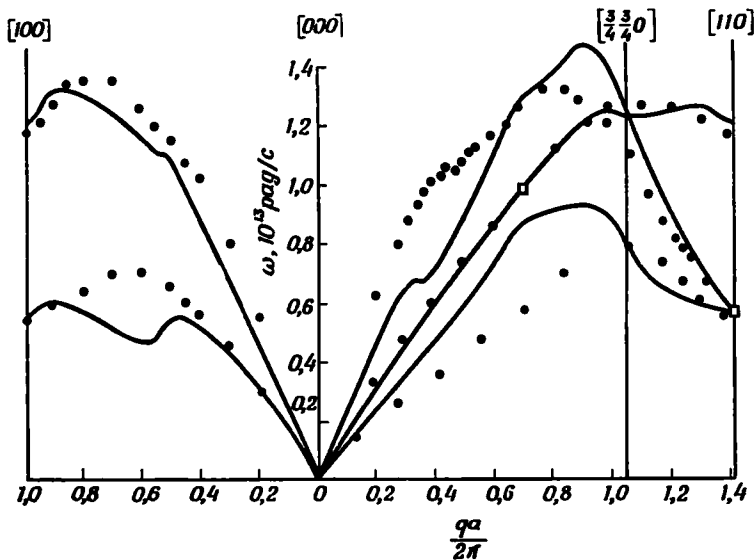


совпадение наблюдаемых и рассчитанных кривых в двух точках. На теоретических кривых для алюминия особенности еще можно



Ф и г. 134. Результаты расчета спектра колебаний в свинце с помощью модельного потенциала.

Экспериментальные точки взяты из работы [32].

заметить, хотя на экспериментальных кривых они вряд ли различимы. Для свинца (фиг. 134) коновские особенности значительно сильнее.

## § 6. МЕЖАТОМНЫЕ СИЛЫ И АТОМНЫЕ СВОЙСТВА <sup>1)</sup>

Расчет полной энергии системы при различных конфигурациях ионов можно, конечно, использовать для анализа широкого спектра свойств металлов. Колебания решетки — одно из таких свойств. Другая возможность, которая сразу же приходит в голову, — это сравнение энергии кристалла для разных кристаллических структур.

### 1. Стабильность металлических структур

В различных кристаллических структурах при постоянном объеме изменяются только электростатическая энергия и энергия

<sup>1)</sup> Вопросы, излагаемые в п. 1 и 2 настоящего параграфа, более подробно обсуждаются в книге [13]. (См. также статьи Хейне в книгах [33, 34]. — Прим. ред.)

зонной структуры. Оказывается, что электростатические энергии наиболее часто встречающихся металлических структур — границентрированной кубической, объемноцентрированной кубической и гексагональной плотно упакованной (с идеальным отношением осей) — почти одинаковы. В любом случае электростатическая энергия непосредственно вычисляется. Расчет энергии зонной структуры для каждой заданной кристаллической структуры также довольно несложен. Нужно только построить обратную решетку, а затем вычислить сумму (4.65) по ее узлам. Функция  $F(q)$  убывает с ростом  $q$  довольно быстро, поэтому для получения хорошего результата достаточно просуммировать с помощью вычислительной машины по нескольким сотням узлов. При ручном счете, когда суммирование обрывается раньше, бывает важно улучшить сходимость [13]. Этого достигают, заменяя на больших расстояниях суммирование интегрированием.

