правильные результаты, однако количественное согласие нельзя считать хорошим. Это частично связано с тем, что рассматриваемые величины являются малыми разностями относительно больших величин. Основной эффект сводится к увеличению ширины запрещенной зоны при уменьшении степени металличности и увеличении степени ионности.

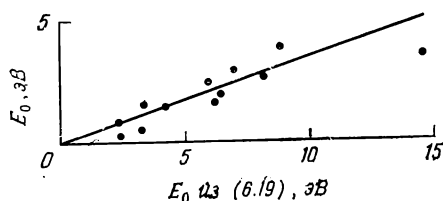


Рис. 6.8. График, иллюстрирующий соотношение экспериментальных значений ширины запрещенной зоны E_0 (отложенных по вертикальной оси) и теоретических значений, вычисленных по формуле (6.19), которая получена в рамках метода ЛКАО. Прямая линия соответствует отношению экспериментальных значений к теоретическим, равному 1/3. График построен по данным из табл. 6.3.

Особый интерес представляют состояния, соответствующие дну зоны проводимости, поскольку лишь они в состоянии термодинамического равновесия являются заполненными. Вначале мы рассмотрим обычную зонную структуру, в которой минимум зоны проводимости находится в точке Γ .

6.4. ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА

Вблизи дна зоны проводимости энергия изменяется пропорционально квадрату волнового вектора \mathbf{k} , причем в структуре цинковой обманки вследствие симметрии изменение энергии не зависит от направления вектора \mathbf{k} . Таким образом, вблизи дна зоны проводимости разложение энергии имеет вид

$$E_{\mathbf{k}} = E_{1c} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c}, \quad (6.22)$$

где m_c называется *эффективной массой* электрона. Безразмерный параметр m_c/m подбирается для каждого вещества так, чтобы получить правильную зависимость энергии от \mathbf{k} . Изменение этого параметра от одного вещества к другому может быть огромным, а сам параметр — очень малым. Эта величина играет очень важную роль, поскольку, как мы видели в разд. 2.2, динамика электронных волновых пакетов определяется формой энергетических зон с заменой \mathbf{k} каноническим импульсом, деленным на \hbar . Таким образом, из (6.22) следует, что волновые пакеты электронов с малыми энергиями в зоне проводимости можно описать с помощью гамильтониана $H = p^2/2m_c$, и их динамические свойства оказываются такими же, как у свободного электрона, масса которого равна эффективной массе m_c . Таким образом, явления переноса можно изучать, приписывая электрону эффективную массу и полностью забывая о кристаллической решетке, которая и является причиной существования эффективной массы.

Эффективная масса дырки

Точно так же и энергия вблизи потолка валентной зоны меняется пропорционально квадрату k . Если исходить из формулы (6.22), то видно, что эта ситуация соответствовала бы отрицательной эффективной массе. Однако, как хорошо известно (см., например, книгу Харрисона [63], стр. 165), соответствующая замена переменных позволяет нам описать незаполненные состояния вблизи потолка валентной зоны (т. е. дырки) как **положительно** заряженные частицы с положительной массой. При этом все величины остаются теми же самыми, а все знаки меняются. Однако изучение области вблизи потолка валентной зоны связано с другими трудностями, что видно из рис. 6.6. В этой области существуют три зоны. Одна из этих зон $L_1\Gamma_{15}X_3$ имеет самую большую кривизну и называется зоной *легких дырок*, поскольку эффективная масса, соответствующая данной кривизне, мала. Кроме того, существуют также две зоны *тяжелых дырок* $L_3\Gamma_{15}X_5$. Из рис. 6.6 видно, что, например, для волновых векторов k , лежащих в направлении $[100]$ (т. е. от точки Γ к точке X) кривизна обеих зон одинакова. Это же имеет место и для волновых векторов k , лежащих в направлении $[111]$ (т. е. от точки Γ к точке L). Однако для этих двух разных направлений эффективные массы оказываются разными. Значения эффективных масс различаются и для других направлений. Естественно, что это довольно существенно усложняет детальный расчет, однако основные закономерности можно объяснить достаточно простым способом.

Мы начнем с разложения энергии зон, рассчитанных в рамках метода ЛКАО, по малым k . Например, мы можем произвести разложение выражений (6.11) и (6.12). Разлагая равенство (6.11) и подставляя значение ϵ_b из (6.16), получаем выражение для зон тяжелых дырок

$$\Delta_5 \doteq \Gamma_{15} - \alpha_c V_4 k^2 a^2 / 4. \quad (6.23)$$

Отсюда масса тяжелых дырок определяется соотношением

$$\frac{m}{m_h} = \frac{8\alpha_c}{3} \frac{m d^2 V_4}{\hbar^2}. \quad (6.24)$$

Объединяя этот результат с выражением для V_4 , приведенным на рис. 6.5, получим

$$\frac{m_h}{m} = \frac{0,75}{\alpha_c}. \quad (6.25)$$

И в этом случае для различных направлений вектора k получаются различные значения эффективной массы.

Желательно найти среднее значение эффективной массы для обеих зон по всем направлениям, поскольку это даст воз-

Таблица 6.3

Зонные параметры полупроводников с прямым переходом

Вещество	E_0 (эксперимент)	Литература	m_h/m (из (6.24))	m_h^*/m (эксперимент [71])	m_c/m (из (6.33))	m_c^*/m (эксперимент)	Литература
GaAs	1,52	[141]	0,85	0,62	0,131	0,066	[151, 152]
GaSb	0,81	[142]	0,84	0,49	0,075	0,045	[153]
InP	1,42	[143]	0,93	0,85	0,131	0,077	[154]
InAs	0,42	[144]	0,90	0,60	0,039	0,024	[154, 144]
InSb	0,237	[145]	0,88	0,47	0,023	0,0137	[155, 156]
ZnO	3,40	[146]	1,21	—	0,239	0,19	[157]
ZnS (гекс)	3,80	[147]	1,14	1,76	0,281	0,28	[158]
ZnSe	2,82	[148]	1,14	1,44	0,218	0,17	[90]
ZnTe	2,39	[149]	1,12	1,27	0,192	0,16	[159]
CdS	2,56	[146]	1,25	—	0,213	0,20	[160]
CdSe	1,84	[146]	1,23	—	0,154	0,13	[161]
CdTe	1,60	[150]	1,21	1,38	0,136	0,096	[162]

Примечание: экспериментальные значения E_0 собраны в работе [71].

возможность определить точный вид плотности состояний тяжелых дырок. А так как полная плотность состояний зависит в основном от тяжелых дырок, то соответствующая эффективная масса будет правильно описывать те свойства, которые непосредственно определяются этой плотностью состояний. Такие значения эффективной массы были вычислены Лаваэтом [71]. Они приведены в табл. 6.3 и сравниваются со значениями m_h^* , вычисленными по формуле (6.24). Видно, что между этими величинами имеется довольно хорошее согласие, хотя данные Лаваэтца предпочтительнее. Используя последние, во многих случаях можно считать зоны тяжелых дырок изотропными и одинаковыми.

Аналогично можно произвести разложение равенства (6.12), используя выражения (6.13) или (6.15) для зоны легких дырок или соответствующее выражение вблизи минимума зоны проводимости. Полученные значения массы слишком велики по сравнению с рассчитанными более точными методами. Причина возникновения такого расхождения лежит главным образом в использовании метода связывающих орбиталей, дающего простые синусоидальные зоны типа (6.12), которые не воспроизводят значительно большую кривизну истинных зон. Согласие можно улучшить даже в рамках метода связывающих орбиталей, если, как было указано в гл. 3, учесть взаимодействие с более далекими соседями, поскольку точное описание валент-

ных зон можно получить, используя одни лишь функции Ванье. В выражении (6.12) не содержится принципиальных ошибок, а имеются только погрешности, связанные с выбранным приближением. Большая кривизна зон возникает, когда зоны подходят близко друг к другу, что хорошо видно во многих местах на рис. 3.8, где изображены истинные зоны. Следует рассмотреть этот вопрос подробнее, так как это позволит нам также хорошо описать минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны, т. е. области, которые играют основную роль в явлениях переноса.

***k*·*p*-метод**

Для указанных выше расчетов используем *k*·*p*-метод основанный на теории возмущений [см. формулу (1.14)]. При расчете этим методом энергии вблизи максимума или минимума зоны можно использовать теорию возмущений ввиду малости волнового вектора (отсчитанного от соответствующего экстремума). (Этот метод подробно описан во многих курсах по физике твердого тела, например, в книгах Киттеля [163], стр. 221, и Харрисона [63], стр. 158.) Он использовался для расчета эффективной массы в работах Кардоны [164], а также в более подробной работе Лаваэцца [71], посвященной обсуждению зон тяжелых дырок. Здесь мы рассмотрим только зону проводимости и зону легких дырок, взаимодействие между которыми очень велико.

Как мы указывали при выводе (6.22), при малых *k* зона проводимости изотропна, поэтому, не нарушая общности, можно рассматривать волновые векторы, лежащие вдоль направления [100]. Выражение для энергии в рамках *k*·*p*-метода можно получить, используя формулу теории возмущений (1.14). Оно имеет следующий вид:

$$\Delta_1 = \Gamma_1 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k^2}{m^2} \sum_n \frac{|\langle \Gamma_n | p_x | \Gamma_1 \rangle|^2}{\Gamma_1 - \Gamma_n}. \quad (6.26)$$

Поскольку вектор *k* лежит вдоль направления оси *x*, в формулу (6.26) входит матричный элемент оператора импульса *p_x*. Этот матричный элемент вычисляется между Γ_1 -состоянием, соответствующим дну зоны проводимости, и любым другим Γ_n -состоянием, соответствующим точке Γ . Знаменатель представляет собой разность энергий этих двух состояний. Будем пренебрегать всеми членами в сумме, кроме тех, которые соответствуют потолку валентной зоны. Эти члены дают основной вклад в сумму, поскольку соответствующая им разность энергий, входящая в знаменатель, минимальна. Используя свойства

симметрии, можно показать, что матричные элементы, соответствующие обеим зонам тяжелых дырок, обращаются в нуль (состояния в этих зонах описываются p -орбиталями, ориентированными перпендикулярно оси x). Поэтому остаются только матричные элементы между состояниями зоны проводимости и состояниями зоны легких дырок. Знаменатель в этом случае равен ширине запрещенной зоны E_0 . Таким образом, из равенства (6.26) можно получить значение эффективной массы электрона в зоне проводимости, равное:

$$\frac{m}{m_c} = 1 + \frac{2}{mE_0} |\langle v | p_x | c \rangle|^2. \quad (6.27)$$

Волновую функцию состояния, соответствующего дну зоны проводимости, мы обозначили через $|c\rangle$, а волновую функцию состояния, соответствующего потолку зоны легких дырок, — через $|v\rangle$. Таким же способом можно определить и эффективную массу легких дырок:

$$\frac{m}{m_l} = -1 + \frac{2}{mE_0} |\langle v | p_x | c \rangle|^2. \quad (6.28)$$

В обоих приведенных равенствах второй член в правой части может быть большим, что приводит к малым значениям эффективной массы. В противоположность этому матричные элементы между состояниями зоны проводимости и состояниями зоны тяжелых дырок малы, и поэтому эффективная масса тяжелых дырок оказывается большой.

Наиболее интересным и давно известным следствием этих двух уравнений является следующее: эффективная масса изменяется при изменении самой узкой энергетической щели между зонами и обращается в нуль при обращении в нуль указанной щели.

Отметим теперь, что оператор импульса равен $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, и поэтому матричные элементы, используемые в $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -методе, являются в точности теми же самыми, которые применялись при анализе оптического поглощения. Этот важный результат позволяет нам рассчитать требуемые параметры, пользуясь методом ЛКАО, рассматривавшимся в гл. 4.

Состояния $|v\rangle$ и $|c\rangle$ получаются из матрицы гамильтониана (6.10) для $\mathbf{k}=0$. В этом случае все недиагональные матричные элементы оказываются одинаковыми. Легко проверить, что два имеющихся собственных вектора (кроме тех, которые соответствуют двукратно вырожденным состояниям зоны тяжелых дырок) равны $(1, 1, 1, 1)/2$ и $(1, 1, -1, -1)/2$. В точке Γ метод связывающих орбиталей дает для этих состояний точные решения. Второй из этих собственных векторов соответ-

вует зоне легких дырок (первый из векторов соответствует потолку валентной зоны). Таким образом, волновую функцию состояния валентной зоны в точке Γ , используемую при расчете, можно записать в виде суммы связывающих орбиталей аналогично равенству (3.20) с $\mathbf{k}=0$:

$$|v\rangle = \frac{1}{2} (|\chi_1\rangle + |\chi_2\rangle - |\chi_3\rangle - |\chi_4\rangle). \quad (6.29)$$

Волновую функцию состояния Γ_1 зоны проводимости можно записать в виде суммы антисвязывающих орбиталей (причем коэффициенты при всех гибридованных орбиталях аниона выбираются положительными, что соответствует рис. 6.7):

$$|c\rangle = \frac{1}{2} (|\chi_1^a\rangle + |\chi_2^a\rangle + |\chi_3^a\rangle + |\chi_4^a\rangle). \quad (6.30)$$

Оставляя, как и ранее, только матричные элементы между связывающими и антисвязывающими орбиталями, находящимися в одном месте, получим

$$\begin{aligned} \langle v | p_x | c \rangle &= \frac{1}{4} (\langle b_1 | p_x | a_1 \rangle + \langle b_2 | p_x | a_2 \rangle - \\ &- \langle b_3 | p_x | a_3 \rangle - \langle b_4 | p_x | a_4 \rangle) = \\ &= \langle b_1 | p_x | a_1 \rangle. \end{aligned} \quad (6.31)$$

Вначале в выражении (6.31) мы произвели суммирование по всем N_p связывающим орбиталям каждого типа, входящим в блоховскую функцию, и в результате получили N_p равных вкладов для каждого типа связывающей орбитали. Последнее же преобразование в (6.31) мы сделали с учетом того, что, как указывалось выше (см. рис. 6.7), матричные элементы оператора p_x (направление $[100]$) для каждого типа связи имеют одну и ту же величину, однако знак матричных элементов для связей типа 3 и 4 противоположен знаку матричных элементов для связей типа 1 и 2.

Диэлектрическая восприимчивость (4.5) выражалась прямо через матричные элементы оператора $\partial/\partial x$, равные матричным элементам оператора p_x/\hbar . Поэтому, приравнявая выражения для восприимчивости (4.5) и (4.26), можно решить полученное уравнение относительно квадрата матричного элемента. В результате имеем

$$\langle b_1 | p_x | a_1 \rangle^2 = \gamma^2 m^2 d^2 V_z^2 / 3 \hbar^2. \quad (6.32)$$

Подставляя (6.32) в (6.27), получим выражение для эффективной массы

$$\frac{m}{m_c} = 1 + \frac{2\gamma^2 m d^2 V_z^2}{3 E_0 \hbar^2}. \quad (6.33)$$

Мы выписали явную зависимость от E_0 , поскольку именно этой величине равен энергетический знаменатель в теории возмущений. Можно подставить в эту формулу значение энергии ковалентной связи $V_2 = 2,16\hbar^2/md^2$ и вычислить значения m_c/m_* , приведенные в табл. 6.3. При этом получается чрезвычайно хорошее согласие, особенно для соединений $A^{III}B^{IV}$, составленных из элементов II и VI групп ОПСЭ. Хотя это и заслуга самого $k \cdot p$ -метода, в котором для энергии E_0 мы взяли экспериментальные значения, тем не менее такая надежность в оценке матричных элементов вызывает удовлетворение. Деля второй член в правой части (6.33) на $2\alpha_p^2$, можно достичь еще большего согласия, однако это будет чисто эмпирической поправкой.

Зона легких дырок и спин-орбитальное расщепление

Чтобы вычислить эффективную массу легких дырок, в выражение (6.28) можно подставить те же самые матричные элементы. При этом получаем значение эффективной массы, немного меньшее по величине, чем эффективная масса электрона в зоне проводимости. Аналогичные значения, полученные Лавэнтцом, оказались несколько больше по величине, чем эффективная масса электрона в зоне проводимости, из-за учета взаимодействия с более далекими зонами, которым мы пренебрегли. Тем не менее в пределах принятой нами точности этими различиями можно пренебречь и рассматривать задачу в рамках

Таблица 6.4

Спин-орбитальное расщепление валентной зоны в точке максимума

Вещество	ΔE_{s-o} , эВ	Значение из (6.34)	Литература
C	0,0	—	[138]
Si	0,044	—	[165]
Ge	0,29	—	[165]
Sn	0,64	—	[138]
Pb	~2,0	—	[138]
GaAs	0,34	0,29	[165]
InSb	0,82	0,64	[165]
GaSb	0,80	0,54	[165]
ZnTe	0,93	0,59	[165]
CdTe	0,91	0,64	[165]
HgS	0,32	0,29	[138]
HgSe	0,58	0,48	[138]
HgTe	1,05	0,80	[138]

Примечание: в работе [165] приведены экспериментальные значения ΔE_{s-o} , а в работе [138] — теоретические значения.

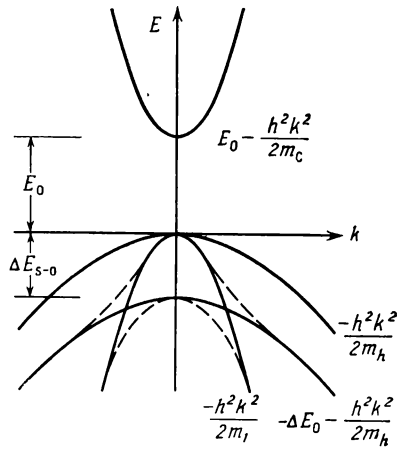


Рис. 6.9. Спин-орбитальная связь приводит к отщеплению одной зоны, показанной самой нижней сплошной линией, от других вырожденных зон тяжелых дырок. Для каждой зоны указаны соответствующие зависимости¹⁾ с параметрами из табл. 6.3 и 6.4 (m_1 выбрано равным m_c). Отщепленная зона тяжелых дырок смешивается с зоной легких дырок, и в результате они образуют энергетические зоны, показанные штриховыми линиями и соответствующие зонам более тяжелых веществ на рис. 6.1. Энергетические зоны олова имеют более сложную структуру из-за пересечения зон, показанного на рис. 6.10, б.

модели упрощенных зон, показанных на рис. 6.9, где $m_1 = m_c$. При этом мы учли здесь небольшое расщепление, связанное со спин-орбитальной связью, которую мы не будем рассматривать подробно. Для более тяжелых веществ это расщепление возрастает в отличие от межатомных матричных элементов, которые убывают. Экспериментальные значения величины расщепления были систематизированы Херманом и др. [138] и приведены в табл. 6.4. В гомеополярных полупроводниках величина расщепления обнаруживает четкую закономерность, возрастающая для более тяжелых материалов. Следует ожидать, что величина расщепления в соединениях определяется как взвешенное среднее расщеплений для обоих компонентов, при этом каждому компоненту приписывается соответствующее значение расщепления для элемента IV группы того же самого ряда. Тогда

$$\Delta E_{s-o} = (1 + \alpha_p) \Delta E_{s-o}^a / 2 + (1 - \alpha_p) \Delta E_{s-o}^c / 2. \quad (6.34)$$

В табл. 6.4 для нескольких соединений приведено сравнение этих значений с экспериментальными величинами. Видно, что имеет место увеличение расщепления с ростом степени ионно-

В формуле на рисунке опечатка: должно быть $E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c}$. — Прим. ред.

сти, которое не отражено в выражении (6.34). Более подробное рассмотрение этого вопроса, а также ссылки на литературу можно найти в работах Хермана и др. [138] и Чади [166].

Полупроводники с непрямым переходом

Рассмотрим в заключение полупроводники с непрямым переходом. Зоны проводимости полупроводников имеют аналогию со спряжением глаголов: наиболее часто встречающиеся типы имеют неправильную форму. Вначале рассмотрим четыре гомеополярных полупроводника: алмаз, Si, Ge и Sn. После получения равенств (6.18) мы нашли, что разность энергий между различными зонами проводимости в точке Γ равна $2B_1^A + 2B_1^C$. В гомеополярных полупроводниках эта величина принимает простой вид

$$\Gamma_{15c} - \Gamma_{1c} = 4(V_1 - 2V_1^x). \quad (6.35)$$

Величина V_1 не меняется существенно от одного ряда элементов периодической системы к другому, однако V_1^x , т. е. меж-атомный матричный элемент, убывает с ростом постоянной решетки. Расчет по формуле (6.35) подтверждает эту закономерность для алмаза, Si, Ge и Sn ($-8,5$, $-0,2$, $1,3$ и $1,4$ эВ соответственно). Однако те же самые величины, полученные на основе зонных расчетов, равны $-5,8$, $-0,5$, $2,5$ и $2,7$ эВ соответственно (значение для алмаза взято из работы Хермана и др. [167], а для остальных веществ — из работ Хермана и др. [167, 138]). Таким образом, в алмазе и кремнии одна из зон опускается ниже обычной зоны проводимости, показанной на рис. 6.9. Как мы отмечали в разд. 6.3, изменение порядка следования уровней в точке Γ является отличительной чертой веществ с низкими степенями металличности и ионности.

Второй, более важной особенностью такого сжатия уровней является опускание зоны проводимости в какой-либо точке зоны Бриллюэна ниже значения энергии в точке Γ . Вещества, в которых имеет место подобная ситуация, называются *полупроводниками с непрямым переходом*. Из рис. 6.6 видно, что ход зоны проводимости GaAs в точках X и L делает его похожим на полупроводник с непрямым переходом. В таких веществах, как алмаз, Si, SiC, BP, GaP и AlSb, минимум зоны проводимости находится в точке X, а в Ge — в точке L (см., например, книгу Филлипса [26], стр. 169). Значения ширины запрещенной зоны некоторых веществ с непрямым переходом приведены в табл. 10.1. В таких кристаллах можно снова произвести разложение энергии по малым волновым векторам вблизи каждого из эквивалентных минимумов (т. е. эквивалентных точек в зоне Бриллюэна). Однако в этом случае симмет-

рия не налагает условия равенства кривизны в любом направлении. Обычно принято определять *продольную эффективную массу* m_l , описывающую изменение энергии вдоль направления, соединяющего точку минимума с точкой Γ (m_l в большинстве случаев близка к массе свободного электрона), и *поперечную эффективную массу* m_t в направлении, перпендикулярном указанному выше (m_t обычно имеет значение порядка одной десятой массы свободного электрона). В зависимости от того, какую из характеристик мы рассматриваем, иногда возможно заменить указанные значения эффективной массы изотропной эффективной массой плотности состояний. Эта величина равна $m_d = (m_l m_t^2)^{1/3}$. Здесь нецелесообразно рассматривать этот сложный вопрос более подробно.

Полупроводники с нулевой шириной запрещенной зоны

Выражения (3.43) и (6.19) определяют ширину запрещенной зоны E_0 , которая уменьшается с ростом степени металличности. Эти формулы определяет разность энергий состояний типа Γ_1^c и Γ_{15}^v (см. рис. 6.6). Как уже отмечалось выше, при большой степени металличности эта разность может быть отрицательной, так что верхнее состояние оказывается невырожденным состоянием валентной зоны, а нижнее — трехкратно вырожденным состоянием зоны проводимости, как показано на рис. 6.10. (При этом на рис. 6.10 мы не учитывали спин-орбитального расщепления, хотя подобное пересечение зон может иметь место только в кристаллах, составленных из элементов с достаточно большим атомным номером, где спин-орбитальное расщепление играет важную роль.) Из рис. 6.1 видно, что среди гомеополярных кристаллов германий соответствует ситуации, показанной на рис. 6.10, *а*, олово приблизительно соответствует рис. 6.10, *б*, а свинец, если его атомы расположить в соответствии со структурой алмаза, — рис. 6.10, *в*. На рис. 6.10, *в* между четырьмя нижними и четырьмя верхними зонами не существует больше энергетической щели, и кристалл не является более полупроводником. Фактически это вещество будет металлом (или *полупроводником с нулевой шириной запрещенной зоны*) и будет лежать слева от границы металл — ковалентный кристалл, показанной на рис. 2.3.

В действительности тетраэдрическая структура свинца неустойчива, поэтому рис. 6.10, *в* имеет к свинцу лишь умозрительное отношение. Однако несколько устойчивых соединений, например HgTe , обладают зонной структурой, соответствующей рис. 6.10, *в*. Действительно, можно заменить часть атомов Hg атомами Cd и получить соединение типа $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$. Теперь, увеличивая x , мы будем двигаться от рис. 6.10, *а* к

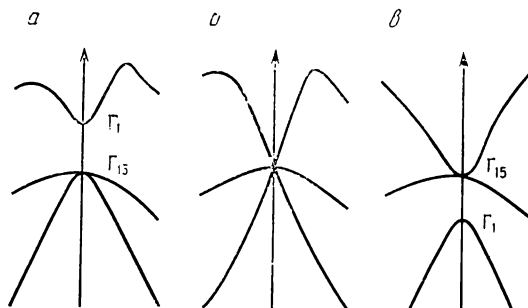


Рис. 6.10. Изменение нижней зоны проводимости и верхней валентной зоны при увеличении степени металличности, сопровождающемся уменьшением ширины запрещенной зоны (см. последовательность рисунков *а, б, в*). Спин-орбитальное расщепление не учитывается. На рис. *б* показано пересечение зон, имеющее место в соединении $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$. Рис. *а* соответствует $x < 0,84$; *б* — $x = 0,84$ и *в* — $x > 0,84$.

рис. 6.10, *б*, и при концентрации ртути, большей чем $x = 0,84$, соединение становится бесщелевым полупроводником (Верье [168], стр. 513). Интересно отметить, что это соединение сохраняет устойчивость и после перехода через точку, соответствующую нулевой ширине запрещенной зоны.

6.5. ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ЭКСИТОНЫ

В разд. 5.3 отмечалось, что, когда атом донора отдает электрон в зону проводимости (например, примесный атом фосфора в кремнии), он становится положительно заряженным и может связывать электрон точно так же, как протон в атоме водорода. Энергия связи в атоме водорода, определяемая равенством (1.22), равна $me^4/2\hbar^2$ (основное состояние). В диэлектрике каждый множитель e^2 нужно разделить на диэлектрическую проницаемость, а вместо массы свободного электрона взять значение эффективной массы. Рассматривая табл. 6.3, мы видели, что эффективная масса обычно равна 0,1 массы свободного электрона. Поэтому если диэлектрическая проницаемость равна 10, то энергия связи электрона, равная в атоме водорода 13,6 эВ, уменьшается до 0,01 эВ. Таким образом, большинство донорных состояний оказываются пустыми, т. е. атом донора — ионизованным, а электрон — свободным.

В полупроводниках с высокой степенью ионности диэлектрическая проницаемость имеет меньшую величину, а эффективная масса — большую. Поэтому, например, в кристалле селенида цинка аналогичный расчет энергии связи дает значение 0,07 эВ, и в этом случае большинство донорных состояний при комнатной температуре оказываются занятыми. Чем глубже по энергии лежат примесные состояния, тем меньше становится эф-

фективный боровский радиус и тем более ненадежным становится приближение эффективной массы. Возникающие ошибки приводят к завышенным значениям энергии связи. Таким образом, в полупроводниках с высокой степенью ионности, и, безусловно, в ионных кристаллах примесные состояния могут играть очень важную роль, и наилучшим образом рассчитать их можно, исходя из значений атомных термов. Мы еще вернемся к этому вопросу в гл. 14 при рассмотрении ионных кристаллов.

Аналогичная ситуация может возникать при взаимодействии свободных электронов и дырок. Связанная пара электрон—дырка называется экситоном. Во многих отношениях она аналогична паре электрон—позитрон, находящейся в водородоподобном состоянии и носящей название *позитрония*. Как экситон, так и позитроний могут аннигилировать, выделяя при этом энергию, однако обе эти пары могут иметь большое время жизни. Поскольку масса тяжелой дырки обычно значительно больше, чем эффективная масса электрона, то приведенная масса определяется эффективной массой электрона, и поэтому ранее сделанные оценки энергии связи остаются в силе. Такие слабо связанные экситоны называются *экситонами Ванье*. (Электрон, связанный с легкой дыркой, имеет еще более низкую энергию связи.) Таким образом, в гомеополярных кристаллах экситонные эффекты не играют существенной роли. Тем не менее этот вопрос привлекает к себе особое внимание в тех случаях, когда плотность экситонов настолько велика, что они могут конденсироваться в «электронно-дырочные капли» (см., например, работы Покровского и др. [169], Бенуа а ля Гийома и др. [170]).

И в этом случае в кристаллах с большей степенью ионности энергия связи экситона возрастает. Поэтому при изучении оптических свойств ионных кристаллов экситонные эффекты играют особенно важную роль. При этом может иметь место настолько сильное оптическое поглощение из основного состояния в экситонное, что положение края оптического поглощения оказывается равным ширине запрещенной зоны *за вычетом* довольно большой энергии связи экситона. Поскольку экситон является нейтральным и не переносит заряда, то указанное оптическое поглощение не приводит к появлению проводимости. Таким образом, если край оптического поглощения (т. е. энергия, выше которой имеет место поглощение) лежит ниже по энергии, чем *порог фотопроводимости*, это указывает на наличие экситонных эффектов. Такие эффекты, по-видимому, несущественны для понимания оптических свойств тетраэдрических кристаллов, имеющих даже более высокую степень ионности, однако становятся важными при изучении смешанных тетраэдрических кристаллов, таких, например, как SiO_2 .

ЗАДАЧА 6.1. РАСЧЕТ π -ЗОН В ГРАФИТЕ

Вычислите вначале матричные элементы $V_{rr\pi}$ между состояниями ближайших соседей, полагая, что длина связи равна 1,42 Å (см. рис. 3.10). При этом матричными элементами между состояниями атомов, лежащих в различных атомных плоскостях графита, можно пренебречь.

В каждой элементарной ячейке содержатся два атома, поэтому необходимо рассмотреть две блоховские функции типа (6.7) (причем каждая связывающая орбиталь заменяется p -орбиталями, ориентированными перпендикулярно атомной плоскости графита). Ожидаемое значение гамильтониана, вычисленное по отношению к любой из двух блоховских функций, равно просто ε_r . Формула для матричного элемента между состояниями, соответствующими двум различным блоховским функциям, имеет вид, аналогичный равенству (6.9), однако в рассматриваемое выражение входит единственный матричный элемент между состояниями ближайших соседей, а число членов в этом выражении равно трем, а не двум. Для произвольного k эти члены можно выразить через три вектора \mathbf{d}_1 , \mathbf{d}_2 и \mathbf{d}_3 , задающих положение ближайших соседей.

Получите явный вид энергетических зон и постройте график зависимости энергии от k , лежащего в направлении вектора \mathbf{d}_1 . Этот вектор направлен к ребру гексагональной зоны Бриллюэна и пересекается с ним в точке $k=2\pi/3d$. Полученные зоны можно сравнить с π -зонами, рассчитанными в работе Пейнтера и Эллиса [58] (см. также задачу 3.3).

Постройте также график зависимости энергии от волнового вектора, лежащего в направлении, перпендикулярном предыдущему (т. е. в направлении вершины зоны Бриллюэна). Постройте график только для k , лежащих в пределах первой зоны Бриллюэна (граничное значение, соответствующее вершине зоны Бриллюэна, равно $k=4\pi/3\sqrt{3}d$). (Можно показать, что точки, находящиеся за пределами этого значения, лежат вдоль ребра зоны в схеме приведенных зон.)

ЗАДАЧА 6.2. π -ЗОНЫ В BN

Вычислите заново π -зоны нитрида бора, используя ту же самую кристаллическую структуру и длину связи, что и в задаче 6.1, однако построения графика не производите; получите только измененные значения энергии в центре зоны Бриллюэна и в ее вершине. Наличие расщепления в вершине зоны Бриллюэна превращает BN в диэлектрик, а не в полуметалл.

ЗАДАЧА 6.3. РАСЧЕТ σ -ЗОН МЕТОДОМ СВЯЗЫВАЮЩИХ ОРБИТАЛЕЙ

Распространите расчет зонной структуры графита (см. задачу 6.1) на валентные σ -зоны, используя метод связывающих орбиталей так, как описано ниже, и постройте зависимость энергии от волнового вектора, лежащего в интервале от $k=0$ до $k=Q$ на ребре зоны Бриллюэна. На ребре зоны Бриллюэна $k=2\pi/3d$; это направление показано на рис. 6.11.

Энергия гибридного состояния и V_2^h были получены в задаче 3.2, где рассчитывалось значение энергии связывающего состояния ε_r . Там также было получено значение матричного элемента $-V_1$ между двумя состояниями, соответствующими гибридным орбиталям одного и того же атома; причем необходимо сохранять лишь вклад от этого элемента, равный $-V_1/2$, в матричный элемент между различными связывающими состояниями.

Рассматриваемое состояние может быть представлено в виде линейной комбинации трех блоховских функций $|\chi_\alpha(\mathbf{k})\rangle$, определяемых равенством (6.7) для $\alpha=1, 2, 3$. Все три типа связей показаны ниже. Постройте матрич-

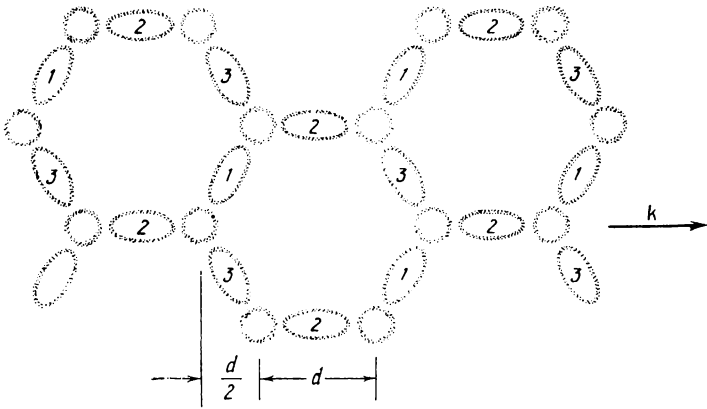


Рис. 6.11.

ные элементы между состояниями, соответствующими различным блоховским функциям, и найдите матрицу гамильтониана с размерностью 3×3 .

Используя соображения симметрии, можно получить, что одно из решений имеет вид $(|\chi_1\rangle - |\chi_3\rangle)/\sqrt{2}$, а два других равны $u|\chi_2\rangle + v(|\chi_1\rangle + |\chi_3\rangle)/\sqrt{2}$. Таким образом, задача сводится к решению квадратного уравнения.

Вспомним, что в задаче 3.3 мы получили значительно завышенные значения V_2 . Если вы сравните ваши результаты с данными Пейнтера и Элліса (см. задачу 3.3), то увидите, что для согласования ваших данных с их результатами необходимо сместить начало отсчета энергии. Но даже и тогда рассчитанные нами зоны будут довольно неточными, поскольку мы ограничились учетом лишь одного матричного элемента.

ЗАДАЧА 6.4. ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА

Какая эффективная масса соответствует в точке Γ каждой из валентных зон, рассчитанных в задаче 6.3? (Произведите разложение энергии по малым k .)

Краткое содержание

Вклад в полную энергию связи в ковалентных кристаллах дают три энергии: во-первых, энергия активации изолированных атомов, необходимая для того, чтобы «подготовить» эти атомы к связыванию; во-вторых, энергия взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций и возникающего между сближившимися атомами в отсутствие химической связи; в-третьих, выигрыш в энергии, получаемый при образовании самой химической связи. Взаимодействие, связанное с перекрытием волновых функций, рассчитывается с помощью приближения, в котором предполагается, что имеет место суперпозиция плотностей отдельных электронов, а затем уже на основании результирующего распределения заряда рассчитываются потенциальная, кинетическая и обменная энергии. Далее вычисляется полная энергия кристалла как функция длины связи. Эта функция может использоваться для теоретического предсказания равновесного значения длины связи, полной энергии связи и модуля всестороннего сжатия гомеополярных полупроводников. При этом основные закономерности предсказываются правильно, хотя применение этого метода к ковалентным кристаллам дает значительные ошибки. Эмпирически обнаруживается, что полная энергия связи ионных полупроводников изoeлектронного ряда равна значению этой энергии в гомеополярных полупроводниках, умноженному на степень ковалентности.

До сих пор мы рассматривали только энергию электронных состояний, и можно было подумать, что полная энергия твердого тела просто равняется сумме энергий отдельных электронных состояний. Однако ясно, что этим все не исчерпывается. Действительно, если бы при смещении атомов изменялась только энергия химической связи, то полная энергия монотонно уменьшалась бы при уменьшении постоянной решетки, что привело бы к самопроизвольному сжатию кристалла до его исчезновения. Такие члены, как кулоновское взаимодействие между ядрами, дающее вклад в энергию связи, до сих пор не рассматривались. Кроме того, как будет показано ниже, необходимо добавить дополнительные члены и к кинетической энергии электронов. Пренебрежение этими вкладами не приводило к ошибкам при расчете рассматривавшихся выше характеристик. Теперь же мы хотим выяснить, почему так происходило. Кроме того, нас интересует вопрос, каким образом следует вычислять поправки для тех свойств, для которых эти поправки существенны.

7.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, СВЯЗАННОЕ С ПЕРЕКРЫТИЕМ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ

Перечислим различные вклады в полную энергию кристалла. Прежде всего имеется кинетическая энергия электронов; часть этой энергии учитывалась в сумме энергий отдельных электронов, которую мы рассматривали выше. Вопрос о кинетической энергии ядер возникает в связи с колебаниями решетки, однако в большинстве случаев он не столь важен при анализе энергии связи решетки. Кроме того, имеются вклады в энергию, связанные с кулоновским взаимодействием. Один из них определяется взаимодействием электронов и ядер и включается в электронную энергию. Фактически электроны внутренних оболочек настолько сильно связаны с ядром, что мы можем рассматривать их вместе как *атомный остов* (с зарядом, равным +4 для кремния, +5 для фосфора и т. д.) и учитывать только вклады валентных электронов в энергию кристалла. При этом взаимодействие электронов с атомным остовом включается в энергии отдельных валентных электронов. Другой энергетический вклад, имеющий кулоновскую природу, связан с электростатической энергией взаимодействия между отдельными атомными остовами, которое не включалось в электронную энергию, рассматривавшуюся выше. Теперь же этот вклад необходимо учесть. И кроме того, имеется кулоновское взаимодействие между различными электронами, которое трудно рассчитать.

Кулоновское взаимодействие между электронами включается методом самосогласованного среднего поля: т. е. в потенциальную энергию отдельного электрона включается кулоновский потенциал, связанный с распределением самих электронов. Заметим, что при таком суммировании электронных энергий мы учитываем взаимодействие между каждой парой электронов *дважды*: первый раз, когда добавляем к сумме энергию первого электрона, и второй раз, когда добавляем энергию второго электрона. Чтобы получить полную энергию, эту дважды учтенную энергию из получившейся суммы следует вычесть. Эта особенность одноэлектронного приближения кажется странной, когда ее обнаруживаешь впервые. Заметим, однако, что если мы рассмотрим полную энергию системы из двух нейтральных атомов, находящихся друг от друга на значительном расстоянии, то при дальнейшем увеличении расстояния между этими атомами энергии отдельных электронов изменяются лишь незначительно, так как кулоновское взаимодействие между атомными остовами почти компенсируется взаимодействием между валентными электронами этих атомов. Поэтому результирующее взаимодействие нейтральных атомов очень слабое. Если

атомы расположены на небольшом расстоянии друг от друга, как в твердом теле, то оба этих вклада в энергию взаимодействия необходимо рассматривать отдельно. Мы делаем это почти автоматически, когда вычисляем полную энергию кулоновского взаимодействия, и лишь при использовании одноэлектронных энергий в явном виде необходимо соблюдать осторожность. Вдобавок имеются ошибки и в нашем способе рассмотрения энергии электрон-электронного взаимодействия, связанные с использованием одноэлектронного приближения (т. е. приближения, в котором каждый электрон рассматривается как независимая частица, движущаяся в поле заданного потенциала). Поправки к этому приближению носят название *обменной или корреляционной энергии*. Они рассматриваются в приложении 3, и здесь мы больше не будем касаться их природы.

Расчет отдельных вкладов в полную энергию

Мы можем многое понять, если, как и в гл. 2, построим кристалл, сближая отдельные изолированные атомы. Чтобы иметь дело с конкретным кристаллом, рассмотрим кремний. В изолированном атоме кремния два электрона находятся в *s*-состоянии, и два — в *p*-состоянии. Вначале сконструируем *sp*³-гибридизованные состояния. В результате изменение энергии атома равно разности энергии гибридизованного состояния, умноженной на 4: $4(\epsilon_s + 3\epsilon_p)/4$, и электронной энергии свободного атома $2(\epsilon_s + \epsilon_p)$. Эта разность называется *энергией активации* и равна $\epsilon_p - \epsilon_s$, или $4V_1$, в расчете на один атом, где V_1 — энергия металлической связи, введенная в гл. 3. При сближении атомов, образующих ионный кристалл, число электронов на атомах двух типов различно, и энергия активации будет также иной. Эта энергия легко вычисляется и определяется формулой

$$E_{\text{акт}} = \left(1 + \frac{\Delta Z}{4}\right) V_1^c + \left(1 - \frac{\Delta Z}{4}\right) V_1^a \text{ на одну связь} \quad (7.1)$$

для $\Delta Z = 0$ (например Ge), 1 (например GaAs) и 2 (например, ZnSe). Для $\Delta Z = 3$ (например, CuBr) эта энергия меньше на величину V_1^c . V_1^c является матричным элементом для атома металла (Ga, Zn или Cu), а V_1^a — для атома неметалла (As, Se или Br). Удобно выражать все энергии в единицах эВ в расчете на одну связь. Заметим, что на каждый атом в кристалле приходится по две связи.

В результате активации одна четверть электронной плотности оказывается связанной с электронами *s*-орбиталей и три четверти — с электронами *p*-орбиталей. Такая же ситуация имеет место и в инертных газах с той лишь разницей, что число

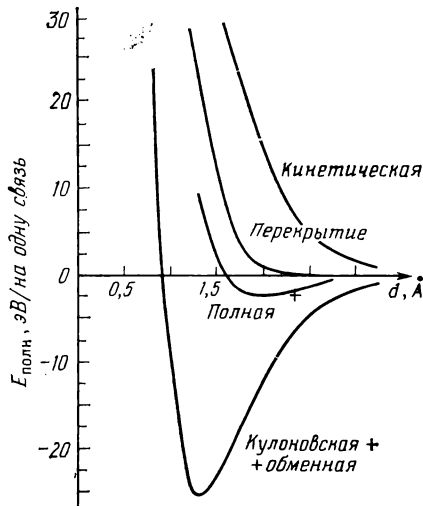


Рис. 7.1. Зависимость различных вкладов в полную энергию кристалла кремния в расчете на одну связь от межатомного расстояния d . Вклад, связанный с перекрытием волновых функций, равен $V_0(d)$. Вклады кинетической энергии и энергий кулоновского и обменного взаимодействия показаны отдельно; при этом имеется малый дополнительный вклад за счет корреляции между ними. Полная энергия равна сумме энергии активации, энергии образования связи и энергии взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций. Крест соответствует наблюдаемым значениям расстояния (расстояние между ядрами) и полной энергии связи (данные работы [171]).

электронов, приходящихся на один атом, в рассматриваемом случае меньше, чем в инертных газах: оно равно четырем для кремния и германия, а для атома металла в ионном кристалле это число еще меньше. Как в случае инертных газов, так и в случае ковалентных кристаллов каждый атом является нейтральным, и при сближении атомов изменение электростатической энергии равно нулю до тех пор, пока электронные волновые функции не начнут перекрываться. Будем считать, что это перекрытие происходит без искажения самих атомов (это было бы так, если бы, например, все электроны имели один и тот же спин, т. е. если бы кремний имел полную оболочку, заполненную электронами с одним значением спина). Поэтому мы можем рассчитать взаимодействие, связанное с перекрытием волновых функций так же, как это делается в статистической теории систем с полностью заполненными оболочками. Такой расчет для кремния был выполнен Сокелом (см. работу Харрисона и Сокела [171]). Эти величины изображены на рис. 7.1 в виде кривой с надписью «перекрытие». Изменение кинетической энергии и сумма энергий кулоновского и обменного взаи-

модействий также графически изображены на рис. 7.1. Как было отмечено выше, взаимодействие, связанное с перекрытием волновых функций, эквивалентно простому взаимному отталкиванию атомов. (В действительности при больших d имеется очень неглубокий минимум, не представляющий, однако, интереса.)

Предположим, что атомы, находясь в неискаженном состоянии, сближаются до тех пор, пока расстояние между ними не станет равным наблюдаемому межатомному расстоянию. Тогда между ними образуется химическая связь, как описывалось в гл. 3. Это приводит к понижению энергии каждого электрона на величину, равную разности энергии связывающего состояния ϵ_b и энергии гибридного состояния ϵ_h ; в гомеоплярных кристаллах эта величина в расчете на одну связь равна $2(\epsilon_h - \epsilon_b) = 2V_2^h$. При сближении атомов должно было бы происходить некоторое изменение энергий гибридных состояний за счет влияния перекрывающихся потенциалов. Это изменение, однако, было включено в электростатический вклад в энергию взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций, поэтому разность энергий $2V_2^h$ остается неизменной. При этом мы делаем небольшую ошибку, связанную с двойным учетом и пропорциональную *квадрату* изменения распределения заряда при образовании связей. В ионных полупроводниках выигрыш в энергии в расчете на одну связь легко можно определить по диаграмме энергетических уровней (см. рис. 3.3). Заметим, что $1 + \Delta Z/4$ электронов (в расчете на одну связь) находились первоначально в низкоэнергетическом гибридном состоянии, а $1 - \Delta Z/4$ — в высокоэнергетическом гибридном состоянии. При образовании связей получается выигрыш в энергии, называемый *энергией образования связи*. Эта величина равна

$$\begin{aligned} E_{\text{св}} &= \left(1 + \frac{\Delta Z}{4}\right) \left(\sqrt{V_2^{h^2} + V_3^{h^2}} - V_3^h\right) + \\ &+ \left(1 - \frac{\Delta Z}{4}\right) \left(\sqrt{V_2^{h^2} + V_3^{h^2}} + V_3^h\right) = \\ &= 2\sqrt{V_2^{h^2} + V_3^{h^2}} - \Delta Z V_3^h/2 \text{ на одну связь.} \end{aligned} \quad (7.2)$$

Можно объединить все эти вклады, чтобы получить энергию, необходимую для разделения твердого тела на изолированные атомы. Эта величина называется *энергией сцепления* или *полной энергией связи*. Заметим, в частности, что вклад в полную энергию за счет связи ближайших соседних атомов равен $V_0(d)$, где V_0 — энергия взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций первых ближайших соседей. Энергией взаимодействия, связанного с перекрытием волновых

функций вторых ближайших соседей, можно пренебречь. Таким образом, величина полной энергии связи в расчете на одну связь равна

$$E_{\text{полн}} = -E_{\text{акт}} - V_0(d) + E_{\text{св}}. \quad (7.3)$$

Последние два члена зависят от длины связи и поэтому могут использоваться для определения равновесной длины связи и модуля всестороннего сжатия. Ниже мы вычислим эти величины.

7.2. ДЛИНА СВЯЗИ, ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ И МОДУЛЬ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ

Длина связи

Длину связи в кристалле можно определить из условия минимума полной энергии или условия максимума полной энергии связи $E_{\text{полн}}$, определяемой равенством (7.3), как функции d . Таким образом, прибавим к энергии, обозначенной на рис. 7.1 словом «перекрытие», величину $E_{\text{акт}}$ из (7.1), не зависящую от d , и величину $-E_{\text{св}}$ из (7.2), пропорциональную d^{-2} , по крайней мере вблизи равновесного межатомного расстояния. При этом Харрисон и Сокол [171] фактически использовали значения, которые были ближе к V_2 и V_3 , чем к V_2^h и V_3^h . Получающаяся энергия взаимодействия изображена на рис. 7.1 кривой с надписью «полная». Положение минимума полной энергии совпадает с длиной связи, определенной Харрисоном и Соколом. Наблюдаемые длина связи и энергия взаимодействия, полученные из полной энергии связи, отмечены на

Таблица 7.1

Теоретические и экспериментальные параметры
гомеополярных полупроводников

Параметр	C	Si	Ge	Литература
Длина связи, Å				
теория	1,2	2,0	2,4	[171]
эксперимент	1,54	2,35	2,45	[172]
Полная энергия связи, эВ/на одну связь				
теория	9,18	2,45	0,40	[171]
эксперимент	3,68	2,32	1,94	[173]
Модуль всестороннего сжатия, 10^{12} эрг/см ³				
теория	12,01	2,0	1,0	[171]
эксперимент	5,45	0,988	0,772	[173]

рис. 7.1 крестом; величина расхождения в значениях длины связи равна 15%. В табл. 7.1 приведены теоретические и наблюдаемые значения длин связей, полученные Соколом также для германия и алмаза. Различия между этими значениями несколько большие, чем получаются при анализе ионных кристаллов, выполненном Гордоном и Кимом. Они были бы еще больше, если бы использовалось значение энергии ковалентной связи, рассчитанное по гибридизованным орбиталям, которое приблизительно в два раза больше, чем V_2 .

Из анализа рис. 7.1 следует, что причиной расхождения могут быть ошибки в определении энергии взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций. Входящие в эту величину вклады, связанные с кинетической энергией, и вклады, связанные с кулоновским и обменным взаимодействием, почти полностью компенсируют друг друга на расстоянии, равном наблюдаемому межатомному расстоянию. Небольшое изменение энергии образования связи не может сдвинуть минимум полной энергии так, чтобы он соответствовал наблюдаемому расстоянию; большое же изменение привело бы к значительному расхождению с экспериментом других физических характеристик, которые будут обсуждаться ниже. Харрисон и Сокол высказали предположение, что в ковалентных кристаллах ошибки в определении энергии взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций, возникают из-за нарушения основного условия, обеспечивающего применимость данного метода, а именно условия, что электроны должны находиться в основном состоянии. Это описано в приложении 3. Здесь же мы сближали атомы, у которых электроны были переведены в гибридизованные состояния, что могло привести к ошибкам в расчетах как кинетической, так и обменной энергии. В приложении 3 отмечено также, что главную трудность представляет выход за рамки тех приближений, которые используются при расчете энергии взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций. Здесь эта проблема обсуждаться не будет.

Полная энергия связи и модуль всестороннего сжатия

Исходя из рис. 7.1, мы можем сделать еще два предсказания: определить полную энергию связи (значение $E_{\text{полн}}$ в точке минимума) и модуль всестороннего сжатия (пропорциональный кривизне $\partial^2 E_{\text{полн}} / \partial d^2$ в точке минимума). Полученные Соколом значения этих величин для алмаза, кремния и германия приведены в табл. 7.1 наряду с соответствующими экспериментальными значениями. Мы видим, что теоретические значения лишь качественно согласуются с экспериментом; они правильно описывают все основные закономерности, и при этом в

расчет не входят экспериментальные параметры. Будем считать это доказательством того, что мы правильно определили физическую природу зависимости энергии от длины связи, хотя точность расчетов для ковалентных кристаллов при выбранных нами приближениях ограничена. Насколько важны для нас вычисления длины связи, полной энергии связи и модуля всестороннего сжатия, настолько несущественны указанные выше расхождения. Мы будем рассчитывать также все другие физические характеристики, беря в качестве межатомного расстояния для данного материала наблюдаемое значение этой величины, как мы делали до сих пор. В гл. 8 и 9 мы будем использовать экспериментальные значения модуля всестороннего сжатия, для того чтобы найти центральные силы, необходимые при расчетах упругих постоянных и колебательных спектров кристаллов. Величина же полной энергии связи в этих расчетах будет несущественна. Лишь для расчета удивительно небольшого числа физических характеристик необходимо будет в деталях разобраться в природе зависимости межатомного взаимодействия от расстояния.

Имеется одна очень важная закономерность изменения модуля всестороннего сжатия, которая не кажется существенной здесь, однако будет играть важную роль в дальнейшем. Оказывается, что изменение модуля всестороннего сжатия для трех указанных гомеополярных полупроводников приблизительно подчиняется зависимости d^{-5} . Используя эту зависимость и наблюдаемое значение модуля всестороннего сжатия для кремния, получим для алмаза и германия значения $8,2 \cdot 10^{12}$ и $0,8 \times 10^{12}$ эрг/см³ соответственно, что примерно согласуется с экспериментом; согласие с экспериментом даже чуть лучше, чем с теоретическими значениями. Полученный результат кажется правдоподобным, если энергия ковалентной связи V_2^h действительно изменяется пропорционально d^{-2} . В этом случае, поскольку модуль всестороннего сжатия пропорционален энергии в единице объема, он должен изменяться пропорционально d^{-5} . Здесь мы отметим, что основным вкладом в энергию взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций, является кинетическая энергия. Такое приближение оказывается особенно удачным, хотя, принимая во внимание характер атомных расчетов и всю специфику вычислений, трудно ожидать хорошего соответствия. Действительно, столь же убедительное рассуждение можно было бы провести и для ионных кристаллов, однако известно, что в галогенидах щелочных металлов модуль всестороннего сжатия изменяется пропорционально d^{-3} . Зависимость d^{-5} для модуля всестороннего сжатия наблюдается в простых металлах; таким образом, в теории псевдопотенциала, которая будет использоваться для изучения простых металлов,

зависимость d^{-5} играет особенно важную роль. В задаче 15.3 теория простых металлов **используется** для установки указанной зависимости для модулей **всестороннего сжатия** для C, Si и Ge. Следует отметить, что теория простых металлов не объясняет зависимости от d полной энергии связи; многие вклады, входящие в эту энергию, компенсируют друг друга, а некоторые значительные вклады (например, $E_{\text{акт}}$) не подчиняются зависимости d^{-2} .

Отсюда следует еще одно важное следствие. Полная энергия связи в расчете на одну связь, иногда называемая просто энергией связи, играла важную роль на ранних этапах развития химической теории. Помимо чисто умозрительной ценности этот параметр очень важен еще и потому, что его можно непосредственно измерить в химической лаборатории. (Другим таким параметром является длина связи.) Поэтому его роль в ранних теориях была та же, что и у энергии связи $(V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ в нашем рассмотрении. Здесь же мы увидели, что вклад в полную энергию связи дает энергия взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций. Это взаимодействие не влияет не только на диэлектрические свойства и на зонную структуру, но и, как мы убедимся ниже, на большинство механических свойств твердых тел. Таким образом, если мы хотим рассмотреть широкий круг физических характеристик, то в качестве основных экспериментальных значений следует использовать не полную *энергию связи*, а другие величины. Это было понято Филлипсом [26], который использовал диэлектрическую проницаемость для определения степени ионности. Аналогично оптические и диэлектрические характеристики использовались вначале для определения параметров метода связывающих орбиталей. Теперь же эти параметры могут быть определены непосредственно из структуры электронных энергетических зон.

7.3. ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ В КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛАХ С ЗАМЕТНОЙ ДОЛЕЙ ИОННОСТИ

Теперь рассмотрим вкратце полную энергию ионных полупроводников. Мы убедились, что длина связи определяется главным образом взаимодействием, связанным с перекрытием волновых функций. Это взаимодействие так быстро увеличивается при уменьшении d , что для едва заметного изменения длины связи требуется огромное изменение энергии связи. Об этом свидетельствует также тот факт, что вклад в модуль всестороннего сжатия, связанный с $E_{\text{св}}$, значительно меньше наблюдаемой величины. (Этот вклад в модуль всестороннего сжатия легко вычислить, и для гомеоплярных полупроводников он равен $-3^{1/2}V_2^h/d^3$.) Таким образом, то, что для всех кристаллов изо-

электронного ряда длина связи почти одна и та же (в определенном смысле, как будет показано в гл. 8, модуль всестороннего сжатия также имеет одно и то же значение), означает, что *взаимодействие, связанное с перекрытием волновых функций, практически не зависит от степени ионности*. Это и неудивительно. Данное утверждение является удобным приближением, точность которого соответствует точности определения взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций, для гомеополярных полупроводников. Это утверждение означает, что и d , и модуль всестороннего сжатия не зависят от степени ионности. Таким образом, остается выяснить лишь характер зависимости полной энергии связи от степени ионности.