Первая реальная попытка сравнения энергий различных кристаллических структур была предпринята в работе [21] для натрия, магния и алюминия. Перед этим впервые была определена функция  $F(q)$  для тех же металлов (строго говоря, еще раньше был проведен расчет для цинка, в котором использовалась довольно грубая функция  $F(q)$ , полученная «вручную»). Сравнивались энергии границентрированной кубической, объемноцентрированной и гексагональной плотно упакованной структур. Поскольку величина отношения осей  $c/a$  в гексагональной плотно упакованной структуре не определяется симметрией, необходимо было рассчитать энергию этой структуры для ряда значений  $c/a$  и выбрать то из них, которому отвечает минимум энергии. Результаты расчетов оказались удивительно хорошими. Было найдено, что как в натрии, так и в магнии наименьшей энергией обладает гексагональная плотно упакованная структура. При низкой температуре оба металла действительно являются гексагональными. Для алюминия наиболее энергетически выгодной оказалась границентрированная кубическая решетка, наблюдаемая при низких температурах. Интересно, что для гексагональных структур такие расчеты дают дополнительную информацию. В частности, как в натрии, так и в магнии значения  $c/a$ , отвечающие минимуму энергии, оказались близкими к наблюдаемым. Кроме того, из изменения энергии при изменении  $c/a$  можно непосредственно определить одну из упругих сдвиговых постоянных. Для магния вычисленная и найденная из эксперимента упругие постоянные оказались исключительно близкими: для натрия в гексагональной модификации соответствующие экспериментальные данные отсутствуют, но теоретическое значение можно считать вполне разумным.

Теперь кажется очевидным, что в успехе расчетов для этих трех металлов был элемент удачи. Более поздние попытки расчета энергий различных структур целого ряда металлов, в которых исполь-

зовался грубый локальный псевдопотенциал, снова дали правильные структуры для натрия, магния и алюминия, но для большинства других исследованных металлов структуры оказались неверными. В частности, для цинка в качестве стабильной была найдена гранецентрированная кубическая структура — неправильный результат, полученный ранее для цинка «вручную». Более поздние расчеты Пика [22] и других авторов оказались успешными для одних металлов и неудачными для других.

Оценить степень надежности таких расчетов очень трудно. Всегда есть некоторый произвол в выборе псевдопотенциалов и в численных приближениях, которые делаются в процессе расчета. Кроме того, поскольку правильная структура известна, имеется соблазн улучшать вычисления, пока не будет достигнут нужный результат.

Нет ничего удивительного, что в расчетах такого типа теория оказывается не очень надежной. С самого начала теории присуща неоднозначность и гибкость в выборе используемых псевдопотенциалов. Вычисляемые энергии электронов могли бы не зависеть от этого произвола, если бы расчеты проводились точно. Однако благодаря использованию теории возмущений сами результаты также содержат элемент неоднозначности. Более того, экранирование и электрон-электронное взаимодействие по необходимости учитываются лишь приближенно, и очень трудно оценить ошибки, которые при этом допускаются. Тем не менее кажется ясным, что основные аспекты проблемы в рамках теории псевдопотенциалов оказываются охваченными, и лишь количественная надежность результатов теории остается под вопросом.

Обсуждая стабильность кристаллических структур, необходимо иметь в виду и другие аспекты. Описанный выше расчет дает нам внутреннюю энергию системы при нулевой температуре для различных структур. На самом же деле важно знать полную свободную энергию. При конечной температуре возбуждаются колебания решетки, дающие вклад в свободную энергию. Даже при абсолютном нуле температуры необходимо учитывать вклад во внутреннюю энергию нулевых колебаний системы. Введение в предыдущий расчет поправок на нулевые колебания не влияет на результаты для натрия, магния и алюминия, но это не значит, что соответствующими вкладами в энергию всегда можно пренебречь. Энергия нулевых колебаний равна сумме по всем модам колебаний величин  $\frac{1}{2}\hbar\omega_q$ . В очень рыхлой решетке все частоты будут низкими, а энергия нулевых колебаний — малой; это выгодно для данной структуры. С повышением температуры энтропия более рыхлой решетки увеличивается быстрее, и в результате свободная энергия становится меньше, чем у жесткой решетки. Например, в объемноцентрированной кубической структуре натрия зона поперечных акустических колебаний лежит в области довольно низких частот. Обычно считают,

что именно увеличение энтропии, связанное с этими колебаниями, и ответственно за переход натрия из низкотемпературной гексагональной плотно упакованной структуры в высокотемпературную объемноцентрированную кубическую структуру <sup>1)</sup>. Чтобы вычислить температуру перехода, необходимо не только рассчитать разность внутренних энергий структур, но и определить их свободные энергии как функции температуры. Ясно, что, если бы такой расчет был выполнен для натрия, его результат плохо согласовывался бы с экспериментом, так как вычисленная разность внутренних энергий структур сильно отличается от той, которую можно получить из экспериментальных данных.

Если для данного металла известна характеристическая функция, то уже можно рассчитать широкий круг свойств, хотя всегда остаются некоторые сомнения относительно надежности результатов. *Существует*, однако, подход, который, по-видимому, позволяет сделать результаты более надежными. Он состоит в том, что сначала с помощью некоторого псевдопотенциала вычисляется спектр колебаний. При этом в псевдопотенциал вводится один или несколько параметров, которые затем варьируются таким образом, чтобы получить как можно лучшее согласие результатов расчета с наблюдаемым спектром колебаний. Соответствующую функцию  $F(q)$  можно далее использовать для расчета других свойств. Найденный таким образом *феноменологический псевдопотенциал* должен, по-видимому, довольно разумным образом описывать процессы взаимодействия в металле, но нужно быть уверенным, что он уже достаточно хорошо подогнан под известные экспериментальные данные, отражающие определенные аспекты этого взаимодействия.

## 2. Эффективное взаимодействие между ионами

Большой интерес представляет изучение таких атомных свойств, как структура, энергия образования и динамика дефектов в кристалле. Если, например, мы интересуемся вакансиями в алюминии, мы можем для начала постулировать, что кристалл является совершенным, но один ион из него вынут. Тогда структурные факторы непосредственно вычисляются и легко находится изменение энергии. При выполнении такого расчета нужно соблюдать осторожность, чтобы быть уверенным, что объем системы действительно остается постоянным. Расчет для алюминия дал энергию образования вакансии, примерно в 2 раза большую, чем наблюдается экспериментально. Напомним, что, как предполагалось в этом расчете, соседние ионы при введении вакансии остаются на своих прежних

---

<sup>1)</sup> Эта идея о роли колебаний в температурном полиморфизме была впервые высказана и в настоящее время плодотворно развивается Зинером; см., например, его статью в книге [35].— *Прим. ред.*

позициях. Можно, однако, ожидать, что в реальном кристалле ионы вокруг вакансии будут релаксировать, несколько понижая энергию системы. Эту проблему также можно решить в рамках теории псевдопотенциалов. Мы просто должны допустить, что имеются смещения окружающих вакансию ионов, заново определить структурные факторы (которые меняются при искажении решетки) и затем, варьируя смещения, минимизировать энергию. Это довольно трудоемкий расчет, и для алюминия он еще не выполнен.

Можно также рассчитать зависимость энергии от смещения атома, когда он перемещается в соседний вакантный узел. Такое движение атома эквивалентно движению вакансии, а максимум энергии отвечает энергии активации движения вакансии. В этом расчете опять необходимо принимать во внимание релаксацию ионов. Любой из описанных расчетов можно выполнить непосредственно, если известна характеристическая функция. Однако в некоторых случаях оказывается проще выразить полную энергию через эффективный потенциал взаимодействия ионов. Вернемся снова к выражению (4.65) для энергии зонной структуры и запишем в явном виде структурные факторы. Тогда

$$E_{bs} = \frac{1}{N^2} \sum_q \sum_{i,j} e^{iq \cdot (r_i - r_j)} F(q) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \frac{1}{N} \sum_q F(q) e^{iq \cdot (r_i - r_j)}.$$

Теперь удобно ввести функцию, фурье-образ которой есть характеристическая функция:

$$\mathcal{V}_{bs}^*(r) = \frac{2}{N} \sum_q F(q) e^{iq \cdot r} = \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int dq 4\pi q^2 F(q) \frac{\sin qr}{qr};$$