Количественные оценки

Чтобы сделать количественные расчеты, мы должны рассмотреть энергию ковалентной связи, вычисленную по гибридным орбиталям, и степень ионности, которые были введены в гл. 3 и связаны со средними энергиями в валентных зонах. Эти значения приведены в табл. 7.2. Энергия ковалентной связи, вычисленная по гибридным орбиталям, приблизительно в два раза больше энергии V_2 , определенной в гл. 4. Из табл. 7.2 видно, что степень ионности, рассчитанная по энергиям гибридных состояний, значительно меньше степени ионности, приведенной выше. Расчет энергии образования связи для кремния по данным из табл. 7.2 дает значение $E_{св} = 12,06$ эВ, а соответствующее значение энергии активации оказывается равным $E_{акт} = 3,52$ эВ. Разность этих значений дает величину полной энергии связи $E_{полн}$, которая превышает наблюдаемое значение полной энергии связи, равное 2,32 эВ, на 6,22 эВ. Таким образом, из теории следует вывод об очень большой величине взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций, в то время как экспериментальное значение приблизительно соответствует одной лишь кинетической энергии (см. рис. 7.1). Указанное различие может служить экспериментальной оценкой величины $V_0(d)$ для кремния; отсюда следует, что $V_0(d) = 6,22$ эВ. При этом мы снова предполагаем, что в изоэлектронном ряду эта величина постоянная. Расчет полной энергии связи для алюминия дает значение 2,11 эВ, что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением 2,13 эВ. Аналогично мы можем рассчитать полную энергию связи для всех соединений, изоэлектронных с C, Si, Ge и Sn; полученные результаты приведены в табл. 7.3.

Видно, что теория дает очень хорошие результаты. Исключением являются галогениды благородных металлов, у которых энергия связи значительно больше предсказываемых величин;

Таблица 7.2

Энергии ковалентной и ионной связи, вычисленные по гибридованным орбиталям. Степень ионности α_p^h , вычисленная по гибридованным орбиталям, сравнивается со степенью ионности α_p , вычисленной по p -орбиталям, и используется для описания диэлектрических свойств

Вещество	d , Å	V_2^h , эВ	V_3^h , эВ	α_p^h	α_p
C	1,54	14,04	0,00	0,00	0,00
BN	1,57	13,51	3,12	0,23	0,34
BeO*	1,65	12,23	6,37	0,46	0,53
Si	2,35	6,03	0,00	0,00	0,00
AlP	2,36	5,98	2,17	0,34	0,51
Ge	2,44	5,59	0,00	0,00	0,00
GaAs	2,45	5,55	1,88	0,32	0,47
ZnSe	2,45	5,55	3,80	0,56	0,75
CuBr	2,49	5,37	5,59	0,72	0,87
Sn	2,80	4,25	0,00	0,00	0,00
InSb	2,81	4,22	1,54	0,34	0,53
CdTe	2,81	4,22	3,13	0,60	0,78
AgI	2,80	4,25	4,60	0,73	0,88
SiC	1,88	9,42	1,42	0,15	0,26
BP	1,97	8,58	1,20	0,14	0,20
AlN*	1,89	9,32	4,09	0,40	0,58
BeS	2,10	7,55	2,56	0,32	0,63
BAs	2,07	7,77	1,08	0,14	0,16
GaN*	1,94	8,85	3,92	0,40	0,60
BeSe	2,20	6,88	3,54	0,46	0,62
ZnO*	1,98	8,94	6,62	0,60	0,78
CuF	1,84	9,84	9,30	0,69	0,84
InN*	2,15	7,20	4,16	0,50	0,69
BeTe	2,40	5,78	2,79	0,43	0,61
AlAs	2,43	5,64	2,05	0,34	0,48
GaP	2,36	5,98	2,00	0,32	0,51
ZnS	2,34	6,08	4,13	0,56	0,75
CuCl	2,34	6,08	6,14	0,71	0,87
AlSb	2,66	4,71	1,48	0,30	0,45
InP	2,54	5,16	2,24	0,40	0,58
MgTe*	2,76	4,37	3,39	0,61	0,79
CdS	2,53	5,20	4,22	0,63	0,80
GaSb	2,65	4,74	1,31	0,27	0,45
InAs	2,61	4,89	2,11	0,40	0,55
ZnTe	2,64	4,78	3,04	0,54	0,74
CdSe*	2,63	4,81	3,89	0,63	0,79
CuI	2,62	4,85	4,62	0,69	0,86

* Структура вюрцита.

мы связываем это различие с влиянием d -зон благородных металлов. Мы также видим, что для ряда алмаза совпадение теоретических значений с экспериментальными очень приближенное, как это уже имело место и для других физических свойств.

Таблица 7.3

Полная энергия связи в расчете на одну связь (при умножении на 92,2 дает значение в ккал/моль для ионных полупроводников)

Вещество	$E_{\text{акт}}, \text{эВ}$	$V_0(d), \text{эВ}$	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$	Теория	$E_{\text{полн}}, \text{эВ}$	Эксперимент
C	4,26	20,14	28,08	3,68	=	3,68
BN	4,00	20,14	26,17	2,03		3,34
BeO	3,37	20,14	21,21	2,30		3,06
Si	3,52	6,22	12,06	2,32	=	2,32
AlP	3,31	6,22	11,64	2,11		2,13
Ge	4,02	5,22	11,18	1,94	=	1,94
GaAs	3,80	5,22	10,78	1,76		1,63
ZnSe	3,24	5,22	9,65	1,19		1,29
CuBr	1,71	5,22	7,12	0,19		1,45
Sn	3,28	3,66	8,50	1,56	=	1,56
InSb	3,12	3,66	8,21	1,43		1,40
CdTe	2,69	3,66	7,38	1,03		1,03
AgI	1,41	3,66	5,63	0,56		1,18
SiC	—	—	—	—		3,17
BP	—	—	—	—		2,52
AlN	—	—	—	—		2,88
GaN	—	—	—	—		2,24
ZnO	—	—	—	—		1,89
InN	—	—	—	—		1,93
AlAs	—	—	—	—		1,89
GaP	—	—	—	—		1,78
ZnS	—	—	—	—		1,59
CuCl	—	—	—	—		1,58
InP	—	—	—	—		1,74
MgTe	—	—	—	—		1,43
CdS	—	—	—	—		1,42
GaSb	—	—	—	—		1,48
InAs	—	—	—	—		1,55
ZnTe	—	—	—	—		1,14
CuI	—	—	—	—		1,33

Примечание: значения $V_0(d)$ подбирались таким образом, чтобы получить согласие теоретических значений полной энергии связи с экспериментальными для гомеополарных кристаллов; для всех остальных соединений, изоэлектронных с данным, значение $V_0(d)$ сохранялось фиксированным. Теоретические значения $E_{\text{полн}}$ предсказывались, исходя из равенства (7.3) и значений из первых трех столбцов. Экспериментальные значения $E_{\text{полн}}$ были получены добавлением теплоты образования (энергии, необходимой для разделения соединения на отдельные молекулярные структурные элементы), взятой из работы Вагмана и др. [174], к теплоте диссоциации этих элементов, взятой из книги Киттеля [175], стр. 98. Чтобы учесть тот факт, что теплота измерялась при различных температурах, следует ввести поправки порядка 0,01 эВ/на одну связь.

Зависимость от степени ионности

Основная наблюдаемая в эксперименте закономерность, заключающаяся в уменьшении полной энергии связи с ростом степени ионности, хорошо описывается и связана с уменьшением энергии образования связи $E_{\text{св}}$, т. е. выигрыша в энергии за

счет образования связи *между нейтральными атомами*. (В частности, обратим внимание на член $-\Delta ZV_3^h/2$ в равенстве (7.2).) Энергию образования связи $E_{св}$ следует отличать от энергии связывающего состояния ϵ_b в равенстве (3.12), которая определяет выигрыш в энергии за счет образования связи электронами, находящимися в гибридизованных состояниях двух атомов, и равна $2(V_2^h + V_3^h)^{1/2}$. Энергия связывающего состояния увеличивается с ростом степени ионности, однако она является лишь частью полной энергии связи. В ковалентных кристаллах на это важное различие часто не обращают внимания, что приводит к путанице. В гомеополярных полупроводниках полная энергия связи в расчете на одну связь сравнима по величине с энергией ковалентной связи V_2 и имеет такую же зависимость от степени металличности. Если, однако, спутать энергию связывающего состояния ϵ_b с энергией образования связи $E_{св}$, то получится неправильная зависимость полной энергии связи от степени ионности. Аналогичное заблуждение приводит к неправильному заключению, что эффективный заряд возрастает с ростом степени ионности. Что касается табл. 7.3, то в заключение обратим внимание на то, что вклад в полную энергию связи энергии образования связи, который и обуславливал указанную выше зависимость, почти наполовину компенсируется энергией активации, которая уменьшается с ростом степени ионности.

Полная энергия связи в расчете на одну связь играет такую существенную роль, что в табл. 7.3 мы привели также экспериментальные значения этой величины и для тех тетраэдрических кристаллов, которые не являются изоэлектронными с C, Si, Ge и Sn. Следует также обсудить некоторые эмпирические зависимости, которые с точки зрения более полного метода ЛКАО кажутся чем-то случайным.

Первой такой зависимостью является уменьшение $E_{полн}$ с ростом степени ионности, которое было отмечено Филлипсом и Ван Вехеном [176]. Они обнаружили, что $E_{полн}$ уменьшается линейно с ростом параметра, описывающего у них степень ионности. В разд. 2.3 мы отмечали, что этот параметр пропорционален α_p^2 . Действительно, график зависимости полной энергии связи от α_c (при малых α_p эта величина пропорциональна $1 - \alpha_p^2/2$), изображенный на рис. 7.2, близок к линейному. Интересно, что все эти линии проходят через начало координат, поскольку *любая* прямая линия соответствует некоторой линейной (при малых значениях степени ионности) зависимости от степени ионности. Этот простой результат, заключающийся в том, что для кристаллов изоэлектронного ряда полная энергия связи пропорциональна α_c , является эмпирическим правилом, а не выведенным из теории результатом. Это же пра-

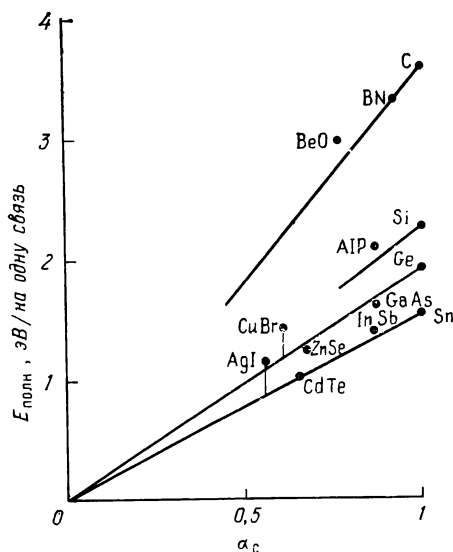


Рис. 7.2. Зависимость полной энергии связи в расчете на одну связь (обычно называемой просто энергией связи) от степени металличности для гомеопольярных полупроводников и изоэлектронных с ними соединений. Прямые линии иллюстрируют чрезвычайно простое эмпирическое правило.

вило в определенной степени применимо и к асимметричным соединениям (исключением является SiC). Как видно из рис. 7.2, галогениды благородных металлов вообще не подчиняются этому правилу, поскольку, как указывалось Филлипсом и Ван Вехтенем [176], за счет d -электронов благородных металлов возникает дополнительная связь. Мы рассмотрим этот дополнительный вклад при анализе переходных металлов.

Зависимость от степени металличности

На рис. 7.2 видна также другая закономерность — уменьшение полной энергии связи при уменьшении степени металличности, о чем свидетельствует меньший наклон прямых для более тяжелых соединений. Эту важную качественную закономерность нельзя описать количественно прямо пропорциональной зависимостью от α_c^{-1} или от самой величины V_2 .

В заключение можно отметить, что выделение энергии взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций, и рассмотрение его как аддитивного и независимого от степени ионности вклада в полную энергию ковалентных кристаллов являются, по-видимому, достаточно надежным способом расчета. Другие два вклада дают энергия активации и энергия об-

разования связи, которые можно вычислить по параметрам из ОПСЭ. Однако расчет взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций, на основе статистической теории для ковалентных кристаллов (в отличие от систем с полностью заполненными оболочками) не может быть выполнен количественно. Вычисленные значения энергии взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций, позволяют понять как природу этого взаимодействия, так и основные закономерности, однако в гомеополярных полупроводниках лучше использовать эмпирические значения длины связи, центральных силовых постоянных и равновесной энергии взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций.

ЗАДАЧА 7.1. ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ В ГРАФИТЕ

Чему равна энергия активации в расчете на одну связь (три связи на каждые два атома) в графите, если один электрон каждого атома остается в p -состоянии, а остальные образуют sp^2 -гибридизованные орбитали? Чему равна энергия образования σ -связей, выраженная через d^2 ?

ЗАДАЧА 7.2. РАВНОВЕСНОЕ МЕЖАТОМНОЕ РАССТОЯНИЕ В ГРАФИТЕ

В следующей главе мы увидим, что, как следует из эксперимента, в алмазе зависимость энергии от длины связи d определяется выражением $35,2(d-d_0)^2/d_0^2$ эВ в расчете на одну связь (см. выражение (8.1) и табл. 8.4), где $d_0=1,54$ Å — равновесное значение длины связи. Предположите, что в алмазе взаимодействие, связанное с перекрытием волновых функций, такое же, как и в графите, и считайте, что разница между величиной $\partial E_{\sigma\sigma}/\partial d$, найденной в задаче 7.1, и этой же величиной в алмазе равна приложенной силе, действующей на эту связь, похожую на пружину. Добавьте сжатие за счет π -состояний, дающее вклад $V_{pp\pi}$ в расчете на одну связь, и рассчитайте длину связи в графите. (Величина $V_{pp\pi}$ в расчете на одну связь равна $1/4$ ширины π -зоны $6V_{pp\pi}$, деленной на $3/2$ — это число связей, приходящихся на один π -электрон.)

ЗАДАЧА 7.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, СВЯЗАННОЕ С ПЕРЕКРЫТИЕМ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ

Равна ли сумма плотностей отдельных активированных электронов в графите аналогичной сумме в алмазе, что в результате приводило бы к той же самой энергии взаимодействия, связанного с перекрытием волновых функций?

ЗАДАЧА 7.4. ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ В BN

Чему равна энергия активации и энергия образования связи в гексагональном кристалле нитрида бора (см. рис. 3.10)? (При этом π -электронами можно пренебречь, как если бы $V_{pp\pi}$ было равно нулю.)

Краткое содержание

Методом ЛКАО вычислена энергия однородно деформированного ковалентного кристалла. Полученное значение хорошо согласуется с экспериментом. На основании этих расчетов обсуждаются наиболее важные явления и построена достаточно простая теория упругих свойств кристаллической решетки. Выполнен упрощенный расчет изменения энергии связывающего состояния при такой деформации угла между связями, которая не допускает переориентации гибридных орбиталей, образующих химическую связь. Соответствующие силовые постоянные пропорциональны энергии ковалентной связи, вычисленной по гибридным орбиталам, а в приближении связывающих орбиталей пропорциональны степени ковалентности ионных полупроводников. Поправки к методу связывающих орбиталей дают приближенную зависимость от куба степени ковалентности, что лучше согласуется с экспериментом. Нецентральная силовая постоянная для других типов деформации, меняющих ориентацию гибридных орбиталей, оказывается меньше. Для учета относительных смещений эти силовые постоянные, определяющие «валентные силы», находят по упругим постоянным кристалла. Ниже мы воспользуемся этими силовыми постоянными при обсуждении колебаний решетки. Заметим, однако, что они не содержат вклада дальнедействующих сил, которые автоматически учитываются в методе ЛКАО.

В гл. 7 мы вычислили энергию тела, обусловленную малым всесторонним сжатием. Упругие свойства тела при такой деформации характеризуются модулем всестороннего сжатия. Сейчас же мы рассмотрим такие однородные деформации, которые понижают симметрию тела. Упругость тела относительно таких деформаций описывается модулем сдвига. Очень важно знать эти упругие постоянные, так как именно они позволяют судить об устойчивости тетраэдрической структуры.

При *однородной* деформации сохраняется трансляционная симметрия кристалла и, следовательно, можно пользоваться представлениями о зонной структуре (хотя и искаженной). При этом удастся построить довольно точное и полное теоретическое описание. В гл 8 мы кратко обсудим эти теории. Основная же цель будет состоять в уяснении физической природы упругости, что позволит нам построить приближенные модели и для случая неоднородных деформаций.

3.1. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ

Рассмотрим деформацию наиболее общего типа, которая состоит, во-первых, в изменении длины химической связи и, во-вторых, в изменении угла между связями. Полный расчет мож-

но сделать так же, как в гл. 7. Сначала мы рассмотрим электронные состояния отдельных атомов, затем построим гибридные электронные состояния, далее поместим атомы в их окончательные положения, но без образования связей. Наконец, мы включим в рассмотрение химическую связь и построим зонную картину для электрона в кристалле. Сближая атомы, но не учитывая химическую связь, мы можем найти только ту часть энергии, которая связана с суммой интегралов перекрытия волновых функций атомов. Так как нас интересуют только такие положения атомов, которые мало отличаются от их равновесных положений, то можно разложить эту энергию, изображенную на рис. 7.1, в ряд по отклонениям $d-d_0$ длины связи от равновесного значения d_0 и сохранить в этом разложении члены только до второго порядка малости. Значения интегралов перекрытия лучше брать из эксперимента, а не из расчетов. Тогда взаимодействие описывается параболой, которая подбирается в соответствии с полученными из эксперимента значениями длины химической связи, полной энергии связи и модуля всестороннего сжатия. В расчете на одну связь эта энергия равна

$$E = -E_{\text{полн}}^0 + \frac{1}{2} C_0 \frac{(d-d_0)^2}{d_0^3}. \quad (8.1)$$

Слагаемое $E_{\text{полн}}^0$ — это взятое из эксперимента значение полной энергии связи. Оно нас сейчас не интересует. Константа C_0 называется *центральной силовой постоянной*. Для большинства полупроводников она равна приблизительно 40—50 эВ. Ниже ее значения будут приведены в таблице. В этой главе мы рассмотрим главным образом деформации сдвига, а там, где это нужно, учтем взятые из эксперимента параметры центрального взаимодействия.

К энергии центрального взаимодействия следует затем добавлять вклад, который связан с образованием электронных состояний в кристалле. Так как нас интересуют по сути только разности энергии, то, как и в гл. 7, мы можем для расчета воспользоваться суммой одноэлектронных энергий. Сначала мы рассмотрим деформации, при которых длина химической связи не меняется. При этом задача сводится к вычислению изменения суммы одноэлектронных энергий при деформации кристалла.

Метод особых точек

Методом ЛКАО или методом псевдопотенциала можно рассчитать зонную структуру деформированного кристалла. Для простоты мы предположим, что в элементарной ячейке имеется только два атома. Сумму энергий занятых состояний можно

тогда рассчитать с любой желаемой степенью точности методом Джилата — Раубенхаймера по схеме, описанной в разд. 2.5. Точность этого расчета ограничена точностью, с которой найден зонный спектр. Метод особых точек (Балдереси [45], Чади и Коэн [47]) позволяет сравнительно просто вычислить сумму энергий *заполненных зон*. Его тоже можно реализовать с любой желаемой точностью. Этот метод был использован Чади и Мартином [25] для исследования упругих свойств ковалентных кристаллов и имеет настолько общий характер, что мы можем обсудить здесь его основные положения еще до изложения теории упругих свойств.

Энергию любой энергетической зоны можно представить в зоне Бриллюэна в виде ряда Фурье

$$E(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{T}} a_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}}. \quad (8.2)$$

Здесь \mathbf{T} — вектор трансляции решетки, т. е. целочисленная линейная комбинация векторов основных трансляций (см. разд. 3.3 и имеющиеся там ссылки на литературу по зонной структуре). Коэффициент $a_{\mathbf{T}}$ одинаков для всех трансляций \mathbf{T} , преобразующихся друг в друга при отражениях и поворотах кристалла. Например, $a_{\mathbf{T}}$ будет одинаковым для всех векторов, определяющих положение 12 ближайших соседей данного атома в гранецентрированной кубической решетке. Кроме того, для достаточно гладких зон $a_{\mathbf{T}}$, по-видимому, убывает с ростом \mathbf{T} . (В действительности зоны имеют изломы в точках соприкосновения. Однако, по-видимому, это не привело к каким-либо сложностям в расчетах Чади и Мартина.) Величина энергии при каждом фиксированном волновом векторе зависит от всех $a_{\mathbf{T}}$, а среднее значение энергии, очевидно, зависит только от a_0 . Идея метода особых точек состоит в том, чтобы отобрать такие значения волновых векторов, для которых остальные компоненты ряда Фурье компенсируют друг друга.

Рассмотрим, как это делается, сначала на примере одномерной решетки, для которой вектор трансляции \mathbf{T} является целым кратным постоянной решетки a . Для особой точки $k^* = \pi/2a$ два слагаемых ряда

$$a_a e^{ik^*a} + a_{-a} e^{-ik^*a}$$

дают в сумме нуль (отметим, что $a_a = a_{-a}$). Тогда, если члены с большими значениями \mathbf{T} пренебрежимо малы, среднее значение $E(k)$ будет равно $E(k^*)$. В двух измерениях процедура становится несколько более наглядной. Для квадратной решетки четыре слагаемых

$$a_a (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a})$$

дают в сумме нуль на совокупности линий k -пространства. Можно выбрать такое значение k^* , чтобы вклады от четырех трансляций типа $[110]a$ одновременно обращались в нуль. Эта особая точка $k^* = [110]\pi/2a$. В трех измерениях мы можем сделать равными нулю вклады от первых трех коэффициентов Фурье. Если же такого решения нет, то можно положить равными нулю вклады от двух первых коэффициентов, а третий найти из условия минимума энергии. Именно такая ситуация имеет место для гранецентрированной кубической решетки. Балдереси [45] нашел особые точки для решеток нескольких типов. Для гранецентрированной кубической решетки, т. е. для кристаллов со структурой алмаза или цинковой обманки, имеющих одинаковую трансляционную симметрию, получается

$$k^* = [0,6223; 0,2953; 0] 2\pi/a. \quad (8.3)$$

В зоне Бриллюэна имеется 24 такие точки. Так как электронные энергии в этих точках одинаковы, то достаточно рассматривать одну из них. Этими же особыми точками можно воспользоваться для расчета любой другой физической величины, вычисление которой требует суммирования по всей зоне Бриллюэна, например для вычисления плотности заряда в прямой решетке. Чади и Коэн [46] предложили способ получения большого числа особых точек, основанный на минимизации суммы членов ряда Фурье, взятых с некоторыми весовыми множителями. Такая процедура представляется несколько произвольной, но ее преимуществом является использование большего числа параметров. Для гранецентрированной кубической решетки они получили две особые точки:

$$\left. \begin{aligned} k_1^* &= [3/4, 1/4, 1/4] 2\pi/a, \\ k_2^* &= [1/4, 1/4, 1/4] 2\pi/a. \end{aligned} \right\} \quad (8.4)$$

Здесь $E(k_1^*)$ в три раза больше, чем $E(k_2^*)$. Таков метод, использованный Чади и Мартином [25]. Точность расчета с двумя особыми точками можно оценить по энергии, приходящейся на один атом. Если эту энергию отсчитывать от энергии гибридных состояний, то для кремния она оказывается равной —26,395 эВ. Беря десять особых точек, Чади и Коэн [47] получили почти то же число —26,399 эВ. Величины, рассчитанные методом особых точек, найдены точным суммированием по всей зоне. Они нам понадобятся для оценки точности как зонных расчетов, выполненных методом ЛКАО, так и других расчетов, выполненных менее точными методами.

Чтобы получить значения энергии в двух указанных особых точках зоны Бриллюэна, Чади и Мартин [25] использовали по сути те же самые параметры метода ЛКАО, которые приведе-

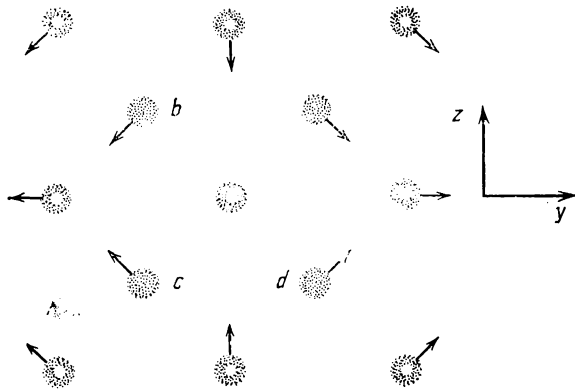


Рис. 8.1. Деформация $\epsilon_3 = -\epsilon_2$ в решетке со структурой цинковой обманки. Все другие компоненты тензора деформаций равны нулю. Атомы a и c расположены на расстоянии $+a/4$ от начала координат на оси x , а атомы b и d лежат на оси x на расстоянии $-a/4$.

ны в ОПСЭ. Затем для деформированного кристалла они заново определили волновые векторы, соответствующие этим особым точкам, и нашли новые значения энергии. Они рассмотрели упругую деформацию, которая является чисто сдвиговой и в первом порядке по деформации не меняет длину химической связи. По этой причине в их вычислениях не возникает центральная силовая постоянная из (8.1). Сдвиговую деформацию можно записать в виде

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_2 = \epsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} = \epsilon, \\ \epsilon_3 = \epsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} = -\epsilon. \end{aligned} \right\} \quad (8.5)$$

Здесь использованы обозначения Киттеля [175], стр. 11. Для случая решетки со структурой цинковой обманки эта деформация изображена на рис. 8.1. Рассматривая центральный атом и его ближайших соседей, мы видим, что смещения ближайших соседей относительно центрального атома происходят в направлениях, перпендикулярных осям, проходящим через эти соседние атомы.

Изменение плотности энергии при деформации можно выразить также через упругие постоянные c_{11} и c_{12} (см. снова обозначения Киттеля [175]):

$$\delta E = (c_{11} - c_{12}) \epsilon^2. \quad (8.6)$$

Затем изменение энергии, найденное методом особых точек, следует приравнять выражению (8.6) и найти входящую в него

Таблица 8.1

Сравнение упругих постоянных, рассчитанных методом ЛКАО и методом особых точек, с экспериментальными данными. Здесь же приведены рассчитанные и экспериментально измеренные значения частот поперечных оптических колебаний на границе зоны Бриллюэна $\omega_{TA}(X)$. Они будут обсуждаться в гл. 9.

Материал	$c_{11}-c_{12}$, 10^{11} эрг/см ³		$\omega_{TA}(X)$, 10^{12} Гц	
	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент
Si	10,80	10,20	6,52	4,99
Ge	7,84	8,02	3,15	2,39
GaAs	6,56	6,50	3,06	2,36
ZnSe	3,14	3,22	2,28	2,10

Примечание: данные взяты из работы [177].

комбинацию упругих постоянных. Сравнение найденной величины с экспериментом выполнено в табл. 8.1. Там же приведены вычисленные и определенные экспериментально частоты колебаний, которые будут обсуждаться в гл. 9. Для расчета частот пришлось удвоить размер элементарной ячейки и заново найти особые точки.

Если учесть, что все теоретические параметры табл. 8.1 найдены по известной зонной структуре и что ни один из них не определялся по экспериментальным значениям упругих постоянных, то согласие с экспериментом представляется исключительно хорошим. Хотя это согласие полуколичественное, теоретические значения правильно отражают уменьшение упругости кристалла с ростом степени металличности и степени ионности. Отсюда можно заключить, что наше описание электронной зонной структуры отражает суть упругих свойств и даже позволяет неплохо предсказывать их.

Более простой метод

Метод особых точек основан на использовании трансляционной симметрии кристалла, которая отсутствует, когда мы рассматриваем дефекты, поверхность или колебания решетки. (Например, для тех специальных колебаний, которые перечислены в табл. 8.1, приходится уменьшать зону Бриллюэна в два раза.) Поэтому весьма желательно найти такое приближенное описание методом связывающих орбиталей, при котором энергию можно получить последовательным суммированием по связям, как это обсуждалось в гл. 3. К этому вопросу мы теперь и перейдем.

Представим себе кристалл со структурой цинковой обманки, в котором смещен только один атом по направлению $[100]$. Тогда возможно, как и в гл. 3, заново найти электронные состояния, которые будут соответствовать деформированному кристаллу. При этом мы сталкиваемся с проблемой, которая раньше не возникала. В недеформированном кристалле можно было для каждого атома построить ортогональные гибридные волновые функции таким образом, чтобы их максимумы были направлены на четырех ближайших соседей, расположенных в вершинах тетраэдра. При наличии смещенного атома можно было бы сконструировать sp^3 -гибридизованные орбитали, ориентированные по новым направлениям от центрального атома к его ближайшим соседям. Но эти волновые функции не будут ортогональны друг другу. Нам же во всех случаях нужны ортогональные базисные состояния. В принципе правильный подход состоит в выполнении новой вариационной процедуры для возмущенного кристалла и в оптимизации коэффициентов в гибридных волновых функциях подобно тому, как это делали для связывающих орбиталей в гл. 3. При выполнении этой процедуры мы можем воспользоваться атомными матричными элементами из ОПСЭ. Такая процедура была реализована Соколом [139, 178]. После оптимизации коэффициентов в связывающих орбиталях он использовал метод связывающих орбиталей и нашел поправки к нему, возникающие при использовании расширенных связывающих орбиталей из гл. 3. Окончательные результаты очень хорошо согласуются с более точными расчетами Чади и Мартина. Для гомеопольных полупроводников оказались вполне удовлетворительными результаты, полученные даже без учета поправок к методу связывающих орбиталей. Для ионных полупроводников поправки оказались весьма существенными. Приближенный анализ такого типа проясняет физику ковалентной связи, и поэтому мы рассмотрим его основные моменты.

8.2. ЖЕСТКИЕ ГИБРИДИЗОВАННЫЕ ОРБИТАЛИ

Вернемся к обсуждению простой деформации сдвига, которая изображена на рис. 8.1. Рассмотрим центральный атом и его четыре ближайших соседа, расположенных в вершинах тетраэдра. Деформация закручивает тетраэдр так, как показано на рис. 8.2, где расположение соответствующих связей изображено в пространстве. Возмущение можно представить как силу, стремящуюся расположить все связи в одной и той же плоскости. Однако унитарное преобразование (унитарность нужна для сохранения ортогональности гибридных орбиталей, так чтобы выполнялось условие $\langle h_i | h_j \rangle = 0$) не меняет полного распределения заряда и не может дать гибридован-

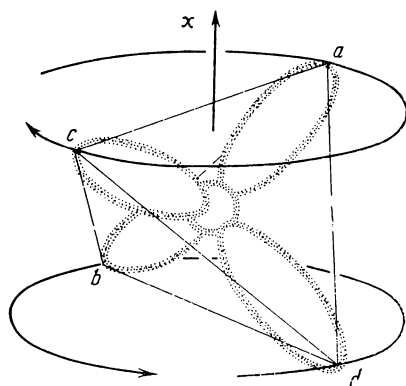


Рис. 8.2. Деформация сдвига, изображенная на рис. 8.1, создает «закручивание» каждого тетраэдра связей. Дегибридизация не может компенсировать эту деформацию. Поэтому гибридизованные орбитали можно считать жесткими.

ных состояний, энергетически более выгодных, чем исходные. Поэтому процедура оптимизации для деформированного кристалла сохраняет гибридизованные орбитали неизменными. Такие гибридизованные орбитали называют «жесткими».

Понятие жестких гибридизованных орбиталей было введено Харрисоном и Филлипсом [179] при рассмотрении упругой постоянной $(c_{11}-c_{12})/2$. Частично из-за того что они пользовались энергией ковалентной связи V_2 вместо существенно большей энергии ковалентной связи, вычисленной по гибридизованным орбиталям V_2^h , им пришлось ввести в теорию дополнительный масштабный множитель. Этот множитель позволил получить очень хорошее согласие с экспериментом. При этом физическая картина исследованных ими упругих свойств оказалась той же, что и в этой книге. В работе Буллита [180] требование ортогональности было отброшено и поворот гибридизованных орбиталей осуществлялся по направлению к ядрам ближайших соседей. Упругие постоянные при этом получились пропорциональными V_1 (возникновение такого члена рассмотрено в приложении 5). Значения упругих постоянных оказались в хорошем согласии с экспериментальными данными для алмаза и кремния. Однако довольно трудно проследить, как Буллит получил свои результаты, так как основные предположения и использованное математическое описание представляются несколько сомнительными. Установленная Буллитом пропорциональность величине V_1 не согласуется с давно известными зависимостями от степени металличности и степени ионности (Кейес [181]). Эти зависимости отражены в табл. 8.1 и получаются из наших расчетов.

Изменение энергии связывающего состояния при деформации

Расчет изменения энергии химической связи довольно прост. Деформация изменяет взаимное расположение обеих гибридных орбиталей, образующих химическую связь. При этом энергия ковалентной связи, вычисленная по гибридным орбиталям, уменьшается (мы исследуем здесь не потолок валентной зоны, а среднюю энергию этой зоны) и, следовательно, возрастает энергия каждого участвующего в валентной связи электрона. Чтобы вычислить угол разориентации гибридных орбиталей каждой связи, найдем скалярное произведение радиус-векторов в направлениях к ближайшим соседям в деформированной и недеформированной решетках и разделим на произведение модулей этих расстояний, т. е. разделим на $3^{1/2} a/4$ и на $(3 + 2\varepsilon^2)^{1/2} a/4$:

$$\cos \theta = [1, 1, 1] \cdot [1, 1 + \varepsilon, 1 - \varepsilon] / [3^{1/2} (3 + 2\varepsilon^2)^{1/2}]. \quad (8.7)$$

Величина θ , т. е. угол разориентации, показан на рис. 8.3. Выполняя в (8.7) разложение по малым θ и малым ε , получим $\theta^2 = 2\varepsilon^2/3$; такой же результат получается для каждой связи. Запишем квадратичное по θ изменение энергии ковалентной связи, вычисленной по гибридным орбиталям, в виде

$$\delta V_2^h = -\lambda V_2^h \theta^2, \quad (8.8)$$

где λ — безразмерный параметр, который можно выразить через межатомные матричные элементы. Обе разориентированные гибридные орбитали, изображенные на рис. 8.3, можно разложить на s -орбитали и на p -орбитали, ориентированные параллельно и перпендикулярно линии, соединяющей атомы:

$$|h\rangle = \frac{1}{2} (|s\rangle + \sqrt{3} \cos \theta |p_\sigma\rangle + \sqrt{3} \sin \theta |p_\pi\rangle). \quad (8.9)$$

Отсюда можно прямо найти матричный элемент. Напомним, что $|p_\pi\rangle$ дает нулевой матричный элемент только с $|p_\pi\rangle$ для другой гибридной орбитали и что эти орбитали антипараллельны. Результат можно разложить в ряд по малым θ и записать в виде $V_2^h(1 - \lambda\theta^2)$ аналогично (8.8). Получаем

$$\lambda = \frac{-\sqrt{3} V_{sps} - 3V_{pp\sigma} + 3V_{pp}}{V_{ss\sigma} - 2\sqrt{3} V_{sps} - 3V_{pp}} = 0,88. \quad (8.10)$$

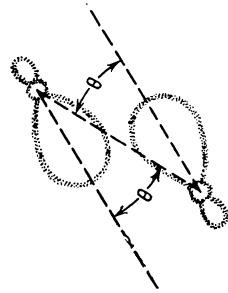


Рис. 8.3. Угол разориентации двух гибридных орбиталей, образующих химическую связь.

Энергию любого электрона в приближении связывающих орбиталей можно получить, если воспользоваться параметрами (3.12), рассчитанными по гибридованным орбиталям:

$$\epsilon_b = (\epsilon_h^1 + \epsilon_h^2)/2 - \sqrt{V_2^{h^2} + V_3^{h^2}}. \quad (8.11)$$

Обсуждавшиеся в гл. 7 другие вклады в энергию являются вкладами только в энергию центрального взаимодействия. Поэтому полное изменение энергии в расчете на один электрон получается из (8.8), (8.11) и из соотношения, связывающего ϵ и θ :

$$\delta\epsilon_b = 2\lambda V_2^h \alpha_c^h \epsilon^2/3, \quad (8.12)$$

где

$$\alpha_c^h = V_2^h / (V_2^{h^2} + V_3^{h^2})^{1/2}$$

— степень ковалентности, вычисленная по гибридованным орбиталям. Учитывая, что в кубе с ребром a имеется 32 электрона, запишем эту энергию через упругие постоянные (Киттель [175])

$$\delta\epsilon_b = \frac{a^3}{32} (c_{11} - c_{12}) \epsilon^2. \quad (8.13)$$

Из этих двух выражений можно найти $c_{11} - c_{12}$ в приближении связывающих орбиталей:

$$c_{11} - c_{12} = \sqrt{3} \lambda \alpha_c^h V_2^h / d^3, \quad (8.14)$$

где $d = a\sqrt{3}/4$. Взяв из (8.10) для λ значение 0,88, а остальные параметры из табл. 7.2, мы можем легко оценить эту величину для любого материала. В табл. 8.2 приведены оценки для веществ, представляющих интерес.

Таблица 8.2

Сопоставление экспериментальных и теоретических значений модулей сдвига ($c_{11} - c_{12}$), рассчитанных методом связывающих орбиталей по (8.14) и найденных Соколом [139] по теории возмущений, учитывающей матричные элементы между связывающими и антисвязывающими орбиталями. Все величины взяты в единицах 10^{11} эрг/см³

Материал	Из формулы (8.14)	Из работы [139]	Эксперимент
C	93,88	82,38	95,1
Si	11,35	11,48	10,20
Ge	9,39	8,83	8,02
GaAs	8,73	6,86	6,50
ZnSe	6,11	3,65	3,22

Сравнение с экспериментом

Значения других констант из (8.14) очень хорошо согласуются с экспериментально измеренными значениями для C, Si, Ge. Во всяком случае, совпадение не хуже, чем для значений, полученных в гораздо более точных расчетах и приведенных в табл. 8.1. Приближение связывающих орбиталей здесь оказалось очень удачным. Из (8.14) следует, что вычисляемые величины изменяются при переходе от одного гомеополярного полупроводника к другому по закону d^{-5} . Именно эта закономерность отражена в табл. 8.2, и, как уже говорилось в гл. 7, именно такую зависимость дает эксперимент. Правильный порядок величины получается и для величины коэффициента при d^{-5} , хотя в аналогичной формуле, полученной Харрисоном и Филлипсом [179], нужно выбрать масштабный множитель λ равным 4,3. Одна из причин этого состоит в том, что использованное в их работе значение V_2 равно половине величины V_2^h , входящей в (8.14). Вторая причина состоит в учете поправок на неортогональность гибридных орбиталей ($S=0,5$ в приложении 2). Мы отмечали здесь, что эффекты неортогональности уже учтены во взаимодействии, связанном с перекрытием волновых функций. Поэтому они не дают вклада в $c_{11}-c_{12}$. Модель Харрисона — Филлипса дает в уравнении (8.14) множитель α_c-S . Очень удачно, что здесь не нужно вводить в теоретическую формулу дополнительных масштабных множителей. Правдоподобный физический эффект разориентации гибридных орбиталей, изображенный на рис. 8.3, позволяет дать неплохое качественное описание упругих свойств.

Если проследить согласие теории с экспериментом для ряда Ge, GaAs и ZnSe, в котором степень ионности возрастает, то оно не оказывается таким хорошим. Уменьшение модуля сдвига при увеличении степени ионности соединения качественно описывается уравнением (8.14), но экспериментально наблюдаемая зависимость значительно сильнее. Различие, очевидно, возникает из-за использования приближения связывающих орбиталей, так как более точные расчеты, результаты которых содержатся в табл. 8.1, отражают эту зависимость и количественно. Действительно, Сокол [139] учел те матричные элементы, которыми пренебрегают в методе связывающих орбиталей, тем же способом, которым мы в гл. 3 ввели расширенные связывающие орбитали, и получил хорошее согласие с экспериментом, что и отражено в табл. 8.2.

Аналогичный эффект существует в модели зигзагообразных цепочек атомов, изображенной на рис. 3.11. Важно, что, так же как и в методе связывающих орбиталей, силовые постоянные здесь можно рассчитать точно (см. задачи 8.1 и 8.2). Для

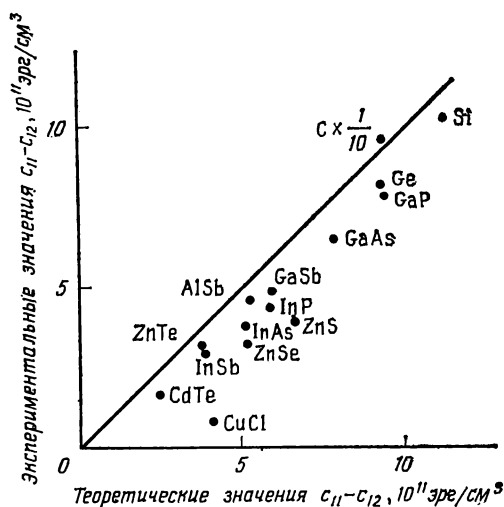


Рис. 8.4. Сравнение экспериментальных значений модуля сдвига, собранных Мартином [182], с теоретическими значениями, полученными по формуле (8.15). В расчете не использовались никакие экспериментальные параметры, кроме длины связи.

гомеополярных полупроводников результаты оказались такими же, а для ионных полупроводников в точном решении вместо α_c получилось α_c^3 . Сокек показал, что для полупроводников с тетраэдрической структурой результат не имеет такого простого вида, но количественно очень близок зависимости α_c^3 . Когда мы будем в разд. 19.6 рассматривать твердые тела с тетраэдрической структурой, пользуясь методом химического захвата, мы также получим зависимость α_c^3 . Запишем, таким образом, приближенное выражение для модуля сдвига, которым будем пользоваться во всех расчетах:

$$c_{11} - c_{12} \approx \sqrt{3} \lambda \alpha_c^3 V_2^h / d^3. \quad (8.15)$$

Для гомеополярных полупроводников эта формула дает те же значения, что и (8.14), а для GaAs и ZnSe она дает заниженные значения, равные $6,80 \times 10^{11}$ и $2,67 \times 10^{11}$ эрг/см³ соответственно. Эти величины хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными значениями $6,50 \times 10^{11}$ и $3,22 \times 10^{11}$ эрг/см³. Сравнение с экспериментальными данными для целого ряда материалов, приведенное на рис. 8.4, показывает, что соотношение (8.15) очень хорошо выполняется для всех полупроводников с тетраэдрической структурой. Однако для галогенидов благородных металлов, например для CuCl, теоретические значения упругих постоянных оказываются слишком заниженными.

ми. Первоначально этот эффект связывался с влиянием d -состояний благородных металлов. Этот вопрос был исследован С. Фройеном (частное сообщение), который заметил, что точка на рис. 8.3, соответствующая CuCl , расположена вблизи от линии, которую можно было бы провести через точки, соответствующие соединениям изоэлектронного ряда GeSi , GaP , ZnS . (Точка, соответствующая соединению GeSi , взята посередине между точками для Ge и Si .) Поэтому здесь нет аномального поведения, нуждающегося в объяснении. Тем не менее он исследовал роль d -оболочек в вычислениях модуля сдвига.

Основной эффект от заполненных d -оболочек возникает из-за связи с близко расположенными незаполненными состояниями, т. е. валентными s -состояниями благородного металла. Такая связь может появляться из-за несферичности потенциальной энергии вблизи атома благородного металла и может только *понижать* энергию d -состояний, как показывают расчеты во втором порядке теории возмущений по формуле (1.14). Однако можно убедиться, что из-за тетраэдрической симметрии все матричные элементы рассматриваемого типа равны нулю. Связанные с наличием *деформации* ненулевые матричные элементы будут, следовательно, понижать энергию и уменьшать разность $c_{11} - c_{12}$ для CuCl , как это следует из рис. 8.4. Фройен оценил эти матричные элементы и нашел, что их влияние очень мало по сравнению с отклонением точки для CuCl от прямой линии на рис. 8.4. Затем он учел по теории возмущений не прямое взаимодействие через p -состояния хлора. Это эффект четвертого порядка по межатомным матричным элементам, так же как и похожий на него химический захват, который будет обсуждаться в разд. 19.6. Но в CuCl этот эффект связан с внутриатомными матричными элементами и похож скорее на *деформацию ионов*, а не на химический захват. Этот вклад значительно больше вклада, возникающего из-за несферичности потенциала, но и его влияния недостаточно для объяснения большого расстояния между точкой, соответствующей CuCl , и прямой линией на рис. 8.4. Результат, однако, согласуется со сделанным выше эмпирическим выводом о том, что аномального влияния d -состояний на модуль сдвига в CuCl нет.

В заключение отметим, что зависимость от степени ковалентности ($\alpha_c = 0,5$) в модели Харрисона — Филлипса не похожа на имеющуюся здесь зависимость от α_c , хотя и дает разумное описание экспериментальных данных. В действительности обе зависимости приблизительно линейны по α_p^2 во всем имеющемся здесь интервале значений α_p . Как мы уже отмечали при обсуждении теорий степени ионности, линейный характер зависимости не служит решающим доводом в пользу той или

иной модели, в частности, если имеются масштабные параметры.

Такой же точно анализ, который мы выполнили для полупроводников со структурой цинковой обманки, можно провести и для кристаллов со структурой вюрцита. Для сравнения с экспериментом несколько проще оказывается другой подход, состоящий в сопоставлении полученных здесь формул с «эффективными» кубическими упругими постоянными, которые были найдены Мартином [183]. Исходя из экспериментальных значений упругих постоянных для кристаллов со структурой вюрцита, он оценил, какими были бы значения этих постоянных для соединений со структурой цинковой обманки.

Важное достижение состоит в том, что в этом разделе нам удалось свести задачу к виду, когда энергию можно либо вычислять последовательным суммированием по связям, либо найти ее приближенно методом связывающих орбиталей, либо еще несколько уточнить результаты, учитывая по теории возмущений матричные элементы между связывающими и антисвязывающими орбиталями. Это не слишком существенно при обсуждении природы однородной деформации сдвига, но может оказаться важным при рассмотрении других свойств. Однако прежде чем перейти к их обсуждению, следует рассмотреть другой тип сдвиговой деформации в решетке.

8.3. ДЕГИБРИДИЗАЦИЯ

Для кристалла со структурой алмаза или цинковой обманки (упругие постоянные этих кристаллов соответствуют кубической симметрии) имеются три независимые упругие постоянные c_{11} , c_{12} и c_{44} . Модуль всестороннего сжатия, который обсуждался в гл. 7, равен

$$B = (c_{11} + 2c_{12})/3.$$

Физическую природу модуля всестороннего сжатия и разности $c_{11} - c_{12}$ можно обсуждать, исходя из модели жестких гибридованных орбиталей, т. е. для вычисления обеих упругих постоянных c_{11} и c_{12} не нужно выходить за рамки этой простой модели. Этого нельзя сказать о деформации ϵ_4 , которая соответствует c_{44} , и это несколько усложняет задачу.

Усложнение описания для учета ϵ_4 .

Деформация ϵ_4 равна

$$\epsilon_4 = \epsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = \epsilon, \quad (8.16)$$

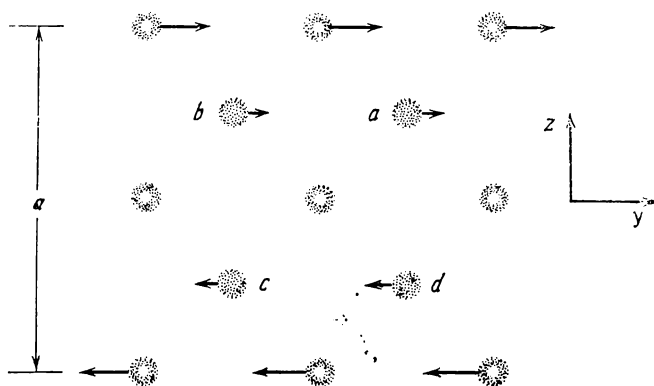


Рис. 8.5. Атомы a и c лежат на расстоянии $a/4$ от начала координат по оси x , а атомы b и d — на расстоянии $-a/4$ по оси x . Для цинковой обманки темные кружки соответствуют атомам Zn , а светлые — атомам S .

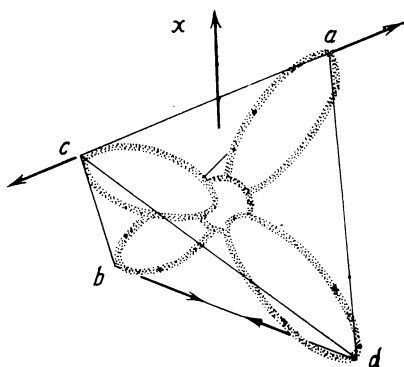


Рис. 8.6. Деформация тетраэдра, соответствующая деформации сдвига, изображенной на рис. 8.5. (При этом возникает поворот тетраэдра.) Хотя деформация является чисто сдвиговой, в решетке возникают радиальные компоненты смещений. Меняя долю $|p_x\rangle$ и $|s\rangle$ состояний в гибризованных орбиталях, можно построить их так, чтобы компенсировать эту деформацию и при этом не нарушить условий ортогональности. Заметим также, что указанное на рисунке смещение атомов a , b , c и d приводит к смещению центрального атома относительно них в направлении x .

где v — смещение по оси y , а w — смещение по оси z . Эта деформация изображена на рис. 8.5. Она, возможно, выглядит даже проще, чем на рис. 8.1, но на самом деле картина усложняется, по меньшей мере по четырем причинам.

Рассмотрим смещения четырех атомов, являющихся ближайшими соседями центрального. Эти смещения описывают поворот тетраэдра как целого. Это первое отличие. При этом не-

сколько усложняется геометрия, но энергия остается той же. Эти смещения поэтому можно просто вычесть, и тогда останется картина, изображенная на рис. 8.6.

Остающиеся смещения имеют компоненты, направленные вдоль химических связей. Таким образом, наряду с деформацией сдвига, описываемой разностью $c_{11}-c_{12}$, имеется вклад в модуль сдвига от центральных сил. Это второе отличие.

Третье отличие состоит в возможности дегибридизации. На рис. 8.6 видно, что компоненты смещений, непараллельные осям связей, стремятся увеличить угол между связями, направленными к атомам a и c , и, наоборот, уменьшить угол между связями, направленными к атомам b и d . Чтобы устранить разориентацию гибридных орбиталей, изображенную на рис. 8.3, желательно уменьшить долю орбитали $|p_x\rangle$ (направление x указано на рис. 8.6) в гибридных орбиталях, направленных к атомам c и a , и увеличить долю орбиталей $|p_x\rangle$ в гибридных орбиталях, направленных к двум другим атомам. Для сохранения ортогональности приходится изменить долю каждой гибридной орбитали.

Наконец, четвертое отличие состоит в тенденции к появлению *внутренних смещений*, т. е. к возникновению относительных смещений атомов двух разных сортов в элементарной ячейке. Мы видим, в частности, что при такой деформации центральное взаимодействие выталкивает расположенный в центре атом вверх по направлению оси x . В свою очередь стремление сохранить углы тетраэдра неизменными заставляет центральный атом смещаться в противоположном направлении. Однако центральные силы всегда оказываются более существенными. Смещения такого типа приводят к появлению пьезоэлектричества. К обсуждению этого вопроса мы вернемся в разд. 8.5.

Расчет упругой постоянной c_{44}

Сокек выполнил вариационный расчет упругой постоянной c_{44} для нескольких материалов. Чади и Мартин использовали для расчета c_{44} метод особых точек в предположении, что расстояния между ближайшими соседями остаются неизменными. Затем, чтобы внести поправки на относительные смещения атомов в элементарной ячейке, они выполнили расчет в модели валентных сил, которая будет обсуждаться в следующем разделе. Результаты этих расчетов приведены в табл. 8.3. Несмотря на дополнительные сложности в расчетах, теория в целом оказалась столь же точной, как и при расчетах $c_{11}-c_{12}$.

Если бы мы провели вычисления c_{44} в приближении жестких гибридных орбиталей, то получили бы завышенное значение c_{44} . Чтобы понять причину этого, представим себе все

Таблица 8.3

Значения c_{44} , рассчитанные разными методами. Значения приведены в единицах 10^{11} эрг/см³

Данные из работ	C	Si	Ge
Сокол [139]	43,46	7,17	5,66
Чади — Мартин [25]	45,25	9,43	7,83
Эксперимент	57,7	7,96	6,71

Примечание: экспериментальные данные взяты для C из работы [184], а для Si и Ge из работы [185].

вычисления по этапам: кристалл подвергается деформации и увеличение его энергии рассчитывается с жесткими гибридованными орбиталями. Упругие постоянные пропорциональны этому изменению энергии. Затем мы предполагаем наличие дегибридизации, которая понижает энергию и соответственно уменьшает величины упругих постоянных. Сокол нашел, что уменьшение упругих постоянных при дегибридизации для кремния составляет 30%.

Окончательная физическая картина деформации сдвига довольно красива. Имеется упругость по отношению к деформации всестороннего сжатия, определяемая постоянной $(c_{11} + 2c_{12})/3$, и упругость по отношению к сдвигу, определяемая разориентацией гибридованных орбиталей и характеризуемая величиной $c_{11} - c_{12}$. Наконец, решетка оказывается податливой по отношению к таким деформациям, которые можно скомпенсировать соответствующей перестройкой гибридованных орбиталей, что отражается уменьшением постоянной c_{44} . Все три указанные независимые упругие постоянные содержат информацию о трех важных физических явлениях.

8.4. ВАЛЕНТНЫЕ СИЛЫ

Три независимые константы описывают упругие свойства системы только при наличии *однородной* деформации, но не при произвольной неоднородной деформации. Упругая энергия системы E_{tot} зависит от положений всех атомов кристалла, или, точнее, от компонент смещений u_i каждого из атомов из своего положения равновесия. Всего имеется $6N_p$ таких компонент для N_p пар атомов. При достаточно малых деформациях можно разложить энергию в ряд по малым u_i :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}(0) + \sum_i \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial u_i} u_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial u_i \partial u_j} u_i u_j. \quad (8.17)$$

Все величины $\partial E_{\text{tot}}/\partial u_i$ тождественно равны нулю, так как они вычисляются для положений равновесия. Величины $\partial^2 E_{\text{tot}}/\partial u_i \partial u_j$ являются константами кристалла и играют роль *силовых постоянных*. Часть этих констант связана соотношениями, получающимися из соображений симметрии. Тем не менее, имеется некоторое число (порядка числа атомов в кристалле) независимых силовых постоянных. При расчетах нормальных колебаний кристалла они должны задаваться.