тогда энергию зонной структуры можно записать в виде

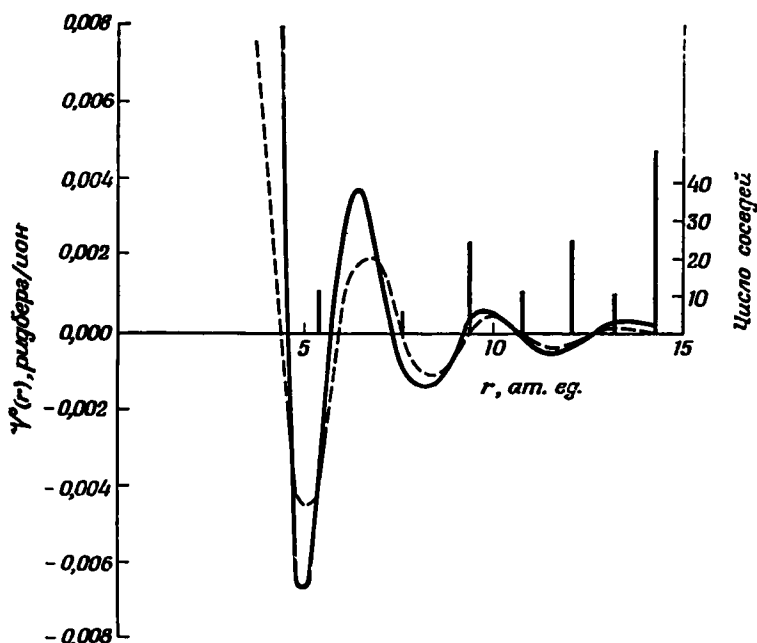
$$E_{bs} = \frac{1}{2} \frac{1}{N} \sum_{i,j \neq i} \mathcal{V}_{bs}^*(r_i - r_j) \div \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int dq 4\pi q^2 F(q),$$

где мы заменили сумму по волновым векторам интегралом. Мы воспользовались также сферической симметрией функции  $F(q)$  и записали в явном виде диагональный член  $i = j$ . Этот член совершенно не зависит от конкретной конфигурации ионов, поэтому его можно просто добавить к энергии свободных электронов и не учитывать при изучении перестройки ионов при постоянном объеме. Энергия  $E_{bs}$  определена здесь на один ион. Умножив ее на полное число ионов  $N$ , мы увидим, что наше выражение приобрело вид полной энергии системы ионов, взаимодействующих между собой через эффективный центральный двухчастичный потенциал  $\mathcal{V}_{bs}^*$ .

Электростатическую энергию можно, конечно, записать точно в таком же виде с потенциалом взаимодействия

$$\frac{Z^*2e^2}{|r_i - r_j|}$$

(если при принятом нами разделении энергии на электростатическую и энергию зонной структуры мы ввели эффективную валентность  $Z^*$ ). Таким образом мы достигли своей цели и можем записать



Ф и г. 135. Эффективный потенциал межатомного взаимодействия в алюминии при наблюдаемом атомном объеме.

Показано также распределение атомов по координационным сферам для гранцентрированной кубической структуры. Пунктирная кривая — асимптотический потенциал, определяемый выражением (4.68), в котором величина  $\langle -k_F | \omega | k_F \rangle$ , принята равной 0,1107 ридберга.

конфигурационную энергию кристалла через двухчастичный центральный потенциал:

$$E_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \psi(r_i - r_j),$$

где

$$\psi(r) = \psi_{\text{bs}}^2(r) + \frac{Z^{*2}e^2}{r}.$$

Результат расчета такого эффективного потенциала взаимодействия между ионами показан на фиг. 135<sup>1)</sup>. Следует обратить внимание на некоторые черты этой кривой. Во-первых, бросается

<sup>1)</sup> Соответствующие кривые для большого числа металлов, рассчитанные аналогичным образом, приведены в работе Пика [22]. (См. также статью Пика в книге [35]; в работах [36—38] обсуждается влияние на вид  $\psi(r)$  нелокальности псевдопотенциала и многоэлектронных эффектов.— *Прим. ред.*)

в глаза глубокий минимум, соответствующий примерно расстоянию между ближайшими соседями в алюминии. Можно было бы подумать, что для стабильности кристалла требуется, чтобы ближайшие к данному атому соседи находились точно в минимуме. На самом же деле наивно полагать, что структура может быть стабильной только в результате действия одного лишь потенциала  $\mathcal{V}(r)$ . Если мы хотим рассчитать равновесную плотность материала, необходимо обязательно учесть в энергии также члены, зависящие от атомного объема. Если силы, отвечающие этим членам, стремятся расширить решетку, то эффективное взаимодействие между ионами должно ее сжимать. Такая ситуация как раз наблюдается в алюминии.

Во-вторых, как видно из фиг. 135, на больших расстояниях эффективный потенциал начинает осциллировать. Конечно же, это фриделевские осцилляции, и они имеют то же происхождение, что и фриделевские осцилляции электронной плотности. Именно эти осцилляции ответственны за дальнедействующий характер взаимодействия между ионами в простых металлах. Интересно отметить, что осцилляции имеют знак, противоположный знаку, которого на первый взгляд можно было бы ожидать. Осцилляции электронной плотности приводят к осцилляциям электростатического потенциала, которые способствуют тому, чтобы соседние ионы находились в точках, соответствующих максимальной электронной плотности. Однако благодаря своей природе псевдопотенциал создает в основном отталкивание, поэтому ионы стремятся занять положения, отвечающие низкой электронной плотности. Последний эффект особенно отчетливо проявляется в алюминии.

Асимптотический вид потенциала эффективного взаимодействия можно непосредственно найти, интегрируя по частям, так же, как мы это делали, вычисляя флуктуации электронной плотности. Асимптотика потенциала в случае локального псевдопотенциала имеет вид

$$\mathcal{V}^*(r) \sim \frac{9\pi Z^* \omega (-k_F | \omega | + k_F)^2}{E_F} \frac{\cos 2k_F r}{(2k_F r)^3}. \quad (4.68)$$

Заметим, что знак этих осцилляций не зависит от знака псевдопотенциала, который входит в квадрате. Напротив, мы нашли, что знак осцилляций электронной плотности зависит от знака псевдопотенциала. Одновременное действие обоих эффектов приводит к тому, что ионы в алюминии имеют тенденцию находиться в положениях, отвечающих низкой электронной плотности.

Некоторые свойства, требующие трудоемких расчетов с помощью характеристической функции, легко можно проанализировать в терминах эффективного взаимодействия между ионами. Рассмотрим, например, задачу о релаксации ионов вокруг вакансии, которую мы обсуждали раньше. Мы видим, что между ближайшими соседями существует притяжение, поэтому если вынуть один

из ионов, то его бывшие соседи будут стремиться отодвинуться от вакансии. В других материалах это может быть и не так. Если минимум, отвечающий ближайшим соседям, сдвинут по отношению к точке, характеризующей их положение, направо, то, как это имеет место в натрии, ближайшие соседи отталкиваются, и при образовании вакансии окружающие ее атомы релаксируют во внутрь.

Довольно легко также показать, что потенциал взаимодействия между двумя вакансиями в металле имеет в точности тот же вид, что и потенциал эффективного взаимодействия между ионами. Отсюда легко оценить энергию связи двух вакансий, находящихся в соседних узлах (в отсутствие искажений решетки); она равна просто значению потенциала эффективного взаимодействия двух соседних ионов.

### 3. Атомные свойства изоляторов и полупроводников

Исключительно важной чертой теории, которую мы сейчас излагаем, является возможность выделить из очень большой энергии, характеризующей связь в металле, небольшие по величине члены, зависящие от конфигурации ионов. Без такой процедуры трудно представить себе изучение свойств, которые мы назвали атомными. Хотя теория атомных свойств изоляторов и полупроводников не имеет столь изящного вида, все же и в этих случаях оказывается возможным аналогичное выделение в энергии структурно зависящих членов; это позволяет создать соответствующие методы расчета атомных свойств. Мы обсудим лишь общие черты таких методов; их приложение к изучению конкретных свойств совершенно очевидно и очень похоже на использование эффективного взаимодействия между ионами в металлах.