В принципе можно рассчитать все колебания по известной электронной зонной структуре. Это эквивалентно расчету всех силовых постоянных. Мы увидим, как это делается на практике для простых металлов с помощью метода псевдопотенциала. В ковалентных кристаллах, даже в приближении связывающих орбиталей, такие расчеты оказались бы весьма сложными из-за необходимости учитывать повороты и структуру гибридных орбиталей и поэтому не выполнялись. Другая возможность состоит в том, чтобы задать модель взаимодействия. В этом случае число параметров существенно уменьшается. Наиболее прямой способ расчета в этом случае состоит в том, чтобы, во-первых, на основании соображений симметрии свести число силовых постоянных к минимуму и, во-вторых, учесть взаимодействие такого числа ближайших соседей, для определения параметров которого имеется достаточно экспериментальных данных. Например, можно учесть взаимодействие первых и вторых ближайших соседей. Это соответствует разложению Борна — Кармана, которое, как оказалось, плохо сходится. Отсюда прямо следует, что во всех системах имеются силы в значительной мере дальнедействующие.

Еще одна возможность состоит в том, чтобы в соответствии с теоретическими или интуитивными соображениями выбрать модель взаимодействия в такой форме, чтобы снова уменьшить число независимых параметров. Простейшей является модель кристаллов со структурой алмаза или цинковой обманки, в которой вводится силовая постоянная C_0 из (8.1), описывающая растяжение связей, и взаимодействие с «изгибом связей», энергия которого равна

$$\delta E_i = -\frac{1}{2} C_1 (\delta\theta_{ij})^2. \quad (8.18)$$

Здесь $\delta\theta_{ij}$ — отклонение угла между соседними связями, направленными по радиус-векторам между ядрами, от тетраэдрического угла. Выражение (8.18) следует просуммировать по всем углам между соседними связями. Это одна из многих моделей с заданными силовыми постоянными. Модели такого типа называют часто моделями в приближении валентных сил (Мусгрейв и Попл [186]). В предложенной несколько ранее и

часто упоминаемой модели Китинга [187] вводятся параметры α и β , аналогичные использованным здесь C_0 и C_1 , но так как зависящий от угла между связями вклад в энергию содержит скалярное произведение векторов соседних связей, то в него оказывается включенной не только энергия, связанная с изменением угла между связями, но и энергия, связанная с изменением длины связей. Мы более точно разделим эти вклады так, как это сделали Мустрейв и Попл. Мартин [183] обобщил модель Китинга и рассчитал эффективные кубические силовые постоянные для структуры вюрцита. По его мнению, модель Китинга с двумя подгоночными параметрами дает лучшее согласие с измеренными значениями упругих постоянных, чем наша модель с двумя параметрами. По-видимому, это верно, но нам тем не менее кажется привлекательной простота модели, основанной на двух параметрах C_0 и C_1 .

Во всех таких моделях введение все большего числа параметров позволяет установить согласие со все большим числом экспериментально измеренных величин. При этом всегда есть надежда на то, что точность определения других физических величин также возрастает, хотя такой процесс, как оказалось, сходится довольно медленно. Конкретная модель, используемая здесь, соответствует по духу общему подходу, лежащему в основе этой книги. Она содержит минимальное число параметров, позволяющих дать разумные количественные оценки упругих постоянных. На основе этой модели можно совсем просто вычислить параметр C_1 по таблице упругих постоянных так, как мы это только что сделали, и также просто, но вполне удовлетворительно качественно рассмотреть целый ряд физических величин. При этом первый шаг состоит в определении силовых постоянных C_0 и C_1 по экспериментально измеренным значениям упругих постоянных.

Подгонка параметров

Кристаллы со структурой цинковой обманки, имеющие три независимые упругие постоянные, дают возможность проверить модель с двумя параметрами и определить эти параметры другим способом. Центральную силовую постоянную мы определили по всестороннему сжатию ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon$), из которого нашли изменение энергии в расчете на одну связь:

$$\frac{1}{2} C_0 \epsilon^2 = \left[\frac{1}{2} c_{11} (3\epsilon^2) + \frac{1}{2} c_{12} (6\epsilon^2) \right] a^3 / 16. \quad (8.19)$$

Это соотношение позволяет выразить C_0 через c_{11} и c_{12} :

$$C_0 = (3a^3/16) (c_{11} + 2c_{12}). \quad (8.20)$$

Картина деформации, приведенная на рис. 8.1, и соображения, аналогичные тем, которые привели к формуле (8.7), позволяют выразить и вторую силовую постоянную C_1 через c_{11} и c_{12} . Мы видим, что из шести углов между связями, имеющими вершину в данном атоме, два угла $\delta\theta_{ij}$ равны $\sqrt{2}\epsilon$, два других равны нулю и еще два равны $-\sqrt{2}\epsilon$. Тогда изменение энергии в расчете на один атом равно $\frac{1}{2}C_1(2+0+2)(2\epsilon^2)$. Изменение энергии в расчете на один электрон составляет одну четверть этой величины. Приравнявая результат к (8.13), получим

$$C_1 = a^3(c_{11} - c_{12})/32. \quad (8.21)$$

Уравнения (8.20) и (8.21) являются обратными уравнениями, позволяющими по микроскопическим параметрам C_0 и C_1 найти макроскопические упругие постоянные. Разрешив эти уравнения относительно C_0 и C_1 , мы получаем возможность вычислять эти величины по экспериментальным данным. Значения этих параметров, найденные по упругим постоянным из [182], приведены в табл. 8.4. Ниже мы приведем еще один набор этих же параметров, найденный по двум характерным колебательным частотам.

Заметим, во-первых, что центральные силовые постоянные довольно велики и только качественно следуют зависимости d^{-2} , которая соответствует d^{-5} -зависимости коэффициента все-

Таблица 8.4

Модули упругости (в 10^{11} эрг/см³) и силовые постоянные (в эВ) для полупроводников с тетраэдрической структурой

Материал	Эксперимент			Теория				Литература
	c_{11}	c_{12}	c_{44}	c_{44}	C_0	C_1	ζ	
C	107,6	12,50	57,7	48,6	70,4	8,4	0,267	[184]
Si	16,57	6,39	7,96	6,99	55,0	3,2	0,524	[185]
Ge	12,89	4,83	6,71	5,40	47,7	2,8	0,521	[185]
AlSb	8,94	4,43	4,16	3,33	48,1	2,0	0,626	[134]
GaP	14,12	6,25	7,05	5,67	50,4	2,5	0,574	[188]
GaAs	11,81	5,32	5,92	4,71	47,4	2,3	0,581	[134]
GaSb	8,84	4,03	4,32	3,43	45,2	2,1	0,594	[189]
InP	10,22	5,76	4,60	3,57	51,4	1,8	0,672	[190]
InAs	8,33	4,53	3,96	2,90	44,7	1,6	0,666	[134]
InSb	6,67	3,65	3,02	2,34	44,4	1,6	0,664	[134]
ZnS	10,40	6,50	4,62	3,18	43,3	1,2	0,728	[191]
ZnSe	8,10	4,88	4,41	2,52	38,0	1,1	0,718	[191]
ZnTe	7,13	4,07	3,12	2,35	40,3	1,3	0,692	[191]
CdTe	5,35	3,68	1,99	1,43	40,4	0,89	0,775	[134]
CuCl	4,54	3,63	1,36	0,82	21,8	0,28	0,860	[192]

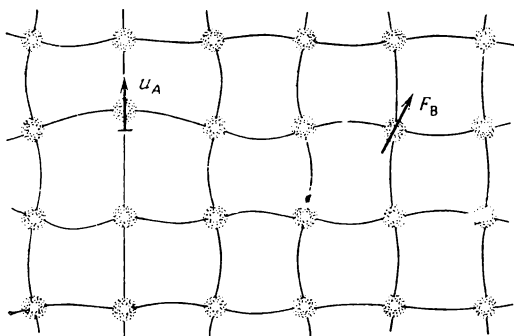


Рис. 8.7. Рисунок показывает, как смещение единственного атома на величину u_A может привести к нарушению связей и появлению силы F_B , действующей на удаленный атом, даже если все промежуточные атомы не смещены. Такое дальное действие не учитывается в модели валентных сил.

стороннего сжатия, обсуждавшейся в гл. 7. Константа C_0 очень слабо изменяется в зависимости от степени металличности или степени ионности.

Нецентральные силы в этом случае значительно слабее, но, тем не менее, существенно больше нецентральных сил для других типов твердых тел. Они описывают упругость, делающую устойчивыми тетраэдрические структуры. Мы можем получить свое выражение для C_1 из (8.15) и (8.21):

$$C_1 = 2\lambda V_2^h \alpha_c^h / 3. \quad (8.22)$$

Рис. 8.4 позволяет выполнить прямую проверку этого соотношения. Из формулы (8.22) видно, что упругость, так же как и V_2 , уменьшается пропорционально квадрату длины связи и пропорционально степени ковалентности.

Очевидно, что модель валентных сил с двумя параметрами C_0 и C_1 является менее общей, чем даже простейшее использованное нами приближение ЛКАО. Это видно, во-первых, из того, что она содержит только два подгоночных параметра, тогда как параметры модели ЛКАО содержат информацию по сути о всех трех упругих постоянных. Более тонкое и, пожалуй, более существенное различие состоит в том, что приближение валентных сил учитывает только короткодействующие силы. При смещении атома возникают силы, которые действуют только на первых и вторых соседей этого атома, но не дальше. На первый взгляд может показаться, что также обстоит дело в методе ЛКАО в приближении ближайших соседей. Однако легко увидеть, что перераспределение электронов приводит в этом случае к появлению дальнедействующих сил. (На это обстоятельство автору указал Р. М. Мартин, см. также [25].) Сме-

шение единственного атома в решетке приводит к повороту соседних тетраэдров гибридизованных орбиталей, ориентированных по осям тетраэдра, которые в свою очередь создают поворот следующих соседей и т. д. Возмущение распространяется на большие расстояния, хотя соответствующие атомные ядра остаются при этом неподвижными. Эта картина схематически изображена на рис. 8.7, где связи изображены линиями, подходящими к каждому атому под углом 90° . Разориентированные гибридизованные орбитали изображены кривыми линиями. Хорошо видно, как распространяется нарушение порядка связей. Силы убывают с расстоянием по экспоненте, но при этом они все же оказываются заметными даже на больших расстояниях. Мы вернемся к более подробному обсуждению этих сил в гл. 9, сейчас же нам достаточно модели простых валентных сил.

8.5. ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ СМЕЩЕНИЯ АТОМОВ И РАСЧЕТ УПРУГОЙ ПОСТОЯННОЙ c_{44}

В разд. 8.3 мы видели, что наличие упругой деформации ϵ_4 приводит к четырем усложнениям в теории, не требовавшимся при рассмотрении деформации ϵ_1 . В приближении валентных сил три из них не существенны, но проблема относительных смещений атомов в элементарной ячейке остается. Эти смещения интересны сами по себе, и их нужно учитывать в обязательном порядке, если мы хотим установить связь постоянной c_{44} с валентными силами и параметрами, найденными по c_{11} и c_{12} . Полученные в результате такого рассмотрения теоретические предсказания очень интересны, так как позволяют найти границы применимости модели валентных сил. Приступим к их обсуждению.

Физическую картину возникновения относительных смещений атомов в трехмерной решетке можно понять на двумерной модельной решетке, изображенной на рис. 8.8 и рассмотренной в задаче 8.3. Если считать связи свободно поворачивающимися пружинами (при этом постоянная C_1 равна нулю), то при наличии упругой деформации атомы, изображенные темными кружками, сдвигаются вверх относительно остальных атомов. Эти смещения принято называть положительными относительными смещениями. Если, наоборот, мы сохранили бы постоянную C_1 , характеризующую упругость по отношению к сдвигу, а C_0 взяли бы равным нулю, то относительные смещения оказались бы отрицательными. Такая же конкуренция имеет место и в трехмерном кристалле, но так как нецентральные силы, как мы видели, слабее центральных сил, то цент-

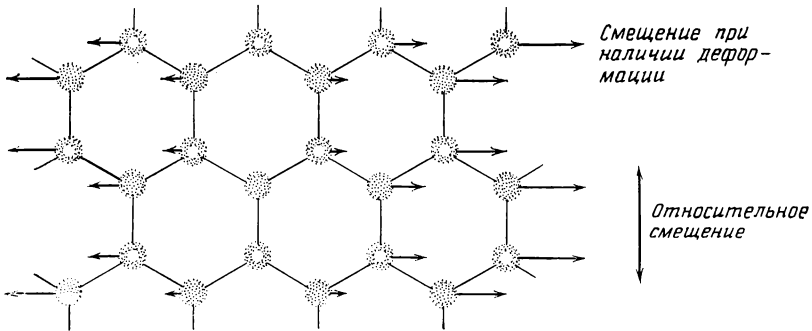


Рис. 8.8. Деформация ϵ_x в решетке BN создает смещения атомов В (темные кружки) относительно атомов N.

ральные силы оказываются более важными, а относительные смещения — всегда положительными.

Из рис. 8.8 также видно, что относительные смещения возникают вне зависимости от того, различаются ли атомы, изображенные темными кружками и светлыми кружками, или же они одинаковы. Другими словами, относительные смещения происходят независимо от того, имеется ли центр инверсии на середине расстояния между атомами в ячейке или его нет. Этот вывод верен и для трехмерного кристалла. Однако в случае одинаковых атомов относительные смещения не приводят к диэлектрической поляризации и пьезоэлектрическая постоянная кристалла равна нулю. Этот вывод согласуется с хорошо известным фактом, что пьезоэлектрическая постоянная равна нулю для кристаллов с центром инверсии (см. например, книгу Ная [193]). Можно доказать также связанное с этим утверждение, что *если атом расположен в узле, являющемся центром инверсии*, его вклад в относительные смещения равен нулю.

Оценим теперь упругую энергию, возникающую при наличии упругой деформации

$$\epsilon_4 = \epsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = \epsilon, \quad (8.23)$$

изображенной на рис. 8.5. Пусть имеются только смещения по оси y . Рассмотрим атом, расположенный в начале координат. Смещения его четырех соседей по оси y равны $v = \epsilon a/4$. Если связи этих четырех атомов представить себе как пружины (мы уже поступали так при обсуждении рис. 8.8), мы увидим, что каждая связь стремится вытолкнуть центральный атом в положительном направлении оси x . При этом все остальные силы компенсируют друг друга. Следовательно, мы можем определить смещение центрального атома по оси x (а также всех дру-

гих атомов, изображенных светлыми кружками) относительно атомов, изображенных темными кружками, как $u = \zeta \epsilon a/4$. При заданном значении ϵ энергии следует минимизировать по относительным смещениям. Величина ζ называется *параметром относительных смещений* (Клейнман [194]). Она обращается в нуль в отсутствие относительных смещений и равна единице, если нет изменения длин связей, пропорционального ϵ . Если же нет изменения угла между связями, линейного по ϵ , то этот параметр равен $-1/2$. Легко вычислить изменения длины связи между центральным атомом и атомом a :

$$\delta d = v/\sqrt{3} - u/\sqrt{3} = (\epsilon a/4 \sqrt{3}) (1 - \zeta) = \epsilon (1 - \zeta) d/3. \quad (8.24)$$

Изменение длин других связей равно этой же величине, но для некоторых атомов имеет противоположный знак. Полное изменение энергии центральных сил в расчете на пару атомов получается суммированием по всем четырем связям:

$$\delta E_0 = 4 \cdot \frac{1}{2} C_0 \left[(1 - \zeta) \frac{\epsilon}{3} \right]^2 = \frac{2C_0}{9} \epsilon^2 (1 - \zeta)^2. \quad (8.25)$$

Из всех углов между связями с вершинами в центральном атоме только углы $a-o-c$ и $b-o-d$ изменяются в первом порядке по ϵ и дают, следовательно, вклад в упругую энергию, связанную с изменением угла между связями. Изменение первого из этих двух углов можно найти так же, как мы нашли угол разориентации (8.7). Оно равно

$$\delta \theta = \frac{2\sqrt{2}}{3} \left(\frac{1}{2} + \zeta \right) \epsilon. \quad (8.26)$$

Изменение второго угла равно этой же величине, но с противоположным знаком. Такие же изменения двух углов при деформации возникают и для атома второго типа, если его выбрать в качестве начала отсчета. В нашей модели нецентральная силовая постоянная считается одинаковой для атомов обоих сортов. Таким образом, полная упругая энергия, обусловленная изменением углов между связями, в расчете на пару атомов равна

$$\delta E_1 = 4 \cdot \frac{1}{2} C_1 \left[\frac{2\sqrt{2}}{3} \left(\frac{1}{2} + \zeta \right) \epsilon \right]^2 = \frac{16}{9} C_1 \left(\frac{1}{2} + \zeta \right)^2 \epsilon^2. \quad (8.27)$$

Если сложить (8.27) и (8.25) и минимизировать сумму относительно ζ , то получим

$$\zeta = \frac{C_0 - 4C_1}{C_0 + 8C_1}. \quad (8.28)$$

Это самый интересный результат наших вычислений. Значения величины ζ , найденные по C_0 и C_1 из табл. 8.4, также приведе-

ны в табл. 8.4. В гомеоплярных материалах величину ζ можно измерить методами рентгеновской спектроскопии. Получающееся значение равно $\zeta = 0,63 \pm 0,04$ как для кремния, так и для германия (Зегмюллер и Найер [195]). Значения ζ , найденные Мартином [182]; больше наших на несколько процентов и, по-видимому, более надежны. Ниже при обсуждении пьезоэлектрических свойств мы воспользуемся поэтому значениями Мартина или другими величинами, рассчитанными по его данным. Подставляя (8.28) в (8.25) и (8.27), можно найти полную энергию, рассчитанную на пару атомов:

$$\delta E_0 + \delta E_1 = \frac{4C_0C_1}{C_0 + 8C_1} \varepsilon^2, \quad (8.29)$$

и приравнять ее затем к той же энергии, выраженной через упругие постоянные $\frac{1}{2} c_{44} \varepsilon^2 (a^3/4)$. Разрешая полученное уравнение относительно c_{44} , находим

$$c_{44} = \frac{32}{a^3} \frac{C_0C_1}{C_0 + 8C_1}. \quad (8.30)$$

Значения c_{44} были найдены по значениям C_0 и C_1 из табл. 8.4. Они также приведены в таблице, где указаны экспериментальные значения этой величины, собранные Мартином [182]. Оценочные значения c_{44} , полученные в нашей модели, оказываются меньше экспериментальных значений на 15—30%. Согласие можно, конечно, улучшить, учтя дополнительные взаимодействия.

Кристаллы со структурой вюрцита обладают более низкой симметрией и имеют шесть независимых упругих постоянных вместо трех. В принципе их можно оценить, определяя C_0 по экспериментально измеренному значению коэффициента объемного расширения, а C_1 — из уравнения (8.22).

ЗАДАЧА 8.1. МОДУЛЬ СДВИГА В ПРИБЛИЖЕНИИ СВЯЗЫВАЮЩИХ ОРБИТАЛЕЙ

Рассмотрим зигзагообразную плоскую цепочку, изображенную на рис. 8.9 и характеризующуюся чередующимися значениями энергий $\pm V_3$ для p -состояний (p -орбитали изображены только на нескольких атомах). Для взаимодействия с ближайшими соседями возьмем следующие матричные элементы: $V_{pp\sigma} = V_2$ и $V_{pp\pi} = 0$. (Отсутствие в нашей задаче s -орбиталей эквивалентно предположению, что $V_{ss\sigma} = V_{sp\sigma} = 0$.) Такую структуру можно деформировать, изменяя угол ψ одинаковым образом по всей цепочке и сохраняя при этом постоянными длины всех связей d . Ситуация напоминает жесткие гибридные орбитали. Чтобы p -орбитали оставались при этом ортогональными, они должны быть перпендикулярны друг другу. Такое предположение существенно упрощает все расчеты.

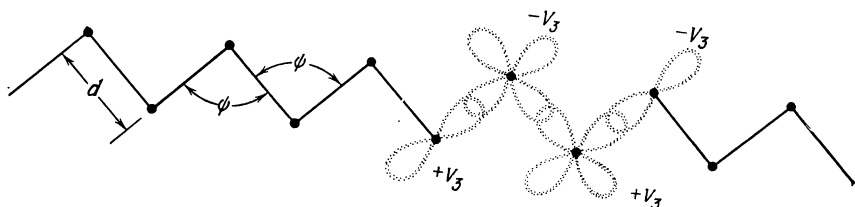


Рис. 8.9.

Найдите энергию связывающего состояния [$2\epsilon_b$ из (8.11)] как функцию угла ψ между связями в приближении связывающих орбиталей. Убедитесь, что она минимальна при $\psi = \frac{\pi}{2}$.

Разлагая эту энергию в ряд по малому отклонению от угла $\frac{\pi}{2}$ (или от второй производной от энергии по ψ), найдите нецентральную силовую постоянную C_1 , определяемую формулой (8.18), из условия, что полное изменение энергии цепочки из N_a атомов равно $2N_a\epsilon_b = \frac{1}{2}C_1 \sum_i \delta\psi_i^2$.

ЗАДАЧА 8.2. ПОПРАВКИ К ПРИБЛИЖЕНИЮ СВЯЗЫВАЮЩИХ ОРБИТАЛЕЙ

В методе связывающих орбиталей отбрасываются матричные элементы между соседними связывающими и антисвязывающими орбиталями. Нетрудно убедиться, что в матричных элементах по атомным волновым функциям, вычислявшихся в задаче 8.1, такие матричные элементы между связывающими и антисвязывающими орбиталями равны нулю при $\psi = \frac{\pi}{2}$. Для такого угла между связями выбранное приближение оказывается точным. Но если значение ψ не равно $\frac{\pi}{2}$, то возникают отличные от нуля матричные элементы между каждой связывающей орбиталью и соседней антисвязывающей орбиталью. Их можно оценить из рисунка 8.10. Угол разориентации p -орбиталей с вектором, направленным на ближайших соседей центрального атома, равен $\theta = \frac{1}{2}(\psi - \frac{\pi}{2})$. Связывающие орбитали для связи налево можно по-

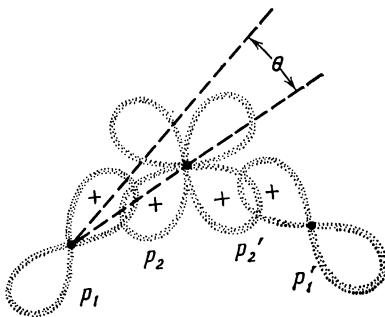


Рис. 8.10.

строить по аналогии с (3.7). Получим $|b\rangle = u_1^b |p_1\rangle + u_2^b |p_2\rangle$. Аналогично антисвязывающая орбиталь для связи направо равна $|a'\rangle = u_3^a |p_2'\rangle + u_1^a |p_1'\rangle$. В этих формулах орбитали со штрихом перпендикулярны орбиталям без штриха. Далее, оставляя только межатомные матричные элементы $V_{pp\sigma}$ и представляя каждую p -орбиталь в виде вкладов σ - и π -типа, имеем

$$\langle a' | H | b \rangle = -(u_1^b u_a^2 + u_2^b u_a^1) \sin \theta \cos \theta V_{pp\sigma}.$$

Полагая $V_{pp\sigma} = V_2$, мы можем повторить преобразования, следующие за (3.7), и найти коэффициенты u_1^b и все последующие величины.

Этими матричными элементами можно воспользоваться для получения поправки к энергии связывающего состояния во втором порядке по θ . Используйте это выражение, чтобы найти поправки к величине C_1 , найденной в задаче 8.1 в приближении связывающих орбиталей. (Напомним, что $\delta\psi_i = 2\theta$.) Вывод о том, что отличные от нуля поправки имеются только для ионных полупроводников, справедлив и в случае полупроводников с тетраэдрической структурой.

Расчет показывает, что имеются также отличные от нуля атомные матричные элементы между связывающими орбиталями и вторыми соседними антисвязывающими орбиталями. Но они имеют порядок величины θ^2 и дают вклад в энергию порядка θ^4 . Следовательно, они не влияют на постоянную C_1 . Фактически мы уже учли все члены порядка θ^2 , и поэтому наш расчет C_1 является точным.

ЗАДАЧА 8.3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ СМЕЩЕНИЙ ПО СИЛОВЫМ ПОСТОЯННЫМ

Рассмотрим плоскую кристаллическую решетку типа BN или графита, однородно растянутую по оси x . Соответствующее смещение равно $u_x = \epsilon x_i$, где ϵ — постоянная величина, а x_i — компонента по оси x координаты атома в невозмущенной решетке. Все атомы, изображенные темными кружками, могут смещаться на величину u относительно атомов, изображенных светлыми кружками, в плоскости рис. 8.11 перпендикулярно направлению оси x .

Если длина каждой связи меняется на величину δd , то соответствующее изменение энергии будет равно $\frac{1}{2} C_0 \left(\frac{\delta d}{d} \right)^2$. (Здесь на каждую пару атомов приходится три связи, причем величины δd для этих связей могут быть разными.) Если, кроме того, угол между связями меняется на величину $\delta\psi$, то соответствующее изменение энергии будет $\frac{1}{2} C_1 (\delta\psi)^2$. (На каждую пару атомов приходится 6 углов, часть из которых имеет вершину в светлом кружке, а часть — в темном.)

Найдите зависимость величины u/d от ϵ (конечно, при малых ϵ). Это отношение должно изменять знак в зависимости от относительной величины C_0 и C_1 .

Примечание: вертикальные связи не должны менять своего направления.

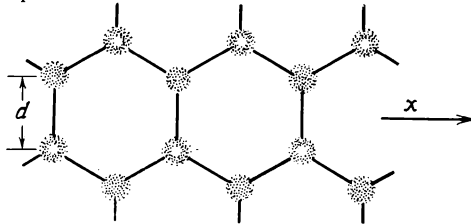


Рис. 8.11.

Краткое содержание

Расчет колебательных спектров кристаллов по силовым постоянным аналогичен расчету электронных энергетических зон по известным межатомным матричным элементам. По силовым постоянным, вычисленным из модулей упругости кристалла, можно найти частоты акустических и оптических колебаний, значения которых удовлетворительно согласуются с экспериментом. При этом наибольшее отличие от экспериментальных данных имеется для поперечных акустических колебаний. Необходимое уменьшение частот этих колебаний можно получить, если в рассмотрение, основанное на валентных силах, дополнительно ввести дальнедействующие электрические силы. Расчет удельной теплоемкости по колебательному спектру кристалла можно существенно упростить, используя обычное приближение Эйнштейна.

В рамках формализма ЛКАО можно рассчитать перераспределение зарядов, вызванное смещениями атомов, и затем найти по нему поперечный заряд, характеризующий связь между колебаниями решетки и электромагнитным полем. Теория хорошо описывает и этот заряд, и значительно меньший по величине пьезоэлектрический заряд, и, следовательно, соответствующие вклады в электрон-фононное взаимодействие. Однако вклад деформационного потенциала, также имеющий место в гомеополярных полупроводниках, определяется, по всей видимости, с меньшей точностью.

При обсуждении упругих постоянных мы всегда имели в виду однородные деформации кристалла. Однако в упругой среде могут существовать колебания, которые в каждый момент времени представляют собой неоднородные деформации. Нормальными колебаниями упругого *континуума* являются распространяющиеся в среде звуковые волны (продольные и поперечные). Эти нормальные колебания существуют также и в кристалле. Конечно, рассмотрение кристалла как упругого континуума справедливо лишь для больших по сравнению с межатомными расстояниями длин волн. Для рассмотрения коротковолновых колебаний нужен более общий подход. Подробный расчет колебательных спектров кристаллов является в определенном смысле самостоятельной задачей. Здесь же мы можем выполнить лишь иллюстративный расчет. На его примере мы рассмотрим некоторые характерные свойства колебательных спектров и обсудим те приближения, которые необходимы для расчетов других свойств по этим спектрам. Довольно полное изложение теории колебательных спектров имеется в книге Борна и Куня [196]. Новые аспекты теории рассмотрены в книге

под ред. Валлиса [197]. Кроме того, в текущей литературе имеется большое число оригинальных работ, посвященных этой основной проблеме динамики решетки.

9.1. СПЕКТР КОЛЕБАНИЙ

Для исследования колебаний решетки удобно описывать каждый атом в кристалле его смещением из положения равновесия, рассматриваемым как функция времени. Набор этих смещений обозначим через $\mathbf{u}_i(t)$, где i — индекс атома. При этом в каждом нормальном колебании все атомы колеблются по синусоидальному закону с одинаковой частотой. Именно поэтому можно определить такое смещение как вещественную часть функции $\mathbf{u}_i \exp(-i\omega t)$, где ω — циклическая частота рассматриваемого колебания, а \mathbf{u}_i — величина, не зависящая от времени. Компоненты \mathbf{u}_i определяют амплитуду и фазу смещений i -го атома (\mathbf{u}_i может быть комплексной величиной). Воспользуемся затем трансляционной симметрией кристалла, как это мы сделали в гл. 2 при обсуждении электронной структуры твердых тел. Применяя периодические граничные условия, как это делалось выше, мы можем показать на основании соображений симметрии (или получить прямым вычислением), что каждое нормальное колебание можно построить так, чтобы волновой вектор \mathbf{k} этого колебания отражал согласованность движений всех трансляционно эквивалентных атомов. Другими словами, если атом в невозмущенном кристалле находится в узле \mathbf{r}_j и имеет такое же окружение, как эквивалентный атом в узле \mathbf{r}_i , то из этого следует, что $\mathbf{u}_j = \mathbf{u}_i e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)}$, где \mathbf{k} имеет одно и тоже значение для всех таких пар. Это довольно громоздкое утверждение означает только то, что нормальное колебание похоже на звуковую волну с волновым вектором \mathbf{k} и частотой $\omega_{\mathbf{k}}$, и поэтому трансляционно эквивалентные атомы в узлах \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j имеют смещения, связанные соотношением

$$\delta \mathbf{r}_i = \delta \mathbf{r}_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \quad (9.1)$$

Мы будем рассматривать кристаллические решетки, в которых имеются по крайней мере два сорта трансляционно неэквивалентных узлов. В кристаллах со структурой цинковой обманки это узлы цинка и серы, и поэтому вектор $\mathbf{u}(\mathbf{k})$ должен быть задан для каждого сорта узлов отдельно. Даже в кристаллах со структурой алмаза, где вместо атомов цинка и серы находятся одинаковые атомы углерода, оба сорта узлов остаются неэквивалентными. Это хорошо видно на примере двумерной решетки, показанной на рис. 8.8, где узлы сорта I находятся на верхних концах вертикальных связей, а узлы сор-

та 2 — на нижних концах. Способы построения колебательных состояний очень похожи на способы конструирования электронных состояний по атомным волновым функциям. Волновые векторы также определяются соотношением (2.3), а компоненты вектора смещения в равенстве (9.1) аналогичны коэффициентам в выражении (2.4). При той же симметрии зона Бриллюэна, в которой определен волновой вектор, совпадает с построенной выше. Даже частоты колебаний определяются как собственные значения уравнений того же типа. Задача значительно упрощается, если для получения вида смещений в равенстве (9.1) воспользоваться свойствами симметрии. При этом в кристалле со структурой цинковой обманки каждое нормальное колебание может быть выражено через шесть амплитуд, соответствующих шести компонентам смещений обоих сортов атомов. И таким образом, вместо системы $6N_p$ уравнений, которую нужно было бы рассматривать для N_p атомных пар в отсутствие трансляционной симметрии, мы имеем систему шести уравнений с шестью неизвестными. Задача становится похожей на расчет спектра колебаний двухатомной молекулы. Мы можем еще несколько упростить вычисления, рассматривая волны, распространяющиеся в направлениях симметрии.

Расчет спектра колебаний

Рассмотрим некоторое колебание в кристалле арсенида галлия, имеющем структуру цинковой обманки. Пусть волновой вектор \mathbf{k} имеет направление $[100]$, и пусть \mathbf{u}_1 — векторная амплитуда смещения атома галлия. Тогда смещение атома галлия, находящегося в узле \mathbf{r}_i , определяется, согласно (9.1), выражением

$$\delta \mathbf{r}_i = \mathbf{u}_1 e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega \mathbf{k} t)}. \quad (9.2)$$

Смещение атома мышьяка задается аналогичным соотношением, в котором векторная амплитуда смещения будет \mathbf{u}_2 . В этом случае вследствие высокой симметрии существуют чисто продольные колебания, для которых и \mathbf{u}_1 , и \mathbf{u}_2 направлены вдоль \mathbf{k} . Это показано на рис. 9.1.

Наиболее простой подход к решению этой задачи состоит в том, чтобы выразить силу, действующую на данный атом, через его смещения по отношению к ближайшим соседям. Для любой пары атомов такие силы пропорциональны выражению вида

$$\mathbf{u}_1 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} - \mathbf{u}_2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}.$$

Затем эти силы приравняются произведению массы атома M_1 на его ускорение

$$-\omega \mathbf{k}^2 \mathbf{u}_1 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega \mathbf{k} t)}.$$

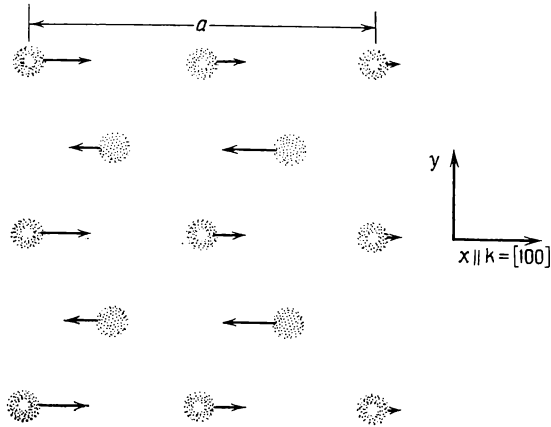


Рис. 9.1. Смещения атомов в продольном колебании, распространяющемся в направлении $[100]$ в кристалле со структурой цинковой обманки.

До сих пор наше рассмотрение было общим и строгим. Оно эквивалентно предложенному Борном и Карманом разложению энергии по относительным смещениям [см. выражение (8.17)]. Теперь же мы сделаем основное приближение, а именно построим силовые постоянные по валентным силам таким образом, как это сделано в гл. 8. При этом мы получим точное и ясное качественное описание колебательных спектров, а для частот дадим даже полуколичественные оценки. Затем мы рассмотрим влияние тех членов разложения, которые были отброшены в этой простой модели.

Для того чтобы получить силы, действующие на атомы каждого сорта, возьмем определенные выше смещения и найдем изменение энергии в расчете на один атом при изменении угла и длины химической связи. Читателю легче провести эти вычисления самостоятельно, чем следить за выкладками, воспроизводящими в деталях проделанный ранее расчет. Выполняя расчет для атомов обоих сортов, мы видим, что фазовые множители сокращаются, и это приводит к двум уравнениям

$$(\kappa - M_1 \omega_k^2) u_1 = \kappa \cos(ka/4) u_2, \quad (\kappa - M_2 \omega_k^2) u_2 = \kappa \cos(ka/4) u_1, \quad (9.3)$$

где

$$\kappa = \frac{64}{9a^2} (C_0 + 12C_1) = \frac{4}{3d^2} (C_0 + 12C_1). \quad (9.4)$$

Исключая величины u_1 и u_2 и решая полученное уравнение относительно ω_k , имеем

$$\omega_k^2 = \frac{M_1 + M_0 \pm [(M_1 + M_0)^2 - 4M_1 M_0 \sin^2(ka/4)]^{1/2}}{2M_1 M_0} \kappa. \quad (9.5)$$

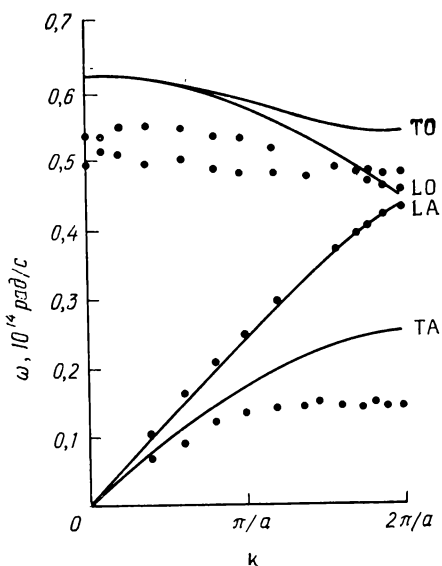


Рис. 9.2. Колебательный спектр GaAs, вычисленный по величинам C_0 и C_1 , взятым из табл. 8.4. TO — поперечная оптическая ветвь; LO — продольная оптическая ветвь; LA — продольная акустическая ветвь; TA — поперечная акустическая ветвь. Экспериментальные значения взяты из работы [198].

Заметим, что мы получили решение для квадрата частоты. Положительные и отрицательные значения частот соответствуют волнам, распространяющимся в противоположных направлениях. Кроме того, частота имеет два различающихся по абсолютной величине значения, обозначенных на рис. 9.2 через LA и LO. Эти решения получены для сколь угодно больших значений волнового вектора k , но они являются периодически. Действительно, исследуя характер смещений в равенстве (9.2), можно убедиться, что смещения с большими волновыми векторами, лежащими вне первой зоны Бриллюэна, равны смещениям с волновыми векторами внутри первой зоны Бриллюэна. Исследуем прежде всего низкочастотную ветвь, соответствующую знаку минус в выражении (9.5).

Мы видим, во-первых, что в пределе длинных волн ω_k пропорционально k и соответствует звуковой волне с заданной скоростью $c_s = \omega_k/k$. Значение скорости должно соответствовать эксперименту, так как необходимые для расчета частот константы C_0 и C_1 из табл. 8.4 определялись по экспериментальным значениям упругой постоянной c_{11} . Хотя при больших волновых векторах частота ω_k и не является линейной функцией k , все колебательные ветви, соответствующие нижним кривым,

называются *акустическими* ветвями колебаний. Эта нелинейная зависимость отражает дисперсию волны и дает более низкие значения групповой скорости звука. Колебания, соответствующие верхней ветви, называются *оптическими*. Их частоты лежат в инфракрасной области, и их можно возбуждать светом. Оптическое колебание при $k=0$ является колебанием, в котором все атомы галлия и мышьяка колеблются в противофазе. Частота этого колебания равна

$$\omega^2 = \frac{8}{3Md^2} (C_0 + 8C_1), \quad (9.6)$$

где M — удвоенная приведенная масса: $M = 2M_1M_2/(M_1 + M_2)$. (Ввести такую величину M удобно, так как для кристаллов изоэлектронного ряда, например Ge, GaAs и т. д., $M_1 \approx M_2 \approx M$.) Мы получили завышенную оценку этой частоты (приблизительно на 16%), что свидетельствует об ограниченной применимости использованной модели. Указанная погрешность того же порядка, но несколько превышает погрешность в вычислении величины c_{44} в рамках этой же модели.

Для определения силовых постоянных мы могли бы вместо упругих постоянных использовать некоторые конкретные значения частот. Эта возможность представляет определенный интерес. По причинам, которые будут обсуждаться ниже, для вычисления новых значений констант C_0 и C_1 из табл. 9.1 мы ис-

Таблица 9.1

Экспериментальные значения частот колебаний, вычисленные по ним силовые постоянные и ζ — параметр относительных смещений в элементарной ячейке

Вещество	Частоты колебаний, 10 ¹⁴ рад/с		Силовые постоянные, эВ		ζ	Лите- ратура
	Поперечная акустиче- ская ветвь, $k = \frac{2\pi}{a}$	Поперечная оптическая ветвь, $k=0$	C_0	C_1		
C	1,52	2,46	21,6	5,71	—0,018	[199]
Si	0,282	0,976	49,1	1,07	+0,777	[200]
Ge	0,150	0,565	47,2	0,845	+0,812	[201]
Sn	0,079	0,377	47,7	0,505	+0,883	[202]
GaP	0,201	0,688	44,0	0,984	+0,772	[203]
GaAs	0,148	0,509	37,4	0,828	+0,775	[198]
InSb	0,070	0,348	41,0	0,398	+0,892	[204]
ZnS	0,175	0,515	22,0	0,710	+0,692	[205]
CuCl	0,065	0,342	11,6	0,099	+0,904	[206]
CuBr	0,068	0,241	8,7	0,179	+0,788	[207]
CuI	0,084	0,238	11,3	0,401	+0,668	[208]

Примечание: все данные собраны Г. Луковским.

пользовали экспериментально измеренные значения частот поперечной оптической ветви при $k=0$ и поперечной акустической ветви при $k=2\pi/a$. Отличие этих констант от приведенных в табл. 8.4 очень велико, что отражает ограниченную возможность описания полного набора упругих постоянных с помощью валентных сил. В разд. 9.2 мы увидим, что основное различие вызвано пренебрежением дальнедействующими силами. В табл. 9.1 особо подчеркивается различие силовых постоянных, а не частот колебаний, так как последние пропорциональны корню квадратному из силовых постоянных. Разброс виден также по значениям параметра относительных смещений атомов в элементарной ячейке, вычисленным по новым значениям констант C_0 и C_1 и приведенным в табл. 9.1. Отличие новых констант от приведенных в табл. 8.4 является мерой точности определения величин из табл. 8.4.

Заметим, что обе продольные частоты при $k=2\pi/a$ слегка различаются. Одна из них соответствует высокочастотному колебанию, в котором атомы галлия смещаются, а атомы мышьяка покоятся. При этом чередующиеся атомы галлия движутся в противоположных направлениях. Вторая частота соответствует низкочастотному колебанию, в котором смещаются только атомы мышьяка. Различие частот возникает лишь из-за небольшого различия масс обоих сортов атомов. Частоты этих колебаний были вычислены с хорошей точностью.

Для волновых векторов в этом направлении существуют также поперечные колебания, смещения атомов в которых перпендикулярны k . Из соображений симметрии следует, что оба колебания имеют одинаковые частоты. Расчет этих колебаний более сложен. В пределе длинных волн эти колебания описываются упругой постоянной c_{44} , и, следовательно, они должны сопровождаться относительными смещениями атомов в элементарной ячейке. Поэтому мы должны ввести амплитуды смещений в направлении как оси z , так и оси y . Хотя это и не является полным решением задачи, для наших целей будет достаточно исследовать предельное поведение частот при малых k и при $k=2\pi/a$.

Частоты длинноволновых поперечных колебаний можно получить из теории упругости; ошибка, возникающая из-за неточного определения упругой постоянной, приводит к величинам частот, завышенным на 11%. Благодаря кубической симметрии длинноволновые поперечные оптические колебания имеют ту же предельную частоту, что и акустические колебания. Из экспериментальных кривых видно, что в реальном кристалле вырождение снимается. Это происходит из-за дальнедействующего кулоновского взаимодействия, которое мы опустили в расчете и которое будет учтено позже с помощью поперечного

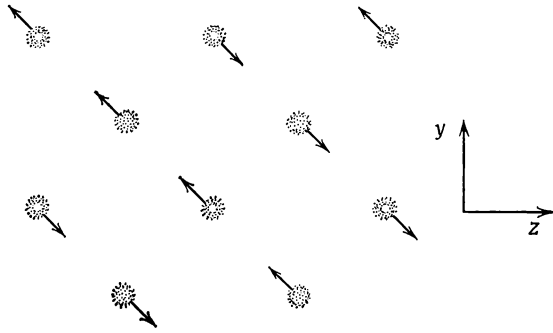


Рис. 9.3. Смещения атомов в поперечном акустическом колебании на границе зоны Бриллюэна. Ось x параллельна \mathbf{k} , направленному вдоль $[100]$.

заряда. Частоты колебаний при $k=2\pi/a$ найти довольно просто, по крайней мере если пренебречь малым различием масс. Мы не учитываем это различие и снова полагаем $M_1 \approx M_2 \approx M$. (Хотя это и приближенный подход, но он довольно хорош для рассматриваемых колебаний.) Характер низкочастотного колебания можно понять, если наблюдать за ним по направлению распространения, скажем, по оси x . Тогда видно, что атомные плоскости движутся в одной фазе, как это показано на рис. 9.3.

Частоту такого колебания вычислить довольно просто, построив набор радиус-векторов ближайших соседей данного атома с учетом смещений \mathbf{u} , соответствующих рассматриваемому колебанию. Для атома данного сорта этот набор имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_1 &= \left[\frac{a}{4}, \frac{a}{4} - u\sqrt{2}, \frac{a}{4} + u\sqrt{2} \right], \\ \mathbf{d}_2 &= \left[-\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, -\frac{a}{4} \right], \\ \mathbf{d}_3 &= \left[-\frac{a}{4}, -\frac{a}{4}, \frac{a}{4} \right], \\ \mathbf{d}_4 &= \left[\frac{a}{4}, -\frac{a}{4} - u\sqrt{2}, -\frac{a}{4} + u\sqrt{2} \right]. \end{aligned} \quad (9.7)$$

Для атомов сорта 2 знаки будут обратными. Мы можем непосредственно вычислить изменение длин всех четырех связей и, взяв скалярное произведение, найти изменение углов связей. Записав полную упругую энергию, приходящуюся на один атом, можно увидеть, что для всех атомов изменение углов связей одинаково, а энергия, обусловленная изменением длин связей, поделена поровну между атомами. В таком случае мы можем приравнять полную упругую энергию и кинетическую энергию

$M\omega^2 u^2/2M$, приходящиеся на один атом, и решить это уравнение относительно частоты. Аналогичный расчет может быть проведен также для высокочастотного колебания, в котором каждый вектор смещения, задаваемый равенством (5.3), повернут (например, по часовой стрелке) на 90° . Эти частоты равны соответственно

$$\omega^2 = \frac{12C_1}{Md^2} \quad (9.8)$$

и

$$\omega^2 = \frac{8(C_0 + C_1/2)}{3Md^2}. \quad (9.9)$$

Их значения приведены на рис. 9.2, где при произвольных волновых векторах использована синусоидальная интерполяционная формула, дающая переход от этих значений в область малых k . Согласие с экспериментом для поперечной и продольной оптических ветвей оказывается сравнимым. Поперечная акустическая ветвь, и в частности ее поведение на границе зоны Бриллюэна при $k=2\pi/a$, представляет очень большой интерес.

Из равенства (9.8) мы видим, что частота этого колебания зависит *только* от нецентральной силовой постоянной. Эта зависимость справедлива лишь на границе зоны и неверна при малых волновых векторах. Именно поэтому новые значения постоянных C_0 и C_1 , приведенные в табл. 9.1, определены по частотам на границе зоны Бриллюэна. Тот факт, что в выражение для частоты входит только постоянная C_1 , означает, что для рассматриваемого колебания все относительные смещения ближайших соседей перпендикулярны направлениям связей. При этом решетка проявляет упругость только по отношению к деформации сдвига, препятствуя неустойчивости этого колебания. Именно в этом смысле постоянная C_1 ответственна за устойчивость решетки относительно сдвиговых деформаций, показанных на рис. 8.1. Теоретическое рассмотрение показало, что с ростом степени ионности кристалла величина этой постоянной должна быстро убывать, что и отражено в табл. 8.4 и 9.1. Однако устойчивость решетки по отношению к деформации, показанной на рис. 9.3, при этом значительно меньше, чем по отношению к деформации, показанной на рис. 8.1 (чему и соответствуют меньшие значения C_1). Поэтому можно ожидать, что при возрастании степени ионности кристалла до значений, при которых ковалентная структура становится менее устойчивой, чем ионный кристалл, произойдет переход, обусловленный деформацией типа показанного на рис. 9.1. Это явление называется переходом типа «мягкой моды»: т. е. решетка не сопротивляется такой деформации, и перестройка происходит самопроизвольно.

9.2. ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЕ СИЛЫ

Большое различие между значениями нецентральной силовой постоянной C_1 , вычисленной двумя различными способами, является, по-видимому, основным недостатком применения теории, основанной на валентных силах, к кристаллам с ковалентной связью. Этот недостаток нельзя устранить простым учетом взаимодействия со следующими соседями, поскольку он связан с наличием в кристалле дальнедействующих сил. Эти дальнедействующие силы не связаны с электростатическим взаимодействием, имеющим место в ионных кристаллах, вклад которого, как показал Мартин [183], здесь несуществен. Дальнедействующие силы не связаны также и с квадруполь-квадрупольным взаимодействием, введенным Лэксом [209]. По всей видимости, дальнедействующие силы имеют электронную природу, что было проиллюстрировано на рис. 8.7. Там же было указано, что эти эффекты включены в наше описание структуры электронных состояний, но они не учитывались при обсуждении валентных сил.

Веским подтверждением этой точки зрения является расчет частот поперечных акустических колебаний, выполненный Мартином и Чади [177], которые применили метод особых точек. Используя вычисленные ими упругие постоянные, а также частоты поперечных акустических колебаний, мы можем с помощью равенств (8.21) и (9.8) соответственно вычислить значения постоянной C_1 . Эти значения приведены в табл. 9.2, откуда видно, что значения C_1 , вычисленные по частотам акустических колебаний, значительно меньше, чем те же величины, най-

Таблица 9.2

Силовые постоянные C_1 , определяющие упругость решетки по отношению к деформации сдвига, полученные комбинацией метода ЛКАО и метода особых точек [177] и из эксперимента

	Si	Ge	GaAs	ZnSe
Вычислены по упругим постоянным				
ЛКАО	3,37	2,74	2,32	1,11
Эксперимент	3,2	2,8	2,3	1,1
Вычислены по частоте ТА-ветви на границе зоны Бриллюэна				
ЛКАО	2,26	1,48	1,40	0,78
Эксперимент	1,07	0,845	0,828	0,66

Примечание: экспериментальное значение частоты ТА-ветви на границе зоны Бриллюэна для ZnSe взято из работы Кунца и др. [210]; остальные экспериментальные значения взяты из табл. 8.4 и 9.1.

денные по упругим постоянным. Этот факт находится в удовлетворительном согласии с экспериментом. Указанные вычисления, однако, находятся в противоречии с расчетом, основанным на модели валентных сил, который дает одинаковые величины для постоянной C_1 . Приведенные в таблице экспериментальные значения обнаруживают большее различие, чем теоретические, но основное расхождение может быть устранено более точным учетом электронной структуры.

Что же касается дальнедействующих сил, то существуют еще два вопроса, на которые следует дать ответ. Во-первых, каким образом учет этих сил приводит к двум различным значениям C_1 ? И, во-вторых, от каких параметров вещества эти силы зависят?

Модель Вебера

Чтобы выяснить природу возникновения дальнедействующих сил и их влияние на упругость решетки по отношению к деформации сдвига, рассмотрим простейшую одномерную модель Вебера [211], следуя Сокелу и Харрисону [212]. В модели Вебера каждый атом связан с соседними связями силовой постоянной f . (В действительности считается, что атомы связаны с *зарядами* на соседних связях, однако кулоновские заряды не существенны, а понятие заряда на связи не настолько полезно, чтобы его здесь применять.) Аналогично каждая связь связана со своими соседними связями силовой постоянной f' , как показано на рис. 9.4. Нетрудно убедиться в том, что это приводит к появлению дальнедействующих сил, аналогичных силам, изображенным на рис. 8.7. Соответствующую силовую постоянную Борна — Кармана можно найти, если сместить один атом и затем рассчитать новые смещенные положения всех связей и результирующую силу, действующую на далекий атом. Отсюда легко находится результирующая силовая постоянная

$$\frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial u_i \partial u_j} = f \operatorname{sh}(\pi \mu / k_0) e^{-\mu |x_i - x_j|}, \quad (9.10)$$

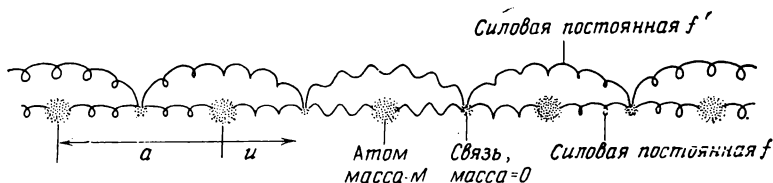


Рис. 9.4. Модель Вебера, в которой каждый атом связан со своей соседней связью, имеющей нулевую массу, силовой постоянной f , а каждая связь связана с соседней связью силовой постоянной f' . Дальнедействующие силы взаимодействия между атомами возникают за счет взаимодействия между связями при смещении одного из атомов на величину u .

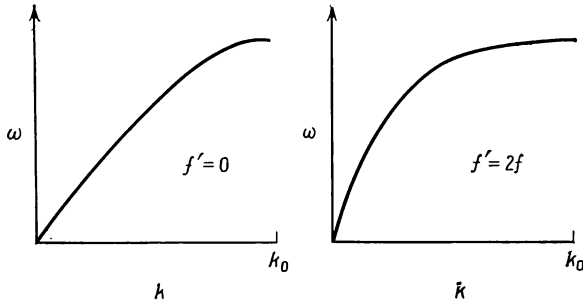


Рис. 9.5. Дисперсионные кривые в модели Вебера, демонстрирующие влияние дополнительной силовой постоянной f' между связями.

где x_i — положение равновесия i -го атома, k_0 — волновой вектор на границе зоны Бриллюэна, $k_0 = \pi/a$, а

$$\operatorname{ch}(\pi\mu/k_0) = 1 + \frac{f}{f'} . \quad (9.11)$$

Соответствующие силы экспоненциально убывают, однако если отношение f'/f становится большим, то эти силы могут стать дальнедействующими. Точно такие же дальнедействующие силы возникают в модели оболочек, предложенной Диком и Оверхаузером [213] для описания реальных систем. В обоих случаях, а также при описании в рамках метода ЛКАО основным моментом является введение электронных степеней свободы, дающих возможность реализовать дальнедействие.

Для этой модели очень просто можно рассчитать также и колебательный спектр, применяя тот же самый подход, который мы использовали для описания реальных систем. Итак, имеем

$$M\omega^2 = 2f \frac{(f + 2f') \sin^2(\pi k/2k_0)}{f + 2f' \sin^2(\pi k/2k_0)} . \quad (9.12)$$

Видно, что если отношение f'/f растет, то дисперсионная кривая становится почти плоской. В этом можно убедиться, глядя на рис. 9.2, где изображена экспериментально измеренная дисперсионная кривая поперечного колебания в GaAs. На рис. 9.5 изображен вид дисперсионной кривой для двух значений f'/f .

Фактически можно осуществить подгонку параметров в простой модели силовых постоянных для связей между ближайшими соседями, описывающей систему Вебера, к известным значениям скорости звука и частоты колебания на границе зоны Бриллюэна точно так же, как мы это делали для тетраэдрических

кристаллов (см. табл. 9.2). Отсюда мы получим силовые постоянные

$$C_1 = -\frac{1}{2} f + f' \quad \text{по пределу упругости } (k \rightarrow 0), \quad (9.13)$$

$$C_1 = \frac{1}{2} f \quad \text{по значению частоты на границе зоны Бриллюэна.}$$

Здесь важно то, что дальнедействующие силы приводят к появлению дополнительной упругости по отношению к однородным деформациям, что отражается подъемом кривой в длинноволновой области.

Используя эту модель, а также предельные значения (9.13), Сокол и Харрисон вычислили радиус действия дальнедействующих сил, ответственных за сглаживание дисперсионных кривых поперечных колебаний в тетраэдрических кристаллах. Мы можем здесь выполнить этот расчет, используя значения C_1 из табл. 8.4 и 9.1. Для систем, рассмотренных Соколом и Харрисоном, получаем значения k_0/μ , пропорциональные радиусу действия дальнедействующих сил. Эти значения приведены в табл. 9.3. Например, для арсенида галлия указанное значение равно 2,3. Это означает, что силовая постоянная, описывающая взаимодействие данной атомной плоскости с соседними атомными плоскостями, убывает для каждой следующей соседней атомной плоскости в $e^{-\mu a/4} = e^{-\pi/(2 \times 2,3)} = 0,5$ раза; при этом для данной структуры расстояние между ближайшими соседними атомными плоскостями вдоль направления $[100]$ равно $a/4$, а $k_0 = 2\pi/a$. Таким образом, чтобы объяснить слабую зависимость частот от волнового вектора в GaAs,

Таблица 9.3

Отношение длины экранирования к длине волны, соответствующей границе зоны Бриллюэна. Теоретические значения вычисляются по минимальной ширине запрещенной зоны и значениям эффективных масс, а экспериментальные оценки получены на основании модели Вебера для спектра колебаний

Вещество	k_0/k_g	k_0/μ
C	1,7	1,3
ZnS	1,6	1,5
GaP	2,1	2,1
Si	3,1	2,4
GaAs	4,7	2,3
Ge	4,8	2,6
InSb	22,4	2,9

показанную на рис. 9.2, не требуется наличия сил с очень большим дальностью.