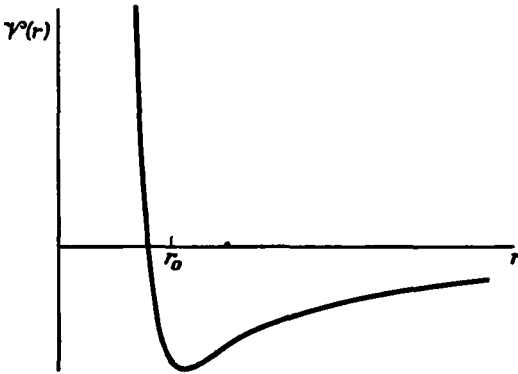
В гл. II мы отмечали, что энергия связи ионных кристаллов приблизительно равна выигрышу электростатической энергии при сведении ионов из бесконечности в кристалл (за вычетом энергии, необходимой для образования ионов из изолированных атомов). Мы указывали также, что слабые силы связи в молекулярных кристаллах имеют главным образом вандерваальсово происхождение и возникают вследствие существования во взаимодействующих атомах или молекулах скоррелированного движения электронов, приводящего к диполь-дипольному притяжению. В обоих случаях силы притяжения гораздо более дальнедействующие, чем силы отталкивания, которые также должны участвовать в связи. (Без сил отталкивания решетка под влиянием притяжения неизбежно сколлапсировала бы.) Представим себе, что ионы или атомы успевают собраться вместе (это сопровождается выделением энергии), прежде чем вступают в игру силы отталкивания. Когда ионы находятся уже достаточно близко друг к другу, дальнейшее сжатие



прекращается. Таким образом, почти вся энергия сцепления связана с дальнедействующими силами, однако, коль скоро кристалл уже образовался, силы отталкивания, значительно быстрее убывающие с расстоянием, начинают играть доминирующую роль, например в упругом поведении твердого тела. Для атомных свойств, зависящих от конфигурации, силы отталкивания очень существенны.

Было предложено очень много подходов (большинство из них феноменологические) для учета этого отталкивания; два наиболее распространенных из них связаны с потенциалами Борна — Мейера и Леннарда — Джонса <sup>1)</sup>.

Сразу же нужно отметить два важных различия между взаимодействием, показанным на фиг. 136, и эффективным межионным



Ф и г. 136. Общий вид потенциала взаимодействия между ионами в изоляторе.

Притяжение при этом потенциале Кулоновское; оно отвечает взаимодействию ионов противоположного знака в ионном изоляторе.

В молекулярных кристаллах потенциал притяжения убывает на больших расстояниях значительно быстрее — как  $r^{-8}$ . Расстояние  $r_0$  равно равновесному расстоянию между ближайшими соседями.

взаимодействием в металлах (фиг. 135). Во-первых, кривая на фиг. 136 описывает полное взаимодействие, ему отвечает полная энергия, и никаких дополнительных членов в энергии, зависящих от удельного объема, как в случае металла, уже нет. Во-вторых, потенциал, показанный на фиг. 136, после минимума нарастает монотонно, без фриделевских осцилляций. Эти различия приводят к целому ряду последствий, которые должны проявиться в любой теории, основывающейся на аналогичной модели. Одно из них — справедливость для системы частиц, находящихся в равновесии только под влиянием сферически симметричного потенциала, соотношений Коши между упругими константами (см. [2]). Соотношения Коши выполняются в NaCl с точностью до 10%, во многих же других изоляторах отклонения более значительны. Заметим, что в случае потенциала, показанного на фиг. 136, силы взаимодействия между всеми соседями, кроме ближайших, неизбежно являются силами притяжения (если, конечно, решетка находится в равно-

<sup>1)</sup> Подробное обсуждение этих методов читатель найдет в книге [2].

веса и все атомы одинаковы). В качестве примера можно привести кристалл из атомов инертного газа. Следовательно, если создать вакансию, удалив один из атомов, то ближайшие к вакансии атомы будут смещаться навстречу друг другу. Наконец, отметим, что решетки как ионных, так и молекулярных кристаллов имеют тенденцию расширяться с повышением температуры. Из-за асимметрии потенциала вблизи минимума колебания приводят в среднем к увеличению расстояния между атомами.

Поскольку нельзя достаточно надежно рассчитать потенциал отталкивания, было предложено в качестве потенциала несколько обычно экспоненциальных выражений со свободными параметрами. Параметры подбирались таким образом, чтобы получить совпадение с экспериментом для таких величин, как равновесное смещение и сжимаемость. При отсутствии чисто теоретических расчетов такой подход представлялся вполне разумным, но его результаты оказались ограниченными. Экспериментальные отклонения от соотношения Коши предполагают существование некоторого дополнительного вклада в энергию, сравнимого по величине с разностью энергий различных структур, и говорят о том, насколько важны те вклады в энергию, которые нельзя учесть в сферически симметричной модели.

Теория атомных свойств полупроводников имеет еще более зыбкую основу. Опять проблема состоит не в отыскании самой энергии связи. Даже если мы пренебрежем полупроводниковой природой кремния и будем рассматривать его как простой металл в приближении Вигнера — Зейтца, то мы получим примерно правильные энергию связи и даже равновесный атомный объем [23]. Это не позволяет определить ту конфигурационную зависимость энергии, которая возникает целиком из-за небольших изменений энергии при переходе электронов из металлического состояния в сильно связанное. Однако удача с энергией связи наводит на мысль, что в данном случае мы могли бы воспользоваться методом псевдопотенциалов, как мы это делали для простых металлов [24]. Подобный подход, очевидно, совершенно неприменим к электронным свойствам, когда главным является исчезновение ферми-поверхности. Кроме того, при рассмотрении экранирования возникает принципиальная ошибка в области длинных волн: диэлектрическая функция расходится в области длинных волн вместо того, чтобы стремиться к некоторой константе, как это должно было бы быть. Однако если интересующие нас свойства характеризуются фурье-компонентами потенциала с длинами волн порядка периода решетки, описанный подход может оказаться разумным. Таким образом, в частности, можно получить распределение электронной плотности в кремнии, показанное на фиг. 6, которое, по крайней мере полуколичественно, согласуется с экспериментом. Вместе с тем, определяя наиболее устойчивую структуру, мы не можем

получить правильного результата [24]; что же касается фононных спектров, то они, по-видимому, до сих пор подобным способом не рассчитывались. Такой расчет, безусловно, дал бы нам коновские аномалии, которых на самом деле нет, и вопрос о том, в какой мере его результаты имеют *смысл*, представляется очень туманным. Наконец, есть основания ожидать, что, ограничиваясь вторым порядком теории возмущений — аппроксимацией, которая хороша для металлов, можно упустить некоторые главные черты, присущие взаимодействию, зависящему от конфигурации. Мы вернемся к этому вопросу после обсуждения зон Джонса.

Традиционный подход, который используется для описания зон в полупроводниках, имеет много общего с соответствующим подходом в случае металла (подробнее см. [25]). Мы снова считаем, что валентные электроны образуют свободный газ и имеют сферическую ферми-поверхность. Далее, как и в схеме расширенных зон, мы вводим брэгговские плоскости отражения и предполагаем, что некоторая группа плоскостей, образующая *зону Джонса*, играет доминирующую роль в зонной структуре, так что ферми-поверхность сливается с границами этой зоны («исчезает»). Плоскостям, ограничивающим зону Джонса, отвечают большие значения структурного фактора (в то время, когда разрабатывался описываемый подход, ничего не было известно об относительных значениях формфактора псевдопотенциала); сама зона имеет довольно высокую симметрию, близкую к сферической, причем ее объем должен быть достаточен, чтобы принять соответствующее число электронов на примитивную ячейку. В структуре алмаза выбор зоны Джонса вполне естествен: она образуется плоскостями, которые делят пополам векторы обратной решетки типа  $[220] 2\pi/a$ . Структурный фактор равен единице, и зона имеет точно такую же форму, как и зона Бриллюэна для объемноцентрированной кубической решетки (фиг. 21); симметрия ее действительно довольно близка к сферической и объем имеет требуемую величину. Однако теперь мы знаем и значения формфакторов псевдопотенциала; они также характеризуют относительную важность различных плоскостей. Оказывается, что в кремнии формфактор обращается в нуль очень близко от этих плоскостей [24]; это ставит под сомнение всю картину.