Основной закономерностью, обнаруживающейся при анализе данных из табл. 9.3, является увеличение экспериментальных значений радиуса действия дальнотьюствующих сил с ростом степени металличности. Сокол и Харрисон [212] дали объяснение природы таких сил и указанной закономерности, отмечая, что взаимодействие между атомами может быть строго рассчитано по теории возмущений. Пусть $|\mathbf{k}_1\rangle$ — собственная функция, соответствующая состоянию валентной зоны идеального кристалла. В систему вводится возмущение, описываемое потенциалом $V(\mathbf{R}_i)$, который связан со смещением i -го атома, и потенциалом $V(\mathbf{R}_j)$, который связан со смещением j -го атома. Это возмущение приводит к тому, что энергия соответствующего собственного состояния $|\mathbf{k}_1\rangle$ изменяется на величину

$$\begin{aligned} \delta E_1 = & E_1 + \langle \mathbf{k}_1 | V(\mathbf{R}_i) + V(\mathbf{R}_j) | \mathbf{k}_1 \rangle + \\ & + \sum_{\mathbf{k}_2} \frac{|\langle \mathbf{k}_2 | V(\mathbf{R}_i) + V(\mathbf{R}_j) | \mathbf{k}_1 \rangle|^2}{E_1 - E_2}. \end{aligned} \quad (9.14)$$

Сумма в (9.14) берется только по собственным состояниям $|\mathbf{k}_2\rangle$ зоны проводимости, поскольку при суммировании по всем заполненным состояниям члены, соответствующие взаимодействию между заполненными состояниями, обращаются в нуль. Только перекрестные члены зависят от смещений обоих рассматриваемых атомов, и поэтому лишь они дают вклад в межатомное взаимодействие. Таким образом, интересующий нас член в изменении энергии равен

$$\delta E_{\text{tot}} = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \frac{\langle \mathbf{k}_1 | V(\mathbf{R}_i) | \mathbf{k}_2 \rangle \langle \mathbf{k}_2 | V(\mathbf{R}_j) | \mathbf{k}_1 \rangle}{E_1 - E_2} + \text{компл.-сопр.} \quad (9.15)$$

Асимптотическая формула для такого интеграла при больших расстояниях между атомами (большая величина $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$) была получена Цайгером и Праттом [214] для магнитных взаимодействий, а Сокол и Харрисон преобразовали ее для рассматриваемого случая. Основным моментом здесь является то, что связь между любыми двумя наборами состояний экспоненциально убывает с ростом расстояния между атомами, а радиус действия сил зависит от энергетического расстояния между рассматриваемыми состояниями. Если эти состояния расположены вблизи запрещенной зоны, то силы оказываются дальнотьюствующими, и их можно получить, разлагая собственные функции и энергию вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Числитель в (9.15) содержит множитель $e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)}$. Сумма по волновым векторам преобразуется в интеграл по контуру в

комплексной области, охватывающему полюс в точке ik_g на мнимой оси волновых векторов, где

$$k_g^2 = 2(m_1 + m_2)E_g/\hbar^2. \quad (9.16)$$

Здесь m_1 и m_2 — эффективные массы, а E_g — ширина запрещенной зоны. Тогда видно, что искомое выражение должно содержать множитель $e^{-k_g|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$. Аналогичные члены возникают и из других связанных зон, однако из формулы (9.16) следует, что эти вклады убывают быстрее. Перед экспоненциальным множителем имеется также множитель $m_1 + m_2$, который уменьшает влияние рассматриваемого взаимодействия в случае малых масс. Остальные подробности этих расчетов можно найти в работе Сокола и Харрисона [212].

Интересно выяснить, насколько близки значения k_0/k_g , полученные на основе модели Вебера, к соответствующему предельному значению k_0/μ . Сокол и Харрисон произвели вычисления по формуле (9.16); соответствующие результаты приведены в табл. 9.3. Видно, что наблюдается удовлетворительное согласие как между указанными значениями, так и между основными закономерностями их изменения. То, что в InSb взаимодействие оказывается существенно дальнедействующим, по-видимому, действительно имеет место, однако вследствие малой эффективной массы указанное взаимодействие оказывается очень слабым.

В заключение отметим, что происхождение и природа дальнедействующего взаимодействия в полупроводниках поняты, по-видимому, довольно хорошо, хотя точный учет всех эффектов, связанных с таким взаимодействием, выполнен лишь для простейших случаев. Интересно, что тот же самый метод [см. выражение (9.15)] может использоваться для расчета межатомного взаимодействия и в металлах, где ширина запрещенной зоны равна нулю. Именно это мы и будем делать при анализе металлов. Однако в случае нулевой ширины запрещенной зоны асимптотическая формула для интеграла будет иметь другой вид. Вычисления показывают, что получающееся выражение имеет не экспоненциальный, а осциллирующий характер $\cos(2k_F r)/(k_F r)^3$.

9.3. ФОНОНЫ И УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Запишем смещения $\delta \mathbf{r}_i$ через амплитуды нормальных колебаний, что эквивалентно преобразованию координат к нормальным координатам. В результате для описания колебаний кристаллической решетки получаем набор $6N_p$ независимых гармонических осцилляторов (один осциллятор для каждой степени свободы любой пары атомов; число атомных пар равно N_p). Поэтому каждому волновому вектору \mathbf{k} в зоне Бриллюэна арсе-

нида галлия соответствует шесть нормальных колебаний. Каждое колебание описывается нормальной координатой u_k . (Для простоты мы обозначаем индексом k и волновой вектор, и то из шести нормальных колебаний, которое рассматривается.) Заметим, что решение задачи о нормальных колебаниях для любого нормального колебания дает для обоих типов атомов связь между векторными амплитудами u_1 и u_2 и их выражение через нормальную координату u_k . При этом энергию системы можно выразить через нормальную координату и ее производную по времени \dot{u}_k . Эта энергия определяется выражением

$$\frac{1}{2} M \dot{u}_k^2 + \frac{1}{2} \kappa u_k^2,$$

которое необходимо просуммировать по k , принимающему $6N_p$ значений. Для каждого из указанных гармонических осцилляторов можно использовать квантовомеханическое описание точно так же, как в гл. 1 мы делали это для электронов. Приведенной выше энергии можно сопоставить гамильтониан, записанный через координату u_k , и соответствующий ей канонический импульс. Применение квантовой механики для описания таких макроскопических движений впервые было предложено Дебаем [215]. Это явилось смелым шагом, поскольку до того момента квантовые явления изучались только на атомном уровне. Рассмотрение гармонического осциллятора в рамках квантовой механики представляет элементарную задачу, в результате решения которой получается дискретный энергетический спектр колебаний

$$E_k = \hbar \omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right), \quad (9.17)$$

аналогичный дискретному энергетическому спектру электронов в атомах; n_k — целое положительное число, включая нуль.

Поскольку энергетический спектр имеет такой простой вид, то отдельные порции энергии $\hbar \omega_k$ часто рассматриваются как частицы, называемые *фононами*. Если колебание с индексом k находится в n_k -возбужденном состоянии, энергия которого определяется выражением (9.17), то говорят, что этому колебанию соответствует n_k фононов, энергия каждого из которых равна $\hbar \omega_k$. Остаточная энергия $\hbar \omega_k/2$ при $n = 0$ называется *энергией основного состояния*. Фононы, рассматриваемые как частицы, очевидно, являются неразличимыми, а элементарная статистическая механика показывает, что они подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, т. е. в состоянии термодинамического равновесия при температуре T среднее число фононов $\langle n_k \rangle$ в k -ко-

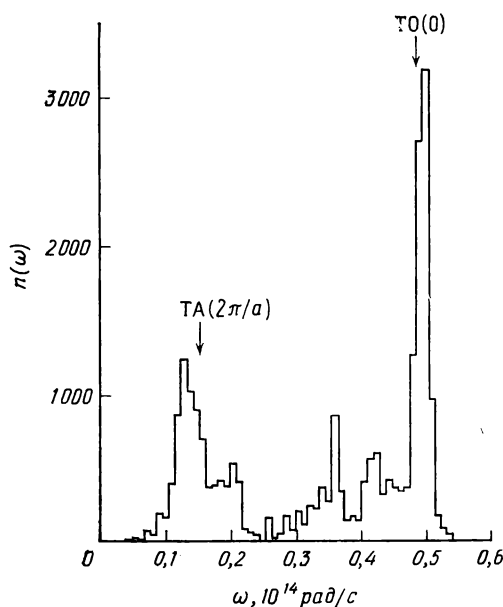


Рис. 9.6. Функция распределения частот в GaAs. Частоты двух главных пиков соответствуют характерным частотам колебательного спектра. Этот график подтверждает справедливость приближения Эйнштейна, заключающегося в замене функции распределения частот двумя резкими пиками (из работы [198], стр. 19).

лебании равно

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/kT} - 1}, \quad (9.18)$$

где k в выражении kT — постоянная Больцмана. Вывод этой формулы можно найти в любом элементарном учебнике по статистической механике. Мы можем прямо записать полную колебательную энергию кристалла, находящегося в состоянии термодинамического равновесия:

$$\sum_k E_k = \sum_k \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega_k/kT} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_k. \quad (9.19)$$

и затем взять производную этого выражения по температуре, чтобы найти удельную теплоемкость. Однако для того, чтобы вычислить значение этой величины, мы должны выполнить суммирование по всем частотам ω_k рассматриваемых колебаний.

Такое суммирование можно произвести довольно точно, подгоняя параметры модели валентных сил к нескольким известным значениям колебательных частот, а затем вычисляя спектр

колебаний по схеме Джилата—Раубенхаймера [27] (см. разд. 2.5). Эта схема значительно лучше, чем использовавшаяся ранее процедура разбиения зоны Бриллюэна на отдельные части. Однако результаты, полученные для арсенида галлия с помощью процедуры разбиения, для наших целей оказываются достаточно хорошими; они приведены на рис. 9.6. Заметим, что функция распределения частот имеет резко выраженные пики при двух значениях частоты: частоте двукратно вырожденного поперечного акустического колебания на границе зоны Бриллюэна и характерной частоте оптического колебания (в качестве этой частоты мы можем взять значение частоты поперечного оптического колебания при $k=0$). Именно поэтому обе указанные частоты приведены в табл. 9.1. Таким образом, разумным приближением является замена всего колебательного спектра $2N_p$ колебаниями с частотой поперечного акустического колебания и $4N_p$ колебаниями с характерной частотой оптического колебания. При использовании данных из табл. 9.1 вычисление суммы в выражении (9.19) становится тривиальным. Такой подход называется *приближением Эйнштейна* [216, 217].

Само это приближение не введено непосредственно Эйнштейном, хотя оно действительно применялось им в квантовой механике; Эйнштейн рассматривал кристалл как систему $6N_p$ одинаковых осцилляторов и поэтому использовал только одну частоту. (Наше разбиение всего набора колебаний на группы $2N_p$ и $4N_p$ колебаний основано на рис. 9.2 и 9.6.) В то время особый интерес вызывало выяснение с помощью квантовой механики физических причин, по которым удельная теплоемкость при низких температурах падала до нуля, а не оставалась при всех температурах постоянной и равной величине $6N_p k$, предсказываемой по классической теории. Используя квантовомеханическое выражение (9.19) и применяя к нему приближение Эйнштейна, можно объяснить указанное явление, хотя данное приближение дает более быстрое уменьшение удельной теплоемкости при низких температурах, чем в эксперименте. Это расхождение было устранено Дебаем [215], который для аппроксимации колебательного спектра решетки выбрал частотный спектр звуковых волн

$$\omega_k = c_s/k,$$

где c_s — скорость звука. При этом он использовал два значения скорости — одно, соответствующее продольным звуковым волнам, а другое — поперечным, и ограничил область изменений k сферой, достаточной для того, чтобы обеспечить $6N_p$ степеней свободы (в случае арсенида галлия — это удвоенный объем первой зоны Бриллюэна). Такая более сложная модель устраняет недостатки приближения Эйнштейна и приводит к хороше-

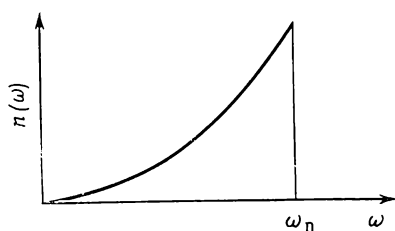


Рис. 9.7. Функция распределения частот одной из ветвей колебательного спектра в дебаевском приближении, рассматривающем кристалл как упругий континуум. Дебаевская частота равна ω_D .

му количественному согласию с экспериментом. Расчет дебаевского спектра для GaAs приводится в задаче 9.2 (см. например, книгу Зейтца [218], где содержится хорошее описание этого вопроса).

В действительности приближение Дебая оказывается применимым во всех случаях, когда существенную роль играют низкочастотные колебания, например при изучении тепловых свойств кристаллов при низких температурах. В тех случаях, когда необходим учет всех колебаний, например при расчете полной энергии основного состояния, предпочтительной оказывается простейшая модель Эйнштейна. Заметим, что даже в рамках приближения Дебая все частоты сконцентрированы вблизи одной самой высокой частоты, называемой частотой Дебая. Это показано на рис. 9.7.

9.4. ПОПЕРЕЧНЫЙ ЗАРЯД

Рассмотрим теперь наблюдаемое расщепление частот оптических колебаний в ионных кристаллах при малых волновых векторах, на которое впервые указали Лиддан и Херцфельд [219] и которое часто связывают с именами Лиддана, Закса и Теллера [220], впервые давшими ему теоретическое объяснение. Физическую природу этого расщепления можно понять, если заметить, что относительное смещение положительно и отрицательно заряженных атомов приводит к появлению локальной плотности поляризации, которая в свою очередь вызывает накопление заряда и появление дополнительной упругости для продольных волн в отличие от поперечных.

Определение поперечного заряда

Можно определить поперечный заряд формальным образом, записывая для обоих сортов атомов смещения вдоль направления распространения в виде (9.2). Тогда, если мы представим

себе, что атомы сорта 1 имеют фиксированный заряд e_T^*e , а атомы сорта 2 имеют заряд противоположного знака, плотность поляризации можно записать в виде

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) e_T^* e e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega \mathbf{k} t)} / 2\Omega_0, \quad (9.20)$$

где $2\Omega_0$ — объем, приходящийся на одну пару атомов. При этом мы рассматриваем такие малые волновые векторы, что различием в величинах $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i$ для обоих сортов атомов в элементарной ячейке можно пренебречь и заменить их одной величиной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$. Возникающая при этом плотность заряда равна взятой со знаком минус дивергенции поляризации, т. е. величине $-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{P}$. Кроме того, из уравнения Пуассона следует, что плотность заряда равна дивергенции электрического поля, деленной на 4π . Поскольку наличие нескомпенсированного заряда вызывает появление дальнедействующего макроскопического поля, то, для того чтобы получить электрическое поле, действующее на каждый атом, необходимо разделить найденное выражение на диэлектрическую проницаемость. [Указанная диэлектрическая проницаемость равна ϵ_1 , см. выражение (4.22).] В итоге можно получить результирующую силу, действующую на атомы сорта 1, умножая это поле на заряд e_T^*e :

$$\mathbf{F}_1 = \frac{4\pi e_T^* e^2}{2\Omega_0 \epsilon_1} (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega \mathbf{k} t)}. \quad (9.21)$$

Эта сила прямо добавляется к силе $-\kappa(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega \mathbf{k} t)}$, входящей в уравнения (9.3), из которых мы определяли частоту колебаний. Используя равенство (9.6), получаем величину расщепления

$$\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 = \frac{4\pi e_T^* e^2}{M\Omega_0 \epsilon_1}. \quad (9.22)$$

Здесь, как и в (9.6), M — удвоенная приведенная масса, Ω_0 — объем, приходящийся на один атом.

Нельзя считать, что атомы на самом деле имеют заряд, равный эффективному. В действительности равенство (9.22) используется в качестве определения *поперечного макроскопического эффективного заряда* (или просто *поперечного заряда*) e_T^* ; этот заряд определяется таким образом, чтобы дать правильное значение локальной поляризации (9.20), возникающей при относительном смещении атомов. Поскольку при выводе (9.21) электрическое поле уже было учтено делением на ϵ_1 , оно не входит в явном виде в выражение для поляризации, и последняя существует как бы в отсутствие поля. Поперечный заряд определяет также связь между поперечными колебаниями решетки и световыми волнами; отсюда и термин «поперечный».

Таблица 9.4

Эффективные заряды в простых тетраэдрических кристаллах

Соединение	Z^*	ζ	e_T^* из (9.24)	e_T^* эксперимент	e_p^* из (9.26)	e_p^* эксперимент
SiC	1,02	0,66	1,65	2,57	0,69	—
BN	0,36	0,67	1,17	2,47	0,11	—
AlP	1,03	0,70	2,03	2,28	0,59	—
GaAs	0,93	0,68	1,92	2,16	0,47	—0,47
InSb	1,10	0,78	2,11	2,42	0,81	—0,24
BP	—0,21	0,56	0,28	—	—0,61	—
BA _s	—0,34	0,56	0,08	—	—0,68	—
AlN	1,33	0,77	2,36	2,75	1,03	—
AlAs	0,92	0,68	1,91	2,3	0,46	—
AlSb	0,82	0,73	1,78	1,93	0,46	—0,22
GaN	1,41	0,79	2,43	3,2	1,13	—
GaP	1,01	0,67	2,43	2,04	0,90	—0,28
GaSb	0,79	0,69	1,74	2,15	0,36	—0,42
InN	1,76	0,81	2,73	—	1,53	—
InP	1,32	0,70	2,35	2,55	0,88	—
InAs	1,22	0,76	2,24	2,53	0,89	—0,13
BeO	0,55	0,80	1,12	1,83	—0,15	0,06
ZnSe	0,99	0,79	1,87	2,03	0,75	0,13
CdTe	1,13	0,87	1,94	2,35	1,01	0,09
BeS	0,53	0,59	1,55	—	—0,34	—
BeSe	0,47	0,63	1,49	—	—0,13	—
BeTe	0,44	0,56	1,48	—	—0,37	—
MgTe	1,17	0,82	1,96	—	1,00	—
ZnO	1,15	0,80	1,95	2,09	0,96	1,04
ZnS	1,01	0,82	1,88	2,15	0,82	0,33
ZnTe	0,97	0,79	1,86	2,00	0,73	0,08
CdS	1,21	0,90	1,97	2,77	1,12	0,06
CdSe	1,17	0,90	1,95	2,25	1,08	0,52
CuBr	0,48	0,90	1,04	1,49	0,42	—
AgI	0,53	0,92	1,05	1,40	0,49	—
CuF	0,37	0,92	1,02	—	0,31	—
CuCl	0,47	0,79	1,04	1,12	0,32	0,35
CuI	0,45	0,89	1,04	2,40	0,37	—

Литература: значения ζ взяты из работы Мартина [223] или получены методом интерполяции по данным работы Харрисона [222], с использованием зависимости $\zeta = 1 - 0,44(1 - \alpha_p^2)^{3/2}$. Экспериментальные значения e_T^* собраны Луковским, Мартином и Бурштейном [221]. Экспериментальные значения e_p^* приведены в работе Мартина [223].

Это хороший способ экспериментального определения поперечного заряда, поскольку, если бы атомы действительно имели фиксированные заряды, их можно было бы непосредственно измерить именно таким способом. Указанные выше частоты также легко определить экспериментально. Для этого нужно измерить зависимость коэффициента отражения от длины волны при нормальном падении (для определения частоты попе-

речных колебаний) и при косом падении (для определения частоты продольных колебаний). (См. книгу Киттеля [175], стр. 154.) Экспериментальные значения поперечного заряда в единицах заряда электрона были собраны в работе Луковского, Мартина и Бурштейна [221] и здесь приведены в табл. 9.4. Сразу же отметим, что приведенные в ней значения поперечного эффективного заряда очень велики по сравнению с величинами эффективного атомного заряда Z^* , который мы ввели в разд. 5.2. Причина такого различия связана с «динамическими» вкладами, которые обсуждались, например, Луковским и др. [221]. Эти вклады можно более просто и точно описать методом связывающих орбиталей (см. работу Харрисона [222]).

Учет колебаний решетки и переноса заряда

Ранее мы получили эффективный атомный заряд $Z^* = 4\alpha_p - \Delta Z$, добавляя вклады, связанные с переносом заряда от четырех связей вокруг каждого атома. Если бы степень ионности связей оставалась неизменной при движении атомов, то заряд Z^* оставался бы фиксированным и заряд e_t^* равнялся бы именно этому значению. На самом деле при движении атомов длина связей, а следовательно, и энергия ковалентной связи, и степень ионности меняются и происходит перераспределение заряда, ко-

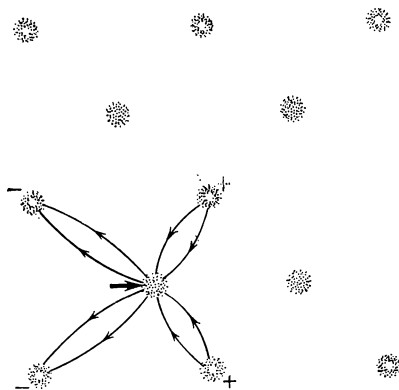


Рис. 9.8. Положительно заряженный атом смещается по отношению к своим ближайшим отрицательно заряженным соседям, создавая дипольный момент. В то же самое время изменение энергии ковалентной связи соседних связей вызывает переход электронов в направлениях, показанных изогнутыми стрелками, и соответственно приводит к тому, что заряд ближайших соседей изменяется. За счет этого к дипольному моменту, созданному смещением атома, добавляется дополнительная величина. Соответствующий ей заряд называется «динамическим» вкладом в эффективный заряд, несмотря на то что он возникает при статических смещениях, и поэтому лучше называть его вкладом, связанным с переносом заряда.

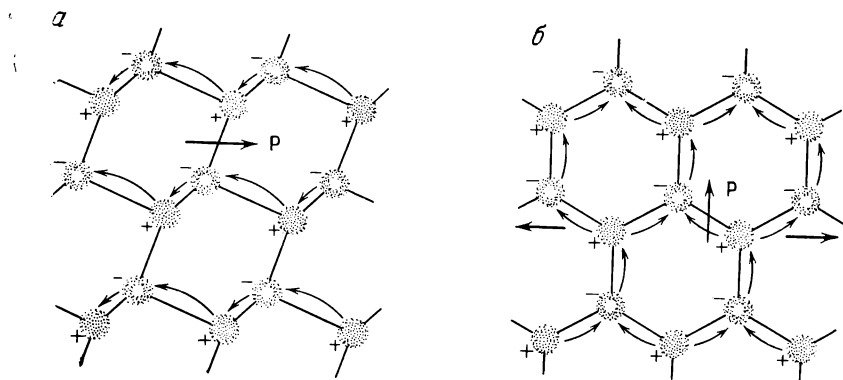


Рис. 9.9. Когда в оптическом колебании положительно заряженные атомы смещаются относительно отрицательно заряженных атомов, как показано в левой части рисунка (а), то возникает поляризация, связанная с непосредственным перемещением заряда Z^*e вместе с атомами. Кроме того, в кристалле происходит перенос электронов, показанный здесь, как и на рис. 9.8, изогнутыми стрелками, который дает дополнительный вклад в поляризацию P , а эффективный заряд становится соответственно больше, чем Z^* . Правая часть рисунка (б) служит иллюстрацией пьезоэлектрического эффекта. Поперечная упругая деформация (в горизонтальном направлении) вызывает появление вертикального относительного смещения атомов в элементарной ячейке. Однако в этом случае вклад, связанный с переносом заряда, вычитается из дипольного момента, и поэтому пьезоэлектрический заряд меньше, чем Z^* .

торое дает вклад в поперечный заряд. Этот довольно тонкий вопрос легче понять, если представить себе отдельный атом, который смещается так, как показано на рис. 9.8. При этом создается дипольный момент, обусловленный перемещением заряда вместе с атомом. Кроме того, в укороченной связи возрастает энергия ковалентной связи, а степень ионности этой связи уменьшается за счет переноса заряда к положительно заряженному атому. Точно так же в удлиненной связи заряд переносится к отрицательно заряженному атому. При этом процессе заряд на сместившемся атоме не изменяется, а его ближайшие соседи оказываются заряженными таким образом, что дипольный момент и, следовательно, поперечный заряд увеличиваются. Кроме того, изменяется также энергия ковалентной связи из-за нарушения ориентации гибридизованных орбиталей. Однако для всех четырех связей знак этого изменения одинаков; поэтому, хотя заряд, локализованный на сместившемся атоме, фактически изменяется, вклад в линейный по смещению дипольный момент отсутствует.

Чтобы понять, каким образом поперечный заряд входит в расчет оптических колебаний, обратимся к двумерному анало-

гу тетраэдрической структуры, изображенному на рис. 9.9. Положительно заряженные атомы смещаются вправо, создавая поляризацию в этом же направлении. Видно, что перенос заряда дает такую же добавку к поляризации, как при смещении одного-единственного атома. Эта добавка возникает из-за переноса электронного заряда по кристаллу, что напоминает обсуждавшийся в гл. 5 диэлектрический отклик на электрическое поле. Колебания, соответствующие $k=0$, не приводят к существенным изменениям локального распределения заряда, и поляризационные эффекты в этом случае обусловлены лишь плотностью индуцированного поверхностного заряда. С другой стороны, в случае продольных оптических колебаний с конечной длиной волны возникает поляризация, ведущая к накоплению зарядов, что уже отмечалось при выводе равенства (9.21). Таким образом, в этом случае возникает дополнительная сила и, следовательно, поперечный заряд.

Аналогичная ситуация, имеющая место в пьезоэлектрическом эффекте, показана на рис. 9.9, б; к ее обсуждению мы еще вернемся. Ниже будет показано, что, поскольку атомы в положении равновесия притягиваются ближайшими соседями, а не отталкиваются, знак у переносимых зарядов обратный, и поэтому эффективный заряд уменьшается, как видно из рис. 9.9, б.

Расчет поперечного заряда

Расчет e_T^* удобнее всего выполняется для структуры цинковой обманки, если смотреть на нее вдоль направления $[010]$, а относительные смещения атомов $\mathbf{u} = \mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2$ происходят вдоль направления $[100]$, как показано на рис. 9.10. При этом в отсутствие каких-либо изменений степени ионности возникающая поляризация равнялась бы просто $eZ^*\mathbf{u}$. Однако изменение длины связи АС на величину $\delta d = u/3^{1/2}$ приводит к изменению V_2 на величину $\delta V_2 = -2V_2 u/(d3^{1/2})$, поскольку V_2 пропорционально d^{-2} . Энергия ионной связи, характеризующая различие энергий гибридных состояний обоих сортов атомов, не обнаруживает изменения, пропорционального смещению атомов, поскольку вследствие симметрии указанное изменение для смещения в обратном направлении должно быть таким же. Поэтому изменение степени ионности равно

$$\delta\alpha_p = -\frac{V_2 V_3 \delta V_2}{(V_2^2 + V_3^2)^{3/2}} = 2\alpha_p (1 - \alpha_p^2) u/(d3^{1/2}). \quad (9.23)$$

Пусть атом С, изображенный на рис. 9.10, является положительно заряженным атомом, например, галлия. Тогда такое изменение степени ионности α_p приводит к перемещению дополнительного заряда $\delta\alpha_p$ на атом А, что похоже на ситуацию,

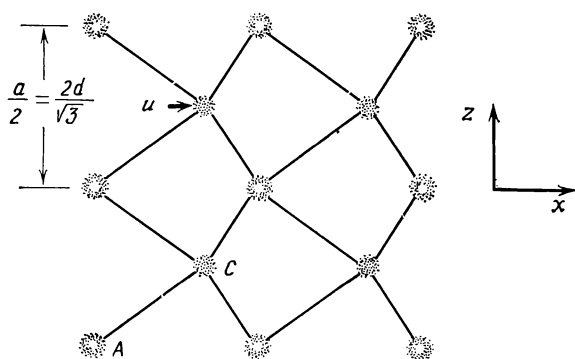


Рис. 9.10. Система координат для расчета поперечного заряда.

имевшую место при выводе формулы (5.18). Равный по величине заряд передается и на ближайшего соседа атома С, лежащего на рис. 9.10 выше атома А. В свою очередь такие же заряды передаются атому галлия соседями, лежащими от него справа. Как мы уже отмечали, результирующий заряд атома С не изменяется, поэтому его вклад в дипольный момент по-прежнему равен $eZ^*\mathbf{u}$. Однако перенос $2\delta\alpha_p$ электронов на расстояние $2d/3^{1/2}$ справа налево между соседями атома С дает вклад в дипольный момент, равный $\frac{8}{3}e\alpha_p(1-\alpha_p^2)\mathbf{u}$. Суммируя два указанных вклада и деля полученное выражение на $e\mathbf{u}$, получим величину поперечного заряда в единицах заряда электрона

$$e_T^* = Z^* + \frac{8}{3} \alpha_p (1 - \alpha_p^2). \quad (9.24)$$

Можно задать справедливый вопрос: не следует ли в этом случае умножать дипольный момент на масштабный множитель γ точно так же, как мы поступали при расчете диэлектрической восприимчивости? Фактически это и делалось в более ранних работах (см., например, статью Харрисона [222]). Неясно, однако, насколько близки поправки в этих двух задачах. Во всяком случае, такие поправки несущественно улучшают согласие с экспериментом. Поэтому целесообразно выбрать простейшее приближение, не вводя параметра γ . По-видимому, как включение таких поправок, так и пренебрежение ими не являются ошибкой.

Все параметры, входящие в выражение (9.24), ранее были определены. Предсказываемые этой формулой результаты приведены в табл. 9.4. Количественное согласие нельзя считать хорошим, что и неудивительно, так как все используемые при расчете параметры были либо найдены теоретически, либо взя-

ты из экспериментов, в которых тетраэдрическая симметрия не нарушалась. Однако полуколичественное согласие приведенных результатов с экспериментом вполне удовлетворительно. При этом воспроизводятся как большие поправочные члены, так и общее уменьшение ϵ_T^* с ростом степени ионности. Это указывает на то, что все наиболее существенные физические эффекты в этой модели были учтены.

Выражение (9.24) определяет эффективный заряд в рамках метода связывающих орбиталей. Интересно было бы вычислить поправки, используя метод расширенных связывающих орбиталей, однако такой расчет пока еще не сделан.

Заметим, что при расчете поперечного заряда мы предполагаем, что металлическая подрешетка движется как целое относительно неметаллической подрешетки. Однако это справедливо лишь в том случае, когда смещается один-единственный атом, как на рис. 9.8. Индуцированный при этом локальный дипольный момент можно вычислить, умножая смещение атома на величину $e e_T^*$, а электрическое поле, возникающее при этом в некоторой точке кристалла, получается делением соответствующего дипольного момента на диэлектрическую проницаемость. Заманчиво было бы считать, что таким образом мы получаем «истинный» эффективный заряд. Однако сейчас мы увидим, что эффективный заряд, определяющий пьезоэлектрические явления, имеет совершенно другую природу, и, по-видимому, чисто интуитивно лучше считать истинным эффективным зарядом величину Z^* , но помнить при этом, что при любых искажениях кристаллической решетки становятся существенными эффекты, связанные с переносом заряда.

9.5. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВО

В разд. 8.5 мы видели, что сдвиговая деформация $\epsilon_4 = \epsilon_{yz}$ приводит к взаимному смещению атомов в элементарной ячейке, т. е. смещению атомов металла относительно атомов неметалла в направлении оси x . Эти смещения можно записать в виде $\xi \epsilon_{yz} a/4$. Они приводят к появлению локального дипольного момента точно так же, как это имело место в случае оптических колебаний. Если бы заряды атомов являлись фиксированными ($e e_p^*$), то плотность поляризации равнялась бы

$$P_x = \frac{\xi a e_p^* e}{4 (2\Omega_0)} \epsilon_{yz}, \quad (9.25)$$

где $2\Omega_0$ — объем, приходящийся на одну пару атомов. Мы будем использовать это равенство для того, чтобы определить пьезоэлектрический заряд e_p^* через измеренную экспериментально пьезоэлектрическую постоянную $e_{14} = \xi e_p^* e/a^2$, которая

представляет собой отношение локальной плотности поляризации P_x к сдвиговой деформации ϵ_{yz} . Заметим, что в расчетах мы не пользовались диэлектрической проницаемостью. Ее можно не вводить, если эксперимент выполняется с внешними электродами, которые нейтрализуют или шунтируют поля, возникающие из-за наведенных пьезоэлектрической поляризацией поверхностных зарядов. Это общепринятый способ измерения; в более общем случае поляризацию можно записать в виде

$$P_i = \sum_j \epsilon_{ij} \epsilon_j + \sum_j \chi_{ij} \mathcal{E}_j,$$

где учтено влияние как деформации, так и электрического поля. В структуре цинковой обманки $\epsilon_{14} = \epsilon_{25} = \epsilon_{36}$, а все другие элементы пьезоэлектрического тензора обращаются в нуль.

Можно рассчитать пьезоэлектрический заряд и пьезоэлектрические постоянные методом связывающих орбиталей, не вводя ни новых приближений, ни новых параметров (Харрисон [222]). Возвратимся к геометрии, изображенной на рис. 8.5. Там было найдено [см. выражение (8.24)], что изменение длины каждой связи определяется равенством $\delta d = (1 - \zeta) \epsilon_{yz} d / 3$. Поступая так же, как и при вычислении e_T^* , найдем, что изменение дипольного момента, соответствующего каждой связи, равно $2e\alpha_p(1 - \alpha_p^2)\delta d$. Изменения x -компонент дипольных моментов, соответствующих четырем связям вокруг каждого положительно заряженного атома, складываются. Знак этой суммы противоположен знаку прямого вклада $Z^* e \zeta \epsilon_{yz} d / 4$, возникающего за счет смещения атома с зарядом Z^* . Таким образом, пьезоэлектрический заряд, входящий в (9.25), в единицах заряда электрона равен

$$e_p^* = Z^* - \frac{8}{3} \alpha_p (1 - \alpha_p^2) (1 - \zeta) / \zeta. \quad (9.26)$$

Подстановка в эту формулу параметра относительных смещений атомов в элементарной ячейке из табл. 8.4 дает значения e_p^* из табл. 9.4, где для сравнения приведены также соответствующие значения e_p^* , рассчитанные по экспериментальным пьезоэлектрическим постоянным и собранные Мартином [223]. Количественного согласия между этими значениями не наблюдается, тем не менее воспроизводится характерная закономерность, заключающаяся в том, что вследствие взаимной компенсации различных вкладов значения e_p^* получаются значительно меньше значений e_T^* . Физическая причина этой компенсации отмечалась при анализе двумерной решетки, изображенной на рис. 9.9, б. Количественные расхождения частично связаны с ошибками в

определении параметра относительных смещений атомов в элементарной ячейке и частично с приближенным описанием электронной структуры.

9.6. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Электростатическое взаимодействие

Обсуждая поперечный заряд, мы отмечали, что возникает продольное электрическое поле, которое можно найти, разделив выражение (9.21) на e_T^*e . Это же поле можно рассчитать, исходя из электростатического потенциала, который воздействует на любой электрон в кристалле. Соответствующая потенциальная энергия электрона, равная произведению потенциала на заряд электрона $-e$, определяется выражением

$$V(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e^2 e_T^*}{2\Omega_0 \epsilon_1 k} (u_1 - u_2) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)}. \quad (9.27)$$

Множитель i указывает на то, что $V(\mathbf{r})$ сдвинуто по фазе на 90° относительно вектора смещения в той же точке. Такой электронный потенциал, возникающий из-за наличия фононов в кристалле, называется *электрон-фононным взаимодействием*. Мы видели, что свободные электроны в кристалле могут быть созданы либо введением примесей, либо тепловым возбуждением идеального кристалла. Такие свободные электроны дают вклад в электропроводность, однако проводимость будет ограничиваться рассеянием электронов на колебаниях решетки или дефектах. Мы не будем подробно останавливаться на теории явлений переноса, и в частности на электропроводности; эти вопросы рассматриваются в большинстве учебников по физике твердого тела. Однако мы исследуем природу таких явлений в кристаллах как электрон-фононное взаимодействие, которое входит в указанную выше теорию.

Для конкретного случая продольных оптических колебаний равенство (9.27) определяет электростатическое электрон-фононное взаимодействие, которое оказывается основным видом взаимодействия в ионных кристаллах. Взаимодействие с поперечными оптическими колебаниями значительно слабее. Имеется также электростатическое взаимодействие с акустическими колебаниями, как продольными, так и поперечными, которое можно рассчитать, исходя из поляризации, возникающей при пьезоэлектрическом эффекте. (Пьезоэлектрическое электрон-фононное взаимодействие впервые было исследовано Мейджером и Польдером [224], а позднее более подробно — Харрисоном [225].) Ясно, что потенциал взаимодействия пропорционален деформации, возникающей при колебаниях, и он содержит так-

же множитель $1/k$, который получается при переходе от поляризации к потенциалу с помощью уравнения Пуассона. В полупроводниках при обычной температуре пьезоэлектрический вклад в электрон-фононное взаимодействие оказывается значительно меньше других вкладов. Однако, как мы увидим ниже, остальные вклады не содержат множителя $1/k$, приводящего к расходимости. Поэтому, когда рассматриваемые колебания генерируются с помощью ультразвука (и, таким образом, имеют очень малые k), а не тепловым возбуждением, пьезоэлектрический эффект становится доминирующим.

Деформационный потенциал

Природу других вкладов в электрон-фононное взаимодействие можно понять, если заметить, что продольное колебание приводит к локальным изменениям длины связи; поэтому межатомные матричные элементы будут изменяться, а энергии соответствующих электронных состояний — сдвигаться. В частности, локальное объемное расширение $\Delta(\mathbf{r})$ (изменение объема, деленное на объем) в среднем будет приводить к относительному изменению длины связи, равному $1/3$ величины объемного расширения. Относительное изменение любого межатомного матричного элемента будет равно взятому со знаком минус удвоенному относительному изменению длины связи. Равенства (3.27) определяли зонные энергии в центре зоны Бриллюэна через значения атомных термов и межатомных матричных элементов. Рассмотрим, в частности, потолок валентной зоны, где изменения значений атомных термов и межатомных матричных элементов можно отождествить с энергиями ковалентной и ионной связи, определяемыми равенствами (4.18) и (4.19). Энергия потолка валентной зоны равна

$$E = \frac{\varepsilon_p^c + \varepsilon_p^a}{2} - (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}, \quad (9.28)$$

а сдвиг энергии за счет локального объемного расширения принимает вид

$$\delta E(\mathbf{r}) = -\alpha_c \delta V_2 = -\frac{2}{3} \alpha_c V_2 \Delta(\mathbf{r}). \quad (9.29)$$

Аналогично сдвиг трехкратно вырожденной зоны проводимости равен этому же значению, взятому со знаком минус, а выражения для соответствующих сдвигов других интересующих нас зон можно вывести из формул, определяющих энергии этих зон.

Такое электрон-фононное взаимодействие, которое прямо пропорционально объемному расширению, называется *деформационным потенциалом*. Это понятие впервые было введено

Бардином и Шокли (см., например, книгу Шокли [226]). Оно является основным механизмом электрон-фононного взаимодействия в ковалентных полупроводниках, а взаимодействие с поперечными волнами является более слабым.

В том, что формула (9.29) качественно справедлива, можно убедиться путем сравнения рассчитанных результатов с измеренным экспериментально изменением энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости в центре зоны Бриллюэна ($k=0$) при наличии давления. (Подробное обсуждение этого вопроса можно найти в работе Пола и Вашауэра [227]). Пол и Вашауэр ([227], стр. 226) собрали экспериментальные значения $\delta E_0/\Delta$ для Ge, GaAs, GaSb, InP, InAs и InSb. Эти значения лежат в интервале от -3 до -9 эВ, не обнаруживая заметных закономерностей; причем там, где для одного вещества имеется более одного измеренного значения, эти значения могут отличаться в два раза. Теоретические результаты, полученные из равенств, аналогичных (9.29), лежат в интервале от -2 до -4 эВ. Таким образом, описанная выше физическая картина, по-видимому, является обоснованной, однако неясно, полезна ли она при количественных расчетах.

ЗАДАЧА 9.1. ДИНАМИКА РЕШЕТКИ

Рассмотрите продольные колебания, распространяющиеся вдоль оси x в направлении грани зоны Бриллюэна в гексагональном кристалле BN, как показано на рис. 9.11. Очевидно, для такой симметрии относительные смещения атомов в элементарной ячейке вдоль осей y и z отсутствуют (при этом осуществлен поворот системы координат по отношению к системе координат, использовавшейся в задаче 8.3). Поэтому в расчет входят только смещения атомов бора и азота вдоль оси x . Ясно, что вклад в модули упруго-

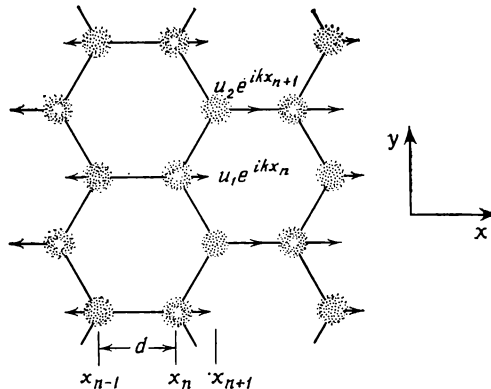


Рис. 9.11.

сти дают как нецентральные силы, так и центральные. Тем не менее можно предположить, что определяющую роль играют центральные силы взаимодействия между ближайшими соседями, и в качестве C_0 взять соответствующее значение для алмаза из табл. 9.1. Рассчитайте спектр колебаний и постройте график для направления, соответствующего распространению колебаний; при этом вы получите как акустическую, так и оптическую ветви колебаний. Границе зоны Бриллюэна соответствует значение $k=2\pi/3d$.

Силловые постоянные, соответствующие взаимодействию между ближайшими соседями, равны C_0 . При этом, когда для атома данного сорта вы записываете уравнение $F_i = M_i \ddot{y}_i$, следует внимательно выбирать нужные компоненты вектора относительных смещений.

ЗАДАЧА 9.2. ДЕБАЕВСКИЙ СПЕКТР

Вначале рассмотрим продольные колебания. Разрешенное число волновых векторов в объеме Ω , допускаемое граничными условиями и ограниченное значением k_D , равно $(2\pi)^{-3} \Omega k_D^3/3$. Это следует из (2.3) и будет выведено в явном виде после равенств (15.2). Продольным колебаниям соответствует одна степень свободы каждого атома, поэтому разрешенное число волновых векторов в два раза больше числа атомных пар N_p :

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_D^3 = 2N_p.$$

В тетраэдрической структуре $\frac{N_D}{\Omega} = 3 \cdot 3^{1/2} / 16 d^3$. Отсюда можно непосредствен-

но определить дебаевский волновой вектор k_D и дебаевскую частоту $\omega_D = c_s k_D$, где c_s — скорость звука для продольных волн, которая может быть определена из рис. 9.2. Обратим внимание на то, что оптические колебания включаются как часть дебаевского спектра. Для поперечных волн значение k_D является тем же самым, однако c_s — другое, и, кроме того, для каждого разрешенного значения волнового вектора число ветвей в два раза больше.

Поэтому для продольных колебаний мы можем сделать вывод, что число колебательных состояний с частотой, меньшей ω , в расчете на одну пару атомов равно $2(\omega/\omega_D)^3$, а соответствующая плотность колебательных состояний в расчете на одну пару атомов равна $6\omega^2/\omega_D^3$. Аналогичным образом постройте спектр для поперечных колебаний, а также для сравнения постройте в тех же осях полный спектр, как на рис. 9.6. (Полученная гистограмма ненормирована, поэтому не нужно обращать внимания на значения по оси ординат.) Природу основных расхождений можно понять, если сравнить дебаевский спектр со спектром, показанным на рис. 9.2.

ЗАДАЧА 9.3. РАСЧЕТ ПОПЕРЕЧНОГО ЗАРЯДА

а. Вычислите поперечный заряд в структуре BN, смещая атом бора так, как показано на рис. 9.12, и рассчитайте результирующий электрический дипольный момент. Предположим, что, например, в атоме азота, заряд ядра которого больше заряда ядра углерода на единицу, оба электрона находятся в π -состоянии. Тогда заряд Z^* равнялся бы нулю, если бы α_r равнялось нулю. Здесь же имеется и заряд Z^* , и член, связанный с переносом заряда за счет изменения α_r в соседних связях. Вертикальные компоненты дипольного момента взаимно компенсируются, что приводит к появлению дипольного момента, параллельного z . Знак каждого вклада лучше всего определите из приведенного ниже рисунка (рис. 9.12).

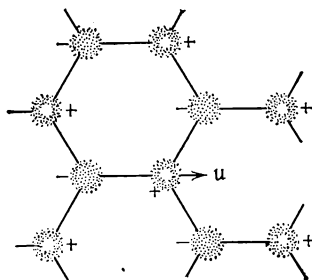


Рис. 9.12.

б. Найдите значение e_T^* , используя значения α_r из задачи 4.2.

в. Путем проверки убедитесь в том, что в случае смещения атома в направлении, перпендикулярном показанному на рис. 9.12, но лежащем в плоскости чертежа, получается тот же самый результат. Очевидно, для смещений, не лежащих в плоскости чертежа, $e_T^* = Z^*$.

Краткое содержание

Основной вклад в поверхностную энергию гомеопольного полупроводника дает энергия, необходимая для разрыва связей. Таким образом, энергетически наиболее выгодной является поверхность (111), поскольку плотность оборванных связей на ней минимальна. В этом случае на поверхности имеется лишь половина электронов, необходимая для того, чтобы заполнить зону гибридных состояний оборванных связей. Эта зона расположена в запрещенной зоне кристалла между валентной зоной и зоной проводимости. Поскольку состояния в ней заполнены лишь наполовину, поверхность претерпевает переход типа Яна — Теллера, называемый поверхностной реконструкцией: половина поверхностных атомов смещается в глубь кристалла по направлению к кристаллографической плоскости своих ближайших соседей, а другая половина смещается от поверхности, образуя почти перпендикулярные поверхности связи. При этом зона гибридных состояний оборванных связей выталкивается из запрещенной зоны, а с другой стороны, зона, сформированная состояниями связей, направленных внутрь, смещается в запрещенную зону. Реконструкция приводит к исчезновению носителей в приповерхностной области и, следовательно, привязывает уровень Ферми («пиннинг» уровня Ферми) в середине запрещенной зоны.

Подобная же реконструкция имеет место на кристаллографической поверхности (110), которая реализуется в естественных условиях в ионных полупроводниках, но может быть получена искусственным путем в гомеопольных полупроводниках. Существенно иным типом реконструкции является реконструкция поверхности (100), возможным способом реализации которой является образование периодически расположенных вакансий. Атомы, адсорбированные на поверхности (111) кремния, имеют различное геометрическое окружение в зависимости от их валентности, причем атомы с валентностью 3, 4 и 5 образуют мостиковую конфигурацию над тремя поверхностными атомами. Такая конфигурация, по-видимому, достаточно устойчива и спонтанно реализуется в случае чистого отожженного полупроводника путем диффузии атомов вдоль поверхности. Это и приводит к сложным конфигурационным картинам после отжига.

Такие кристаллические дефекты, как вакансии, также приводят к появлению гибридных орбиталей оборванных связей, и известно, что и там имеет место аналогичный переход типа Яна — Теллера. Он всегда приводит к выталкиванию состояний из запрещенной зоны. Граничным случаем является аморфное твердое тело с ковалентной связью между атомами, которое хотя и разупорядочено, но все же сохраняет явно ковалентный характер связей и свои полупроводниковые свойства.

Реконструкция, так же как и другие подобные явления, смещает абсолютные энергии электронов по отношению к уровню вакуума, так что энергия, соответствующая потолку валентной зоны и определяемая с помощью параметров из ОПСЭ, не равна экспериментально наблюдаемому порогу фотоэмиссии. По-видимому, суммарный сдвиг энергий, выражающийся в уменьшении порога фотоэмиссии, равен примерно 3,8 эВ для всех ионных полупроводников и немного больше для гомеопольных материалов. Таким образом,

с учетом этой поправки абсолютные значения энергии также становятся существенными и могут быть использованы для оценки разрыва зон в гетеропереходах.

До сих пор мы рассматривали в основном только объемные свойства ковалентных кристаллов. В действительности любой реальный кристалл обладает поверхностью. Однако для больших систем, имеющих линейные размеры, скажем, 10^8 атомов, общее число атомов в объеме достигает 10^{24} , и лишь 10^{17} из них оказываются на поверхности. Таким образом, многие свойства определяются в основном объемом. С другой стороны, такие процессы, как дифракция электронов или катализ, определяются главным образом поверхностными эффектами, поэтому очень важно обсудить этот вопрос. Как и в остальных случаях, это будет беглый обзор, раскрывающий лишь некоторые основные представления. (Регулярно выходит журнал *Surface Science*, посвященный исключительно новейшим достижениям в этой области.) В этой главе мы также кратко обсудим некоторые смежные вопросы, касающиеся кристаллических дефектов и аморфных твердых тел.

10.1. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ФОРМА КРИСТАЛЛА

Тот факт, что при образовании кристалла его поверхность стремится ориентироваться совершенно определенным образом, является, вероятно, наиболее известной чертой кристаллов. Так, алмаз, как и все другие гомеоплярные тетраэдрические твердые тела, кристаллизуется в форме октаэдра. Это очень легко понять с точки зрения связей между атомами и структуры их расположения в кристалле. На рис. 10.1 кристалл, имеющий структуру алмаза, наблюдается в направлении $[1\bar{1}1]$. Если кристалл разрезать какой-нибудь плоскостью, то для этого потребуется энергия, пропорциональная числу разорванных связей. Плотность оборванных связей на поверхности (111), показанной на рис. 10.1, равна $\sqrt{3}/4d^2$. (Плотность таких связей для следующей атомной плоскости, смещенной в глубь кристалла, будет в три раза больше.) Плотность оборванных связей на поверхности (111) является наименьшей по сравнению с величиной $3/4d^2$ на поверхности (100) и величиной $3\sqrt{2}/8d^2$ на поверхности (110), а также по сравнению с плотностью оборванных связей на любой другой поверхности кристалла. Поэтому и плоскостью скола, и поверхностью роста является в этом случае поверхность (111), имеющая минимальную энергию. В гомеоплярных тетраэдри-

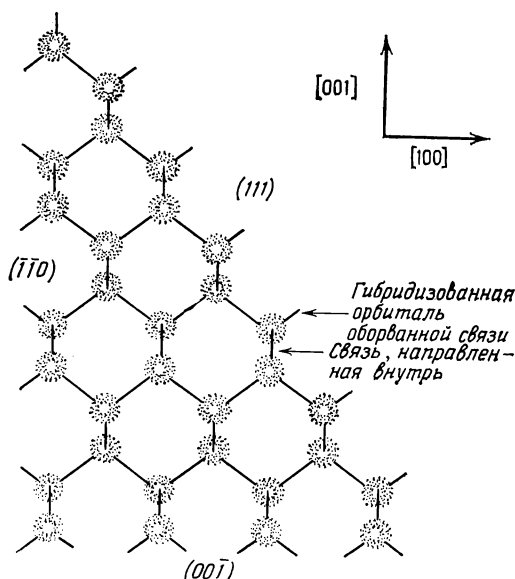


Рис. 10.1. Нереконструированные поверхности гомеоплярного полупроводника. Направление $[1\bar{1}0]$ перпендикулярно плоскости чертежа. Атомы, соединенные на рисунке наклонными связями, являются ближайшими соседями, лежащими в одной плоскости $(1\bar{1}0)$, параллельной плоскости чертежа. Связи, изображенные на рисунке вертикальными прямыми, составляют с плоскостью чертежа угол $54,7^\circ$. Каждая из поверхностей, указанных на рисунке, перпендикулярна плоскости чертежа. Например, мы видим, что каждый атом на поверхности (111) имеет одну гибридную орбиталь обрванной связи, перпендикулярную этой поверхности и лежащую в плоскости чертежа.

ческих кристаллах существует восемь таких ориентаций, которые формируют восемь граней кристалла, реализующегося в природе в форме октаэдра.

Равновесная форма кристалла

С методической точки зрения целесообразнее обсудить этот вопрос чуть позже. А сейчас представим себе кристалл в форме правильного октаэдра, ограниченного поверхностями (111). Полная поверхностная энергия прямо пропорциональна площади поверхности, и если октаэдр становится неправильным [но сохраняет при этом постоянный объем и остается опранным поверхностями (111)], то такое искажение формы всегда будет приводить к увеличению площади и, следовательно, поверхностной энергии. Поэтому равновесной геометрической формой является *правильный октаэдр*.

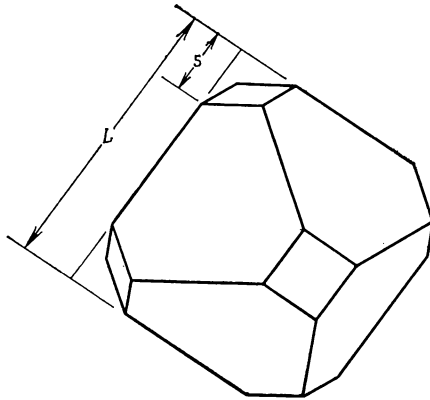


Рис. 10.2. Естественная октаэдрическая форма кристалла гомеоплярного полупроводника с возможным усечением углов. Теория в наинизшем приближении не может объяснить существование такого усечения, хотя даже небольших поправок к поверхностной энергии достаточно, чтобы возникла указанная огранка.

Представим себе далее, что углы октаэдра отсекаются плоскостями (100) так, как показано на рис. 10.2. Если объем при этом не изменяется, то общая площадь поверхности в результате такой процедуры уменьшится. Если бы при этом поверхностная энергия была одинакова для поверхностей (111) и (100), то полная энергия системы уменьшилась бы, т. е. такая огранка была бы энергетически выгодной. Однако ранее мы видели, что поверхностная энергия для поверхности (100) выше. Элементарный расчет позволяет вычислить полную поверхностную энергию для двух типов поверхностей как функцию параметра s/L (рис. 10.2.), характеризующего величину отсекаемой части. Минимизируя энергию по этому параметру, получим

$$\frac{s}{L} = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{E_{(100)}}{\sqrt{3} E_{(111)}} \right). \quad (10.1)$$

Это равенство иллюстрирует несколько важных особенностей. Если $E_{(111)}$ значительно меньше, чем $E_{(100)}$, то мы получим противоречащую физическому смыслу отрицательную величину s/L . Это означает, что минимуму энергии соответствует отсутствие отсечения углов октаэдра. Если энергии сравнимы по величине, то энергетически выгодными окажутся довольно большие срезы углов октаэдра. Заметим также, что форма кристалла не зависит от его размеров. Оценки поверхностной энергии, выполненные в нулевом приближении и обсуждавшиеся ранее, показывают, что величина поверхностной энергии для поверхности (100) оказывается в $\sqrt{3}$ раз

больше, чем для поверхности (111). Следовательно, величина s/L , определяемая равенством (10.1), равняется нулю. Однако любые поправки к поверхностной энергии, которые еще будут вкратце обсуждаться в дальнейшем, могут изменять ситуацию, что делает возможным небольшие усечения углов октаэдра. При этом энергия минимизируется, а равновесная форма кристалла меняется.

Равновесная форма любого кристалла может быть получена с помощью довольно хитроумной процедуры, предложенной Вульфом [228] (обсуждение этого вопроса можно найти также в книге Херринга [229], стр. 5). Вульф заметил, что если изобразить в полярных координатах поверхностную энергию и построить плоскости, перпендикулярные радиус-вектору, задающему положение точки на поверхности, то объем, ограниченный набором таких плоскостей, имеет равновесную геометрическую форму. Для простых структур, таких, как мы обсуждали выше, описанная картина типична, т. е. изменение поверхностной энергии с ориентацией очень большое, а равновесная геометрическая форма имеет хотя и анизотропный, но очень простой вид. Для сложных же структур изменение энергии с ориентацией меньше, что приводит к кристаллам сферической формы, ограниченным большим числом граней с различной ориентацией.

К сожалению, не существует прямой связи между поверхностной энергией и кристаллографической структурой в таком виде, как обсуждалось выше. Поскольку трудно получить равновесную геометрическую конфигурацию для больших кристаллов, то наблюдаемая конфигурация определяется не энергетическими соображениями, а процессом роста кристалла. обстоятельное изучение этого вопроса довольно давно было выполнено Херрингом [229]. Автор благодарен Дэвиду Тернбуллу из Гарвардского университета за полезные обсуждения данного вопроса.

Электронная структура поверхности

Вернемся теперь к дальнейшему описанию электронной структуры поверхности кристалла. Предположим, что построенные электронных состояний кристалла с поверхностью аналогично подобной же процедуре, описанной в гл. 3 для состояний в объеме кристалла. Связывающие орбитали образуются для всех связей, но те гибридные орбитали, которые направлены от поверхности, остаются несвязанными. Эти орбитали мы будем называть *гибридизованными орбиталями оборванных связей*. Энергия каждого гибридного состояния оборванной связи равна ϵ_h и, как видно из рис. 3.3, больше энергии связи на величину V_2^h . (Нас интересует полная энергия, так что ис-

пользование энергии ковалентной связи, вычисленной по *гибридизованным орбиталям*, вполне уместно.) Раскалывание кристалла повышает энергию обоих электронов каждой разорванной связи на эту величину. В каждом образующемся при скалывании гибридинзованном состоянии оборванной связи остается по одному электрону. Можно сказать, что изменение энергии одного электрона дает вклад в поверхностную энергию одной грани, а другого электрона — в поверхностную энергию другой грани. Таким образом, вклад в поверхностную энергию для плоскости (111) равен $V_2^h \sqrt{3}/4d^2$, что для кремния составляет 7600 эрг/см^2 (или дин/см). Этот вклад в 10 или более раз превосходит поверхностную энергию, наблюдаемую в эксперименте. Имеются также другие существенные вклады в поверхностную энергию такого же типа, как при расчете полной объемной энергии связи. Кроме того, мы увидим, что поверхностную энергию может значительно уменьшить реконструкция.

Для ионных полупроводников ситуация несколько иная. В этом случае нужно рассматривать два типа гибридинзованных состояний оборванных связей. Гибридинзованные состояния атомов неметалла имеют более низкую энергию. Поместим оба электрона разорванной связи в низкоэнергетическое гибридинзованное состояние. Заметим, однако, что скол ионной структуры по плоскости (111) создает одну поверхность с атомами металла, а противоположную ей поверхность с атомами неметалла. Размещая электроны описанным выше способом, мы создаем огромный поверхностный заряд на обеих поверхностях. В результате для разделения таких зарядов потребуется слишком большая энергия, и, следовательно, поверхность с такой ориентацией не является выгодной. Наоборот, поверхность (110) имеет половину металлических и половину неметаллических атомов, и электростатическая энергия, выигрываемая при таком расположении, превосходит дополнительную энергию, требуемую для разрыва связей. Поэтому в ионных полупроводниках плоскостью скола является плоскость (110). Аналогичное рассмотрение для поверхности (100) показывает, что она также является либо чисто металлической, либо чисто неметаллической. Однако, срезая следующую плоскость, мы меняем знак поверхностного заряда на противоположный, что, по-видимому, свидетельствует о том, что непланарный срез со средней ориентацией по (100) предпочтительнее, чем планарный.

Следует подчеркнуть важное различие между поверхностными энергиями жидкости и твердого тела. В первом приближении поверхностная энергия кристалла пропорциональна числу оборванных поверхностных связей. Таким образом, в этом приближении поверхностная энергия не меняется при деформации кристалла (если деформация происходит в отсутствие диффузии

атомов через поверхность). Стремление кристалла принять сферическую форму имеет место лишь при введении новых кристаллографических плоскостей, как это обсуждалось выше. В жидкости же в отличие от кристалла все направления эквивалентны, и перераспределение атомов всегда происходит одновременно с деформацией поверхности. Таким образом, в этом случае поверхностная энергия прямо пропорциональна площади поверхности, и поверхностная энергия, приходящаяся на единицу площади (или сила, действующая на единицу длины), называется соответственно *поверхностным натяжением*. Использование этого термина для описания твердого тела не является корректным.

10.2. ПОВЕРХНОСТНАЯ РЕКОНСТРУКЦИЯ

Продолжим теперь обсуждение детальной структуры поверхности. Уже в течение ряда лет известно, что поверхность полупроводников обычно имеет более низкую симметрию, чем в случае, если кристалл просто был бы разрезан некоторой плоскостью, а все атомы сохранили бы свои первоначальные положения (Шлиер и Фарнсворт [230], Хейнеман [231], Ландер, Гобели и Моррисон [232]). Подобное понижение симметрии носит название *поверхностной реконструкции*. Для идеального нереконструированного кристалла несложно построить на поверхности два элементарных вектора трансляции (см. разд. 3.3.), которые отвечают наименьшим трансляциям на поверхности и совмещают каждый атом с ему эквивалентным. Обозначим поверхностные трансляционные периоды решетки через τ_1 и τ_2 . Действительную трансляционную симметрию поверхности можно определить из экспериментов по дифракции медленных электронов (ДМЭ), которые часто свидетельствуют о том, что поверхность имеет более низкую симметрию. Например, может оказаться, что поверхностные трансляционные периоды решетки равны $2\tau_1$ и τ_2 . Тогда говорят, что наблюдается реконструкция типа (2×1) . Аналогично если наблюдаемые поверхностные трансляционные периоды равны $n\tau_1$ и $m\tau_2$, то имеет место реконструкция типа $(n \times m)$.

В экспериментах по ДМЭ дифракционные картины дают информацию только о симметрии поверхности, но не о физической природе реконструкции. В ряде работ были представлены модели, в которых реконструкция поверхности реализуется либо путем различных смещений атомов, либо путем образования поверхностных вакансий. Экспериментальные результаты не позволяют сделать выбор между различными моделями (исключением, возможно, является поверхность (110) ионных полупроводников, анализ которой будет приведен позднее). Таким об-

разом, состояние этого вопроса остается на сегодняшний день неудовлетворительным.

Харрисон [233] предпринял попытку провести теоретическое сравнение энергий, соответствующих различным моделям. Приводимый здесь анализ основан на этой работе. Во всех случаях результаты расчетов качественно согласуются с экспериментом, но окончательно им не подтверждаются. Общее заключение теории состоит в следующем: смещения атомов, если они происходят, являются значительно большими, чем предполагалось ранее. Более поздние исследования подтверждают эту точку зрения, хотя свидетельствуют о том, что эти смещения могут и не быть такими большими, как указанные Харрисоном [233].

Переход типа Яна—Теллера

Можно было бы ожидать, что нереконструированная поверхность (111) гомеоплярного полупроводника, рассмотренная в разд. 10.1, будет существенно неустойчивой, поскольку в каждом гибридизованном состоянии оборванной связи мы поместили по одному электрону. Исходя из диаграммы энергетических уровней, мы с равным успехом можем в некоторые гибридизованные состояния оборванных связей поместить по два электрона, а другие оставить пустыми. В этом случае говорят, что система имеет *вырожденное основное состояние*. Теорема Яна — Теллера (см. работу Яна и Теллера [234], а также книгу Кубо и Нагамия [235], стр. 456) утверждает, что система, находящаяся в вырожденном основном состоянии, спонтанно деформируется, понижая свою симметрию до тех пор, пока не останется лишь вырождение по спину. Это легко понять на примере поверхности (111).

Во-первых, представим себе, что, как только половина кристалла, примыкающая к поверхности (111), будет удалена, вся целиком плоскость поверхностных атомов будет стремиться сместиться наружу или внутрь. В принципе мы можем вычислить это смещение, минимизируя энергию системы по отношению к смещению поверхностной плоскости. Симметрия поверхности при этом не изменяется. Такое явление называется *поверхностной релаксацией* и не эквивалентно эффекту Яна — Теллера. Смещения атомов будут небольшими, порядка нескольких процентов постоянной решетки. Кстати, заметим, что переориентация гибридизованных орбиталей в направлении сместившихся соседей играет весьма небольшую роль, так как переориентация четырех гибридизованных орбиталей данного атома является унитарным преобразованием, не меняющим средней энергии гибридизованного состояния.

Минимизируя энергию системы указанным выше способом, мы по-прежнему сохраняем по одному электрону в каждом гибридованном состоянии оборванной связи. Поскольку система имеет минимум энергии, то при смещении любого атома внутрь или наружу энергия системы будет увеличиваться как квадратичная функция смещения. Теперь перегруппируем электроны таким образом, чтобы гибридованные состояния оборванных связей имели поочередно либо два электрона, либо оставались пустыми. Если мы теперь сместим наружу атом, у которого в гибридованном состоянии оборванной связи находятся два электрона, то сумма энергий всех состояний, кроме рассматриваемого, увеличится пропорционально квадрату смещения, а энергия указанного гибридованного состояния, как мы увидим ниже, уменьшится *линейно* со смещением. Таким образом, любое смещение данного атома является энергетически выгодным. Единственным вопросом остается величина этого смещения. Аналогично, смещая внутрь атом с пустым гибридованным состоянием оборванной связи, мы также получаем выигрыш в энергии, линейный по смещению. Рассматриваемые смещения являются переходом типа Яна—Теллера. Они неизбежны, если приведенная модель правильно описывает нашу систему.

Этот вывод, по-видимому, правильный, так как реконструкция типа (2×1) действительно наблюдается на свежесколотой (111) поверхности кремния (Ландер, Гобели и Моррисон [232]). Чередующиеся ряды атомов становятся неэквивалентными. Они образуют элементарную поверхностную ячейку, включающую в себя два поверхностных атома. Однако этот вывод все же не столь убедителен, как кажется. Во-первых, в результате двойного заполнения чередующихся состояний увеличивается энергия кулоновского взаимодействия. В используемой нами простой одноэлектронной модели этот эффект не учитывается. Во-вторых, гибридованные состояния оборванных связей неизбежно уширяются в зоны. Следовательно, изменение энергии будет линейной функцией смещения *лишь* в том случае, если смещения достаточно велики. Таким образом, для теоретического анализа возможности реконструкции необходимо предварительно получить экспериментальные данные. Хейнеман [231, 236] предложил описанную выше модель поочередных смещений атомов внутрь и наружу кристалла сразу же вслед за экспериментальным обнаружением реконструкции. Оставалось лишь оценить амплитуду смещений, не известную из эксперимента.

Величина относительных смещений

Рассмотрим поверхность (111) гомеоплярного полупроводника типа кремния, показанную на рис. 10.1. Во-первых, представим себе, что при смещениях атомов все гибридованные

орбитали сохраняют углы, соответствующие тетраэдрической симметрии, (как в разд. 8.2), и при этом в каждом гибридизованном состоянии оборванной связи сохраняется по одному электрону. Тогда можно оценить изменение энергии, используя силовые постоянные, рассчитанные в приближении валентных сил и обсуждавшиеся в гл. 8, хотя в действительности силовые постоянные вблизи поверхности, вероятно, уменьшаются. Во-вторых, перегруппируем электроны и предположим, что гибридизованные орбитали могут поворачиваться. Для простоты закрепим атомы второго слоя в их первоначальных положениях, а поверхностные атомы сместим в направлении, перпендикулярном поверхности. Если мы обозначим смещение атома наружу через u , то видно, что изменение длины каждой из трех связей, направленных внутрь (см. рис. 10.1), будет равно в первом порядке приближения по u величине $u/3d$. При этом соответствующее изменение энергии будет равно $C_0(u/d)^2/6$, что для кремния составляет $9(u/d)^2 \text{ эВ}$. Аналогично убеждаемся, что угол поворота каждой из этих связей равен $(8/9)^{1/2} u/d$. Если сместить только один поверхностный атом, то на этот угол поворачивается каждая из трех связей, направленных внутрь к трем его ближайшим соседям, в то время как остальные три связи каждого из этих соседей остаются неподвижными. Отсюда видно, что изменение энергии, обусловленное изменением углов между связями, исходящими от любого из трех указанных соседей, равно $2C_1(u/d)^2/3$ и должно быть добавлено к энергии каждого из них. Эта энергия уменьшится, если мы поочередно сместим поверхностные атомы внутрь и наружу. Однако этой поправкой мы можем пренебречь, так как величина $2C_1(u/d)^2/3$ в любом случае мала. Мы должны также прибавить энергию, обусловленную изменением углов трех связей, имеющих вершину на поверхностном атоме. Простой расчет этой энергии дает величину $4C_1(u/d)^2$. Значительно повышенная величина полной упругой энергии деформации равна

$$\delta E_{\text{упр}} = (C_0/6 + 6C_1)(u/d)^2 \equiv \frac{1}{2} C(u/d)^2. \quad (10.2)$$

Далее предположим, что заполнение гибридизованного состояния оборванной связи электронами может меняться на единицу. Тогда мы должны добавить (или вычесть) энергию добавленного (или удаленного) электрона. Теперь становится очень важным вопрос, поворачиваем ли мы гибридизованные орбитали, поскольку поворот меняет соотношение s - и p -состояний и энергию гибридизованного состояния. Для расчета требуется выполнить ряд тригонометрических преобразований. На рис. 10.3 показан атом с одной гибридизованной орбиталью оборванной связи и тремя связями, направленными внутрь. По-

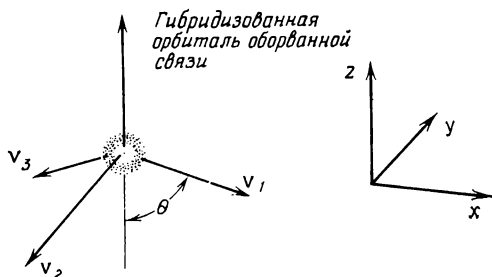


Рис. 10.3. Атом на поверхности (111). Векторы v_α лежат в направлениях трех его ближайших соседей следующей атомной плоскости. При смещении поверхностного атома на величину u в направлении оси z положения его ближайших соседей остаются фиксированными, а угол θ между векторами v_α и нормалью к поверхности изменяется.

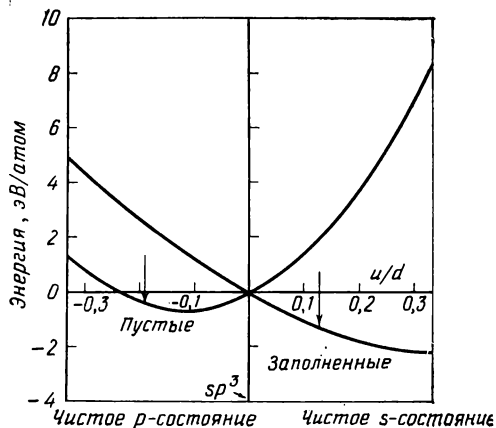


Рис. 10.4. Рассчитанная величина энергии как функция смещения (u) атома на поверхности (111) кремния наружу для случаев, когда гибридное состояние оборванной связи заполнено двумя электронами или пусто. Состав гибридного состояния указан снизу под рисунком. Стрелками показаны смещения, предсказанные в работе [237].

строим волновые функции гибридных состояний

$$w_\alpha |s\rangle + v_\alpha^1 |p_x\rangle + v_\alpha^2 |p_y\rangle + v_\alpha^3 |p_z\rangle,$$

соответствующих каждой из связей, направленных внутрь, так, чтобы вектор $[v^1, v^2, v^3]$ был направлен вдоль связи. Коэффициенты в разложении определяются из условий нормировки и взаимной ортогональности волновых функций гибридных состояний. Теперь потребуем, чтобы волновая функция гибридного состояния оборванной связи $w_{06}|s\rangle + v_{06}|p_z\rangle$ подчи-

нялась условию нормировки, а также была ортогональна по отношению ко всем остальным функциям. Из этих условий определяются коэффициент $w_{06} = \sqrt{2} \operatorname{ctg} \theta = (3u+d)/2d$ и энергия гибридного состояния

$$\epsilon_{06} = \epsilon_p - (3u+d)^2 V_1/d^2. \quad (10.3)$$

Этот замечательный по простоте результат имеет границы применимости, определяемые неравенством $-d < 3u < d$. Полученную энергию мы должны добавить в равенство (10.2) к энергии гибридного состояния оборванной связи, занятого двумя электронами, и вычесть из энергии аналогичного незаполненного состояния. Результаты расчета для кремния приведены на рис. 10.4.

Из приведенных результатов следует, что поверхностный атом, гибридное состояние оборванной связи которого занято двумя электронами, смещается до тех пор, пока это состояние почти полностью не превратится в s -состояние. Предсказываемая величина смещения внутрь кристалла для атома, гибридное состояние которого незаполнено, не столь велика. Минимум энергии соответствует значению

$$u/d = -6V_1/(18V_1 + C), \quad (10.4)$$

что для кремния составляет $-0,12d$. (Отметим, что формула для минимума энергии гибридного состояния получается заменой V_1 на $-V_1$ в равенстве (10.4).) Большинство сделанных здесь приближений приводит к завышенной оценке величины смещений. Поэтому Харрисон [233] предложил, что смещения равны $-d/3$ и $+d/3$ соответственно для обоих атомов. Эти смещения показаны на рис. 10.5. Более поздние расчеты, выполненные Чади [237], основаны в сущности на тех же самых представлениях, но вычисление электронной энергии выполнено более тщательно. Чади рассмотрел кристалл кремния в виде пластинки с поверхностями (111). Затем он произвел детальный расчет энергий занятых электронных состояний и просуммировал эти энергии. Этот более полный расчет показывает, что минимуму энергии соответствуют смещения, показанные стрелками на рис. 10.4. По-видимому, смещения атомов не являются такими большими, как предполагал Харрисон, однако физическая причина реконструкции совпадает с описанной здесь, а величины смещений все же гораздо больше, чем считалось первоначально. Возможно, что ошибка в расчете связана с тем, что направления гибридных орбиталей для связей, направленных внутрь, выбирались лежащими вдоль этих связей, а не определялись вариационным методом.

Получившаяся картина реконструкции поверхности (111), соответствующая большим чередующимся смещениям атомов,

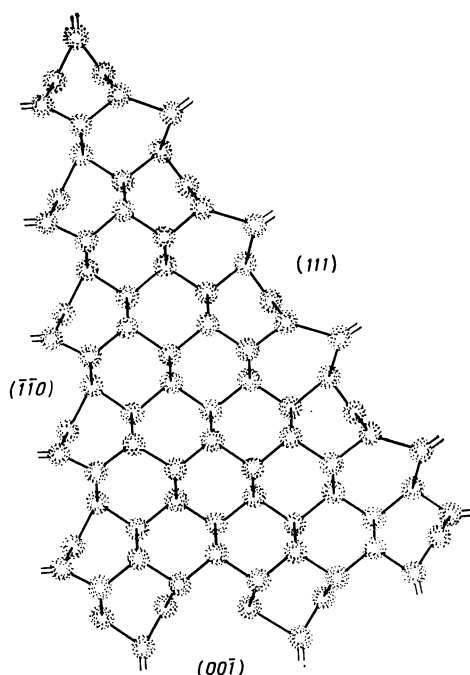


Рис. 10.5. Реконструированные поверхности гомеоплярного полупроводника. Геометрия кристалла перед реконструкцией совпадает с показанной на рис. 10.1, однако допускается релаксация поверхностных атомов. Положения угловых атомов весьма произвольны. Гибридные состояния оборванных связей, занятые двумя электронами, изображены двойными линиями. Реконструкция реальной поверхности $(00\bar{1})$ является, вероятно, некоторым вариантом реконструкции, показанной на этом рисунке. Один из возможных вариантов реконструкции приведен на рис. 10.8.

показана на рис. 10.5. Поверхностную конфигурацию, соответствующую этой модели, не так легко предсказать. Эксперимент же дает структуру (2×1) , показанную схематически на рис. 10.6.

Следует отметить, что приведенные здесь чисто теоретические построения равным образом согласуются и с другими поверхностными конфигурациями, соответствующими чередующимся смещениям атомов. Наиболее очевидный вариант можно получить из структуры, показанной на рис. 10.6, смещая попеременно горизонтальные ряды атомов на одну постоянную решетку влево. Каждый темный кружок будет по-прежнему иметь в качестве ближайших соседей четыре светлых и два темных кружка. Соответствующая же поверхностная конфигурация будет типа (2×2) с четырьмя атомами в поверхностной элемен-

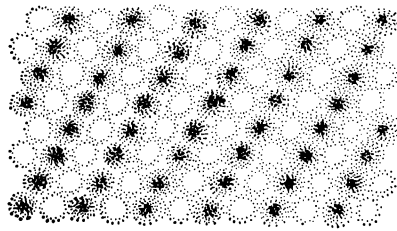


Рис. 10.6. Поверхностная сверхструктура (2×1) на реконструированной (111) поверхности кремния, предложенная в работе [236]. Темные кружки представляют поверхностные атомы, сместившиеся внутрь кристалла. Остальные атомы смещены наружу.

тарной ячейке. Чтобы сравнить относительные энергии, соответствующие этим двум или каким-либо другим конфигурациям, необходимо осуществить дальнейший расчет упругой и электростатической энергий. На поверхности (111) отожженного кремния наблюдается и более сложная структура (7×7). Мы вернемся к ее обсуждению в разд. 10.4.

Поверхность (110)

Хотя минимальной энергией обладает поверхность (111), для гомеоплярных полупроводников можно экспериментально получить и поверхности с другой ориентацией, а именно (110) и (100). При анализе реконструкции этих поверхностей предположим, что, как и в случае поверхности (111), смещения атомов определяются энергией дегибридизации. Таким образом, без дальнейших расчетов мы можем предсказать, каков будет характер реконструкции.

Рассмотрим вначале поверхность (110). Такую ориентацию имеет поверхность, параллельная плоскости чертежа на рис. 10.1. Видно, что поверхностные атомы образуют горизонтально лежащие зигзагообразные цепочки ближайших соседей. Такие цепочки хорошо видны сбоку, со стороны поверхности ($\bar{1}\bar{1}0$), изображенной в левой части рис. 10.5. Каждый поверхностный атом связан с двумя другими, лежащими внутри кристалла, и с одним атомом, расположенным ниже поверхности. Оставшаяся гибридная орбиталь оборванной связи не перпендикулярна поверхности, но, как и в случае поверхности (111), на каждый поверхностный атом приходится по одному гибридованному состоянию оборванной связи, поэтому можно ожидать, что произойдет переход типа Яна — Теллера. Поочередное смещение атомов вверх и вниз на поверхности (110) приводит к простому повороту атомной цепочки, как показано на рис. 10.5. Там мы предположили, что поворот достаточно велик для того, чтобы перевести одну половину атомов в плоскость ближайших сосе-

дей. Это снова может привести к завышенной оценке смещений. Гибридизованные состояния оборванных связей этих атомов становятся чистыми состояниями p -типа и останутся незанятыми. У другой половины атомов угол между связями становится равным 90° , что приводит к небольшому смещению цепочки. Эти смещения не меняют трансляционной симметрии поверхности, однако исчезают плоскости скольжения, поэтому эти смещения можно обнаружить с помощью дифракции медленных электронов.

Поверхность (100)

Приступим теперь к изучению поверхности (100). Здесь проявляется новая особенность. Нереконструированная поверхность (100) была рассмотрена Аппельбаумом, Бараффом и Хаманном [238], поэтому мы просто дадим объяснение тем результатам, которые они получили с помощью детального расчета. Каждый атом на поверхности (100) связан только с двумя атомами, лежащими ниже поверхности, и на первый взгляд мы должны были бы ожидать наличия двух гибридизованных орбиталей оборванных связей, торчащих, как уши кролика, над каждым поверхностным атомом. Однако любая линейная комбинация этих двух орбиталей по-прежнему будет ортогональна гибридизованным орбиталям, соответствующим неразорванным связям. Поэтому соответствующую линейную комбинацию следует находить путем вариационного расчета, аналогично тому как мы получили связывающие орбитали в объеме полупроводника. Этот расчет приводит к одной гибридизованной орбитали $|d\rangle = (|s\rangle + |p\rangle)/\sqrt{2}$, перпендикулярной поверхности и направленной наружу, и одной чистой p -орбитали, лежащей в плоскости поверхности и перпендикулярной оставшимся трем орбиталям. Энергия состояния, соответствующего орбитали, перпендикулярной поверхности, меньше энергии состояния, соответствующего орбитали, лежащей в плоскости поверхности. Поэтому, как и в случае реконструированных поверхностей (111) и (110), мы можем ожидать, что первое из указанных состояний будет занято двумя электронами, а последнее останется незаполненным. Даже в отсутствие реконструкции основное состояние атома на поверхности (100) является невырожденным, и, следовательно, переход Яна — Теллера отсутствует. Однако можно ожидать, что поверхностные атомы будут смещаться наружу так, чтобы угол между связями был близок к 90° , как показано в нижней части рис. 10.5. Это смещение вообще не меняет симметрии поверхности и не может объяснить экспериментально наблюдаемую реконструкцию типа (2×1) на этой поверхности (Шлиер и Фарнсворт [230]).

С точки зрения Шлиера и Фарнсворта, реконструкция по-

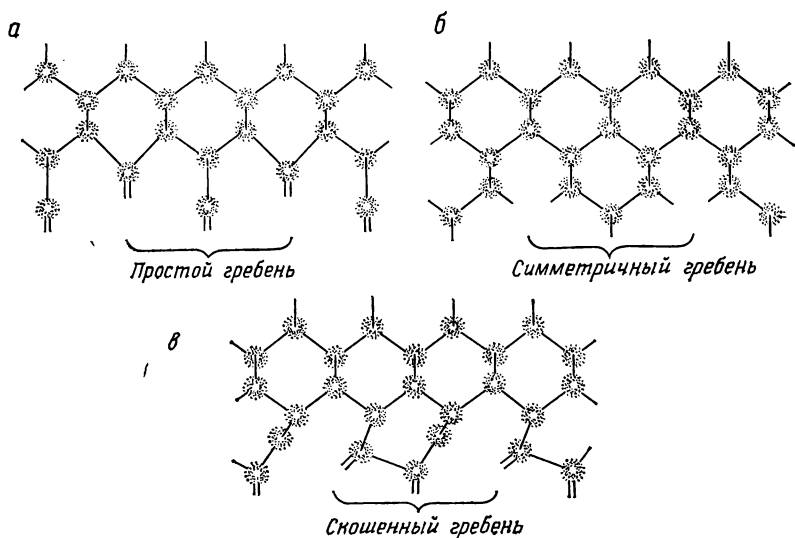


Рис. 10.7. Возможные способы реализации сверхструктуры (2×1) на поверхности (100) гомеоплярных полупроводников. Конфигурации простых гребней (а) соответствует в рамках используемого в настоящей книге приближения та же самая энергия, что и нереконструированной поверхности, изображенной на рис. 10.1. Удаление всех поверхностных атомов из структуры (а) приводит к образованию конфигурации симметричных гребней (б). Однако эта конфигурация неустойчива относительно сжатия гребней, изображенного на рис. в. Расчет энергии для конфигурации скошенных гребней дает ту же самую энергию, что и для конфигурации простых гребней (а), за исключением возможного отличия на величину упругой энергии. Эксперимент свидетельствует в пользу третьего варианта реконструкции (см. рис. 10.8), которому приблизительно соответствует та же самая энергия. Конфигурация простых гребней, по-видимому, реализуется в ионных полупроводниках.

верхности в этом случае связана с тем, что соседние поверхностные атомы сближаются и образуют связи друг с другом. Однако такая реконструкция представляется маловероятной, так как все низкоэнергетические гибридные состояния оборванных связей заняты, а все высокоэнергетические свободны. Поэтому связь не может образоваться без перехода электронов на высокоэнергетические состояния. Энергия такого состояния не была вычислена, однако кажется маловероятным, чтобы оно было энергетически выгодным. Следовательно, мы должны рассмотреть другие возможные способы реконструкции, одним из которых является модель чередующихся вакансий, предложенная Филлипсом [239].

Замечательным является тот факт, что если мы, к примеру, удалим поочередно часть поверхностных атомов, как показано

на рис. 10.7а, то число оборванных связей останется неизменным. Таким образом, при отсутствии релаксации поверхностная энергия останется той же самой. Далее, если мы предположим, что в соответствии с ранее сделанным предположением имеет место релаксация наружу, то и изменение упругой энергии будет тем же самым. Поэтому мы не можем определить, какая структура обладает минимальной энергией. Поверхностная энергия, приходящаяся на один атом, будет равна сумме упругой энергии и половины энергии обоих разорванных связей за вычетом выпрышка в энергии при дегибридизации и релаксации ($4\epsilon_n - 2\epsilon_p - 2\epsilon_s = \epsilon_p - \epsilon_s = 4V_1$).

Еще один вариант реконструкции типа (2×1) на поверхности (100) можно получить, если удалить все поверхностные атомы, показанные на рис. 10.7,а. Получившаяся поверхностная конфигурация изображена на рис. 10.7,б. Число разорванных связей опять не меняется, однако теперь на каждый атом с двумя гибридованными орбиталями оборванных связей приходится два атома, каждый из которых обладает одной гибридованной орбиталью оборванной связи. Поэтому характер реконструкции будет иным. У атомов с одной гибридованной орбиталью оборванной связи эта орбиталь ориентирована по направлению $[111]$ (в рассматриваемом случае $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ или $[1\bar{1}\bar{1}]$), а сами атомы, как и на поверхности (111), сместятся поочередно внутрь и наружу (см. рис. 10.7,в). В то же самое время все поверхностные атомы с двумя гибридованными орбиталями оборванных связей сместятся наружу. При этом произойдет переход электрона от одного атома с единственной гибридованной орбиталью оборванной связи к другому такому же атому. Это также изображено на рис. 10.7,в. Заметим, что образующийся скошенный гребень может быть наклонен либо вправо, либо влево, и в плоскости реконструированной поверхности возникнет спонтанный электрический дипольный момент.

Исследование такой скошенной реконструкции представляет определенный интерес. Следует отметить, что каждый пребень ведет себя как в некотором смысле независимая единица (за исключением того, что между пребнями существует электростатическое взаимодействие) и каждый пребень может скашиваться по-своему, но при этом весь гребень, перпендикулярный к плоскости рисунка, должен скашиваться как целое. Электростатическая энергия делает более выгодным скашивание гребней в одном направлении, как показано на рис. 10.7,в. Заметим, что если гребень изменяет свой наклон, то при этом должен осуществляться перенос электронов в поперечном направлении. Также заметим, что поскольку гибридованные состояния оборванных связей на обоих сближившихся атомах заполнены двумя электронами, то по той же самой причине, по которой не долж-

на иметь место реконструкция, предложенная Шлиером и Фарн-свортом, между этими атомами не должна образовываться химическая связь.

Чтобы сравнить поверхностные энергии при скошенной и простой реконструкциях, изображенных на рис. 10.7, мы должны найти энергию релаксации пары атомов, имеющих по одной гибридизованной орбитали. Однако эта энергия равна $\epsilon_p - \epsilon_s = 4V_1$, т. е. в точности совпадает с энергией поверхностного атома, который был заменен этой парой. Таким образом, мы показали, что нереконструированная поверхность, изображенная на рис. 10.5, а также простая и скошенная (2×1) реконструированные поверхности имеют одинаковую энергию, за исключением возможного отличия на величину упругой энергии.

Судя по данным расчетов, выполненных к настоящему времени, имеется необычайно большое число возможных сверхструктур, соответствующих одной и той же энергии. Причина этого в основном заключается в том, что, как было указано после вывода равенства (10.1), поверхностная энергия для плоскости (100) в $\sqrt{3}$ раз больше поверхностной энергии для плоскости (111). Отсюда следует, что образование фасеток с ориентацией (111) на поверхности, усредненная ориентация которой равна (100), происходит без изменения энергии системы. Видно, что симметричную конфигурацию и конфигурацию со скошенными гребнями, показанные на рис. 10.7, можно рассматривать как системы фасеток с ориентацией (111), образованных на поверхности с меньшими значениями индексов. Очевидно, мы могли бы рассмотреть сверхструктуру (4×1) с удвоенными по высоте гребнями и в результате получили бы, что в пределах рассматриваемой нами точности такая сверхструктура имеет ту же самую энергию, что и предыдущая. Именно эксперимент заставляет нас выбрать сверхструктуру (2×1).

По-видимому, все возможные случаи ограничиваются сверхструктурами, представленными на рис. 10.7. Однако Вебб указал на еще одну, третью по счету, возможную конфигурацию (она обсуждается в работе Поппендика и др. [240]), в которой внутренний ряд атомов кремния в структуре простых гребней удален. Это соответствует образованию канавок с удвоенной глубиной, но с той же самой шириной (т. е. рядов двойных вакансий), что показано на рис. 10.8. Этот случай также является одним из вариантов образования фасеток с ориентацией (111), и ему соответствует приблизительно та же самая энергия. Из экспериментов по ДМЭ, проведенных Веббом, следует, что реализуется именно этот вариант, и, действительно, вполне правдоподобно, что такое проникновение электрической среды внутрь кристалла может понизить электростатическую энергию заряженной поверхности и стать энергетически выгодным.

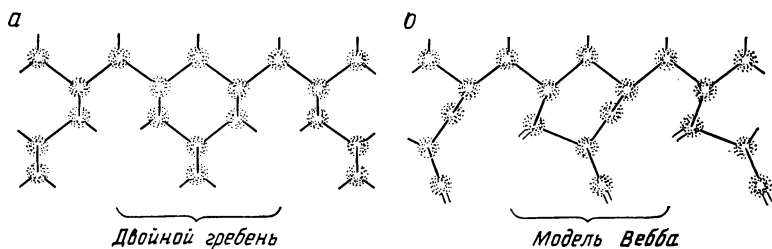


Рис. 10.8. Для образования структуры с двойными гребнями (а) необходимо разорвать то же самое число связей, что и для образования конфигурации простых гребней, изображенной на рис. 10.7. В такой структуре также может происходить реконструкция путем скашивания гребней (б). В настоящее время считается наиболее вероятным образование на поверхности (100) кремния именно такой структуры или ее модификации.

По-видимому, в пользу скошенной реконструкции и реконструкции типа Вебба свидетельствуют и эксперименты, о которых сообщил автору книги Дж. Е. Роу из фирмы «Белл телефон лабораториз». Он обнаружил, что в рассеянии электронов имеется значительная компонента диффузного рассеяния, причиной которого можно считать разупорядоченную ориентацию скошенных гребней, и что диффузное рассеяние исчезает при адсорбции водорода. В разд. 10.4 мы увидим, что водород, образуя на поверхности (111) химические связи с наполовину заполненными гибридованными состояниями оборванных связей, приводит к исчезновению сверхструктуры (2×1). Аналогично и в рассматриваемом случае адсорбция водорода должна привести к исчезновению схода гребней и возвращению обратно к гребням симметричной формы, показанным на рис. 10.7, б и 10.8, а.

Ионные полупроводники

Можно ожидать, что поверхность ионных полупроводников также реконструируется. В частности, на сколотой грани (110) возможны те же самые структурные превращения, что и на поверхности (110) гомеополярных полупроводников, показанной на рис. 10.5. При этом неметаллический атом смещается наружу, поскольку его гибридованное состояние заполнено двумя электронами. Гибридованная же орбиталь металлического атома является орбиталью чисто p -типа и остается незанятой, а сам атом смещается внутрь. Такая структурная перестройка была предложена Макрае и Гобели [241], и их аргументация в ее пользу была та же, что и приведенная выше. По-видимому, эта модель подтверждается недавним анализом экспериментальных данных, полученных методом ДМЭ (Любинский, Дьюк, Ли и Марк [242]).

Мы отмечали, что энергия плоской грани (111) ионных полупроводников выше, поскольку одна такая грань является чисто металлической, а другая — чисто неметаллической. Тем не менее существуют экспериментальные методы получения таких поверхностей. Нетрудно убедиться в том, что для того чтобы на указанных поверхностях не происходило накопления заряда, они не должны быть плоскими. Это и неудивительно. Можно воспользоваться этим соображением, чтобы ограничить возможную геометрию поверхности и даже выбрать простейшую геометрию из всех допустимых (Харрисон [243]). Однако мы не будем здесь подробно обсуждать эти результаты.

10.3. ИСЧЕЗНОВЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ И «ПИННИНГ» УРОВНЯ ФЕРМИ

Спонтанное понижение симметрии поверхности путем поверхностной реконструкции является характерной чертой твердых тел с ковалентной связью и не является общим свойством других типов твердых тел (реконструкция происходит и на поверхностях некоторых переходных металлов). Интересно попытаться понять причину такой реконструкции. Реконструкция имеет также важные следствия. Перед реконструкцией на поверхности имеются гибридные состояния оборванных связей с энергией ϵ_n , и можно ожидать, что эта энергия лежит вблизи или в самой запрещенной зоне между валентной зоной и зоной проводимости, как показано на рис. 3.3, а. На рис. 10.9 мы перерисовали часть этой диаграммы энергетических уровней с параметрами, соответствующими кремнию. Ширина запрещенной зоны, показанной между потолком валентной зоны и зоной проводимости, взята из эксперимента. Она немного меньше, чем получается при расчете с используемыми нами параметрами. Малая ширина запрещенной зоны приводит к появлению гибридных состояний в зоне проводимости.

Основное воздействие реконструкции сводится к расщеплению гибридного состояния оборванной связи на состояния с энергиями ϵ_s и ϵ_p , расположенные вдали от запрещенной зоны. Конечно, в эту упрощенную модель следует ввести поправки, но мы не думаем, что они существенно изменят основной результат: реконструкция устраняет в запрещенной зоне все гибридные состояния оборванных связей, смещая их глубоко в валентную зону и зону проводимости.

Это предположение (Харрисон [244]) находится в противоречии с традиционными представлениями. Ранее экспериментально было выяснено, что вблизи поверхности полупроводника, находящегося в контакте с металлом, отсутствуют носители заряда, даже если полупроводник легирован. То же самое обнару-

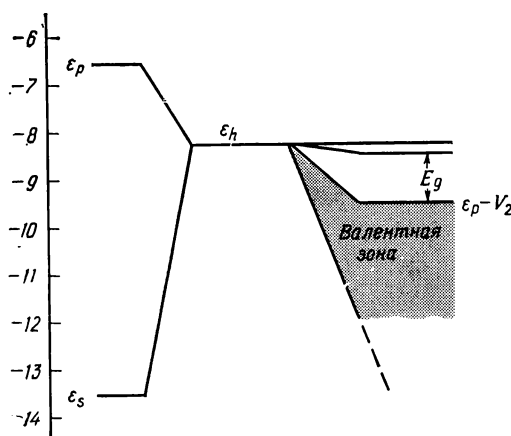


Рис. 10.9. Диаграмма энергетических уровней кремния, на которой показана энергия гибридных состояний оборванных связей, лежащая несколько выше дна зоны проводимости. Реконструкция приводит к расщеплению каждого такого уровня на два уровня, лежащих далеко от запрещенной зоны, причем на уровне с энергией ϵ_s находятся два электрона, а другой уровень с энергией ϵ_p является незанятым. В общем случае следует ожидать, что эти уровни будут выталкиваться из запрещенной зоны.

жились и вблизи поверхностей гомеополярных полупроводников, не находящихся в контакте с металлом; это явление было названо «пиннинг» уровня Ферми по причинам, которые будут понятны позднее. Отсутствие носителей заряда было объяснено Бардином [245], который предположил, что в середине запрещенной зоны существуют поверхностные электронные состояния и любые носители на поверхности захватываются этими состояниями; это объяснение относится также к эффектам «изгиба зон» и создания «барьера Шоттки», которые будут вкратце обсуждены ниже. Это привело к всеобщему убеждению, что поверхностные состояния в середине запрещенной зоны действительно должны быть, несмотря на то что никому не удалось доказать их существование прямым способом. Однако та же самая реконструкция, которая устраняет гибридные состояния оборванных связей, может также устранить и носители заряда в приповерхностном слое (Харрисон [244]). Например, при смещении атомов наружу от поверхности может происходить объединение электронов проводимости в пары, и при этом высокоэнергетическое p -состояние оборванной связи, оставшееся незаполненным, превращается в заполненное низкоэнергетическое s -состояние. Если бы это происходило на границе между двумя поверхностными доменами, показанными на рис. 10.10, то такое смещение атомов не привело бы даже к существенному измене-

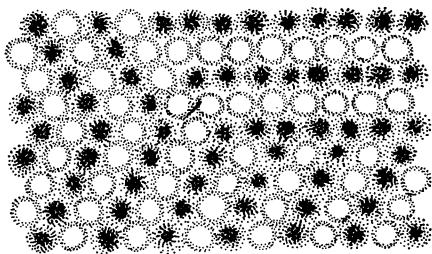


Рис. 10.10. Поверхностная сверхструктура (2×1), образующаяся в результате реконструкции, по-видимому, разделена на домены различной ориентации. В такой сверхструктуре возможна переориентация атомов на границе доменов без заметных изменений электростатической энергии.

нию энергии электростатического взаимодействия. Точно так же поверхностная реконструкция полупроводника p -типа должна приводить к исчезновению дырок в приповерхностной области.

Механизм этих процессов можно понять, используя диаграмму энергетических уровней, показанную на рис. 10.11. (Подробности можно найти в работе Маккелви [246], стр. 485). На рис. 10.11 изображена зонная структура полупроводника n -типа, в объеме которого распределены положительно заряженные доноры. Электроны заполняют гибридные состояния оборванных связей, и в результате образуется отрицательный поверхностный заряд. Доноры заряжены положительно, поскольку отрицательные носители, компенсирующие заряд доноров, отсутствуют. При указанном распределении заряда образуется потенциальный барьер, задерживающий дрейф электронов объема к поверхности. В случае контакта полупроводника с металлом этот потенциальный барьер называется *барьером Шоттки*. В области обеднения электронами вблизи поверхности уровень Ферми фиксирован («пиннинг» уровня Ферми) в середине запрещенной зоны. Толщина области, в которой отсутствуют свободные носители, зависит от концентрации доноров и может значительно превосходить постоянную решетки. Количественное описание такой структуры несложно (см. работу Маккелви [246]); детали расчета здесь несущественны.

Указанный механизм обеднения приповерхностной области носителями является частным случаем более общего явления. В числе других примеров можно указать на исчезновение состояний (и соответственно носителей) в запрещенной зоне в аморфных полупроводниках, которое впервые было рассмотрено в работе Андерсона [247]. В общем случае можно представить себе следующую картину. Электрон, участвующий в проводимости, — это электрон, находящийся в антисвязывающем состоянии. Система стремится понизить свою энергию таким

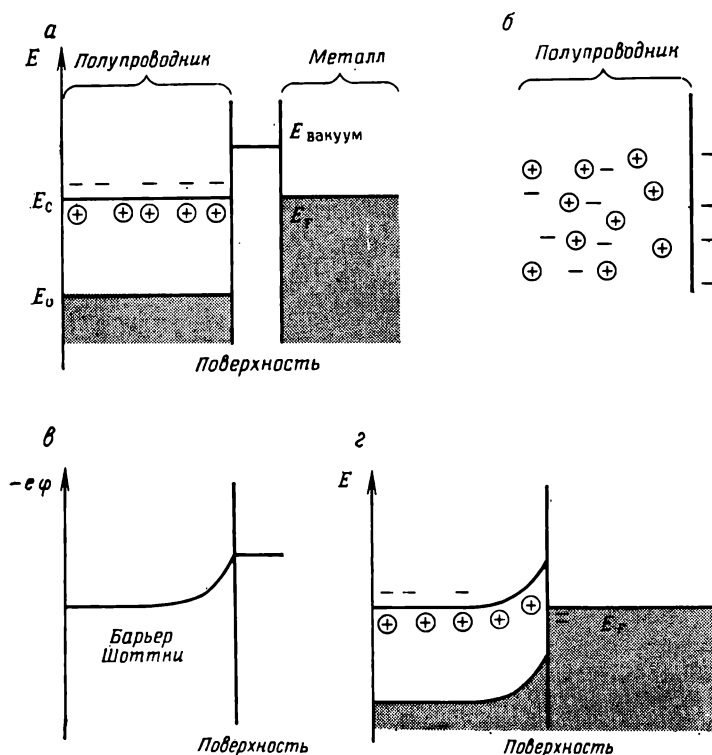


Рис. 10.11. Вначале представим себе, что энергии потолка валентной зоны и дна зоны проводимости (E_v и E_c соответственно) не меняются вплоть до самой поверхности, как показано на рис. а. Энергия удаленного от поверхности неподвижного электрона, равная $E_{\text{вакуум}}$, лежит выше. Знаком \oplus изображены ионизованные доноры внутри вещества, а знаком $-$ обозначены электроны, которые они отдали в зону проводимости. Если бы полупроводник был в электрическом контакте с металлом, то происходило бы перераспределение электронов до тех пор, пока уровень Ферми E_F , отделяющий в металле занятые уровни энергии от незанятых, не оказался бы вблизи дна зоны проводимости полупроводника. Тогда исчезновение свободных электронов вблизи поверхности вследствие поверхностной реконструкции (б) привело бы к возникновению на поверхности слоя электрических диполей, создающего потенциальный барьер или барьер Шоттки (в). А наличие этого барьера в свою очередь привело бы к изгибу зон (г). В этом случае можно было бы сказать, что на поверхности происходит пиннинг уровня Ферми в середине запрещенной зоны, в то время как внутри кристалла уровень Ферми находится вблизи дна зоны проводимости.

образом, чтобы рассматриваемый электрон оказался в состоянии с более низкой энергией. Аналогично дырка представляет собой пустое связывающее состояние, и система стремится к тому, чтобы это состояние было заполнено электроном. Как мы

указывали выше, вблизи поверхности кристалла или в объеме аморфного полупроводника атомы могут смещаться таким образом, чтобы указанная ситуация могла реализоваться. Если, как в случае контакта металл — полупроводник, на поверхности имеются чужеродные атомы, они стремятся образовать такую связь, чтобы вблизи поверхности свободных носителей не было. Только в почти идеальных полупроводниках сохраняется высокоэнергетическое состояние, соответствующее свободным носителям. Действительно, именно легированный полупроводник, имеющий свободные носители, ведет себя таким странным образом: наличие приповерхностной области, в которой отсутствуют носители, является для него нормальным состоянием. Тот же самый эффект лежит в основе хорошо известного явления, заключающегося в том, что окрашенные материалы на солнце (и вообще на свету) выгорают. При этом происходят такие реакции и перестройки, которые стремятся понизить энергию заполненных состояний и одновременно повысить энергию пустых состояний. Таким образом, ширина запрещенной зоны, т. е. щель между заполненными и незаполненными состояниями, увеличивается до тех пор, пока не исчезнет поглощение света в видимой части спектра.

В ионных полупроводниках этот механизм работает не столь эффективно. Для того чтобы превратить незаполненные гибридные состояния на поверхности GaAs в гибридные состояния с двумя электронами, необходимо поместить по два электрона в каждое гибридное состояние атома галлия, что энергетически невыгодно. Действительно, недавние эксперименты Чая, Бабалолы, Сукегавы и Спайсера [248] указывают на то, что на поверхности GaP в вакууме пиннинг уровня Ферми *отсутствует*. Тем не менее на границе GaP — металл барьер Шоттки может иметь место. Ответственными за этот эффект считаются «индуцированные металлом» поверхностные состояния (обсуждаются в разд. 18.6.), однако вполне возможно, что барьер Шоттки возникает просто из-за внедрения атомов металла в полупроводник или наоборот.

Удаление гибридных состояний оборванных связей из запрещенной зоны не мешает, а фактически способствует появлению в запрещенной зоне поверхностных состояний другого типа. Эти состояния *называются состояниями связей, направленными внутрь*. Дегибридизация, при которой энергия гибридных состояний оборванных связей падает вплоть до энергии *s*-уровня, одновременно повышает энергию гибридных состояний связей, направленных внутрь, до значения энергии *p*-уровня. Возможно, что при этом образуются состояния, лежащие чуть выше потолка валентной зоны, однако ясности в этом вопросе нет. Чтобы могли образоваться поверхностные состоя-

ния, среднее увеличение энергии гибридизованных состояний связей, направленных внутрь, должно быть достаточно большим по сравнению с энергией металлической связи, характеризующей взаимодействие связей, направленных внутрь, с объемом образца. Эксперименты по фотоэмиссии (см., например, работу Вагнера и Спайсера [249]) подтвердили наличие состояний, лежащих чуть выше потолка валентной зоны. Это указывает на то, что поверхностные состояния, соответствующие связям, направленным внутрь, действительно образуются. Можно считать, что эти состояния первоначально находились в полностью заполненной валентной зоне, а затем были вытолкнуты из нее в запрещенную зону. Причем эти поверхностные состояния сохраняют все свои электроны и поэтому остаются заполненными. Таким образом, они не влияют на пиннинг уровня Ферми. Возможно также, что аналогичные незаполненные состояния отщепляются от дна зоны проводимости.

10.4. АДсорбция атомов и РЕКОНСТРУКЦИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ СВЕРХСТРУКТУРЫ (7×7)

Химическая связь с гибридизованными орбиталями оборванных связей

Адсорбция атомов на поверхности может привести к существенным изменениям картины реконструкции и электронных поверхностных состояний, поскольку адсорбированные атомы вступают в химическую связь с гибридизованными орбиталями оборванных связей. Очевидно, что такая ситуация реализуется для простейшего случая адсорбции атомов водорода на поверхности (111) кремния (см. работу Айбаха и Роу [250]). Рассмотрим модель, в которой каждый атом водорода находится над одним из поверхностных атомов и вступает в химическую связь с гибридизованной орбиталью оборванной связи этого атома. При этом связывающее состояние рассматриваемого поверхностного атома оказывается занятым двумя электронами, что приводит к устранению причины реконструкции. Такая модель согласуется с экспериментами Айбаха и Роу, в которых они обнаружили, что монослой адсорбированных атомов приводит к исчезновению сверхструктуры (2×1) на реконструированной поверхности, и с их объяснением этого явления.

Энергия электронного состояния атома водорода очень мала по сравнению с энергией гибридизованного состояния оборванной связи, поэтому энергия связывающего состояния будет лежать вблизи уровня энергии водорода, а энергия соответствующего антисвязывающего состояния будет выше энергии указанного гибридизованного состояния. Аналогичное рассмотрение

справедливо и для атомов галогенов, которые адсорбируются точно так же. Адсорбция атомов щелочных металлов происходит подобным же образом с той лишь особенностью, что энергия связывающего состояния лежит в этом случае вблизи энергии гибридного состояния оборванной связи и определяется именно этой энергией. Это связано с тем, что энергия электронного состояния щелочного металла, по-видимому, лежит значительно выше энергии указанного гибридного состояния.

Интересно также изучить случай частичного покрытия, т. е. когда на каждый поверхностный атом приходится менее одного адсорбированного атома. Когда адсорбированный атом образует химическую связь с гибридной орбиталью оборванной связи, то в некоторых узлах, которые в противном случае были бы заряженными, образуются нейтральные поверхностные «молекулы» (см. рис. 10.6). Нейтральным может стать узел любого типа, однако из электростатики следует, что энергетически выгодной является ситуация, когда нейтральность имеет место почти с одинаковой вероятностью на узлах обоих типов. Таким образом, плотность и высокоэнергетических, и низкоэнергетических гибридных состояний на поверхности должна уменьшаться с ростом степени покрытия. Наличие электростатических сил приводит к образованию на поверхности конденсата в виде «поверхностных капель» нейтральных узлов, оставляя в других местах сверхструктуру (2×1) нетронутой.

Мы видели, что адсорбция на поверхности (111) кремния атомов I и VII групп ОПСЭ приводит почти к одним и тем же эффектам. По-видимому, это относится также и к адсорбированным атомам II, VI и III, V групп: в общем случае процессы адсорбции элементов n -й и $(8-n)$ -й групп одинаковы.

Именно в рассматриваемом аспекте в работе Айбаха и Роу [251] экспериментально изучена адсорбция кислорода, являющегося элементом VI группы, хотя они и исследовали адсорбцию на поверхности, подвергнутой отжигу и претерпевшей реконструкцию типа (7×7) , которую мы до сих пор еще не рассматривали. Если же по-прежнему исходить из поверхностной сверхструктуры типа (2×1) , то сразу же напрашивается два возможных варианта атомной адсорбции. Во-первых, это непосредственное связывание атома кислорода с одним из атомов кремния, который имеет гибридное состояние оборванной связи, заполненное двумя электронами. Другим вариантом является образование *кислородного мостика* такого же типа, как в молекуле SiO_2 . Айбах и Роу рассмотрели второй вариант, однако отметили, что расстояние между ближайшими соседними атомами кремния на поверхности равно $3,84 \text{ \AA}$, в то время как наименьшее расстояние между атомами Si и O в молекуле SiO_2

равно лишь 1,6 Å, и поэтому образование кислородного мостика маловероятно. Действительно, при степенях покрытия менее одного мономолекулярного слоя полученные ими спектры весьма отдаленно напоминали спектры SiO_2 (хотя при более высоких степенях покрытия отмеченное сходство со спектрами SiO_2 наблюдалось). Таким образом, из двух указанных выше возможностей первая является предпочтительной. Третьей возможностью является адсорбция кислорода в виде молекул O_2 , которые при этом, по-видимому, ионизируются, превращаясь в O_2^- ; таким образом, в этом случае процессы адсорбции аналогичны адсорбции атомов хлора. В настоящее время эта возможность представляется вполне реальной.

Адсорбция по схеме «мостиков»

Адсорбция атома V группы происходит, по-видимому, следующим образом (см. работу Ландера и Моррисона [252]): атом образует химические связи с тремя соседними поверхностными атомами кремния, а оставшиеся два электрона этого атома образуют гибридованное состояние оборванной связи. По такой схеме происходит, например, адсорбция атомов фосфора. Аналогичная ситуация имеет место и при адсорбции алюминия, являющегося элементом III группы, с той лишь разницей, что гибридованное состояние оборванной связи у этого атома остается незаполненным. Межатомное расстояние в таком мостике равно межатомному расстоянию в молекуле, хотя углы между связями имеют другое значение. В действительности атом может расположиться над тремя поверхностными атомами двумя различными способами. В первом случае адсорбированный атом располагается прямо над поверхностным атомом, а во втором случае — сбоку от него. Последний вариант соответствует меньшим отклонениям углов между связями от равновесного значения и потому энергетически более выгоден. Кроме того, тот факт, что нецентральная силовая постоянная C_1 значительно меньше центральной силовой постоянной C_0 (это особенно проявляется в ионных полупроводниках), показывает, что на поверхности полупроводника энергетически наиболее выгодным типом деформации является изменение углов между связями.

Атомы III или V группы, адсорбированные на поверхности, нейтрализуют по три поверхностных атома, лежащих под ними, в то время как адсорбция атомов I и VII групп приводит к нейтрализации лишь одного атома. Это ведет к реконструкции, при которой адсорбированные атомы поочередно смещены внутрь и наружу. Следует ожидать, что все три атома, лежащие снизу, релаксируют таким образом, чтобы уменьшить отклонение углов между связями от равновесного значения. Возможно, что при

этом рассматриваемые атомы встроятся прямо в поверхность и будут стремиться поднять атомы, расположенные вокруг них. Степень покрытия, разумеется, ограничена возможностью поместить один адсорбированный атом на каждые три поверхностных атома. Дальнейшие ограничения могут возникать из-за упругих сил отталкивания между протяженными деформированными областями.

Если атомы перераспределяются в процессе диффузии, то можно ожидать, что адсорбированные атомы будут стремиться к замещению поверхностных атомов кремния, сохраняя таким образом тетраэдрическую структуру и разрушая сверхструктуру (2×1). При этом атом фосфора, выступающий в качестве примеси замещения, может рассматриваться просто как атом кремния, ядро которого содержит на один протон больше. Следовательно, фосфор ведет себя почти так же, как атом водорода, и стабилизирует поверхность точно таким же способом, делая поверхностные атомы нейтральными. Атом алюминия приводит к тем же самым эффектам, но в этом случае гибридное состояние оборванной связи остается пустым. Однако, чтобы указанное замещение могло осуществиться, необходима диффузия атомов, и, по-видимому, оно может возникать только при отжиге.

В заключение рассмотрим адсорбцию атомов четвертой группы. При этом наиболее важным случаем является адсорбция атомов кремния на кремнии, поскольку она реализуется естественным путем при диффузии атомов кремния вдоль поверхности. Можно ожидать, что в этом случае, как и при адсорбции атомов III и V групп, наиболее устойчивое положение соответствует расположению адсорбированного атома над тремя поверхностными. Адсорбированный атом образует связи с тремя гибридованными орбиталями оборванных связей, а одна его орбиталь остается ненасыщенной. Вокруг этого атома поверхность остается реконструированной по типу чередующихся смещений атомов внутрь и наружу. Следует ожидать, что энергия такого адсорбированного атома будет больше, чем энергия атомов на реконструированных участках, поэтому такие адсорбированные атомы при отжиге должны были бы исчезать. С другой стороны, поскольку при этом три гибридованные орбитали оборванных связей заменяются лишь одной, то поверхностная энергия при такой адсорбции может понизиться. В этом случае после отжига может возникать новая сверхструктура, образованная адсорбированными атомами. Поэтому такую возможность интересно исследовать.

Если поверхностную энергию действительно можно понизить добавлением атома на поверхность и последующей диффузией этого атома вдоль поверхности (предполагается, что рас-

считываемый атом отрывается от ступеньки или какой-либо другой неровности на поверхности), то можно поместить на поверхности возможно большее число атомов, чтобы насытить все оборванные связи. С другой стороны, между такими адсорбированными атомами будет возникать отталкивание, одним из механизмов которого является упругая деформация подложки. При полном насыщении оборванных связей обычно образуется сверхструктура (3×2) , однако эта сверхструктура не наблюдалась, по крайней мере на кремнии. Таким образом, выигрыш в энергии за счет адсорбции атомов, по-видимому, частично компенсируется энергией отталкивания. Равновесие же соответствует такой плотности адсорбированных атомов, при которой полная энергия минимальна. Однако, поскольку возможные местоположения адсорбированных атомов определяются узлами подложки, на поверхности образуется сверхструктура типа $(n \times m)$, соответствующая плотности адсорбированных атомов, близкой к оптимальной. Наше рассмотрение не позволяет предсказать сверхструктуру (7×7) . Тем не менее наличие такой сверхструктуры на поверхности кремния не вызывает удивления, как не вызывает удивления и то, что она отличается от сверхструктуры, образующейся после отжига на поверхности германия (также элемент IV группы).

Строить предположения о природе сверхструктуры (7×7) пока преждевременно. Тем не менее, используя модель вакансий, предложенную Ландером и Моррисоном [253], можно получить интересный результат. Вначале заполним все вакантные места атомами, чтобы получить плоскую структуру, а затем над каждым узлом, который в модели Ландера и Моррисона оставался вакантным, поместим еще по одному атому. При этом каждая элементарная поверхностная ячейка будет содержать 13 адсорбированных атомов (степень покрытия равна 80%) и 10 поверхностных атомов, не закрытых в процессе адсорбции.

10.5. ДЕФЕКТЫ И АМОРФНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Простейшим дефектом в полупроводниках является примесь замещения, обсуждавшаяся в разд. 6.5. Однако даже в чистых материалах существуют структурные дефекты, например точечные вакансии, междоузельные атомы, дефекты упаковки (которые были рассмотрены в конце разд. 3.1) и дислокации (см., например, книгу Киттеля [173], стр. 691). Концентрация дефектов всегда мала, но они могут весьма существенно изменять как свойства проводимости (одним из таких примеров является легирование), так и упругие свойства (например, дислокации).

Точечные вакансии подробно анализировались целым рядом исследователей (см., например, работы Луи, Шлютера, Чели-

ковского и Коэна [254], Уоткинса и Мессмера [255], стр. 133; обширнейшая библиография приведена в другой работе Мессмера и Уоткинса [256]). Точечные вакансии имеют по одному электрону в каждой гибридной орбитали, и можно ожидать возникновения реконструкции по тем же причинам, по которым она происходит на поверхности. Ян-теллеровское смещение здесь даже более вероятно, чем на поверхности, так как для точечной вакансии уширение в зоны отсутствует, и теорема Яна — Теллера применяется в этом случае прямо к вырожденному основному состоянию. Уоткинс и Мессмер обнаружили такие спонтанные деформации, которые понижают симметрию вакансии, имеющей в недеформационном состоянии тетраэдрическую симметрию. Они обнаружили ян-теллеровское смещение даже атома азота, выступающего в качестве примеси замещения в алмазе. Их результаты для этого случая крайне интересны и приведены на рис. 10.12.

Расчет Уоткинса и Мессмера основывался на обобщенном приближении Хюккеля, описанном в разд. 2.4. Они взяли определенный кластер из 35 атомов углерода, имеющий структуру алмаза, и диагонализовали результирующую матрицу гамильтониана, чтобы получить молекулярные орбитали и их энергии. Процедура Уоткинса и Мессмера аналогична той, что применяется при расчете энергетических зон ограниченной системы, а не бесконечного кристалла. Получившийся в результате расчета набор уровней приведен на рис. 10.12, а. Энергетическая диаграмма аналогична системе валентных зон и зон проводимости, но имеет также некоторое число гибридных состояний оборванных связей, образующихся из-за наличия поверхности кластера. (Можно убедиться простым подсчетом, что в этом случае в отличие от образца без поверхности число состояний, расположенных выше запрещенной зоны, не равно числу состояний ниже запрещенной зоны.) Рассчитанные ими гибридные состояния оборванных связей оказываются в валентной зоне. Далее Уоткинс и Мессмер заменили центральный атом углерода атомом азота, слегка сдвинув некоторые из уровней, как показано на рис. 10.12, б. В частности, ниже дна зоны проводимости появляется частично заполненный набор вырожденных состояний. При этом должны иметь место смещения Яна — Теллера, причем двух типов; вариант, показанный на вставке (в правом верхнем углу рис. 10.12) дает большее понижение энергии; сдвиг уровней, соответствующий такому смещению, показан на рис. 10.12, в. Видно, что вырожденный уровень расщепляется линейно со смещением, и это является движущей силой перехода.

Следует отметить одну особенность сдвига уровней. Уровень, поднимающийся при смещении, вскоре попадает в зону проводи-

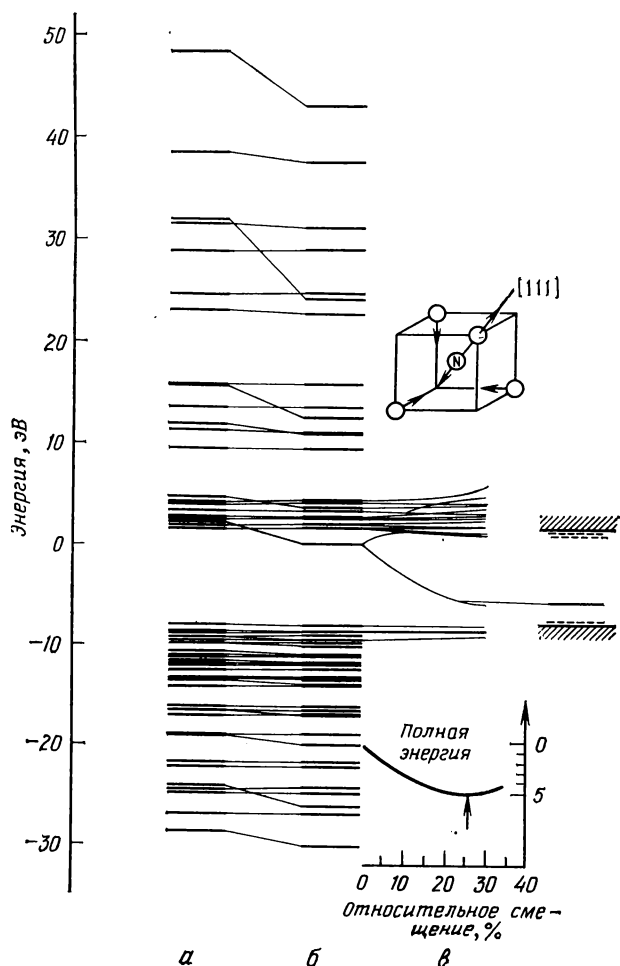


Рис. 10.12. *a* — энергии одноэлектронных молекулярных состояний для системы со структурой алмаза, состоящей из 35 атомов углерода. *б* — энергии для случая, когда центральным атомом является атом азота; релаксация отсутствует. *в* — эффект тригональной ян-теллеровской деформации, состоящей в смещении атома азота и его четырех ближайших соседей (см. вставку). (Данные взяты из работы [255].)

мости, и поэтому при детальном рассмотрении картина усложняется. Однако можно наблюдать, как «дух» смещающегося уровня движется в зоне проводимости, и полная энергия изменяется почти так же плавно, как если бы мы не учитывали в наших расчетах состояния в зоне проводимости.

Пожалуй, наиболее важным моментом является подтверждение того, что уровни в запрещенной зоне выталкиваются вверх или вниз в зависимости от того, заполнены они или пусты. Когда же состояния частично заполнены, то уровни расщепляются таким образом, чтобы образовать запрещенную зону. Это универсальное свойство обсуждалось в разд. 10.3, и, как уже было указано, оно очень важно для понимания свойств аморфных веществ. Может показаться, что с потерей кристаллической периодичности запрещенная зона, разделяющая валентную зону и зону проводимости, исчезнет. То, что этого не происходит, было показано последовательно, в два этапа. Вначале Веайри [257] показал, что в аморфном материале с топологической разупорядоченностью, но при условии, что каждый атом по-прежнему сохраняет тетраэдрическое окружение, запрещенная зона остается; ее существование не зависит от дальнего порядка в системе. В разд. 3.1 было показано, как можно построить такую топологически разупорядоченную систему. Там система была разупорядочена только в одном направлении. Очевидно, если система разупорядочена в трех измерениях, гибридизованные орбитали оборванных связей и изменения углов между связями должны привести к появлению состояний в запрещенной зоне, соответствующей идеальному кристаллу. Следующим шагом являлось предположение, что указанные состояния выталкиваются из запрещенной зоны; это эквивалентно образованию двухэлектронных состояний, предложенному Андерсоном [247]. Атомы, расположенные вблизи каждой гибридизованной орбитали оборванной связи, стремятся занять такие положения, чтобы сохранить запрещенную зону неизменной. С этой точки зрения свойства аморфных полупроводников и обычных стекол согласуются с существованием запрещенной зоны того же типа, которую они имеют в кристаллическом состоянии.

10.6. ПОРОГ ФОТОЭМИССИИ И ГЕТЕРОПЕРЕХОДЫ

На рис. 10.11 был показан резкий скачок энергетических уровней на границе раздела кристалл — вакуум. Определение величины разрыва зон является самостоятельной задачей как для границы кристалл — вакуум, так и для границы раздела между двумя кристаллами. Описание структуры электронных состояний с помощью метода ЛКАО позволяет определить энергетические уровни по значениям атомных термов, измеренных от уровня вакуума. Энергия терма равна взятой со знаком минус энергии, которую нужно затратить для того, чтобы оторвать электрон с данного атома и переместить его на бесконечность. Поэтому можно было надеяться, что вычисленная нами энергия какого-либо состояния, например потолка валентной зоны, будет

равна энергии, требуемой для перемещения электрона с рассматриваемого состояния на бесконечность. Конкретное значение энергии, соответствующее самому верхнему заполненному состоянию, называется *порогом фотоэмиссии*. Однако, как мы отмечали при обсуждении таблицы значений атомных термов (табл. 2.2), поправки, возникающие из-за наличия сил изображения, могут легко изменить порог фотоэмиссии, уменьшая его значение на 1,8 эВ и более, в зависимости от того, каким образом мы производим расчет. Кроме того, основным вкладом во взаимодействие, связанное с перекрытием волновых функций, которое обсуждалось в гл. 7, является кинетическая энергия, т. е. в результате возникает увеличение энергии электронов, что приводит к уменьшению порога фотоэмиссии. И наконец, реконструкция поверхности, которую мы обсуждали выше, приводит к появлению у поверхности дипольного слоя, что вызывает значительные изменения порога фотоэмиссии. Поскольку, как было обнаружено, отрицательно заряженные атомы смещаются наружу от поверхности, а положительно заряженные — внутрь, порог фотоэмиссии обычно увеличивается. Поэтому мы делаем вывод, что абсолютные значения рассматриваемых величин относительно уровня вакуума лишены смысла, и неудивительно, что численного согласия не наблюдается. Энергию потолка валентной зоны можно получить из равенства (6.2), записав его через энергии ковалентной и ионной связи, определяемые равенствами (4.18) и (4.19):

$$E_v = \frac{\epsilon_p^c + \epsilon_p^a}{2} - \sqrt{V_2^2 + V_3^2}. \quad (10.5)$$

Отсюда для кремния получаем значение —9,5 эВ, а наблюдаемое значение порога фотоэмиссии приблизительно равно 5 эВ (см. работу Гобели и Аллена [258]).

Хотя абсолютные значения лишены физического смысла, возможно, имеет смысл рассматривать относительные значения, т. е. изменения рассматриваемых величин при переходе от одного вещества к другому. В табл. 10.1 приведены значения энергий потолка валентной зоны E_v , полученные из равенства (10.5); они будут использоваться также и для других задач. На рис. 10.13 сопоставлены экспериментальные значения порога фотоэмиссии Φ , собранные Чирачи (Харрисон и Чирачи [19]), и значения из табл. 10.1, которым они должны соответствовать в этой простейшей модели. Анализируя приведенный набор значений, можно сказать, что, по крайней мере для ионных полупроводников, такое соответствие наблюдается, а именно, эти значения отличаются на некоторую аддитивную постоянную. Отсюда следует эмпирическое правило

$$\Phi = |E_v| - 3,8 \text{ эВ}. \quad (10.6)$$

Таблица 10.1

Энергия потолка валентной зоны E_v , вычисленная из (10.5); ширина запрещенной зоны, соответствующая прямому переходу E_0 и непрямому переходу E_g ; длина связи d

Вещество	$-E_v$, эВ	E_0 , эВ	E_g , эВ	d , Å
C	15,91	—	5,5	1,54
BN	16,16	—	—	1,57
BeO*	16,27	—	—	1,65
Si	9,50	4,18	1,13	2,35
AlP	10,03	—	—	2,36
Ge	9,12	0,89	0,76	2,44
GaAs	9,53	1,52	—	2,45
ZnSe	10,58	2,82	—	2,45
CuBr	11,90	—	—	2,49
Sn	8,04	—	—	2,80
InSb	8,41	0,24	—	2,81
CdTe	9,32	1,60	—	2,81
AgI	10,49	—	—	2,80
SiC	12,56	7,75	2,3	1,88
BP	11,81	—	—	1,97
AlN*	13,84	—	—	1,89
BeS	12,05	—	—	2,10
BAs	11,17	—	—	2,07
GaN*	13,66	—	—	1,94
BeSe	11,19	—	—	2,20
ZnO*	15,58	3,40	—	1,98
CuF	18,41	—	—	1,84
InN*	13,00	—	—	2,15
BeTe	10,00	—	—	2,40
AlAs	9,57	2,90	2,17	2,43
GaP	10,00	2,77	2,38	2,36
ZnS	11,40	3,80	—	2,34
CuCl	13,11	—	—	2,34
AlSb	8,67	2,5	1,87	2,66
InP	9,64	1,37	—	2,54
MgTe*	9,33	—	—	2,76
CdS	11,12	2,56	—	2,53
GaSb	8,69	0,81	—	2,65
InAs	9,21	0,42	—	2,61
ZnTe	9,50	2,39	—	2,64
CdSe*	10,35	1,84	—	2,63
CuI	10,62	—	—	2,62

Примечания: значения E_0 и E_g взяты из работы Филлипса [26], и Лаваэтца [71]. Исключением являются значения этих величин для AlAs, вычисленные Динглом, Вигманом и Хенри [259].

* Структура вюрцита. В точке Г все три зоны расщеплены. Приведенные здесь значения соответствуют центру тяжести.

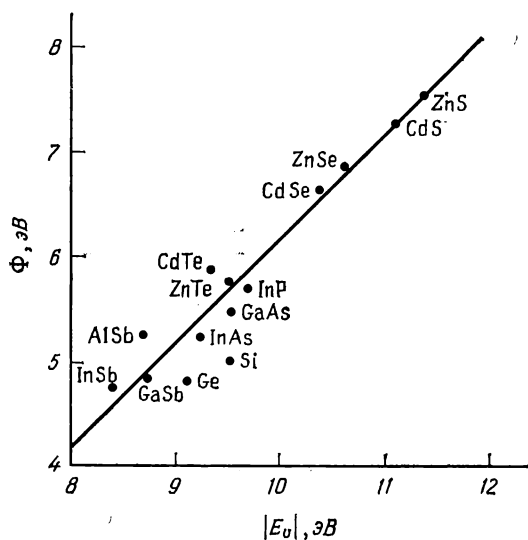


Рис. 10.13. Зависимость экспериментальных значений порога фотоэмиссии от энергии потолка валентной зоны, рассчитанной по формуле (10.5). Прямая линия соответствует эмпирической зависимости (10.6). Экспериментальные значения взяты из работ [258, 260, 261, 293].

Таким образом, несмотря на большие и совершенно реальные поправки, теоретические значения E_v довольно хорошо описывают относительные величины наблюдаемых значений порога фотоэмиссии.

Сразу же следует отметить, что ожидаемые поправки, обусловленные наличием дипольного слоя, различны для различно ориентированных кристаллических граней, что связано например, с различным типом реконструкции этих граней. Фактически порог фотоэмиссии для различных граней может иметь значения, отличающиеся на величину порядка 1 эВ. (Энергия, требуемая для того, чтобы перенести электрон на бесконечность, не может отличаться для двух различных граней, если обе эти грани относятся к одному и тому же образцу, поскольку действующее электрическое поле вокруг образца должно компенсировать эти различия. Однако на экспериментальные результаты это поле не влияет.) Все измерения для ионных материалов были выполнены на поверхности (110), поэтому использование единственной константы в выражении (10.6) было законным. Однако для кремния и германия эксперименты выполнялись на поверхности (111), и видно, что полученные значения действительно не лежат на прямой для ионных кристаллов. Для этих веществ лучшее согласие дает константа 4,4 эВ, а не 3,8 эВ.

Основные закономерности, наблюдаемые в ионных полупроводниках, заключаются в увеличении порога фотоэмиссии как с ростом степени ионности, так и при уменьшении степени металличности. Точнее говоря, порог фотоэмиссии определяется в основном энергией p -состояния неметаллического атома, а энергия p -состояния атома металла играет второстепенную роль.

Возможно, даже более интересным является наличие разрыва зон в *гетеропереходе*, т. е. контакте между двумя различными полупроводниками, который используется в электронных приборах. Предсказываемое значение разрыва потолка валентной зоны (см. работу Харрисона [262]) было получено простым вычитанием соответствующих значений из табл. 10.1. При этом разрыв зон проводимости получается автоматически, если учесть различную ширину запрещенной зоны по обе стороны от перехода. В твердых растворах ширину запрещенной зоны в некоторой конкретной точке зоны Бриллюэна можно найти методом интерполяции, используя значения из табл. 10.1. (Если в твердом растворе наблюдается превращение материала с прямым переходом в материал с непрямым переходом, что имеет место в системе $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, то результирующую ширину запрещенной зоны методом интерполяции получить невозможно.) Экспериментальных данных по этому вопросу пока немного, однако все имеющиеся данные (приведенные в табл. 10.2) подтверждают выводы теории.

Таблица 10.2

Разрывы зон проводимости и валентных зон для гетеропереходов $S-S'$

S	S'	$E_v - E'_v$		$E_c - E'_c$	
		Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент
Ge	Si	0,38	$0,24 \div 0,17$	0,01	$-0,12 \div -0,19$
Ge	GaAs	0,41	$0,36 \div 0,76$	-0,35	$-0,40 \div 0$
GaAs	$\text{Ga}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{As}$	0,01	0,03	-0,24	-0,22
InP	CdS	1,48	1,63	0,29	0,56

Примечание: экспериментальные значения для Si и Ge взяты из работы Милнса и Фойхта [263]; исключением являются величины $E_v - E'_v$, полученные автором из экспериментальных значений ширины запрещенной зоны. Экспериментальные значения для GaAs взяты из работы Дингла, Вигмана и Хенри [259], а для InP — из работы Шея, Вагнера и Филлипса [264].

На одну интересную особенность полученных предсказаний указал Уильям Френсли из Калифорнийского университета в Санта-Барбара. Он обнаружил, что среди различных комбинаций полупроводников с хорошим совпадением постоянных решетки имеется одна $\text{InAs}-\text{GaSb}$, для которой потолок валентной зоны по одну сторону от перехода (GaSb) лежит выше

дна зоны проводимости по другую сторону от перехода (InAs). Наличие такого пересечения было затем подтверждено экспериментально Сакаки и др. [265], у которых поводом для экспериментов послужили аналогичные предсказания, сделанные по значениям электронного сродства.

Интересно, что более ранний метод предсказания разрыва зон проводимости путем вычитания значений электронного сродства (см. работу Андерсона [266]) эквивалентен предсказанию разрыва валентных зон путем вычитания значений порога фотоэмиссии. Линейная зависимость (10.6) указывает на то, что данный метод должен давать довольно хорошие результаты, хотя он и приводит к заметным ошибкам при анализе свойств гетероперехода между гомополярным и ионным полупроводниками. Значения из табл. 10.1, по-видимому, в любом случае являются наилучшими для расчета. Френсли и Кремер [267] предложили использовать для этих целей также метод псевдопотенциала. Анализ непротиворечивости этого метода (Харрисон [262]) показал, что он также довольно надежен, если разница постоянных решетки по обе стороны от гетероперехода не слишком велика, что обычно имеет место в реальных гетеропереходах.

По-видимому, возможно, что тот же самый подход окажется применимым и для переходов между полупроводником и диэлектриком, поскольку последний описывается набором тех же самых ЛКАО-параметров. Однако анализ контакта металл — полупроводник лучше выполнять с помощью метода псевдопотенциала, что и обсуждается в гл. 18.

ЗАДАЧА 10.1. ЭНЕРГИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ

Постройте диаграмму энергетических уровней для поверхности GaAs, аналогичную диаграмме энергетических уровней для Si, которая изображена на рис. 10.9, и укажите энергию гибридных состояний оборванных связей до и после реконструкции.

ЗАДАЧА 10.2. РАЗРЫВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН В ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ

Из табл. 10.1 видно, что GaAs и ZnSe имеют почти одинаковую постоянную решетки d и поэтому могут образовать хороший гетеропереход. Однако ясно, что на границе будут существовать разрывы как зоны проводимости, так и валентной зоны. Можно было бы заменить GaAs соединением $Al_xGa_{1-x}As$, у которого обе величины E_0 и E_v имеют взвешенные средние значения. При какой концентрации x один из разрывов исчезает? Какой из разрывов исчезает?

Глава II

СМЕШАННЫЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Краткое содержание

Следует ожидать, что ковалентные комплексы, состоящие из центрального атома, который окружен четырьмя другими атомами, расположенными в вершинах тетраэдра, наиболее устойчивы в том случае, когда центральный атом — неметаллический, а наружные атомы — атомы кислорода. Структура SiO_2 содержит именно такие комплексы, в которых каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, при этом каждый атом кислорода имеет только два соседних атома кремния. Чтобы выяснить особенности электронной структуры SiO_2 , ограничимся анализом элементарного набора орбиталей, состоящего из орбиталей атома кислорода и sp^3 -гибридизованных орбиталей ближайших соседних атомов кремния. Из таких структурных единиц кристалл можно построить, но его нельзя построить из комплексов SiO_4 , орбитали которых поэтому и не могут быть выбраны в качестве элементарного набора.

Видно, что энергетические зоны α -кварца, рассчитанные Челиковским и Шлютером [268], связаны с более простыми энергетическими зонами β -кристаллита, которые рассчитываются по матричным элементам из ОПСЭ. УФ- и РФС-спектры можно интерпретировать, исходя из электронной структуры SiO_2 , вычисленной по элементарному набору орбиталей; оптический спектр $\epsilon_2(\omega)$ требует более подробного описания. Исходя из электронной структуры, вычисленной по элементарному набору орбиталей, мы изучили также упругость рассматриваемой структуры по отношению к изменению угла между связями у атома кислорода, а также эффективные заряды, определяющие взаимодействие колебаний решетки со светом.

Показаны различные способы анализа колебательных спектров и рассмотрен подход, основанный на приближении простой молекулярной решетки (имеющей правильную конфигурацию ближайших соседей, но лишь один атом кремния в элементарной ячейке). Приближение локальных колебаний, аналогичное методу связывающих орбиталей, который используется для исследования электронной структуры, позволяет произвести прямой анализ и дать разумное объяснение характера функции распределения частот и структуры спектра инфракрасного поглощения. Этот же анализ можно непосредственно распространить и на ионные аналоги системы SiO_2 , такие, как AlPO_4 , которые имеют такое же отношение к SiO_2 , как AlP к Si .

Кристаллы со структурой цинковой обманки, которые мы изучали до сих пор, являются простейшими ковалентными системами. Они образуются при помощи простых двухэлектронных связей, и каждая связь в кристалле идентична любой другой связи. Исключение составляют связи вблизи поверхности, поэтому поверхность мы изучали отдельно. Слоистые соединения, такие, как графит и слоистая структура BN , к которым мы обращались во многих задачах, приведенных в конце каждой гла-

вы, также имели простые двухэлектронные связи, хотя один электрон в расчете на один атом находился там в π -состоянии. Эти π -электроны заполняют состояния, очень похожие на состояния двумерного металла, и мы рассмотрим этот вопрос в задаче 15.1. В ряде задач рассматривались также нитевидные структуры, такие, как Se и Te. Их можно изучать в рамках обобщенной модели тетраэдрических кристаллов. Первое существенное отклонение от простых структур наблюдается при анализе смешанных тетраэдрических твердых тел, таких, как SiO_2 , в которых некоторые атомы имеют тетраэдрическое окружение, а другие — нет. Это важный класс веществ, поскольку он включает в себя силикаты (SiO_2 может рассматриваться как силикат кремния SiSiO_4), фосфаты, сульфаты и т. д., в которых атомы Si, P или S имеют тетраэдрическое окружение из четырех атомов кислорода. Желательно начать эту главу с обсуждения именно таких тетраэдрических комплексов, которые знакомы из химии. Однако, когда мы обратимся к рассмотрению кристаллов, будет ясно, что выбор комплекса, в котором неметаллический атом окружен четырьмя атомами кислорода, не позволяет получить необходимый элементарный набор орбиталей для описания кристалла. Например, мы хотим понять, почему SO_4^{2-} является устойчивым комплексом, в то время как OS_4^{2-} таковым не является, хотя оба они имеют одно и то же число валентных электронов (верхний индекс означает, что результирующий отрицательный заряд комплекса равен $-2e$). Мы хотим также понять, как рассчитываются различные физические характеристики таких комплексов.

11.1. ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ

Рассмотрим центральный атом A , имеющий тетраэдрическое окружение из четырех одинаковых атомов B . Диаграмма Льюиса для такого комплекса показана на рис. 11.1. Как и на рис. 5.2, вокруг каждого атома находятся 8 электронов, что соответствует устойчивой конфигурации. Если эта группа нейтральна, как, например, четыреххлористый углерод, то она будет устойчивой молекулой и ее связь с другими молекулярными группами будет слабой. Более интересным является случай, в котором такая конфигурация электронов приводит к отрицательному результирующему заряду. Тогда можно ожидать, что комплекс будет образовывать соединения с положительно заряженными ионами. В любом из двух случаев в комплекс входит 32 электрона, и каждый из четырех атомов B , по-видимому, отдает 6 или 7 электронов внешней оболочки, чтобы данный комплекс был нейтральным или близким к нейтральному.

В случае CCl_4 атомы B отдают по 7 электронов, а в случае SO_4^{2-} — по 6 электронов.

Для выявления структуры электронных состояний мы должны вначале построить sp^3 -гибридизованные орбитали на центральном атоме и разбить состояния на внешних атомах на группы из восьми p -состояний (p -состояний, ориентированных перпендикулярно осям связей), четырех s -состояний (ориентированных вдоль осей связей) и четырех s -состояний. (Было бы лучше рассматривать эти две группы из четырех состояний как sp -гибридизованные орбитали, направленные внутрь и наружу комплекса, однако это не приведет к существенному изменению рассматриваемой модели.) Эти уровни изображены на рис. 11.2. На них находится 16 пар электронов, поэтому все уровни, за исключением четырех верхних, соответствующих антисвязывающим состояниям, будут заняты. Таким образом, следует рассмотреть связь двух самых верхних групп, каждая из которых состоит из четырех уровней, и найти по ним энергию ковалентной связи W_2 и энергию ионной связи W_3 , указанные на рис. 11.2. (Эти величины аналогичны величинам V_2 и V_3 , используемым для описания простых тетраэдрических кристаллов.) Будем считать, что знак при W_3 может быть любым. Указанные величины можно вычислить, используя параметры из ОПСЭ, и вскоре мы произведем такой расчет для SiO_2 .

Теперь рассмотрим устойчивость такого комплекса, в котором каждый наружный атом B содержит шесть электронов на внешней оболочке, например комплекс, состоящий из атомов кислорода и атома серы. Можно задать вопрос, чему будет равно изменение энергии при диссоциации комплекса на четыре нейтральных атома B и один (обычно заряженный) атом A , если электронная конфигурация при этом такая же, как, например, в реакции $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{O}$. В результате такой диссоциации энергия каждого из восьми электронов, участвующих в образовании связи, вначале повышается на величину энергии связи $(W_2^2 + W_3^2)^{1/2}$ и становится равной средней энергии $(\epsilon_p + \epsilon_s)/2$, а затем возрастает на величину W_3 и становится равной энергии гибридного состояния атома A . (Поскольку W_3 может иметь любой знак, такое изменение энергии может оказаться и отрицательным, если W_2 и W_3 частично компенсируют друг друга.) В кристаллах такое изменение энергии при диссоциации называется полной энергией связи. (См. гл. 8; заметим, что там мы значительно упростили выражение для изменения полной энергии, пренебрегая взаимодействием, связанным с перекрытием волновых функций. Для понимания некоторых закономерностей этого будет достаточно. Обращаясь к гл. 8,

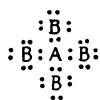


Рис. 11.1.
Диаграмма
Льюиса тет-
раэдриче-
ского комп-
лекса типа
 CCl_4 или
 SO_4^{2-} .

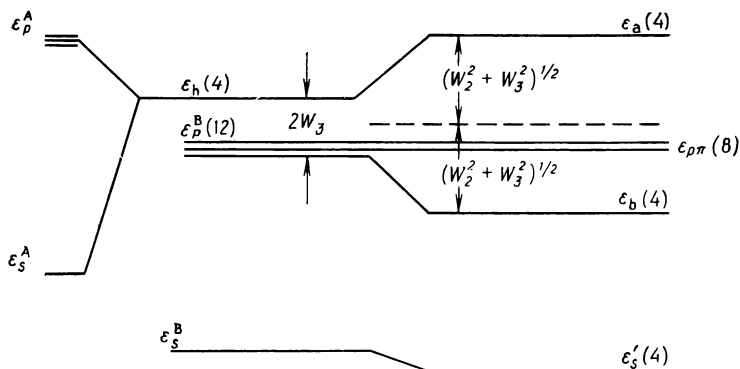


Рис. 11.2. Диаграмма энергетических уровней тетраэдрического комплекса. Слева изображены атомные уровни. Энергия центрального атома отмечена верхним индексом A . Числа в скобках указывают на число орбиталей, соответствующих каждому уровню. Число электронов в комплексе (32) достаточно для того, чтобы заполнить 16 орбиталей.

вспомним, что даже если мы учтем взаимодействие, связанное с перекрытием волновых функций, то и тогда можно дать лишь полуколичественные предсказания величины полной энергии связи.) Вместо того чтобы изменение энергии для тетраэдрических комплексов называть полной энергией связи, лучше назвать ее *теплотой диссоциации*. Эта величина равна

$$E_{\text{диссоц}} = 8[(W_2^2 + W_3^2)^{1/2} + W_3]. \quad (11.1)$$

Зависимость этой энергии от W_3 приведена на рис. 11.3, где величина W_2 считается постоянной, что имеет место для соединений изоэлектронного ряда, таких, как SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , ArO_4 . При оценке устойчивости соединений такого изоэлектронного ряда соответствующая теплота диссоциации должна сравниваться с теплотой диссоциации некоторой другой атомной конфигурации, например $\text{S}^{2-} + 2\text{O}_2$; для этой атомной конфигурации теплота диссоциации равна величине $4V_2'$, т. е. соответствует другому значению энергии ковалентной связи, и изображена на рис. 11.3 штриховой линией. Все это — лишь качественные рассуждения, поскольку в полную энергию входят и другие члены, которые изменяются при диссоциации соединений на малые молекулы.

Рис. 11.3 содержит большую информацию. Из него следует, что тетраэдрический комплекс может быть устойчивым только в том случае, когда наружные атомы B являются достаточно электроотрицательными по сравнению с центральным атомом A . Действительно, поскольку при расчете конфигурации наружных атомов используются p -состояния, а не гибридные состоя-

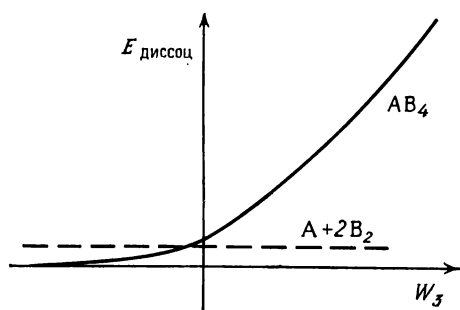


Рис. 11.3. Теплота диссоциации тетраэдрического комплекса AB_4 как функция энергии ионной связи W_3 . Показана также теплота диссоциации системы, состоящей из двух молекул B_2 и изолированного атома A . Тетраэдрический комплекс устойчив лишь в том случае, если его теплота диссоциации выше, чем теплота диссоциации системы $A + 2B_2$.

ния, то разность энергий p -состояний за вычетом энергии металлической связи должна быть достаточно велика. Из этого следует, что наиболее устойчивы те системы, у которых наружными атомами являются атомы кислорода, т. е. наиболее электроотрицательного элемента, имеющего шесть электронов на наружной оболочке. Кроме того, для соединений изоэлектронного ряда, у которых наружными атомами являются атомы кислорода, таких, как SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , ArO_4 , следует ожидать уменьшения устойчивости при движении в пределах ряда слева направо. И действительно, соединение AgO_4 оказывается неустойчивым. С другой стороны, если заменить Ag более тяжелым и менее электроотрицательным элементом Xe , то получится слабо устойчивая молекула. Точно так же является устойчивым и ион тиосульфата ($S_2O_3^{2-}$), представляющий собой ион сульфата (SO_4^{2-}), в котором наружный атом кислорода заменен атомом серы, хотя указанный ион и менее устойчив, чем ион сульфата. Из рис. 11.3 также видно, что тетраэдрический комплекс OS_4^{2-} самопроизвольно распадается на более устойчивые подгруппы, поскольку он соответствует большим отрицательным значениям W_3 .

Хотя устойчивость комплекса по отношению к диссоциации возрастает по мере того как центральный атом выбирается расположенным все ближе к левой части периодической системы элементов, суммарный заряд комплекса при этом также возрастает; поэтому такие комплексы стремятся распадаться на отдельные атомы и молекулы (например, CO_4^{4-} распадается на $CO_2 + 2O^{2-}$). Указанные комплексы становятся устойчивыми лишь в случае нейтрализации их заряда. Примером такого рода являются молекулы воды, ориентированные определенным образом в водном растворе. Другой возможностью создания устойчивых

комплексов является присоединение протонов (как, например, в молекуле H_2SO_4) или положительных ионов (например, в CaSO_4). Объяснение устойчивости с помощью представления о нейтрализации заряда уже довольно привычно, чего нельзя сказать о понимании механизма воздействия величины W_3 на устойчивость комплекса.

Наши рассуждения носили до сих пор лишь качественный характер, поэтому было бы интересно провести количественный анализ, вводя величины W_2 и W_3 из ОПСЭ. Однако последнее было сделано лишь для весьма ограниченного числа случаев. Число же возможных систем, состоящих из тетраэдрических комплексов, огромно, и практически невозможно описать их все в настоящей книге. Вместо этого мы рассмотрим только такие тетраэдры, в которых наружными атомами являются атомы кислорода. В следующем разделе мы покажем, каким образом можно описать систему SiO_2 . Затем мы увидим, как можно интерпретировать свойства фосфатов, сульфатов, арсенатов и других подобных соединений, если рассматривать их как изоэлектронные модификации соединений SiO_2 , GeO_2 и т. д. Аналогично свойства фосфидов, сульфидов, арсенидов и т. д. можно понять, рассматривая их как изоэлектронные модификации кремния и германия. Интересно, что прямой расчет величин W_2 и W_3 по параметрам из ОПСЭ дает для SiO_2 значения 10,95 и 2,93 эВ соответственно, что приближенно согласуется со значениями 10,75 и 4,35 эВ, вычисленными Пантелидесом по соответствующим спектрам. К этому вопросу мы вернемся позже.

11.2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПРОСТАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕШЕТКА

Вначале рассмотрим соединение SiO_2 , анализ которого можно обобщить и на все другие смешанные тетраэдрические кристаллы точно так же, как мы могли бы обобщить результаты, полученные для кремния, на все другие простые тетраэдрические кристаллы. В кристалле SiO_2 каждый атом кремния имеет тетраэдрическое окружение из четырех атомов кислорода, которые образуют правильный тетраэдр, аналогично комплексам, обсуждавшимся в разд. 11.1. Однако в этом случае каждый из указанных атомов кислорода связан с еще одним атомом кремния, и поэтому его координационное число равно двум. Таким образом, как и в простых тетраэдрических кристаллах, каждый атом кремния косвенно связан с четырьмя другими атомами кремния через свои соседние атомы кислорода. Поэтому топологически также образуется тетраэдрическая сетка, в которой, однако, связь между атомами кремния происходит через атом кислорода, т. е. в каждой связи кремний — кремний находится

атом кислорода. В кристаллических модификациях SiO_2 связи в цепочке Si—O—Si образуют угол с вершиной на атоме кислорода. Обычно этот угол меньше угла 180° , соответствующего линейной конфигурации, на 36° . (Долгое время считалось, что кристалл SiO_2 имеет структуру β -кristобалита, в которой все атомы кремния расположены, как в структуре алмаза, а соответствующие атомы кислорода находятся на линиях, соединяющих соседние атомы кремния. Однако этот случай, по-видимому, не реализуется. Тем не менее вследствие своей простоты эта структура часто используется как теоретическая модель, и здесь она также будет полезна.) Кристаллический SiO_2 имеет множество различных модификаций, но наиболее известна структура α -кварца; в этой структуре элементарная ячейка содержит три атома кремния (и шесть атомов кислорода). Кристалл SiO_2 также может иметь структуру стекла, и тогда эта модификация носит название прозрачного кварцевого стекла. Она представляет собой тетраэдрическую пространственную структуру, аналогичную аморфному кремнию. По-видимому, легкость, с которой образуется аморфная структура SiO_2 , объясняется наличием угла между связями в структурной единице Si—O—Si , что делает возможным формирование случайной сетки с сохранением углов между связями, близкими к значениям углов в тетраэдрической структуре кремния; это осуществляется путем различных поворотов структурных единиц Si—O—Si . Образование стекол еще более облегчается при добавлении натрия (например, N_2O или Na_2CO_3); это было открыто еще финикийскими купцами, когда они обнаружили, что блоки природной кристаллической соды, использовавшиеся в качестве подставок для котелков при приготовлении пищи на Средиземноморском побережье, сплавлялись с песком на огне, и образовывалось стекло. Согласно римскому писателю Плинию Старшему, который 2000 лет назад написал книгу *«Естественная история»*, именно таким образом человек впервые научился делать стекло. Ионы натрия могут «залечивать» любой дефект, в том числе атомы кислорода с ненасыщенными связями или атомы кремния с ненасыщенными гибридными орбиталями. Основной эффект здесь сводится к уменьшению температуры образования стекла. Именно с этой целью в обычное промышленное стекло добавляют натрий или кальций (такое стекло носит название известково-натриевого).

На те физические свойства, которые мы будем обсуждать, различия между кристаллическими модификациями практически не оказывают никакого влияния, причем даже в том случае, когда вещество имеет структуру аморфного стекла. Существенно здесь лишь наличие у всех этих кристаллических модификаций одинаковых координационных чисел 2 и 4; величина же углов

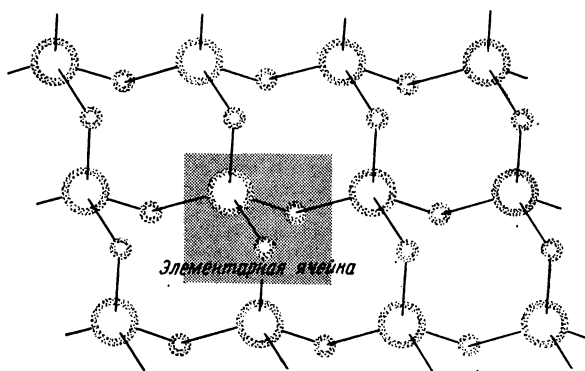


Рис. 11.4. Простая молекулярная решетка SiO_2 . Большими кружками обозначены атомы кремния, а малыми — атомы кислорода. На каждую элементарную ячейку приходится один комплекс SiO_2 . Координационное число для каждого атома в этой решетке такое же, как и в реальной структуре SiO_2 , однако характер связей и симметрия решетки упрощенные.

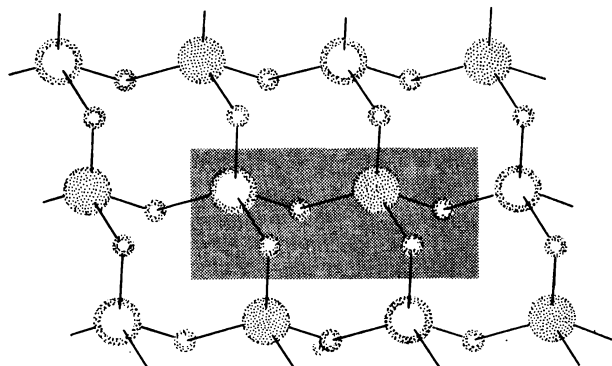


Рис. 11.5. Простая молекулярная решетка AlPO_4 . Для построения этой решетки мы взяли в качестве исходной простую молекулярную решетку SiO_2 (см. рис. 11.4). Затем из атомов кремния попеременно удалили по одному протону (светлые кружки), превратив их при этом в алюминий, и эти протоны добавили к ядрам оставшихся атомов кремния (темные кружки), превратив их в фосфор. Объем элементарной ячейки при этом удваивается, однако структура решетки та же самая, что в системе SiO_2 , и изоэлектронная с ней.

между связями и сам характер связей не играют здесь такой важной роли. Таким образом, для расчета имеет смысл выбрать простейшую кристаллическую модификацию, однако расчет даже этой простейшей структуры довольно сложен, и поэтому вместо того, чтобы придерживаться реальной кристаллической структуры, проще будет построить такую схематическую модель, топология которой может реализоваться, а математический ана-

лиз легко выполняется, хотя с точки зрения геометрии такая структура и не может существовать. Для этого мы построим простую молекулярную решетку, элементарная ячейка которой содержит одну формульную единицу SiO_2 , а каждый атом имеет то же самое координационное число, что и в реальном кристалле. Такая структура изображена на рис. 11.4.

При использовании таких модельных решеток мы должны соблюдать определенную осторожность. Например, простая молекулярная решетка, построенная для SiO_2 , неизбежно имеет топологию двумерной системы, что с очевидностью следует из рис. 11.4. Поэтому расчет некоторых физических характеристик может привести к качественно неправильным результатам. Чтобы построить трехмерную молекулярную решетку с тем же самым координационным числом, необходимо использовать формульные единицы Si_2O_4 ; в результате решетка будет иметь топологию структуры алмаза. Однако для наших целей достаточно простой молекулярной решетки.

Здесь полезно упомянуть также и о структурах, аналогичных SiO_2 , но имеющих ионный характер. Построение их производится точно так же, как и построение простого тетраэдрического кристалла фосфида алюминия из кремния. Этот процесс для простой молекулярной решетки изображен на рис. 11.5, где показано, каким образом структура SiO_2 может быть преобразована в структуру фосфата алюминия. Если в последней переместить еще по одному протону от одного атома к другому, то получается структура сульфата магния. Действительно, в принципе возможно существование аналогов типа ABO_4 для любого тетраэдрического полупроводника AB . Эти структуры можно получить, обратившись к книге Викхоффа [172], и если искомая структура имеет координационные числа 2 и 4, то ее можно анализировать описанными здесь методами.

11.3. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ НАБОР ОРБИТАЛЕЙ

Теперь рассмотрим электронную структуру кристалла SiO_2 . Она анализировалась ранее во многих работах, посвященных главным образом интерпретации различных экспериментальных спектров; обзор этих работ недавно был сделан Руффой [269, 270]. Последующие работы, основанные на расчете больших атомных кластеров, были выполнены Рейли [271], Беннетом и Ротом [272, 273], Гилбертом и др. [274] и Йипом и Фаулером [275]. В одной из самых последних работ Челиковского и Шлютера [268] подобный расчет, основанный на методе самосогласованного псевдопотенциала, был выполнен для кварца. В нашем изложении мы будем следовать анализу Пантелидеса и Харрисона [276], основанному на наборах элементарных орби-

талей. При этом мы воспользуемся результатами полного расчета, проведенного Челиковским и Шлютером.

В случае простой молекулярной решетки или любой другой реальной модели, описывающей SiO_2 , мы могли бы для каждого атома записать линейные комбинации четырех орбиталей. Однако, чтобы не терять простоты, достигнутой при обсуждении простых тетраэдрических кристаллов, мы выполним некоторое унитарное преобразование и получим связывающие орбитали, с помощью которых можно приближенно описать заполненные состояния. На этой стадии анализа приходится привлекать интуитивные представления о связывающих орбиталях. Некоторые преобразования являются запрещенными (например, если в результате преобразования осуществляется переход к неортогональным орбиталям или получается неверное число орбиталей). Однако даже среди разрешенных преобразований одни более удачные, а другие менее удачные. Следуя Пантелидесу и Харрисону [276], выберем *элементарный набор орбиталей*, состоящий из двух гибридных орбиталей двух атомов кремния и орбиталей промежуточного атома кислорода (рис. 11.6). Можно выполнить вариационный расчет, беря в качестве базиса орбитали этого элементарного набора, и из результирующего набора орбиталей выбрать те, которые описывают валентные зоны. Таким образом, элементарный набор орбиталей в смешанных тетраэдрических кристаллах и связывающие орбитали в простых тетраэдрических кристаллах являются аналогами. Прежде чем продолжить анализ элементарного набора орбиталей двуокиси кремния, сделаем ряд общих замечаний относительно используемого нами метода.

Совершенно необходимо, чтобы элементарный набор орбиталей был стехиометрическим. Это означает, что прямое сложение элементарных наборов орбиталей должно отражать электронную структуру всей рассматриваемой системы. В выбранной нами структурной единице, определяющей элементарный набор орбиталей, добавление одной четверти от каждого из двух атомов кремния (т. е. одной четверти от двух гибридных орбиталей) к одному атому кислорода дает структурную единицу $\text{Si}_{1/2}\text{O}$, которая эквивалентна формульной единице SiO_2 . Ниже мы осуществим преобразование от орбиталей нашего элементарного набора к состояниям энергетических зон; эта процедура не может изменить полного числа состояний. Данное утверждение, возможно, покажется очевидным, однако нередко встречаются такие исследования электронной структуры, в которых в качестве структурной единицы, определяющей элементарный набор орбиталей, выбирается кластер SiO_4 . Для такого кластера строятся электронные состояния, и затем они ошибочно отождествляются с электронными состояниями кристалла.

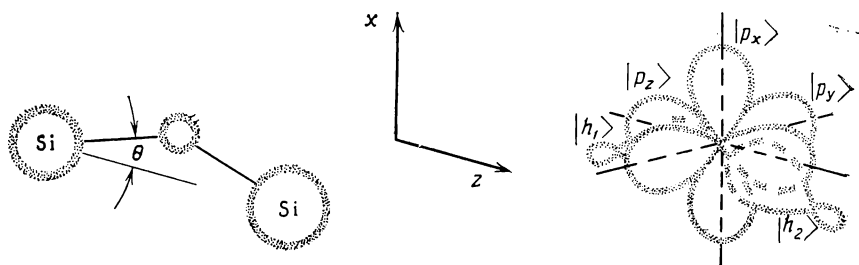


Рис. 11.6. Структура SiO_2 ; показана система координат и орбитали, включенные в элементарный набор.

Подобные работы несомненно ошибочны, причем любая попытка «улучшить» такой подход заранее обречена на неуспех. В принципе можно выполнить анализ, выбирая в качестве базиса орбитали одного атома кремния и половину орбиталей четырех соседних атомов кислорода, однако и этот подход не слишком удачный, даже если он и не приведет к таким ошибкам, как в случае использования в качестве структурной единицы, определяющей элементарный набор орбиталей, кластера SiO_4 . Аналогичное замечание будет сделано и в разд. 11.4 при анализе колебаний решетки.

Состояния, дающие вклад в элементарный набор орбиталей

Орбитали, которые входят в элементарный набор орбиталей для структуры SiO_2 , изображены в правой части рис. 11.6; там же показана структурная единица, определяющая элементарный набор орбиталей. Энергия s -состояния атома кислорода настолько мала, что это состояние можно считать заполненным двумя электронами и рассматривать как состояние атомного остова. Поэтому данное состояние на рис. 11.6 не показано. В завершающей стадии рассмотрения в это приближение можно будет ввести поправки; расчеты такого рода, приведенные в конце разд. 11.5, показывают, что учет s -состояния приводит к появлению значительных по величине нецентральных сил. На рис. 11.9, а, где изображены точные зоны, также видна заметная ширина s -зоны. Поэтому в более полном расчете s -состояния кислорода следует учитывать. В нашем же рассмотрении остаются два гибридных состояния атомов кремния и три p -состояния атома кислорода. Чтобы получить простейшее описание химической связи, мы пренебрежем всеми межатомными матричными элементами, кроме матричных элементов между каждым гибридным состоянием атома кремния и p -состояниями того атома кислорода, к которому эта гибридован-

ная орбиталь направлена. (Для детального описания энергетических зон необходимо вводить дополнительные матричные элементы точно так же, как мы учитывали дополнительные матричные элементы при анализе простых тетраэдрических кристаллов в гл. 6. Именно таким методом Пантелидес выполнил детальный анализ системы SiO_2 ; см. работу Пантелидеса и Харрисона [276].) В действительности p -орбиталь атома кислорода можно разложить на две орбитали: ориентированную вдоль оси $\text{Si}-\text{O}$ и перпендикулярную этой оси. Матричный элемент между рассматриваемым гибридным состоянием и перпендикулярной компонентой p -состояния обращается в нуль вследствие симметрии. Беря матричный элемент между тем же гибридным состоянием и параллельной компонентой p -состояния в виде $-W_2 = \frac{1}{2}(V_{sp\sigma} + \sqrt{3}V_{pp\sigma})$, получим следующие выражения:

$$\langle h_1 | H | p_x \rangle = -W_2 \sin \theta,$$

$$\langle h_1 | H | p_z \rangle = -W_2 \cos \theta$$

и

$$\langle h_1 | H | p_y \rangle = 0.$$

(Знаки указанных матричных элементов получаются при определенном выборе знаков соответствующих волновых функций, входящих в эти выражения.) Будем считать, что энергии всех p -состояний атома кислорода одинаковы и меньше соответствующего значения энергии гибридного состояния $\langle h_1 | H | h_1 \rangle$ на величину $2W_3$. Используя параметры из ОПЭС, получим для SiO_2 следующие значения: $W_2 = 10,95$ эВ и $W_3 = 2,93$ эВ. Таким образом, минимизируя энергию состояний, входящих в элементарный набор, мы определим все элементы матрицы гамильтониана с размерностью (5×5) . Рассматриваемая матрица соответствует матрице, составленной из коэффициентов уравнений (3.11) и описывающей простой тетраэдрический кристалл. Она является блоком полной матрицы гамильтониана для простого тетраэдрического кристалла, приведенной на рис. 3.4.

Чтобы диагонализировать матрицу с размерностью (5×5) , может потребоваться численный расчет, однако в рассматриваемом случае процедура упрощается благодаря симметрии системы. Поскольку гамильтониан обладает симметрией относительно отражений в y - и z -плоскостях (т. е. в плоскостях, заданных соответственно уравнениями $y=0$ и $z=0$), собственные функции могут быть выбраны либо четными, либо нечетными относительно отражений в указанных плоскостях. Единственной нечетной относительно отражения в y -плоскости является $|p_y\rangle$ -орбиталь, поэтому именно она и является одной из собственных функций матрицы гамильтониана; ей соответствует «несвязывающее» со-

$$H = \begin{bmatrix} h_1 & h_2 & p_x & p_y & p_z \\ W_3 & 0 & -W_2 \sin \theta & 0 & -W_2 \cos \theta \\ 0 & W_3 & -W_2 \sin \theta & 0 & +W_2 \cos \theta \\ -W_2 \sin \theta & -W_2 \sin \theta & -W_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -W_3 & 0 \\ -W_2 \cos \theta & +W_2 \cos \theta & 0 & 0 & -W_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

Рис. 11.7. Матрица гамильтониана, вычисленная по орбиталям, входящим в элементарный набор для SiO_2 .

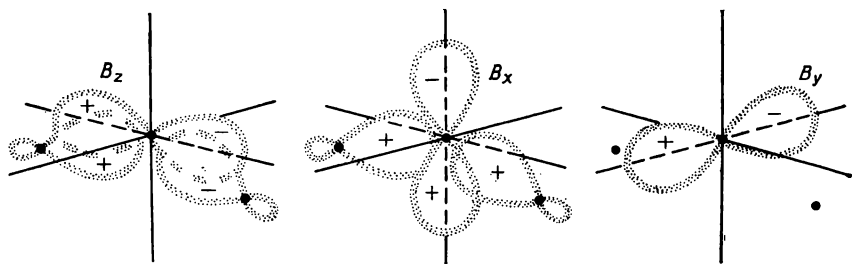


Рис. 11.8. Связывающие орбитали, входящие в элементарный набор для SiO_2 . На каждой орбитали находятся по два электрона. Антисвязывающие комбинации A_z и A_x , которые получаются из B и B_x переменной знака входящих в них p -состояний, пусты.

стояние с энергией $-W_3$. Тот факт, что это состояние обладает энергией $-W_3$, с очевидностью следует из рис. 11.7. Остальные орбитали являются четными относительно отражений в y -плоскости, но могут быть как четными, так и нечетными относительно отражений в z -плоскости. Из них можно составить и связывающие, и антисвязывающие комбинации. Связывающие орбитали показаны на рис. 11.8. Их энергию найти очень просто. Например, волновая функция B_z -состояния равна

$$|B_z\rangle = u_0 |p_z\rangle + u_h (|h_1\rangle - |h_2\rangle) / \sqrt{2}. \quad (11.2)$$

Это сводит первоначальную задачу к системе двух уравнений с двумя неизвестными, аналогичную уравнениям (3.11). Собственные значения, соответствующие B_z -состоянию, а также полученные аналогичным путем собственные значения, соответствующие B_x -состоянию, равны

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{B_z} &= -(2W_2^2 \cos^2 \theta + W_3^2)^{1/2}, \\ \varepsilon_{B_x} &= -(2W_2^2 \sin^2 \theta + W_3^2)^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (11.3)$$

По аналогии с анализом связывающих орбиталей в гл. 3 мы можем также записать связывающие орбитали, соответствующие

приведенным собственным значениям:

$$\left. \begin{aligned} |B_z\rangle &= \left(\frac{1+\beta_{pz}}{2}\right)^{1/2} |p_z\rangle + \left(\frac{1-\beta_{pz}}{4}\right)^{1/2} (|h_1\rangle - |h_2\rangle), \\ |B_x\rangle &= \left(\frac{1+\beta_{px}}{2}\right)^{1/2} |p_x\rangle + \left(\frac{1-\beta_{px}}{4}\right)^{1/2} (|h_1\rangle + |h_2\rangle), \end{aligned} \right\} \quad (11.4)$$

где доли степени ионности определяются следующими выражениями:

$$\left. \begin{aligned} \beta_{pz} &= W_3 / (2W_2^2 \cos^2 \theta + W_3^2)^{1/2}, \\ \beta_{px} &= W_3 / (2W_2^2 \sin^2 \theta + W_3^2)^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (11.5)$$

Теперь мы непосредственно найдем выражение для эффективного заряда атома кислорода Z^* , суммируя удвоенные значения квадратов амплитуд занятых орбиталей: $6 + \beta_{pz} + \beta_{px}$ и вычитая затем заряд ядра, равный 6. В результате получаем следующую формулу:

$$Z^* = \beta_{pz} + \beta_{px}, \quad (11.6)$$

которая для SiO_2 дает значение $Z^* = 0,72$.

Как и в случае простых тетраэдрических кристаллов, связывающие орбитали не являются собственными функциями, поскольку существуют ненулевые матричные элементы между ними и ближайшими соседними связывающими орбиталями. Фактически мы можем использовать значение матричного элемента между двумя гибридизованными состояниями одного и того же атома кремния, равное $-V_1$ [см. равенство (3.5)], для того чтобы получить выражение для матричных элементов между ближайшими соседними связывающими орбиталями в системе SiO_2 :

$$\begin{aligned} \langle B_z | H | B_z' \rangle &= \pm \frac{1 - \beta_{pz}}{4} V_1, \\ \langle B_z | H | B_x' \rangle &= \pm \frac{(1 - \beta_{pz})^{1/2} (1 - \beta_{px})^{1/2}}{4} V_1, \\ \langle B_x | H | B_x' \rangle &= - \frac{1 - \beta_{px}}{4} V_1. \end{aligned} \quad (11.7)$$

Эти матричные элементы необходимы для расчета энергетических зон. В кремнии $V_1 = 1,76$ эВ.

Обобщение этого расчета на случай ионных аналогов системы SiO_2 , таких, как фосфат алюминия, также несложно и может быть выполнено без введения каких-либо новых параметров. Однако в этом случае энергии двух гибридизованных состояний, входящих в элементарный набор, будут различаться между собой. Разность этих значений равна $\langle h_2 | H | h_2 \rangle -$

$-\langle h_1 | H | h_1 \rangle = 2V_3$, однако сами энергии гибридованных состояний в точности совпадают со значениями, приведенными в табл. 2.2. Выражение для связывающей орбитали следует записать в общем виде, разрешая коэффициентам при $|h_1\rangle$ и $|h_2\rangle$ в равенстве (11.2) принимать различные значения, и затем решать кубическое, а не квадратное уравнение.

11.4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Энергетические зоны

Для такого кристалла, как α -кварц, элементарная ячейка которого содержит 9 атомов, расчет зонной структуры довольно сложен. Полный расчет был выполнен лишь недавно Челиковским и Шлютером [268], которые использовали метод самосогласованного псевдопотенциала. Результаты этого расчета показаны на рис. 11.9, а. В качестве нулевого значения энергии Челиковский и Шлютер выбрали максимум валентной зоны (в их расчете положение максимума не совпадает с точкой Г, что не удивительно для зон p -типа в сложной структуре). Группу зон, лежащих вблизи -25 эВ, связывают с s -состояниями кислорода; зоны, расположенные в интервале от -6 до -12 эВ, можно связать с B_z -состояниями, а зоны, расположенные в интервале от 0 до -4 эВ, — с B_x - и B_y -состояниями. Зоны проводимости формируются из антисвязывающего A_x -состояния, начиная приблизительно с энергии $+9$ эВ. Такая интерпретация зон подтверждается графиками электронной плотности для различных зон (см. работу Челиковского и Шлютера [268]). В рассматриваемом случае имеется достаточное количество зон с отрицательной энергией, чтобы в них разместилось по 36 электронов атомов кислорода и по 12 электронов атомов кремния, образующих элементарную ячейку.

Как и ожидалось, s -зоны кислорода довольно узки, следовательно, их можно было бы рассматривать как состояния атомного остова. Однако на самом деле эти зоны все же достаточно широки, чтобы вызвать сомнение в справедливости такого рассмотрения. Интересно, что B_x - и B_y -зоны также довольно узки; и кроме того, они сильно перемешаны между собой так, как если бы изгиб связей у атома кислорода отсутствовал (т. е. если бы $\theta = 0$). Тогда единственными матричными элементами, которые связывают указанные p -состояния кислорода и состояния его ближайших соседей, являются матричные элементы, вычисленные по π -связывающим орбиталиям кремния, или матричные элементы между вторыми соседями. Таким образом, в этом случае плотность состояний совершенно аналогична плотности состояний, полученной для ранее обсуждавшейся структуры

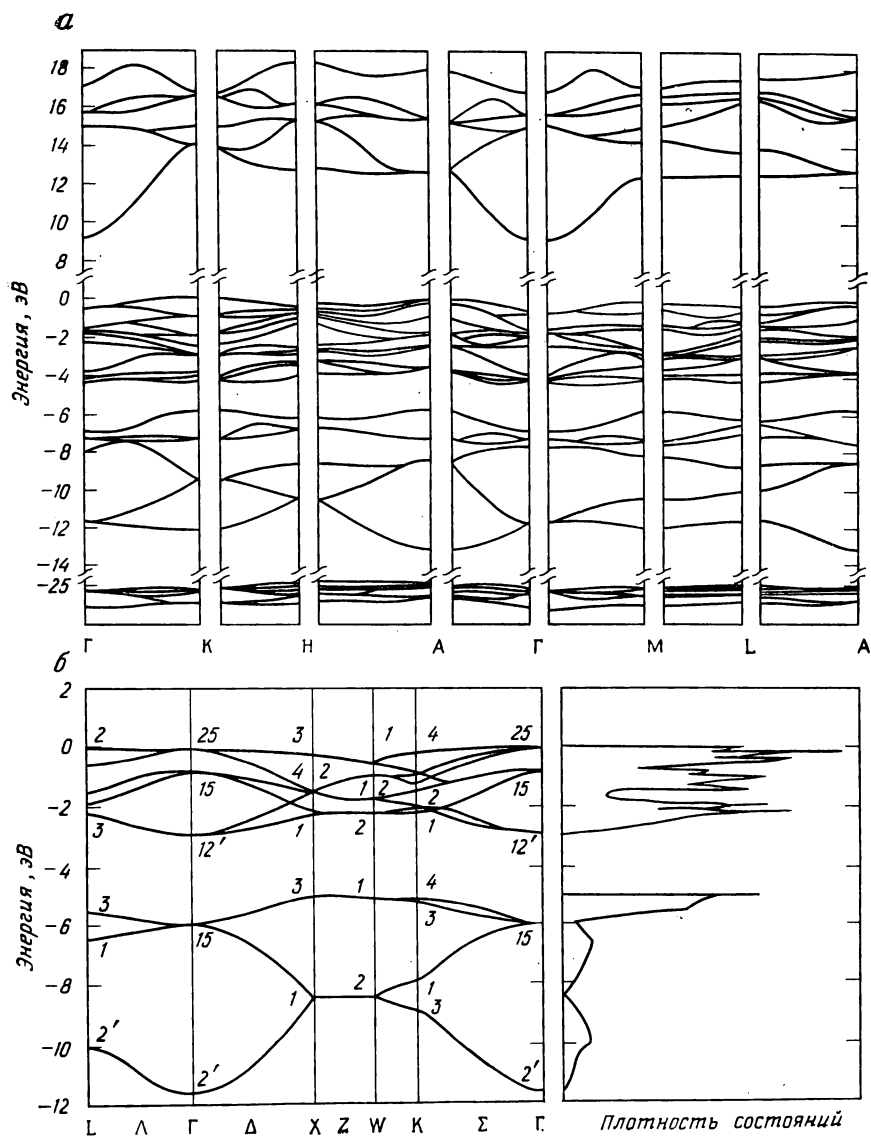


Рис. 11.9. *a* — энергетические зоны α -кварца, рассчитанные методом самосогласованного псевдопотенциала [268]. *б* — энергетические зоны более простой структуры β -кристобалита, полученные методом ЛКАО в приближении связывающих орбиталей [276]; этот расчет был выполнен только для валентных зон. Соответствующая плотность состояний показана справа. Поскольку симметрия обеих указанных структур различна, под каждым рисунком приведены и различные точки симметрии.

β -кristобалита, которая использовалась Пантелидесом и Харрисоном [276] при анализе спектров. (Топологически структура β -кristобалита совпадает со структурой кремния; отличие же состоит в том, что в β -кristобалите в центре каждой связи находится атом кислорода.) Валентные зоны для структуры β -кristобалита, полученные Пантелидесом и Харрисоном (использовавшими метод связывающих орбиталей), изображены на рис. 11.9, б; они находятся в удовлетворительном количественном согласии с результатами более полного расчета. Эти зоны имеют одно преимущество, заключающееся в том, что зона Бриллюэна для них та же самая, что и для случая простых тетраэдрических кристаллов, поэтому приведенная выше программа вычисления плотности состояний на ЭВМ (см. разд. 2.5) может быть непосредственно применима и к этим зонам. Рассчитанная плотность состояний изображена справа от зонной структуры. Челиковский и Шлютер вместо указанной процедуры использовали в расчетах сетку с конечным шагом. Далее вычисления велись на этой сетке, что позволило построить сглаженные кривые.

Если $\theta=0$, как и в структуре β -кristобалита, то орбитали, входящие в элементарный прибор, принимают особенно простой вид. Они изображены на рис. 11.10. B_x -орбиталь можно рассматривать как чистую p -орбиталь кислорода. Точно так же можно рассматривать и B_y -орбиталь, ориентированную перпендикулярно B_x -орбитали. Фактически может оказаться полезным использовать орбитали $(B_x \pm iB_y)/2^{1/2}$, имеющие цилиндрическую симметрию относительно оси элементарного набора орбиталей и соответствующие электронам, которые движутся по орбите в противоположных направлениях. Соответственно антисвязывающую орбиталь A_x можно рассматривать как четную сумму гибридованных орбиталей кремния в отсутствие вклада орбиталей кислорода. Относительно атома кислорода симметрия этой функции совпадает с симметрией $3s$ -состояния кислорода, т. е. s -состояния следующей оболочки. Фактически Челиковский и Шлютер использовали этот метод для описания состояний зоны проводимости.

Орбиталь B_z можно рассматривать как связывающую комбинацию $p\sigma$ -состояния кислорода и гибридованного состояния кремния. В системе SiO_2 эта орбиталь используется при расчете зонной структуры аналогично связывающей орбитали в тетраэдрическом кристалле кремния. Рассматриваемая волновая функция является нечетной относительно центральной точки связи, однако изменение знака волновой функции на результирующую зонную структуру не влияет. Поэтому, как видно из рис. 11.9, б, B_z -зоны в β -кristобалите имеют ту же самую топологию, что и энергетические зоны в кремнии, и, действительно, Пантелидес и

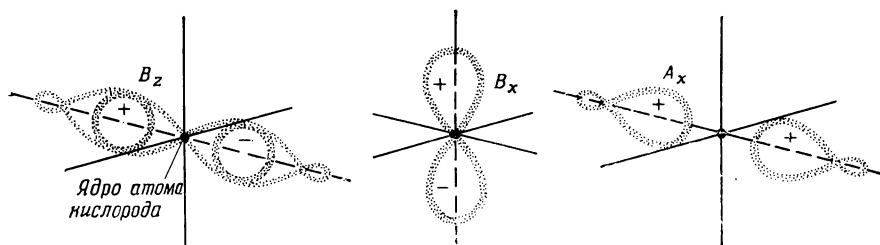


Рис. 11.10. Элементарный набор орбиталей в случае $\theta=0$ (такая ситуация имеет место в β -квартците). Указанное приближение упрощает понимание характера спектра SiO_2 . Темный кружок в центре каждой из комбинаций орбиталей обозначает ядро атома кислорода.

Харрисон [276] использовали матричные элементы V_1 для кремния, чтобы вычислить связь между соседними связывающими орбиталями при расчете зонной структуры β -квартцита.

Электронные спектры

Челиковский и Шлютер [268] произвели очень приближенный расчет сглаженной функции плотности состояний, исходя из зонной структуры α -квартца, изображенной на рис. 11.9, а. Их результаты приведены на рис. 11.11. Имеющиеся пики можно идентифицировать, производя сравнение с соответствующими пиками в β -квартците, показанными на рис. 11.9, б, и затем со связывающими орбиталями. Три самых высокоэнергетических пика А, В и С соответствуют B_x - и B_y -зонам. Пики D и E соответствуют верхней и нижней частям B_z -зон, а пик F связан с s-зонами кислорода. Площадь, ограниченная пиком F, должна быть той же самой, что и суммарная площадь пиков D и E, а площадь, ограниченная пиками А, В и С, должна быть равна площади пиков D, E и F, хотя на рис. 11.11 указанные площади, по-видимому, не равны. Три экспериментальные спектральные кривые, которые, по крайней мере в первом приближении, отражают плотность состояний, приведены для сравнения и, вероятно, в основном согласуются с теорией. (Анализ других спектров можно найти в работах Челиковского и Шлютера [268] и Пантелидеса и Харрисона [276].)

Особый интерес представляют оптические спектры. Челиковский и Шлютер вычислили комбинированную плотность состояний для прямых переходов (которая в случае равенства всех матричных элементов дипольного момента была бы пропорциональна ϵ_2 ; см. разд. 4.1), и их результаты приведены в нижней части рис. 11.12. Комбинированная плотность состояний по целому ряду причин немного напоминает экспериментальную кри-

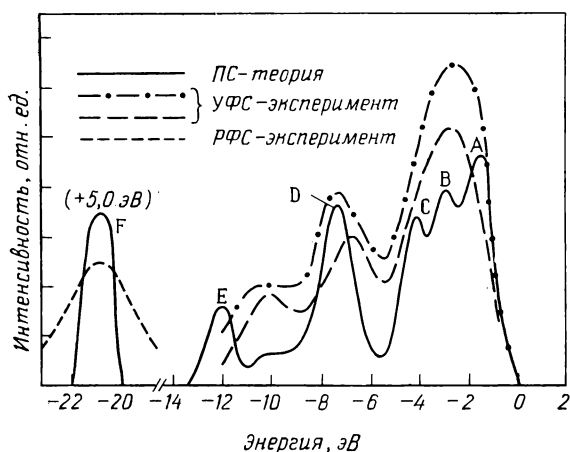


Рис. 11.11. Плотность состояний (ПС) (сплошная кривая), вычисленная в работе [268] для энергетических зон α -кварца, сравнивается с экспериментальными данными, полученными в работах [279] (штриховая линия) и [280] (штрихпунктирная линия) методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФС), и с экспериментальными данными работы [280], полученными методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). s -пик кислорода сдвинут на 5 эВ по сравнению с зонами, изображенными на рис. 11.9, а. (По данным работы [268].)

вую ε_2 (самую верхнюю кривую на том же рисунке). Как ранее предположил Платцёдер [277] на основе анализа экспериментальной температурной зависимости, главный пик с энергией 10,4 эВ, по-видимому, является экситонным (см. разд. 6.5). Пантелидес и Харрисон считали, что этот пик связан с межзонными переходами, поскольку он лежит по энергии на 9 эВ выше порога фотопроводимости (см. работу Ди Стефано и Истмена [278]). Это не позволяет идентифицировать указанный максимум как простой экситонный пик, однако допускает его связь с экситоноподобным резонансом. Такой резонанс не должен проявляться в *одноэлектронной* плотности состояний, и он на самом деле не виден на нижнем графике рис. 11.12.

Рассчитанная комбинированная плотность состояний фактически плавно возрастает, проходя через энергии следующих двух пиков на экспериментальной кривой ε_2 . Эти два пика проявились лишь тогда, когда Челиковский и Шлютер ввели рассчитанные матричные элементы дипольного момента (средняя кривая на рис. 11.12). Изменение этих матричных элементов с энергией, по-видимому, возникает из-за интерференции матричных элементов дипольного момента, вычисленных по *различным* элементарным наборам орбиталей, входящих в элементарную

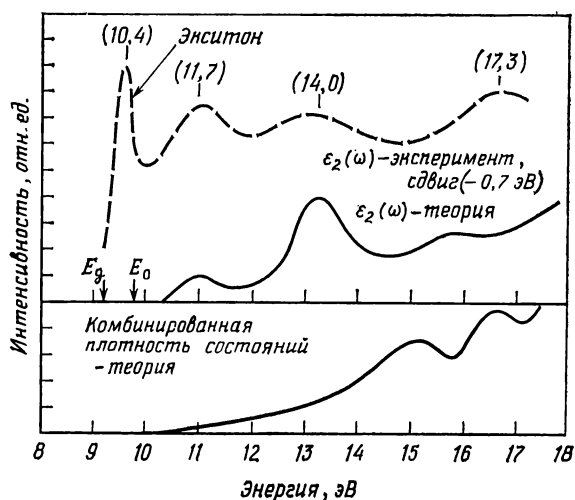


Рис. 11.12. На нижнем рисунке показана рассчитанная комбинированная плотность состояний α -кварца. Она весьма сильно отклоняется от экспериментальной кривой $\epsilon_2(\omega)$, изображенной на верхнем рисунке [281]. Учет матричных элементов дипольного момента позволяет рассчитать теоретическую кривую $\epsilon_2(\omega)$, также изображенную на верхнем рисунке; она повторяет некоторые черты спектра [281], однако не воспроизводит экситонный пик. Теоретически рассчитанные положения края запрещенной зоны для прямого и непрямого переходов показаны стрелками. (По данным работы [268].)

ячейку. В этом случае характер кривой ϵ_2 нельзя интерпретировать, исходя из *единственного* элементарного набора орбиталей.

Приведенные рассуждения опровергают анализ оптических спектров, выполненный Пантелидесом и Харрисоном [276], которые, исходя из представлений об элементарном наборе орбиталей, пытались определить параметры W_2 и W_3 . Тем не менее, сравнивая энергетические зоны Пантелидеса и Харрисона с энергетическими зонами Челиковского и Шлютера (см. рис. 11.9), мы видим, что матричные элементы Пантелидеса и Харрисона приближенно верны. Это нельзя считать случайностью, поскольку Пантелидес и Харрисон рассматривали многие физические характеристики одновременно, а оптические свойства использовали лишь для установления точных окончательных параметров. Фактически использование большего по величине значения W_3 в общем случае дает лучшие результаты, чем значение той же самой величины из ОПСЭ (Пантелидес и Харрисон использовали для W_2 и W_3 значения 10,75 и 4,35 эВ соответственно). Вычисленные заново, без учета интеграла перекрытия S , эти значения равны 8,95 и 4,35 эВ соответственно. В настоящем анализе мы будем использовать значения 10,95 и 2,93 эВ, полу-

ченные с помощью ранее приведенных формул и параметров из ОПСЭ. Предпочтительнее было бы рассчитать эти матричные элементы подгонкой зонной структуры, вычисленной методом ЛКАО, к зонной структуре, приведенной на рис. 11.9, *a*, однако до сих пор такой расчет не проводился. Соответствующие значения для SiO_2 и GeO_2 вычисляются с помощью параметров из ОПСЭ по следующим формулам:

$$W_2 = -\frac{1}{2} (V_{sp\sigma} + \sqrt{3} V_{pp\sigma}) = 3,73 \frac{\hbar^2}{md^2},$$

$$W_3 = \frac{1}{2} \left(\frac{3\varepsilon_p^c + \varepsilon_s^a}{4} - \varepsilon_p^a \right).$$
(11.8)

Эти значения приведены в табл. 11.1. Они будут использоваться в дальнейшем для расчета других физических характеристик SiO_2 .

Таблица 11.1

**Значения параметров, необходимые для расчета
электронной структуры SiO_2 и GeO_2 и полученные
из ОПСЭ**

Параметр	Значение для SiO_2	Значение для GeO_2
d , Å	1,61	1,74
θ	18°	25°
W_2 , эВ	10,95	9,38
W_3 , эВ	2,93	2,88
β_{px}	0,52	0,46
β_{pz}	0,20	0,23
Z^* (кислород)	0,72	0,69

Прежде чем завершить анализ спектров, следует отметить, что, хотя общее положение энергетических зон и их ширины не очень чувствительны ни к деталям кристаллической структуры, ни даже к изгибу связей у атома кислорода, одна из особенностей структуры энергетических зон все же существенно зависит от геометрии системы. Этой особенностью является положение пиков и долин в пределах отдельных зон. Качественное объяснение можно дать, используя условие квантования по замкнутому кольцу атомов, заключающееся в том, что в действительности фаза каждого состояния в зоне должна изменяться на целое число величин 2π при движении вдоль замкнутого кольца атомов в кристалле. Кристаллическая структура, состоящая из колец, в состав которых входят по четыре атома кремния, как показано на рис. 11.4, дает совершенно иную систему пиков, чем

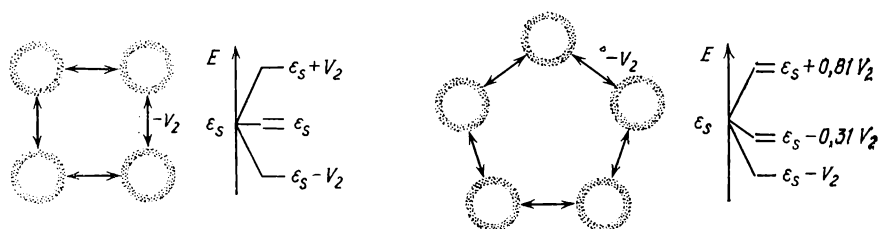


Рис. 11.13. Влияние четности и нечетности числа атомов в кольцах, образующих рассматриваемую структуру, на плотность состояний. Для иллюстрации этого эффекта рассчитываются состояния для малых изолированных колец; причем расчет ведется только по s -состояниям, а каждое состояние связано с соседним состоянием матричным элементом $-V_2$. Энергии состояний для этих колец такие же, как и энергии, рассчитывавшиеся в задаче 2.1. Решение для кольца из четырех атомов показано в левой части рисунка. Справа показано решение для кольца из пяти атомов. Уровни, изображенные двойными линиями, вырождены. Заметим, что у кольца с нечетным числом атомов ни одна из энергий не лежит вблизи ϵ_s ; изменение знака матричного элемента V_2 приводит к инверсии диаграммы энергетических уровней. Различия в диаграммах энергетических уровней для этих двух колец определяют и характер суммарной плотности состояний системы, решетка которой составлена из таких колец.

структура, в состав которой входят кольца из пяти или шести атомов кремния (рис. 11.13). На это обстоятельство впервые обратили внимание, по-видимому, Веайри и Торп ([282], стр. 295; см. также работу Фриделя [54]). Случайный характер аморфной структуры приводит к замыванию пиков и долин, поскольку в такой структуре имеются кольца всех размеров.

Диэлектрическая восприимчивость

Мы можем прямо вычислить диэлектрическую восприимчивость, следуя процедуре, использовавшейся ранее для вывода равенства (4.28), которое определяло диэлектрическую восприимчивость тетраэдрических кристаллов. В данном случае мы рассчитаем поляризуемость отдельной структурной единицы, орбитали которой образуют элементарный набор. Мы *не будем* вводить масштабный множитель γ и поэтому прямо получим соответствующий вклад в диэлектрическую восприимчивость. Можно ожидать, что наш расчет будет довольно точным, так как масштабный множитель необходим главным образом в тетраэдрических кристаллах с высокой степенью металличности и узкими энергетическими зазорами между зонами.

Расчет, проведенный для специального случая $\theta = 45^\circ$, в точности эквивалентен расчету для тетраэдрических кристаллов, поскольку B_x - и B_z -состояния в этом случае становятся вырож-

денными. Мы можем использовать четные и нечетные комбинации тех волновых функций, которые соответствуют двухэлектронной связи, образованной гибридной p -орбиталью кислорода. Получающееся выражение в точности совпадает с равенством (4.28), в котором множитель γ^2 опущен, V_2 и V_3 заменены на W_2 и W_3 , α_p заменено на $\beta_x = \beta_z$, а электронная плотность N заменена на учетверенную плотность N_0 атомов кислорода, поскольку на каждый элементарный набор орбиталей приходится по 4 электрона.

Аналогичный расчет для $\theta \neq 45^\circ$ несколько более громоздкий. Если поле направлено вдоль оси z , то мы должны учесть связь между орбиталями B_z и A_x , а также связь между орбиталями B_x и A_z . Если поле направлено вдоль оси x , то связанными оказываются орбитали B_z и A_z , а также орбитали B_x и A_x . Если же поле направлено вдоль оси y , то в рассматриваемом приближении поляризация отсутствует. Результирующее значение диэлектрической восприимчивости, усредненное по направлению поля, равно

$$\chi = \frac{N_0 e^2 d^2}{3W_3} \left\{ \frac{2\beta_{pz}\beta_{px}(1 - \beta_{pz}\beta_{px}) \cos^2 \theta}{\beta_{pz} + \beta_{px}} + \right. \\ \left. + [\beta_{pz}(1 - \beta_{pz}^2) + \beta_{px}(1 - \beta_{px}^2)] \frac{\sin^2 \theta}{2} \right\}. \quad (11.9)$$

Формула для χ не очень чувствительна к изменению угла θ . Подставляя значения из табл. 11.1 и используя в качестве плотности атомов кислорода значение $N_0 = 0,053$ атом/Å³, получаем $\chi = 0,058$. Экспериментальное значение диэлектрической проницаемости для кварца равно 2,40, что соответствует значительно более высокому значению диэлектрической восприимчивости, равному 0,111. Отсюда сразу же следует вывод, что важную роль должны играть какие-то другие вклады в восприимчивость. Введение такого масштабного множителя для σ -матричных элементов, как множитель γ , использовавшийся при описании простых тетраэдрических кристаллов, по-видимому, не является правильным. По всей вероятности, внутриатомную связь состояний кислорода, которая обсуждалась Пантелидесом и Харрисоном [276], также нельзя считать ответственной за указанное расхождение. По-видимому, дополнительный вклад в восприимчивость возникает из-за связи π -состояний кислорода с π -ориентированными p -состояниями соседних атомов кремния. Матричные элементы, необходимые для расчета этого вклада, известны, однако сам расчет довольно сложен, поскольку в этом случае в отличие от простых ковалентных кристаллов орбитали нельзя разбить на отдельные элементарные наборы, а соответ-

ствующие значения W_3 (2,38 эВ) и W_2 (2,90 эВ) сравнимы по величине. Следовательно, анализ ионных кристаллов, выполненный нами в гл. 14, неточен. В дальнейшем мы не будем рассматривать вклады от π -состояний.

Интересен другой общий результат нашего анализа. Если мы сравним различные аллотропические модификации SiO_2 , то можно ожидать, что матричные элементы и длины связей останутся во всех системах приблизительно теми же самыми, а основное изменение диэлектрической восприимчивости будет связано с наличием прямо пропорциональной зависимости от электронной плотности. Коэффициент преломления равен корню квадратному из диэлектрической проницаемости, определяемой равенством $1 + 4\pi\chi$. Поэтому Пантелидес и Харрисон [276] высказали предположение, что зависимость коэффициента преломления для различных аллотропических модификаций от электронной плотности ρ должна иметь вид $n = (1 + C\rho)^{1/2}$. Эта зависимость кажется гораздо более правдоподобной, чем обычно предполагаемая зависимость $n = A + B\rho$, причем в нее входит всего один параметр. Этот параметр находится для кварца методом подгонки, и затем эта зависимость используется для прямого предсказания величины n для других аллотропических модификаций, в то время как обычно приходится находить методом подгонки два параметра. Обе формулы дают одинаково хорошие результаты.

11.5. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Перейдем теперь к анализу зависимости зонной энергии в системе SiO_2 от положения атомов и к обсуждению вопросов, связанных с наличием эффективных зарядов. В качестве первого шага следовало бы произвести расчет взаимодействия между атомами кислорода и кремния, связанного с перекрытием волновых функций. Это взаимодействие было описано в гл. 7, однако до сих пор такие расчеты не были выполнены. Вместо этого мы должны исходить из наблюдаемого межатомного расстояния и измеренного значения модуля сдвига. Мы также хотим выяснить, играет ли существенную роль взаимодействие между атомами кремния, связанное с перекрытием волновых функций. Расстояние между этими атомами равно 3\AA , что превышает соответствующее расстояние в тетраэдрическом кремнии на 30%. Анализ рис. 7.1 показывает, что взаимодействие между нейтральными атомами кремния, находящимися на расстоянии 3\AA , пренебрежимо мало. Поэтому мы должны вернуться к анализу кулоновского взаимодействия.

При деформации элементарного набора орбиталей для SiO_2 изменяются только орбитали B_x и B_z , а сумма энергий всех че-

тырех электронов, находящихся на этих орбиталях, равна

$$E_{\text{св}} = -2(2W_2^2 \cos^2 \theta + W_3^2)^{1/2} - 2(2W_2^2 \sin^2 \theta + W_3^2)^{1/2} \quad (11.10)$$

и имеет минимум при значении угла $\theta = 45^\circ$, что соответствует углу между связями у атома кислорода, равному 90° . В точке минимума энергии обе величины энергии образования связи имеют одинаковое значение, и мы можем взять четные и нечетные комбинации волновых функций, соответствующие гибридной орбитали кремния, связанной с одной из p -орбиталей кислорода. Таким образом, образование отдельных двухатомных связей энергетически выгодно, и именно это является причиной изменения угла между орбиталями, входящими в элементарный набор. Фактически мы могли бы использовать тот же самый механизм и для объяснения закономерности, заключающейся в том, что в водородных соединениях, имеющих центр симметрии (H_2O , NH_3 , H_2S и др.), между орбиталями водорода образуется угол, равный 90° . При этом, как указывалось в разд. 1.3, для анализа поведения атомов водорода лучше использовать иные механизмы, чем те, что применяются при рассмотрении других атомов.

Кулоновские силы

Почему же угол между связями у атома кислорода равен 144° , а не 90° ? Ответ, который сразу же приходит в голову, заключается в том, что кулоновское отталкивание между двумя рассматриваемыми атомами кремния (каждый из которых имеет заряд, равный $2Z^*$) приводит к увеличению угла (этот механизм может использоваться и для объяснения того факта, что в молекуле воды аналогичный угол также больше 90°). Однако вопрос этот довольно непростой, поскольку мы уже в неявном виде включили *некоторую часть* взаимодействия между ионами в электронную энергию. Кроме того, потенциал, связанный с заряженным атомом кремния, будет влиять на энергию электронов других атомов, и поэтому можно ожидать, что указанный угол также изменится, чтобы изменить W_3 . Эта дилемма иллюстрируется тем, что заряд Z^* , определяемый равенствами (11.6) и (11.5), зависит от угла, и поэтому мы получим иное выражение для силы, если возьмем формулу $(2Z^*e)^2/(2d\cos\theta)^2$, а не будем дифференцировать выражение $(2Z^*e)^2/2d\cos\theta$ по углу θ . Правильная процедура сводится к следующему. Вначале в расчет электронных состояний вводится зависимость W_3 от угла и от Z^* . После этого производится минимизация полной энергии по параметру Z^* при фиксированном значении угла, и затем полная энергия вычисляется как функция угла. Это очень сложная задача, тем не менее она была выполнена Пантелиде-

сом и Харрисоном [276], которые определили, что энергия имеет минимум при угле $\theta = 40^\circ$. Это значение плохо согласуется с наблюдаемым значением угла, равным 18° . Таким образом, против ожидания кулоновское отталкивание между двумя рассматриваемыми атомами кремния не может привести к увеличению угла. Пантелидес и Харрисон предположили, что ответственным за указанный эффект является взаимодействие между атомами кремния, связанное с перекрытием волновых функций.

Однако со времени выполнения этой работы прояснились следующие два вопроса. Во-первых, было рассчитано взаимодействие, связанное с перекрытием волновых функций, и величина его оказалась слишком малой, чтобы оно могло быть причиной указанного увеличения угла (гл. 7). Во-вторых, из того, что энергии ковалентной и ионной связи зависят от величины псевдопотенциала (гл. 18), следует, что W_3 значительно менее чувствительно к величине деформаций, чем можно было бы предполагать, исходя из величины межатомного кулоновского взаимодействия. Поэтому мы не будем воспроизводить здесь полный анализ, выполненный Пантелидесом и Харрисоном [276], а рассмотрим только те его части, которые представляются наиболее существенными в настоящее время.

Поскольку остается справедливым утверждение, что Z^* зависит от угла θ , мы обратимся к поставленному выше вопросу: каким образом следует производить расчет кулоновских сил? Из полного анализа видно, что правильный ответ в виде $(2Z^*e)^2/(2d\cos\theta)^2$ может быть получен из условия равенства сил, а не путем дифференцирования энергии по углу, так как минимум энергии вычисляется варьированием параметра Z^* при фиксированном угле θ .

Однако пользоваться полученной формулой нужно с осторожностью, поскольку на любой атом кремния помимо сил со стороны ближайших соседних атомов кремния действуют также силы со стороны связанных с ним атомов кислорода. А так как указанные атомы имеют заряды противоположного знака, можно ожидать некоторой взаимной компенсации сил. Также следует ожидать, что правильный результат будет получен только после суммирования по всей решетке или при вычислении полной электростатической энергии решетки (при фиксированном значении Z^*) как функции угла. Такие электростатические суммы сходятся медленно, поэтому их вычисление довольно сложно. В гл. 13 и 19 мы рассмотрим некоторые методы суммирования и найдем значения сумм для конкретных структур. Однако для системы SiO_2 соответствующий расчет до сих пор еще не проведен. Пантелидес и Харрисон [276] предприняли попытку вычислить приближенное значение этой величины путем суммирования по малым кластерам, суммарный заряд каждого из ко-

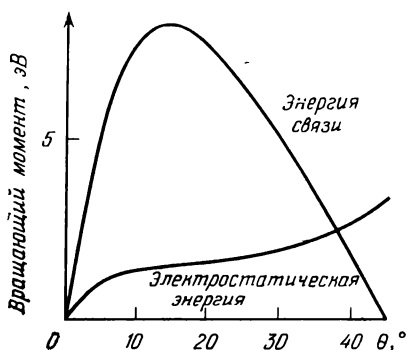


Рис. 11.14. Два вклада во вращающий момент, приложенный к каждой связи в системе SiO_2 . Точка пересечения определяет равновесное значение угла между связями в системе SiO_2 . Наблюдаемое значение угла равно 18° .

торых равен нулю. Это привело к уменьшению силы в четыре раза. В действительности именно эта малая величина силы и привела к большим ошибкам в равновесном значении угла. Ниже мы увидим, что при использовании новых параметров из табл. 11.1 (и соответственно меньших значений Z^*) даже большие значения силы приводят к неудовлетворительным результатам. Тем не менее целесообразно показать, каким образом может быть выполнен расчет такого рода.

Пусть вращающий момент на каждой из осей Si—O равен $(2Z^*e)^2 d \sin \theta / (2d \cos \theta)^2$. Чтобы получить равновесное значение угла, приравняем этот момент величине $\frac{1}{2} \partial E_{\text{св}} / \partial \theta$ (изменение угла θ приводит к повороту обеих осей Si—O на величину $\delta \theta$), где $E_{\text{св}}$ определяется равенством (11.10). Заметим, что мы не можем просто добавить электростатическую энергию в выражение (11.10) и затем минимизировать энергию, поскольку Z^* зависит от угла. Величины вращающего момента в правой и левой частях равенства легко вычислить; соответствующие графики изображены на рис. 11.14. (Этот расчет позволяет получить также и величину Z^* , изменяющуюся в пределах от 1,19 до 0,52 при соответствующем изменении угла θ от 0 до 45°). Видно, что пересечение указанных кривых имеет место при $\theta = 38^\circ$, что плохо согласуется с наблюдаемым значением $\theta = 18^\circ$. Аналогичный результат получается и для GeO_2 . Возможно, что, как и в случае простых тетраэдрических кристаллов, основная ошибка обусловлена именно использованием метода связывающих орбиталей, как такового, и требуется более полный анализ.

Одной из необходимых поправок является учет s -состояния кислорода. Величину связи этого состояния с A_x - и B_x -состояниями можно определить, используя матричные элементы из

ОПСЭ. Видно, что это приводит к понижению энергии s -состояния примерно на 4 эВ, что само по себе могло бы увеличить угол θ приблизительно на 2° .

По этим кривым мы можем также найти оценку величины силовой постоянной. Ее можно выразить через угол φ (в радианах) между обеими осями Si—O , где $\varphi = \pi - 2\theta$. Тогда упругая энергия каждой структурной единицы, орбитали которой образуют элементарный набор, запишется в виде

$$E_{\text{упр}} = \frac{1}{2} C_1' (\delta\varphi)^2. \quad (11.11)$$

Величина C_1' , пропорциональная разности угловых коэффициентов касательных к двум рассматриваемым кривым, в точке пересечения равна 25 эВ. Эта величина слишком велика, что и неудивительно, если иметь в виду большую ошибку в определении точки пересечения.

Неясно, вызваны ли эти расхождения ошибками в величинах используемых здесь параметров или же они связаны с используемыми нами приближениями. Физическая причина изгиба связей и упругости, по-видимому, такая, как здесь указано. В разд. 11.6 мы введем дополнительную нецентральную силу, действующую на атомы кремния, и проанализируем колебательные спектры.

11.6. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

Поскольку смешанные тетраэдрические кристаллы являются ионными, существует сильное взаимодействие между электромагнитными колебаниями и колебаниями решетки. Это дает возможность прямого экспериментального изучения колебательных спектров по спектрам инфракрасного поглощения (прямое преобразование фотонов в фононы) или по *спектрам комбинационного рассеяния* (при этом один фотон поглощается, а другой фотон с более низкой энергией излучается с одновременным возбуждением одного фонона). Ниже мы рассмотрим как структуру указанных спектров, так и характер взаимодействия между электромагнитными колебаниями и колебаниями решетки. Этот анализ аналогичен использовавшемуся ранее при рассмотрении простых тетраэдрических кристаллов. Полное рассмотрение довольно сложно, и поэтому мы просто отметим наиболее существенные черты упрощенного варианта.

Колебания решетки простого тетраэдрического кристалла изучались в разд. 9.1. Степень деформации решетки характеризовалась вектором смещения $\delta\mathbf{r}_i$ для каждого атома. Затем мы осуществили преобразование к нормальным координатам $u_{\mathbf{k}}$, каждая из которых соответствовала частоте $\omega(\mathbf{k})$ одного из нор-

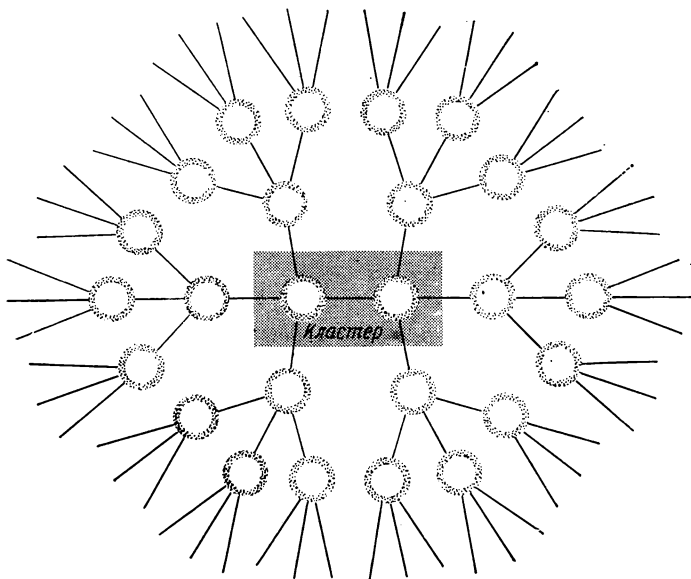


Рис. 11.15. В комбинации метода кластеров и решетки Бете расчет центрального кластера производится точными методами, а окружающие атомы заменяются последовательно разветвляющейся сеткой, не содержащей замкнутых путей.

мальных колебаний. Зависимость этих частот от k приведена на рис. 9.2. Каждому атому в элементарной ячейке соответствуют три кривые. Сразу же видно, что это приводит к трудностям при описании сложных структур. Например, в кристалле кварца имеются 27 ветвей колебаний, и даже в простой молекулярной решетке их число равно 9. Это приводит к необходимости выполнять расчеты на ЭВМ. Один из таких подходов был предложен Беллом, Бердом и Дином [283]. Они взяли большой кластер атомов и непосредственно вычислили частоты колебаний в приближении простых валентных сил. Другой аналогичный подход заключается в использовании метода, соединяющего технику расчета кластеров и метод решетки Бете. Он носит название *комбинированного метода кластеров и решетки Бете*. Этот метод применялся для расчета колебательных спектров Иоаннопулосом и Поллардом [284], Лафлином и Иоаннопулосом [285] и Сеном и Торпом [286]. Индурэн и Иоаннопулос [287] использовали его для расчета плотности электронных состояний. В этом методе выбирается некоторый кластер, размеры которого мы можем взять сколь угодно малыми, и затем остальная часть кристалла заменяется непрерывно разветвляющейся решеткой (решеткой Бете), как показано на рис. 11.15.

В этом приближении можно пренебречь всеми путями через решетку, которые замыкаются на себя. Данный метод позволяет рассматривать бесконечную систему, но при этом расчет сложности сводится практически к расчету первоначального кластера. Такой подход представляется вполне разумным, причем точность его может быть сделана сколь угодно большой. В то же самое время соответствующим выбором размеров кластера его можно свести к сколь угодно простой форме. Довольно подробный анализ кластеров был выполнен Иоаннопулосом, причем он включал в себя также расчет поверхностных колебаний.

Вместо этого здесь мы используем аналитический подход, основанный на приближении простой молекулярной решетки. Его можно с легкостью распространить и на более общий случай. Этот метод позволяет интерпретировать структуру оптических спектров. Он также является начальным приближением комбинированного метода кластеров и решетки Бете, использующегося для анализа количественных характеристик. Применение решетки Бете должно улучшить точность и уменьшить объем необходимых вычислений по сравнению с прямым методом кластеров.

Колебания простой молекулярной решетки

Вначале мы рассмотрим простую молекулярную решетку и ограничимся анализом колебаний решетки в точке $\mathbf{k}=0$, т. е. колебаний, соответствующих точке Γ зоны Бриллюэна. Фактически именно эти колебания взаимодействуют с инфракрасным светом. (Длина волны света достаточно велика, чтобы считать $\mathbf{k}=0$.)

Сразу же становится ясной природа девяти соответствующих ветвей колебаний. Как и в случае изучавшихся ранее простых тетраэдрических кристаллов, имеются три акустические ветви. Частота этих колебаний в точке $\mathbf{k}=0$ обращается в нуль. Кроме того, есть шесть оптических ветвей. В точке $\mathbf{k}=0$ этим ветвям соответствует синфазное движение всех атомов кремния, поскольку в простой молекулярной решетке на каждую элементарную ячейку приходится по одному такому атому. Указанные шесть оптических ветвей соответствуют движениям двух атомов кислорода в элементарной ячейке относительно атома кремния. Такое локальное описание колебаний решетки было выполнено Саксеной [288] и позднее Клейнманом и Спитцером [289]. Фактически Клейнман и Спитцер исходили из смещений атома кислорода, орбитали которого входят в элементарный набор, вдоль направлений x , y и z , как показано на рис. 11.16. Если бы структура обладала достаточной симметрией, а способность сме-

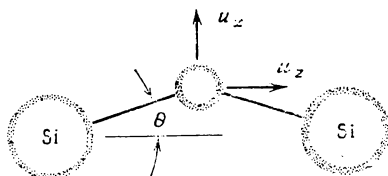


Рис. 11.16. Векторы смещения для локального колебания кислорода. Смещение u_z перпендикулярно плоскости чертежа. Если бы масса атома кремния была достаточно велика по сравнению с массой атома кислорода, то оптические колебания состояли бы целиком из движений такого типа; при этом атомы кремния оставались бы неподвижными. Акустические колебания включали бы главным образом колебания атомов кремния, а атомы кислорода находились бы в каждый момент времени относительно атомов кремния в положении равновесия. При этом атомы кислорода становятся частью «пружины», соединяющей атомы кремния.

щаться имел лишь единственный атом кислорода, то указанные колебания являлись бы нормальными колебаниями. Наше рассмотрение будет тесно связано с этой моделью.

Чтобы определить координаты, соответствующие различным локальным колебаниям, рассматривавшимся Клейнманом и Спитцером (по три колебания на каждый сорт атомов в кристалле), мы могли бы сделать унитарное преобразование. Как и при анализе электронных состояний, эти унитарные преобразования не позволяют получить решение задачи (т. е. получить нормальные колебания), а приводят к системе уравнений, описывающих динамику решетки. Решая эту систему уравнений, можно было бы получить в точности те же самые нормальные колебания, что и при решении первоначальных уравнений. При этом опять, как и при анализе электронных состояний, наша основная цель — сформулировать задачу в такой форме, которая позволяет получить приближенные решения. Переход к локальным колебаниям должен давать колебания, связанные с молекулярной структурной единицей (в нашем случае это SiO_2) или с некоторой кратной ей структурой. В рассматриваемом случае, как и при анализе электронных состояний, кратность равна $1/2$. Таким образом, колебания тетраэдрической молекулы (например, группы SiO_4) не имеют прямого отношения к задаче о нахождении нормальных колебаний в кристалле SiO_2 .

Для простой молекулярной решетки задачи о нахождении акустических и оптических ветвей колебаний в точке $k=0$ независимы. Эти две задачи были бы независимыми даже при $k \neq 0$, если бы отношение массы атома кремния к массе атома кислорода было достаточно велико. В конце мы увидим, что частоты самой нижней оптической ветви перекрываются с частотами акустических ветвей, поэтому разделение этих задач

нельзя считать полностью оправданным. Здесь же, однако, мы рассмотрим эти вопросы отдельно.

Мы увидим, что отсюда сразу же следует обобщение приведенных результатов на случай реальных структур, и даже на случай аморфных (стеклообразных) систем. Все три акустические ветви, относящиеся к атому кремния, в дебаевском приближении рассматриваются вместе. При этом дебаевский волновой вектор является достаточно большим, чтобы можно было учесть все степени свободы атомов кремния. Затем можно рассмотреть колебания атомов кислорода в почти неподвижной решетке кремния. Взаимодействие между этими колебаниями мы учтем приближенно. Наше рассмотрение не зависит от конкретной кристаллической структуры, поэтому мы можем изучать и стеклообразную систему. В этом случае размеры элементарной ячейки совпадают с размерами самого образца, и все колебания вычисляются в точке $k=0$ небольшой зоны Бриллюэна, соответствующей огромной элементарной ячейке. Таким образом, мы получаем полный спектр.

Смещение i -го атома кислорода в системе координат, изображенной на рис. 11.16, представляется в виде $\mathbf{u}^i = [u_x^i, u_y^i, u_z^i]$, а кинетическая энергия записывается в виде суммы $\frac{1}{2} M \dot{\mathbf{u}}^{i2}$ по всем атомам кислорода. Масса M должна быть приведенной массой, однако в случае большого отношения масс она приблизительно равна массе атома кислорода, и поэтому мы будем использовать именно это значение. Потенциальная энергия представляет собой квадратичную форму по смещениям, вид которой может быть вычислен для любой модели или взят из эксперимента. При этом имеются такие диагональные члены, как $(\kappa_{xx}^{ii}/2) u_x^{i2}$, которые можно рассчитать, смещая единственный атом кислорода и оставляя все другие атомы неподвижными. Наряду с этим имеются также и недиагональные члены, связывающие смещения различных атомов.

Эти параметры позволяют записать ускорение каждого атома через действующие на него силы (т. е. можно построить лагранжиан рассматриваемой системы и затем записать уравнения Лагранжа для каждой компоненты каждого из векторов \mathbf{u}^i). В результате получаем следующую систему уравнений:

$$-M\ddot{\mathbf{u}}^i = \sum_j \overset{\leftrightarrow}{\kappa}^{ij} \mathbf{u}_j, \quad (11.12)$$

где правая часть представляет собой сумму по всем смещениям, которые оказываются зависящими от смещения, стоящего в левой части уравнения. Для нормальных колебаний $\ddot{\mathbf{u}}$ можно заменить членом $-\omega^2 \mathbf{u}$, и тогда эта система формально будет

совпадать с системой уравнений (3.18), описывающей электронную структуру, где собственные значения E_k заменены на $M\omega^2$, а матричные элементы гамильтониана — на коэффициенты свя-

зи κ^{ij} . Решение этой системы уравнений можно получить, построив матрицу, аналогичную представленной на рис. 3.4. Эта матрица называется *динамической*, и ее следует диагонализировать. Однако, как и при расчете электронной структуры, мы воспользуемся приближенными методами.

Выполнив указанное построение динамической матрицы, мы представим оптические колебания в виде отдельных локальных колебаний атома кислорода (по три локальных колебания на каждый атом кислорода), связанных между собой недиагональными элементами динамической матрицы. Диагональные элементы связаны с частотами *локальных колебаний кислорода* ω следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} M\omega_x^2 &= \kappa_{xx}^{ii}, \\ M\omega_y^2 &= \kappa_{yy}^{ii}, \\ M\omega_z^2 &= \kappa_{zz}^{ii}. \end{aligned} \quad (11.13)$$

Если окружение каждого атома кислорода одинаково, то одинаковы и частоты локальных колебаний всех атомов. Заметим, что каждому атому кислорода соответствует по одному локальному колебанию каждого типа, и это не зависит от использования приближения простой молекулярной решетки.

Следует ожидать, что из всех трех частот локальных колебаний кислорода частота ω_z имеет максимальное значение, поскольку она связана с наибольшим растяжением связей (см. рис. 11.16). Следующей по величине является частота ω_x , поскольку она соответствует меньшему растяжению связей. Наименьшее значение имеет частота ω_y : она соответствует лишь изменению углов между связями, а мы уже неоднократно указывали на то, что нецентральные силовые постоянные являются наименьшими. В действительности между оптическими колебаниями имеется дополнительное *динамическое взаимодействие*, поскольку отношение массы атома кремния к массе атома кислорода является конечным. Поэтому рассматриваемые колебания соответствуют также небольшому движению атомов кремния, что приводит к взаимодействию соседних колебаний. Взаимодействие между колебаниями имеет величину порядка $M^2\omega^2/M_{\text{Sl}}$. Это значение необходимо добавить к соответствующей силовой постоянной κ^{ij} . Малость полной силовой постоянной позволяет воспользоваться приближением, аналогичным приближению связывающих орбиталей для электронных состояний: мы пренебрежем величиной взаимодействия между всеми тремя различными типами локальных колебаний кислорода по

сравнению с разностью частот между ними. Использование приближения локальных колебаний сразу же дает три набора оптических частот, каждый из которых расположен вблизи частоты одного из локальных колебаний из (11.13).

Используя это приближение, можно выполнить анализ, основанный на модели валентных сил, вводя центральные силы между ближайшими соседями и нецентральные силы взаимодействия, действующие на атомы кремния и атомы кислорода. Для этого подходит модель, описанная ранее Клейнманом и Спитцером [289]. Все три силовые постоянные рассчитываются подгонкой трех наибольших частот колебаний, активных в инфракрасном поглощении, к частотам ω_x , ω_y и ω_z . Затем эти силовые постоянные используются для расчета упругих постоянных и для описания акустических колебаний в дебаевском приближении. Взаимодействие между оптическими колебаниями одного и того же типа можно использовать для расчета ширины отдельных пиков. Это было сделано методом моментов, использующимся для расчета электронных состояний, например, в работе Ланну и Декарпиньи [290]. Сущность этого метода можно понять, обратившись к уравнениям (11.12), откуда следует, что нормальные колебания описываются собственными векторами матрицы

$\overleftrightarrow{(1/M)\kappa}$, соответствующими собственным значениям ω_k^2 . В приближении локальных колебаний указанная матрица имеет размерность $N_0 \times N_0$, а собственные значения этой матрицы определяют частоты всех колебаний, представляющих собой суперпозицию смещений, например, вдоль оси x , для N_0 различных значений k . Аналогично собственные значения матрицы $\overleftrightarrow{(\kappa/M - \omega_x^2 I)}$ равны $(\omega^2 - \omega_x^2)^2$, а след этой матрицы, деленный на число колебаний, определяет второй момент функции распределения. Используя свойство унитарности, можно выразить этот момент через силовые постоянные $\langle (\omega^2 - \omega_x^2)^2 \rangle = M^{-2} \sum_j \kappa_{ij} \kappa_{ji}$,

где суммирование выполняется по всем $j \neq i$, нумерующим атомы, связанные с i -м атомом. (Члены с $j = i$ взаимно уничтожаются с членами $-\omega_x^2 = -\kappa_{ii}/M$). Функцию распределения частот для каждого типа колебаний можно аппроксимировать функцией Гаусса в виде $N(\omega) = A e^{-[\alpha(\omega^2 - \omega_x^2)^2]}$. Эти результаты сильно зависят от нашего выбора величины динамического взаимодействия и от способа усреднения по углам силовых постоянных. Поэтому результаты, представленные на рис. 11.17, следует рассматривать лишь как качественные. Они сравниваются там с результатами Белла, Берда и Дина [283]; полученными методом кластеров с использованием приближения валентных сил.

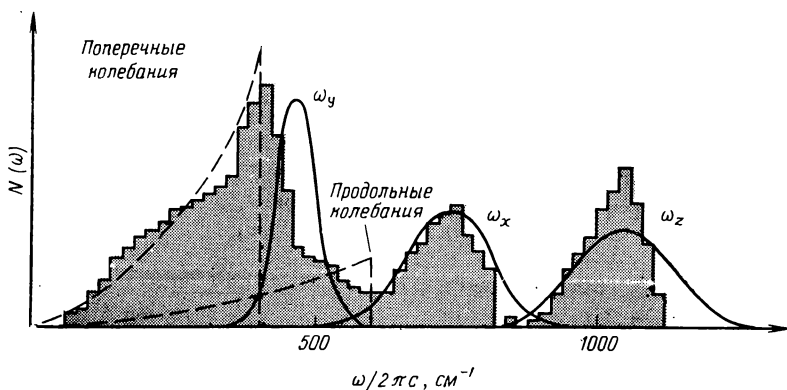


Рис. 11.17. Функция распределения частот колебаний для структуры SiO_2 . Гладкие кривые рассчитаны в приближении локальных колебаний для оптических ветвей и дебаевского приближения для акустических ветвей (три ветви на каждый атом кремния). Приведенная для сравнения гистограмма вычислена кластерным методом [283]. Частоты, как обычно, выражены в единицах обратной длины волны света с рассматриваемой частотой $\omega/2\pi c$, где c — скорость света в см/с. Масштаб по оси ординат определяется сохранением полного числа степеней свободы. Во всех случаях силовые постоянные находились путем подгонки к экспериментальным кривым.

Основные выводы, по-видимому, не зависят от деталей расчета. Оба высокочастотных пика, связанных с частотами ω_x и ω_z , можно довольно хорошо описать в приближении локальных колебаний. При этом низкочастотное колебание, соответствующее частоте ω_y , в такой степени смешано с акустическими колебаниями, что его следует рассматривать вместе с ними, выполняя более сложный расчет.

11.7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОЛЕБАНИЙ РЕШЕТКИ С ИНФРАКРАСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

При любом смещении атома в структуре SiO_2 возникает электрический дипольный момент, что приводит к взаимодействию колебаний решетки с электромагнитными колебаниями. В гл. 9 для описания такого взаимодействия был введен поперечный заряд, умножение которого на смещение атома дает индуцированный дипольный момент. (Напомним, что если в системе создается электрическое поле, то к поляризации следует добавить дополнительный член, равный произведению диэлектрической восприимчивости на действующее электрическое поле.) Желательно использовать здесь то же самое определение; заметим, однако, что вследствие более низкой симметрии в рассматриваемом случае поперечный заряд будет зависеть от направления смещения. В частности, для характеристики взаимодей-

вия оптических колебаний с инфракрасным излучением необходимо ввести поперечные заряды атома кислорода e_x^* , e_y^* и e_z^* , которые соответствуют смещениям вдоль трех направлений, показанных на рис. 11.16. Эти заряды были вычислены Пантелидесом и Харрисоном [276] с учетом электростатических поправок, обсуждавшихся в разд. 11.5. Здесь мы не будем учитывать эти поправки, чтобы наше рассмотрение соответствовало анализу, выполненному в разд. 11.5. Кроме того, мы выясним, каково различие между результатами, полученными этим методом, и результатами более сложного анализа.

Поперечный заряд, соответствующий смещениям вдоль оси y , имеет наиболее простой вид. Из рис. 11.16 видно, что смещение в указанном направлении не приводит, с точностью до членов первого порядка, ни к изменению длины связи, ни к изменению угла между связями. Поэтому в отличие от описанного в разд. 9.4 случая тетраэдрических кристаллов такое смещение не приводит к возникновению переноса заряда, а следовательно, заряд e_y^* просто равен заряду Z^* , определяемому выражением (11.6).

Смещение вдоль оси x приводит к изменению как угла θ , так и длины связи d , и поэтому возникает перераспределение заряда между атомами кислорода и кремния. Изменение длины связи приводит к изменению величины W_2 , где $\delta W_2/W_2 = -2\delta d/d$, как и в случае простых тетраэдрических кристаллов. Мы будем пренебрегать любыми изменениями величины W_3 , пропорциональными смещению. В простых тетраэдрических кристаллах вследствие симметрии эта процедура была строгой, здесь же ситуация иная. Как отмечалось в начале разд. 11.5, Пантелидес и Харрисон произвели оценки изменений величины W_3 и обнаружили, что эти оценки дают завышенные значения. Поэтому здесь такими изменениями мы вообще будем пренебрегать, а результаты Пантелидеса и Харрисона приведем позже. Вначале следует продифференцировать величину Z^* по переменным d и θ , используя только что сделанные предположения о величинах W_2 и W_3 , а также равенства (11.5) и (11.6). Отсюда непосредственно получаем

$$\frac{\partial Z^*}{\partial d} = \frac{2}{d} [\beta_{px}(1 - \beta_{px}^2) + \beta_{pz}(1 - \beta_{pz}^2)] \quad (11.14)$$

и

$$\frac{\partial Z^*}{\partial \theta} = \beta_{px}(1 - \beta_{px}^2)(-\operatorname{ctg} \theta) + \beta_{pz}(1 - \beta_{pz}^2) \operatorname{tg} \theta. \quad (11.15)$$

Смещение u_x , показанное на рис. 11.16, вызывает приращение длины связи $\delta d = u_x \sin \theta$ и приращение угла $\delta \theta = u_x \cos \theta / d$. Изменение дипольного момента, связанное с таким переносом за-

ряда, равно $\delta Z^* d \sin \theta$, откуда следует, что полный поперечный заряд имеет следующий вид:

$$e_x^* = Z^* + (3 \sin^2 \theta - 1) \beta_{px} (1 - \beta_{px}^2 + 3 \sin^2 \theta \beta_{pz} (1 - \beta_{pz}^2)). \quad (11.16)$$

Этот заряд значительно отличается от поперечного заряда Пантелидеса и Харрисона, который соответствует смещению вдоль оси x и определяется главным образом изменением величины W_3 .

Смещение вдоль оси z приводит к несколько иным результатам. Оба приращения длины связи имеют противоположные знаки; то же самое относится и к приращениям угла между направлениями связей Si—O и Si—Si. Таким образом, для величины Z^* имеются приращения двух типов, каждое из которых равно половине величины, определяемой равенствами (11.14) и (11.15), а знаки этих приращений противоположны. Поэтому результирующее изменение заряда атома кислорода равно нулю, однако половина заряда, определяющегося уравнениями (11.14) и (11.15), переносится на два имеющихся атома кремния. Умножая эту величину на $2d \cos \theta$, получаем изменение дипольного момента, связанное с переносом заряда, что соответствует поперечному заряду

$$e_z^* = Z^* + 3 \cos^2 \theta \beta_{px} (1 - \beta_{px}^2) + (3 \cos^2 \theta - 1) \beta_{pz} (1 - \beta_{pz}^2). \quad (11.17)$$

Можно вычислить еще один параметр, характеризующий поперечный заряд. Этот параметр δp_x определяет изменение дипольного момента вдоль оси x , связанное с изменением расстояния R между двумя атомами кремния, орбитали которых дают вклад в элементарный набор (расстояние между атомом кислорода и осью Si—Si остается неизменным). Расчет указанной величины непосредственно связан с процедурой вычисления e_z^* , использованной для вывода (11.17). Отсюда следует, что

$$\frac{R}{p_x} \frac{\delta p_x}{\delta R} = 1 - \frac{e_z^*}{Z^*}. \quad (11.18)$$

Эти выражения отличаются от аналогичных равенств, полученных Пантелидесом и Харрисоном [276], отчасти потому, что здесь W_3 выбирается постоянной величиной, и отчасти вследствие иного метода расчета, в котором использовались несколько отличающиеся приближения (Пантелидес и Харрисон применяли теорию возмущений и учитывали связь между связывающими и антисвязывающими состояниями). Кроме того, здесь использованы другие значения W_2 и W_3 . Величины e_x^* , e_y^* и e_z^* , рассчитанные описанным здесь методом, равны соответственно 0,50 (0,45), 0,72 (1,02) и 2,08 (2,74) (в скобках приведены значения Пантелидеса и Харрисона). Величина $(R/p_x) \delta p_x / \delta R$ принимает соответственно значения $-1,89$ ($-1,37$). Новые значения

Таблица 11.2

Экспериментальные значения частот и предсказываемые значения константы взаимодействия для локального колебания кислорода в структуре SiO_2

Тип колебания	ω_x	ω_y	ω_z
$\omega_i/2\pi$, см $^{-1}$	778	495	1080
$Md^2\omega_i^2$, эВ	93,0	37,6	179,2
e_i^*	0,50	0,72	2,08
$4\pi r_i$	0,02	0,11	0,19

Литература: значения частот взяты из работы Клейнмана и Спитцера [289].

e_i^* указаны в табл. 11.2. По приведенным выше формулам были также рассчитаны значения всех четырех параметров и для GeO_2 . Они равны соответственно 0,64, 0,69, 1,90 и $-1,76$.

Интересно то, что поперечные заряды сильно зависят от направления; эта зависимость полностью обусловлена переносом заряда. Клейнман и Спитцер [289] предложили модель для объяснения различий в интенсивностях линий поглощения. Исследования Пантелидеса и Харрисона показали, что параметры, полученные Клейнманом и Спитцером методом подгонки, по абсолютной величине близки к теоретическим оценкам, однако отличаются знаком величины e_z^* . В расчет интенсивности поглощения входит лишь абсолютная величина e_z^* , поэтому между теорией и экспериментом наблюдается согласие, и знак, полученный в теоретических расчетах, является, по-видимому, правильным.

Величину взаимодействия различных колебаний решетки с инфракрасным излучением удобно выразить через безразмерную константу взаимодействия, характеризующую вклад каждого типа колебаний в статическую диэлектрическую восприимчивость. Пусть электрическое поле \mathcal{E} направлено под углом φ к вектору смещения, относящемуся к i -му локальному колебанию кислорода. Сместим единственный атом кислорода на величину $\delta x_i = u_i$. Тогда энергия результирующего дипольного момента в электрическом поле будет равна $-(ee_i^*u_i)\mathcal{E}\cos\varphi$. Упругая энергия, рассчитанная с помощью равенств (11.13), в этом случае равна $M\omega_i^2u_i^2/2$. Таким образом, полная энергия имеет минимум при $u_i = (-ee_i^*)\mathcal{E}\cos\varphi/M\omega_i^2$, а компонента дипольного момента вдоль направления поля равна

$$e^2e_i^{*2}\mathcal{E}\cos^2\varphi/M\omega_i^2.$$

Усредним эту величину по различным ориентациям поля и выполним суммирование по N_0 атомам кислорода, находящимся в единице объема. Тогда мы получим вклад в диэлектрическую

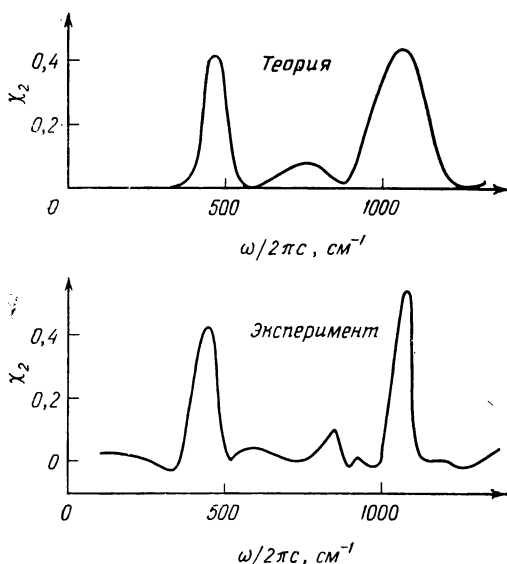


Рис. 11.18. Зависимость мнимой части восприимчивости χ_2 в области инфракрасного излучения от частоты. При расчете теоретической кривой вкладся значением $4\pi\rho_i$ из табл. 11.2 (Абсолютные значения шкалы интенсивности пиков, соответствующих трем локальным колебаниям кислорода, определяется значением $4\pi\rho_i$ из табл. 11.2. (Абсолютные значения шкалы интенсивности подгоняются под эксперимент.) Экспериментальные значения взяты из работы [291].

восприимчивость, равный константе взаимодействия для i -го набора оптических колебаний ($i=1, 2, 3$):

$$\rho_i = \frac{e^2 e_i^*{}^2 N_0}{3M\omega_{i\infty}}. \quad (11.19)$$

Вклад этих колебаний в *диэлектрическую проницаемость* равен сумме величин $4\pi\rho_i$. В этом расчете, как и при вычислении частот ω_i , взаимодействие между различными ветвями колебаний не учитывается и каждая ветвь считается активной в инфракрасном поглощении. Если же учесть это взаимодействие, то соответствующие частоты расщепляются, а величина взаимодействия каждого из этих колебаний с инфракрасным излучением изменяется. Значения параметров для SiO_2 приведены в табл. 11.2. Сумма всех трех значений $4\pi\rho_i$ равна 0,32. Полученный результат, несомненно, имеет правильный порядок величины. Статическая диэлектрическая проницаемость прозрачного кварцевого стекла равна 3,75, а высокочастотная диэлектрическая проницаемость 2,3, откуда следует, что указанная сумма для SiO_2 равна 1,5, а для кварца 2,0. Различие между этими

значениями и нашим значением 0,32 велико; это означает, что мы в общем случае получим завышенные приблизительно в пять раз оценки интенсивностей инфракрасного поглощения, которые пропорциональны ρ_i . По-видимому, это связано с накоплением ошибок от различных сделанных приближений.

Табл. 11.2 вместе с рис. 11.17 содержит всю информацию, необходимую для предварительного описания спектров поглощения. Частоты трех пиков берутся из эксперимента. Полная интенсивность и ширина каждого пика предсказываются в рамках выбранной модели; при этом каждый пик аппроксимируется гауссовым профилем. В простейшей модели акустические колебания не дают вклада в интенсивность оптического поглощения, поэтому мы получаем простую сумму трех гауссовых профилей, как показано на рис. 11.18. Для сравнения в нижней части рисунка приведена экспериментальная кривая. Как отмечалось выше, расчет абсолютных величин интенсивности поглощения дает завышенные значения. Тем не менее масштаб по вертикальной оси выбран таким образом, чтобы обе кривые имели сравнимые значения. Согласие между ними достаточно хорошее. Это свидетельствует о том, что описание спектра в приближении локальных колебаний атома кислорода имеет физический смысл. Основные различия между плотностью колебаний и видом спектра объяснимы. Очень сильное смещение низкочастотной оптической ветви с акустическими ветвями не оказывает большого влияния на форму спектра. Подавление пика на промежуточной частоте связано с наличием небольшого эффективного заряда, предсказываемого описанной здесь теорией. Однако в то же самое время заметим, что согласие с экспериментом не слишком хорошее. Все три частоты были получены методом подгонки, а масштаб по вертикальной оси был изменен в два раза. Для более полного описания необходим и более подробный расчет, например, комбинированным методом кластеров и решетчат Бете. При расчете необходимо использовать введенные выше эффективные заряды. При этом наряду с инфракрасным поглощением можно было бы рассмотреть и комбинационное рассеяние света. (Обсуждение спектров комбинационного рассеяния в двуокиси кремния приведено в работе Хасса [292].)

ЗАДАЧА 11.1. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ НАБОР ОРБИТАЛЕЙ

Анализ электронной структуры SiO_2 значительно упрощается, если угол между связями, исходящими от атома кислорода, равен 90° , а не величине 144° , которая в действительности наблюдается в структуре SiO_2 . В этом случае можно построить σ -ориентированные p -состояния, так что вдобавок к π -ориентированным p -состояниям появятся независимые «правые» и «левые» связи.

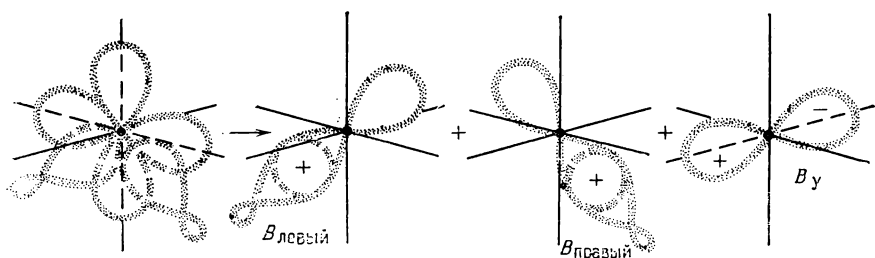


Рис. 11.19.

а. Как связаны между собой степень ионности β каждой связи и величины β_{pz} и β_{px} , определяемые выражениями (11.5)? Эти связывающие орбитали могут использоваться в качестве базиса для элементарных расчетов энергетических зон, которые будут выполняться в части (б) этой задачи.

б. Если учитываются только матричные элементы между ближайшими соседями, то три орбитали, изображенные на рис. 11.19, не связаны между собой матричными элементами. Однако имеется матричный элемент $-V_1^h$, который связывает гибридные состояния одного и того же атома кремния. Если отбросить все другие матричные элементы (за исключением V_1 , W_2 и W_3), то энергетические зоны становятся независимыми от k . Рассчитайте соответствующие энергетические зоны, сформированные состояниями B_1 и B_r (и соответственно A_1 и A_r) и B_y , используя параметры из ОПСЭ. Сравните ваши энергетические зоны с краями зон, показанных на рис. 11.9, а, взяв в качестве начала отсчета энергию B_y -состояния.

Примечание. Связывающие орбитали, перекрывающиеся на некотором атоме, связаны между собой матричным элементом $W_1 = -(1-\beta)V_1/2$. Используйте метод связывающих орбиталей, в котором пренебрегается связью антисвязывающих (А) и связывающих (В) орбиталей. Тогда задача сведется к рассмотрению матрицы гамильтониана (4×4) , собственные значения которой выражаются через равные по величине диагональные матричные элементы и равны $-W_1$ (трехкратно вырожденное состояние) и $3W_1$ (невырожденное состояние), где W_1 — диагональный матричный элемент.

ЗАДАЧА 11.2. ПОПЕРЕЧНЫЙ ЗАРЯД

Поперечный заряд e_t^* атома кислорода зависит от направления смещения (см. табл. 11.2). Однако поперечный заряд атома кремния не имеет указанной зависимости, если окружающие атомы расположены в вершинах тетраэдра. Используя значения e_i^* из табл. 11.2, вычислите поперечный заряд атома кремния в кристалле SiO_2 .

Литература

1. Schiff L. I., Quantum Mechanics, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1968. [Имеется перевод 2-го издания: Шифф Л. Квантовая механика. — М.: ИЛ, 1959.]
2. Slater J. C., Koster G. F., Phys. Rev., **94**, 1498 (1954).
3. Herman F., Skillman S., Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York, 1963.
4. Slater J. C., Quantum Theory of Matter, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1968.
5. Coulson C. A., in Physical Chemistry, an Advanced Treatise, vol. 5, eds. Eyring H., Henderson D., Jost W., Academic Press, New York, 1970.
6. Ransil B. J., Rev. Mod. Phys., **32**, 245 (1960).
7. Padgett A. A., Griffing V., J. Chem. Phys., **30**, 1286 (1959).
8. Kotani M., Mizuno Y., Kayama K., Ishiguro E., J. Phys. Soc. Japan, **12**, 707 (1957).
9. Woodward R. B., Hoffman R., The Conservation of Orbital Symmetry, Academic Press, New York (English edition), 1971 [Имеется перевод: Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. — М.: Мир, 1971.]
10. Pauling L., The Nature of Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960. [Имеется перевод 1-го издания: Паулинг Л. Природа химической связи. — М. — Л.: Госхимиздат, 1947.]
11. Coulson C. A., Redei L. R., Stocker D., Proc. Roy. Soc., **A270**, 357 (1962).
12. Phillips J. C., Rev. Mod. Phys., **42**, 317 (1970).
13. Pantelides S. T., Harrison W. A., Phys. Rev., **B11**, 3006 (1975).
14. Hoffmann R., J. Chem. Phys., **39**, 1397 (1963).
15. Blyholder G., Coulson C. A., Theor. Chem. Acta, **10**, 316 (1968).
16. Gilbert T. L., in Sigma Molecular Orbital Theory, eds. Sinanoglu. O., Wiberg K. B., Yale University Press, New Haven, 1970, p. 244.
17. Pople J. A., Beveridge D. L., Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York, 1970.
18. Harrison W. A., Phys. Rev., **B8**, 4487 (1973).
19. Harrison W. A., Ciraci S., Phys. Rev., **B10**, 1516 (1974).
20. Froyen S., Harrison W. A., Phys. Rev. **B20**, 2420 (1979).
21. Harrison W. A., Bull. Am. Soc., **21**, 1315 (1976).
22. Chadi D. J., Cohen M. L., Phys. Stat. Sol. (b), **68**, 405 (1975).
23. Pandey K. C., Phys. Rev., **B14**, 1557 (1976).
24. Levin A. A., Solid State Quantum Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1974.
25. Chadi D. J., Martin R. M., Solid State Commun., **19**, 643 (1976).
26. Phillips J. C., Bonds and Bands in Semiconductors, Academic Press, New York, 1973.
27. Raubenheimer L. J., Gilat G., Phys. Rev., **144**, 390 (1966).
28. Jepsen O., Andersen O. K., Solid State Commun., **9**, 1763 (1971).
29. Lehmann G., Taut M., Phys. Stat. Sol. (b), **54**, 469 (1972).
30. Rath J., Freeman A. J., Phys. Rev., **B11**, 2109 (1975).

31. Gilat G., Bharatiya N. R., Phys. Rev., **B12**, 3479 (1975).
32. Chen A. B., Bull. Am. Phys. Soc., **22**, 446 (1976).
33. Thomson J. J., Phil. Mag., **44**, 293 (1897).
34. Herman F., Phys. Rev., **93**, 1214 (1954); Phys. Rev., **95**, 847 (1954).
35. Hall G. G., Phil. Mag., **43**, 338 (1952).
36. Leman G., Friedel J., J. Appl. Phys., **33**, 281 (1962).
37. Lannoo M., Decarpigny J. N., Phys. Rev., **B8**, 5704 (1973).
38. Mott N. F., Jones H., Theory of the Properties of Metals and Alloys, Clarendon Press, Oxford, 1936.
39. Mott N. F., Jones H., Theory of the Properties of Metals and Alloys, Dover, New York, 1958.
40. Harrison W. A., Phys. Rev., **B14**, 702 (1976).
41. Huang C., Moriarty J. A., Sher A., Breckenridge R. A., Phys. Rev., **B12**, 5395 (1975).
42. Huang C., Moriarty J. A., Sher A., Phys. Rev., **B14**, 2539 (1976).
43. Kittel C., Introduction to Solid State Physics, 5th ed., John Wiley and Sons, New York, 1976. [Имеется перевод 4-го издания: Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978.]
44. Grobman W. D., Eastman D. E., Freeouf L. L., Phys. Rev. **B12**, 4405 (1975).
45. Baldereschi A., Phys. Rev., **B7**, 5212 (1973).
46. Chadi D. J., Cohen M. L., Phys. Rev., **B7**, 692 (1973).
47. Chadi D. J., Cohen M. L., Phys. Rev., **B8**, 5747 (1973).
48. Weinreich G., Solids, John Wiley and Sons, New York, 1965.
49. Wannier G. H., Phys. Rev., **52**, 191 (1937).
50. Callaway J., Hughes A. J., Phys. Rev., **156**, 860 (1967).
51. Kane E. O., Kane A. B., Phys. Rev., **B17**, 2691 (1978).
52. Tejedor C., Vergés J. A., Phys. Rev., **B19**, 2283 (1979).
53. Mooser E., Pearson W. B., Acta Crystallogr., **A12**, 1015 (1959).
54. Friedel J., Journal de Physique, **39**, 651, 671 (1978).
55. Joannopoulos J. D., Schlüter M. A., Cohen M. L., in Proceedings of the Twelfth International Conference on the Physics of Semiconductors (Stuttgart), ed. Pilkuhn M. H., Teubner, Stuttgart, 1974, p. 1304.
56. Tejeda J., Shevchik N. J., Phys. Rev., **B13**, 2548 (1976).
57. Martin R. M., Lucovsky G., Helliwell K., Phys. Rev., **B13**, 1383 (1976).
58. Painter G. S., Ellis D. E., Phys. Rev., **B1**, 4747 (1970).
59. Decarpigny J. N., Lannoo M., Phys. Rev., **B14**, 538 (1976).
60. Lannoo M., J. Phys. (Paris), **38**, 473 (1977).
61. Louie S. G., Chelikowsky J. R., Cohen M. L., Phys. Rev. Lett., **34**, 155 (1975).
62. Hanke W., Sham L. J., Phys. Rev. Lett., **33**, 582 (1974).
63. Harrison W. A., Solid State Theory, McGraw-Hill, New York, 1970. [Имеется перевод: Харрисон У. Теория твердого тела. — М.: Мир, 1972.]
64. Chelikowsky J. R., Cohen M. L., Phys. Rev., **B14**, 556 (1976).
65. Philipp H. R., Ehrenreich H., Phys. Rev., **129**, 1550 (1963).
66. Cardona M., McElroy P., Pollak F. H., Shaklee K. L., Solid State Commun., **4**, 319 (1966).
67. Harrison W. A., Pantelides S. T., Phys. Rev., **B14**, 691 (1976).
68. Phillips J. C., Phys. Rev. Lett., **34**, 1196 (1975).
69. Ehrenreich H., in The Optical Properties of Solids, ed. Tauc J., Academic Press, New York, 1967, p. 106.
70. Cardona M., Gudat W., Sonntag B., Yu P. Y., in Proceedings of the Tenth International Conference on the Physics of Semiconductors (Cambridge, Mass.), eds. Keller S. P., Hensel J. C., Stern F., 1970.
71. Lawaetz P., Phys. Rev., **B4**, 3460 (1971).
72. Chye P. W., Sukegawa T., Babalola I. A., Sunami H., Gregory P., Spicer W. E., Phys. Rev., **B15**, 2118 (1977).

73. Gadzuk J. W., Phys. Rev., **B10**, 5030 (1974).
74. Larsen P. K., Smith N. V., Schlüter M., Farrell H. H., Ho K. M., Cohen M. L., Phys. Rev., **B17**, 2612 (1978).
75. Cardona M., Pollak F. H., in Physics of Optoelectronic Materials, ed. Alberts W. A., Jr., Plenum, New York, 1972.
76. Harrison W. A., Phys. Rev., **147**, 467 (1966).
77. Kane E. O., Phys. Rev., **146**, 558 (1966).
78. Ren Shang-Yuan, будет опубликовано.
79. Kondo K., Moritani A., Phys. Rev., **B15**, 812 (1977).
80. Van Vechten J. A., Phys. Rev., **187**, 1007 (1969).
81. Zallen R., Paul W., Phys. Rev., **155**, 703 (1967).
82. Harrison W. A., Phys. Rev. Lett., **34**, 1198 (1975).
83. Wemple S. H., J. Chem. Phys., **67**, 2151 (1977).
84. Горюнова Н. А. Химия алмазоподобных полупроводников. — Л.: ЛГУ, 1963.
85. Gielisse P. J., Mitra S. S., Plendl J. N., Griffiths R. D., Mansur L. C., Marshall R., Pascoe E. A., Phys. Rev., **155**, 1039 (1967).
86. Handbook of Chemistry and Physics, 46th edition, ed. Weast R. C., The Chemical Rubber Company, Cleveland, 1965.
87. Tsay Y. F., Corey A. J., Mitra S. S., Phys. Rev., **B12**, 1354 (1975).
88. Burstein E., Brodsky M. H., Lucovsky G., Int. J. Quant. Chem., **1S**, 759 (1967).
89. Hass M., Hennis B. W., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 1099 (1962).
90. Marple D. T. F., J. Appl. Phys., **35**, 539, 1879 (1964).
91. Lindquist R. E., Ewald A. W., Phys. Rev., **135**, A191, (1964).
92. Collins A. T., Lightowers E. C., Dean P. J., Phys. Rev., **158**, 833 (1967).
93. Barker A. S., Jr., Phys. Rev., **165**, 917 (1968).
94. Czyzak S. J., Baker W. M., Crane R. C., Howe J. B., J. Opt. Soc. Am., **47**, 240 (1957).
95. Bieniewski T. M., Czyzak S. J., J. Opt. Soc. Am., **53**, 496 (1963).
96. Manabe A., Mitsuishi A., Yoshinaga H., Japan. J. Appl. Phys., **6**, 593 (1967).
97. Biegelsen D. K., Phys. Rev., **B12**, 2427 (1975).
98. Kastner M., Phys. Rev., **B6**, 2273 (1972).
99. Cardona M., in Atomic Structure and Properties of Solids, ed. Burstein E., Academic Press, New York, 1972, p. 514.
100. Yu P. Y., Cardona M., Pollak F. H., Phys. Rev., **B3**, 340 (1971).
101. Higginbotham C. W., Cardona M., Pollak F. H., Phys. Rev., **184**, 821 (1969).
102. Shileika A. Yu., Cardona M., Pollak F. H., Solid State Commun., **7**, 1113 (1969).
103. Gavini A. A., Cardona M., Phys. Rev., **177**, 1351 (1969).
104. Sanchez C., Cardona M., in Proceedings of the Conference on Vacuum UV Radiation Physics (Tokyo), ed. Nakai Y., Physics Society of Japan, Tokyo, 1971.
105. Flytzanis Ch., Phys. Rev. Lett., **31A**, 273 (1970).
106. Choy M. M., Byer R. L., Ciraci S., J. Quantum Electr., **QE-11**, 40 (1975).
107. Flytzanis Ch., in Quantum Electronics: A Treatise, vol. I, eds. Rabin H., Tang C. L., Academic Press, New York, 1975, p. 9.
108. Wynne J. J., Bloembergen N., Phys. Rev., **188**, 1211 (1969).
109. McFee J. H., Boyd G. D., Schmidt P. H., Appl. Phys. Lett., **17**, 57 (1970).
110. Chang R. K., Ducuing J., Bloembergen N., Phys. Rev. Lett., **15**, 415 (1965).
111. Braunstein R., Ockman N., Final Report, Contract No. NONR-4128100, ARPA Order No. 306-62, Washington, Office of Naval Research, 1964.
112. Soref R. A., Moos H. W., J. Appl. Phys., **35**, 2152 (1964).
113. Patel C. K. N., Phys. Rev. Lett., **16**, 613 (1966).

114. Chemla D., Kupecek P., Schwartz C., Schwab C., Goltzene A., J. Quant. Electr., **QE-7**, 126 (1971).
115. Wynne J. J., Phys. Rev., **178**, 1295 (1969).
116. Wang C. C., Ressler N. W., Phys. Rev., **B2**, 1827 (1970).
117. Yablonovitch E. C., Flytzanis Ch., Bloembergen N., Phys. Rev. Lett., **29**, 865 (1972).
118. Van Vechten J. A., Cardona M., Aspnes D. E., Martin R. M., in Proceedings of the Tenth International Conference on the Physics of Semiconductors (Cambridge, Mass.), eds. Keller S. P., Hensel J. C., Stern F., 1970.
119. Sundfors R. K., Phys. Rev., **B10**, 4244 (1974).
120. Andrews D. H., Kokes R. J., Fundamental Chemistry, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1965.
121. Frank F. C., Turnbull D., Phys. Rev., **104**, 617 (1956).
122. de Alvarez C. V., Cohen M. L., Kohn S. E., Petroff Y., Shen Y. R., Phys. Rev., **B10**, 5175 (1974).
123. Lines M. E., Waszczak J. V., J. Appl. Phys., **48**, 1395 (1977).
124. Kaufmann U., Schneider J., in Festkörperprobleme XIV, Advances in Solid State Physics, Pergamon (Vieweg), Braunschweig, 1974, p. 229.
125. Krumhansl J. A., J. Appl. Phys., **30**, 1183 (1959).
126. Sukhatme V. P., Wolff P. A., Phys. Rev. Lett., **35**, 1369 (1975).
127. Chadi D. J., White R. M., Harrison W. A., Phys. Rev. Lett., **35**, 1372 (1975).
128. White R. M., Phys. Rev., **B10**, 3426 (1974).
129. Hudgens S., Kastner M., Fritzsche H., Phys. Rev. Lett., **33**, 1552 (1974).
130. Hudgens S., Phys. Rev., **B7**, 2481 (1973).
131. Messiah A., Quantum Mechanics, John Wiley and Sons, New York, 1962. [Имеется перевод: Мессиа А. Квантовая механика. — М.: Наука, т. 1, 1978; т. 2, 1979.]
132. Selwood P., Magnetochemistry, Interscience, New York, 1956. [Имеется перевод: Селвуд П. Магнетохимия. — М.: ИЛ, 1958.]
133. Bailly F., Manca P., in Chemical Bonds in Solids, vol. I. ed. Sirota N. N., Plenum, New York, 1972, p. 28.
134. Landolt H., Börnstein R., Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, eds. Hellwege K. H., Hellwege A. M., Springer-Verlag, Berlin, 1966.
135. Herring C., Phys. Rev., **57**, 1169 (1940).
136. Johnson K. H., Norman J. G., Jr., Connolly J. W. D., in Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids, eds. Herman F., McLean A. D., Nesbet R. K., Plenum Press, New York, 1973, p. 161.
137. Herman F., Kortum R. L., Kuglin C. D., Int. J. Quant. Chem., **1S**, 533 (1967).
138. Herman F., Kortum R. L., Kuglin C. D., Van Dyke J. P., Skillman S., Methods in Computational Physics, **8**, 193 (1968).
139. Sokel R., Bull. Am. Phys. Soc., **21**, 1315 (1976).
140. Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Phys. Rev., **160**, 649 (1967).
141. Sturge M., Phys. Rev., **127**, 768 (1962).
142. Reine M., Aggarwal R. L., Lax B., Solid State Commun., **8**, 35 (1970); Reine M., Aggarwal R. L., Lax B., Wolfe C. M., Phys. Rev., **B2**, 458 (1970).
143. Turner W. J., Reese W. E., Pettit G. D., Phys. Rev., **136**, A1467 (1964).
144. Pidgeon C. R., Mitchell D. L., Brown R. N., Phys. Rev., **154**, 737 (1967).
145. Johnson E. J., Phys. Rev. Lett., **19**, 352 (1967).
146. Langer D. W., Euwema R. N., Era K., Koda T., Phys. Rev., **B2**, 4005 (1970).
147. Бир Г. Л., Пикус Г. Е., Суслина Л. Г., Федоров Д. Л., ФТТ, 1970, т. 12, с. 1187.
148. Hite G. E., Marple D. T. F., Aven M., Segall B., Phys. Rev., **156**, 850 (1967).

149. *Nahory R. E., Fan H. Y.*, Phys. Rev. Lett., **17**, 251 (1966).
150. *Segall B., Marple D. T. F.*, in Physics and Chemistry of II—VI Compounds, eds. Aven M., Prener J., North-Holland, Amsterdam, 1967, ch. VII.
151. *Kaplan R., Kinch M. A., Scott W. C.*, Solid State Commun., **7**, 883 (1969).
152. *Stillman G. E., Wolfe C. M., Dimmock J. O.*, Solid State Commun., **7**, 921 (1969).
153. *Adachi E.*, J. Phys. Chem. Solids, **30**, 776 (1969).
154. *Palik E. D., Wallis R. F.*, Phys. Rev., **123**, 131 (1961).
155. *Dickey D. H., Johnson E. J., Larsen D. M.*, Phys. Rev. Lett., **18**, 599 (1967).
156. *Summers C. J., Dennis R. B., Wherrett B. S., Harper P. G., Smith S. D.*, Phys. Rev., **170**, 755 (1968).
157. *Reynolds D. C., Collins T. C.*, Phys. Rev., **185**, 1099 (1969).
158. *Miklosz J. C., Wheeler R. G.*, Phys. Rev., **153**, 913 (1967).
159. *Riccius H. D., Turner R.*, J. Phys. Chem. Solids, **29**, 15 (1968).
160. *Hopfield J. J., Thomas D. G.*, Phys. Rev., **122**, 35 (1961).
161. *Wheeler R. G., Dimmock J. O.*, Phys. Rev., **125**, 1805 (1962).
162. *Kanazawa K. K., Brown F. C.*, Phys. Rev., **135**, A1757 (1964).
163. *Kittel C.*, Quantum Theory of Solids, John Wiley and Sons, New York, 1963. [Имеется перевод: Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. — М.: Наука, 1967.]
164. *Cardona M.*, J. Phys. Chem. Solids, **24**, 1543 (1963); J. Phys. Chem. Solids, **26**, 1351 (1965).
165. *Cardona M., Shaklee K. L., Pollak F. H.*, Phys. Rev., **154**, 696 (1967).
166. *Chadi D. J.*, Phys. Rev., **B16**, 790 (1977).
167. *Herman F., Kortum R. L., Kuglin C. D.*, Int. J. Quantum Chem., **1S**, 533 (1967).
168. *Vézié C.*, in New Developments in Semiconductors, ed. Wallace P. R., Noordhoff International Publishing, Leyden, 1972, p. 153.
169. *Pokrovsky Ya., Kaminsky A., Svistunova K.*, in Proceedings of the Tenth International Conference on the Physics of Semicond. (Cambridge, Mass.), eds. Keller S. P., Hensel J. C., Stern F., 1970, p. 504.
170. *Benoit à la Guillaume C., Salvan F., Voos M.*, in Proceedings of the Tenth International Conference on the Physics of Semiconductors (Cambridge, Mass.), eds. Keller S. P., Hensel J. C., Stern F., 1970, p. 516.
171. *Harrison W. A., Sokel R.*, J. Chem. Phys., **65**, 379 (1976).
172. *Wyckoff R. W. G.*, Crystal Structures, 2nd ed., vol. 1; Interscience, New York, 1963.
173. *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.]
174. *Wagman D. D., Evans W. H., Halow I., Parker V. B., Bailey S. M., Shumm R. H.*, National Bureau of Standards Technical Note 270, United States Printing Office, Washington D. C., 1968.
175. *Kittel C.*, Introduction to Solid State Physics, 3rd ed., John Wiley and Sons, New York, 1967. [Имеется перевод 2-го издания: Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Физматгиз, 1963.]
176. *Phillips J. C., Van Vechten J. A.*, Phys. Rev., **B2**, 2147 (1970).
177. *Martin R. M., Chadi D. J.*, in Proceedings of the Thirteenth International Conference on the Physics of Semiconductors (Rome), ed. Fumi F. G., 1976, p. 187.
178. *Sokol R. C.*, Thesis, Stanford University, 1978.
179. *Harrison W. A., Phillips J. C.*, Phys. Rev. Lett., **33**, 410 (1974).
180. *Bullett D. W.*, J. Phys., **C8**, 3108 (1975).
181. *Keyes R. W.*, J. Appl. Phys., **33**, 3371 (1962).
182. *Martin R. M.*, Phys. Rev., **B1**, 4005 (1970).
183. *Martin R. M.*, Phys. Rev., **B6**, 4546 (1972).

184. *McSkimin H. J., Bond W. L.*, Phys. Rev., **105**, 116 (1957).
185. *Huntington H. B.*, Solid State Physics, vol. 7, eds. Seitz F., Turnbull D., Academic Press, New York, 1958.
186. *Musgrave M. J. P., Pople J. A.*, Proc. Roy. Soc. A, **268**, 474 (1962).
187. *Keating P. N.*, Phys. Rev., **145**, 637 (1966).
188. *Weil R., Groves W. O.*, J. Appl. Phys., **39**, 4049 (1968).
189. *McSkimin H. J., Jayaraman A., Andreatch P., Jr., Bateman T. B.*, J. Appl. Phys., **39**, 4127 (1968).
190. *Hickernell F. S., Gayton W. R.*, J. Appl. Phys., **37**, 462 (1966).
191. *Berlincourt D., Jaffe H., Shiozawa L. R.*, Phys. Rev., **129**, 1009 (1963).
192. *Hanson R. C., Helliwell K., Schwab C.*, Phys. Rev., **B9**, 2644, 196 (1974).
193. *Nye J. F.*, Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices, Clarendon, Oxford, 1957. [Имеется перевод: *Най Дж.* Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц. — М.: Мир, 1970.]
194. *Kleinman L.*, Phys. Rev., **128**, 2614 (1962).
195. *Segmüller A., Neyer H. R.*, Physik Kondensierten Materie, **4**, 63 (1965).
196. *Born M., Kun Huang*, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford, 1954. [Имеется перевод: *Борн М., Кунь Хуан.* Динамическая теория кристаллических решеток. — М.: ИЛ, 1958.]
197. Lattice Dynamics (Proceedings of International Congress, Aug. 5—9, 1963, Copenhagen), ed. Wallis R. F., Pergamon Press, Oxford, 1965.
198. *Dolling G., Waugh J. L. T.*, in Lattice Dynamics, ed. Wallis R. F., Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 19.
199. *Warren J. L., Yarnell J. L., Dolling G., Cowley R. A.*, Phys. Rev., **158**, 805 (1967).
200. *Dolling G.*, in Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, vol. II, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1963, p. 37.
201. *Brockhouse B. N., Dassanacharya B. A.*, Solid State Commun., **1**, 205 (1963).
202. *Price D. L., Rowe J. M.*, Solid State Commun., **7**, 1433 (1969).
203. *Yarnell J. L., Warren J. L., Wenzel R. G., Dean P. J.*, in Neutron Inelastic Scattering, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1968, p. 301.
204. *Price D. L., Rowe J. M., Nicklow R. M.*, частное сообщение.
205. *Feldkamp L. A., Steinman D. K., Vagelatos N., King J. S., Venkatamaran G.*, J. Phys. Chem. Sol., **32**, 1573 (1971).
206. *Carabatos C., Hennion B., Kunc K., Moussa F., Schwab C.*, Phys. Rev. Lett., **26**, 770 (1971).
207. *Prevot B., Carabatos C., Schwab C., Hennion B., Moussa F.*, Solid State Commun., **13**, 1725 (1973).
208. *Hennion B., Moussa F., Prevot B., Carabatos C., Schwab C.*, Phys. Rev. Lett., **28**, 964 (1972).
209. *Lax M.*, Phys. Rev. Lett., **1**, 133 (1958).
210. *Kunc K., Balkanski M., Nusimovici M. A.*, in Proceedings of the International Conference on Phonons (Rennes, France), ed. Nusimovici M. A., Flammarion Sciences, Paris, 1971, p. 109.
211. *Weber W.*, Phys. Rev. Lett., **33**, 371 (1974).
212. *Sokol R., Harrison W. A.*, Phys. Rev. Lett., **36**, 61 (1976).
213. *Dick B. G., Jr., Overhauser A. W.*, Phys. Rev., **112**, 90 (1958).
214. *Zeiger H. J., Pratt G. W.*, Magnetic Interactions in Solids, Clarendon Press, Oxford, 1973.
215. *Debye P.*, Ann. Physik, **39**, 789 (1912).
216. *Einstein A.*, Ann. Physik, **22**, 180, 800 (1907).
217. *Einstein A.*, Ann. Physik, **34**, 170 (1911).
218. *Seitz F.*, Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York, 1940. [Имеется перевод: *Зейтц Ф.* Современная теория твердого тела. — М. — Л.: ГИТТЛ, 1949.]

219. *Lyddane R. H., Herzfeld K. F.*, Phys. Rev., **54**, 846 (1938).
220. *Lyddane R. H., Sachs R. G., Teller E.*, Phys. Rev., **59**, 673 (1941).
221. *Lucovsky G., Martin R. M., Burstein E.*, Phys. Rev., **B4**, 1367 (1971).
222. *Harrison W. A.*, Phys. Rev., **B10**, 767 (1974).
223. *Martin R. M.*, Phys. Rev., **B5**, 1607 (1972).
224. *Meijer H. J. G., Polder D.*, Physica, **19**, 255 (1953).
225. *Harrison W. A.*, Phys. Rev., **101**, 903 (1956).
226. *Shockley W.*, Electrons and Holes in Semiconductors, Van Nostrand, New York, 1950. [Имеется перевод: *Шокли В.* Теория электронных полупроводников. — М.: ИЛ, 1953.]
227. *Paul W., Waschauer D. M.*, Solids under Pressure, McGraw-Hill, New York, 1963.
228. *Wulff G.*, Zeits für Kristallog., **34**, 449 (1901).
229. *Herring C.*, in Structure and Properties of Solids Surfaces, eds. Gomer R., Smith C. S., University of Chicago Press, Chicago, 1953, p. 5.
230. *Schlier R. E., Farnsworth H. E.*, J. Chem. Phys., **30**, 917 (1959).
231. *Haneman D.*, Phys. Rev., **121**, 1093 (1961).
232. *Lander J. J., Gobeli G. W., Morrison J.*, J. Appl. Phys., **34**, 2298 (1963).
233. *Harrison W. A.*, Surface Science, **55**, 1 (1976).
234. *Jahn H. A., Teller E.*, Proc. Roy. Soc. A, **161**, 220 (1937).
235. *Kubo R., Nagamiya T.*, Solid State Physics, McGraw-Hill, 1969.
236. *Haneman D.*, Phys. Rev., **170**, 705 (1968).
237. *Chadi D. J.*, Phys. Rev. Lett., **41**, 1062; [1332-E] (1978).
238. *Appelbaum J. A., Baraff G. E., Hamann D. R.*, Phys. Rev., **B12**, 5749 (1975).
239. *Phillips J. C.*, Surface Science, **40**, 459 (1973).
240. *Poppendieck T. D., Ngoc T. C., Webb M. B.*, Surface Science, **75**, 287 (1978).
241. *MacRae A. U., Gobeli G. W.*, in Semiconductors and Semimetals, vol. 2, eds. Willardson R. K., Beer A. C., Academic Press, New York, 1966, p. 115.
242. *Lubinsky A. R., Duke C. B., Lee B. W., Mark P.*, Phys. Rev. Lett., **36**, 1058 (1976).
243. *Harrison W. A.*, J. Vac. Sci. Tech., **16**, 1492 (1979).
244. *Harrison W. A.*, Phys. Rev. Lett., **37**, 311 (1976).
245. *Bardeen J.*, Phys. Rev., **71**, 717 (1947).
246. *McKelvey J. P.*, Solid State and Semiconductor Physics, Harper and Row, New York, 1966, p. 485.
247. *Anderson P. W.*, Phys. Rev. Lett., **34**, 953 (1975).
248. *Chye P. W., Babalola I. A., Sukegawa T., Spicer W. E.*, Phys. Rev. Lett., **35**, 1602 (1975).
249. *Wagner L. F., Spicer W. E.*, Phys. Rev. Lett., **28**, 1381 (1972).
250. *Ibach H., Rowe J. E.*, Surface Science, **43**, 481 (1974).
251. *Ibach H., Rowe J. E.*, Phys. Rev., **B9**, 1951 (1974).
252. *Lander J. J., Morrison J.*, Surface Science, **2**, 553 (1964).
253. *Lander J. J., Morrison J.*, J. Appl. Phys., **34**, 1403 (1963).
254. *Louie S. G., Schlüter M. A., Chelikowsky J. R., Cohen M. L.*, Phys. Rev., **B13**, 1654 (1976).
255. *Watkins G. D., Messmer R. P.*, in Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids, eds. Herman F., McLean A. D., Nesbet R. K., Plenum Press, N. Y., 1973, p. 133.
256. *Messmer R. P., Watkins G. D.*, Phys. Rev., **7**, 2568 (1973).
257. *Weaire D.*, Phys. Rev. Lett., **26**, 1541 (1971).
258. *Gobeli G. W., Allen F. G.*, Phys. Rev., **127**, 141 (1962).
259. *Dingle R., Wiegmann W., Henry C. H.*, Phys. Rev. Lett., **33**, 827 (1974).
260. *Swank R. K.*, Phys. Rev., **153**, 844 (1967).
261. *Gobeli G. W., Allen F. G.*, Phys. Rev., **137**, A245 (1965).

262. Harrison W. A., J. Vac. Sci. Tech., **14**, 1016 (1977).
263. Milnes A. G., Feucht D. L., Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions, Academic Press, New York, 1972. [Имеется перевод: Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл — полупроводник. — М.: Мир, 1975.]
264. Shay J. L., Wagner S., Phillips J. C., Appl. Phys. Lett., **28**, 31 (1976).
265. Sakaki H., Chang L. L., Ludeke R., Chang Chin-An, Sai-Halas G., Esaki L., Appl. Phys. Lett., **31**, 211 (1977).
266. Anderson R. L., in Proceedings of the International Conference on Semiconductors (Prague, 1960), Czech. Acad. Sci., Prague, 1960, p. 563.
267. Frensley W. R., Kroemer H., J. Vac. Sci. Tech., **13**, 810 (1976).
268. Chelikowsky J. R., Schlüter M. A., Phys. Rev., **B15**, 4020 (1977).
269. Ruffa A. R., Phys. Stat. Sol. (b), **29**, 605 (1968).
270. Ruffa A. R., Phys. Rev. Lett., **25**, 650 (1970).
271. Reilly M. H., J. Phys. Chem. Sol., **31**, 1041 (1970).
272. Bennett A. J., Roth L. M., Phys. Rev., **B4**, 2686 (1971).
273. Bennett A. J., Roth L. M., J. Phys. Chem., Solids, **32**, 1251 (1971).
274. Gilbert T. L., Stevens W. J., Schrenk H., Yoshimine M., Bagus P. S., Phys. Rev., **B8**, 5977 (1973).
275. Yip K. L., Fowler W. B., Phys. Rev., **B10**, 1400 (1974).
276. Pantelides S. T., Harrison W. A., Phys. Rev., **B13**, 2667 (1976).
277. Platzöder K., Phys. Stat. Sol., **29**, k63 (1968).
278. DiStephano T. H., Eastman D. E., Solid State Commun., **9**, 2259 (1971).
279. Ibach H., Rowe J. E., Phys. Rev., **B10**, 710 (1974).
280. DiStephano T. H., Eastman D. E., Phys. Rev. Lett., **27**, 1560 (1971).
281. Klein G., Chun H. U., Phys. Stat. Sol. (b), **49**, 167 (1972).
282. Weaire D., Thorpe M. F., in Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids, eds. Herman F., McLean A. D., Nesbet R. K., Plenum Press, New York, 1973, p. 295.
283. Bell R. J., Bird N. F., Dean P., J. Phys., **C1**, 299 (1968).
284. Joannopoulos J. D., Pollard W. B., Solid State Commun., **20**, 947 (1976).
285. Laughlin R. B., Joannopoulos J. D., Phys. Rev., **B16**, 2942 (1977).
286. Sen P. N., Thorpe M. F., Phys. Rev., **B15**, 4030 (1977).
287. Yndurain F., Joannopoulos J. D., Phys. Rev., **B14**, 3569 (1976).
288. Saksena B. D., Proc. Indian Acad. Sci., **A12**, 93 (1940).
289. Kleinman D. A., Spitzer W. G., Phys. Rev., **125**, 16 (1962).
290. Lannoo M., Decarpigny J. N., J. Phys. (Paris), **35C**, 3 (1974).
291. Miler M., Czech. J. Phys., **B18**, 354 (1968).
292. Hass M., J. Phys. Chem. Solids, **31**, 415 (1970).
293. Fisher T. E., Phys. Rev., **139**, A1228 (1965); Phys. Rev., **142**, 519 (1966).

Оглавление

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора к русскому изданию	7
Предисловие	9
Часть I. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ	13
Глава 1. НЕОБХОДИМЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ	14
1.1. Квантовая механика	14
1.2. Структура электронных состояний атомов	21
1.3. Структура электронных состояний малых молекул	30
1.4. Простая ионная связь	36
1.5. Двухатомная молекула	38
Глава 2. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ	49
2.1. Энергетические зоны	50
2.2. Динамика электрона	55
2.3. Типы твердых тел	58
2.4. Кристаллические матричные элементы	68
2.5. Расчет спектров	80
Часть II. КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ	84
Глава 3. ЗОННАЯ СТРУКТУРА ПРОСТЫХ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ	87
3.1. Структура кристаллов	87
3.2. Связывающие орбитали	91
3.3. Расчет энергетических зон методом ЛКАО	100
3.4. Метод связывающих орбиталей и метод расширенных связывающих орбиталей	111
3.5. Степень металличности	122
3.6. Плоские и нитевидные структуры	124
Глава 4. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ	133
4.1. Диэлектрическая восприимчивость	134
4.2. Оптические свойства и сила осциллятора	138
4.3. Особенности спектра поглощения	145
4.4. χ_1 и диэлектрическая проницаемость	151
Глава 5. НЕЛИНЕЙНЫЕ СВОЙСТВА	160
5.1. Диполи на связях и восприимчивости высших порядков	160
5.2. Эффективный атомный заряд	167

5.3. Экранирование	172
5.4. Тройные соединения	175
5.5. Магнитная восприимчивость	176
Глава 6. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ	184
6.1. Точная структура энергетических зон	184
6.2. Энергетические зоны в рамках метода ЛКАО	189
6.3. Зоны проводимости	201
6.4. Эффективная масса	206
6.5. Примесные состояния и экситоны	216
Глава 7. ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ	220
7.1. Взаимодействие, связанное с перекрытием волновых функций	221
7.2. Длина связи, полная энергия связи и модуль всестороннего сжатия	225
7.3. Полная энергия связи в ковалентных кристаллах с заметной долей ионности	228
Глава 8. УПРУГИЕ СВОЙСТВА	235
8.1. Вычисление полной энергии	235
8.2. Жесткие гибридизованные орбитали	241
8.3. Дегибридизация	248
8.4. Валентные силы	251
8.5. Относительные смещения атомов и расчет упругой постоянной c_{44}	256
Глава 9. КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ	262
9.1. Спектр колебаний	263
9.2. Дальнодействующие силы	271
9.3. Фононы и удельная теплоемкость	276
9.4. Поперечный заряд	280
9.5. Пьезоэлектричество	287
9.6. Электрон-фононное взаимодействие	289
Глава 10. ПОВЕРХНОСТИ И ДЕФЕКТЫ	294
10.1. Поверхностная энергия и форма кристалла	295
10.2. Поверхностная реконструкция	300
10.3. Исчезновение поверхностных состояний и «пиннинг» уровня Ферми	313
10.4. Адсорбция атомов и реконструкция с образованием сверхструктуры (7×7)	318
10.5. Дефекты и аморфные полупроводники	322
10.6. Порог фотоэмиссии и гетеропереходы	325
Глава 11. СМЕШАННЫЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ	331
11.1. Тетраэдрические комплексы	332
11.2. Кристаллическая структура и простая молекулярная решетка	336
11.3. Элементарный набор орбиталей	339
11.4. Энергетические зоны и электронные спектры	345
11.5. Механические свойства	354
11.6. Колебательные спектры	358
11.7. Взаимодействие колебаний решетки с инфракрасным излучением	365
Литература	372

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. 1

Научн. редактор А. И. Власенко
Мл. научн. редактор В. И. Аксенова
Художник В. А. Захарченко
Художественный редактор Л. Е. Безрученков
Технический редактор И. М. Кренделева
Корректор В. С. Соколов

ИБ № 2905

Сдано в набор 25.05.82. Подписано к печати 21.10.82.
Формат 60×90^{1/8}. Бумага типографская № 2.
Гарнитура латинская. Печать высокая. Объем 12,00 бум. л.
Усл. печ. л. 24,00. Усл. кр. отт. 24,08. Уч.-изд. л. 23,48.
Изд. № 2/1454. Тираж 6000 экз. Зак. 315. Цена 3 р. 60 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпром
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:**

**ИЦИКСОН К., ЗЮБЕР Ж.-Б. КВАНТОВАЯ ТЕО-
РИЯ ПОЛЯ.** В 2-х томах. Пер. с англ. 5 р. 50 к.

**ЭЛЛИОТ Дж., ДОБЕР П. СИММЕТРИЯ В ФИ-
ЗИКЕ.** В 2-х томах. Пер. с англ. 3 р. 45 к.

**ФУДЗИНАГА С. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОР-
БИТАЛЕЙ.** Пер. с англ. 4 р. 80 к.