Когда матричные элементы очень малы благодаря случайным обстоятельствам, мы не должны пренебрегать поправками к этим матричным элементам более высокого порядка. Такие поправки описываются выражением (2.69). В данном случае поправки второго порядка больше, чем сам формфактор первого порядка [26, 27], причем главный вклад дают члены второго порядка, в которых оба матричных элемента относятся к узлам обратной решетки  $[111] 2\pi/a$ . Таким образом, предположение о том, что энергетические щели на гранях зоны Джонса играют важную роль, не очень неразумно. Действительно, Хейне и Джонс [28] недавно описали

энергетические зоны полупроводника типа алмаза с помощью именно зоны Джонса, а не приведенной зоны Бриллюэна. Они нашли, что энергетическая щель остается примерно постоянной вдоль всей границы зоны. Это позволило дать простое описание самой энергетической зоны, диэлектрической постоянной и оптического поглощения.

И все же такой подход не может сказать ничего сколько-нибудь определенного об атомных свойствах полупроводников. Однако он учитывает одну важную черту полупроводников, которая остается за пределами досягаемости теории простых металлов. Это подчеркивали также Хейне и Джонс. Учет в матричных элементах членов второго порядка привел бы к вкладу в энергию четвертого порядка. В теории металлов такие члены опускаются, но они, по-видимому, существенны в полупроводниках. Их присутствие не позволяет уже определить характеристическую функцию как функцию, не зависящую от конфигурации ионов, а следовательно, выразить энергию через двухчастичные взаимодействия. Тем не менее вполне возможно, что имеет смысл осуществить такого рода расчет, удерживая в энергии эти члены четвертого порядка. Другие члены четвертого порядка, может быть, можно опустить. Такой анализ еще не был проведен, но он представляется весьма многообещающим, к тому же он является довольно непосредственным обобщением метода псевдопотенциалов для простых металлов на случай валентных кристаллов. Обычно *ковалентность* связывают как раз с наличием поправок более высокого порядка, которые отсутствуют в теории простых металлов. Таким образом, описанная процедура и означала бы учет в этой теории эффектов ковалентности.

Существует также альтернативный подход, который был недавно разработан и должен быть, по-видимому, применим как к изоляторам, так и к валентным кристаллам. Этот подход, естественно, вытекает из теории псевдопотенциалов для переходных металлов, о которой мы уже говорили раньше. Мы строили волновые функции зоны проводимости с помощью теории возмущений в одноволновом OPW приближении. Однако, суммируя OPW и проходя через резонанс, мы для каждого из присутствующих резонансов опускали по одному члену. Затем мы возвращались к этим неучтенным состояниям, выражая их в нулевом приближении через линейную комбинацию атомных орбиталей (сильно связанных состояний) и затем подмешивая к ним по теории возмущений плоские волны. В точности тот же подход, которым мы пользовались для определения состояний *d*-типа, может быть, по-видимому, непосредственно применим и к валентным состояниям в изоляторах и полупроводниках. На самом деле в последнем случае задача существенно упрощается, так как плоские волны, которые мы должны добавить, отвечают энергиям в нулевом порядке, значительно отличающимся

от энергий в валентной зоне. Таким образом резонансные энергетические знаменатели исчезают, и все члены в ряде теории возмущений ведут себя хорошо. Этот успех компенсируется, однако, дополнительной трудностью, которая состоит в том, что нельзя пренебрегать перекрытием орбиталей соседних атомов, особенно в случае полупроводников. Вместе с тем, интеграл перекрытия орбиталей выступает как параметр теории возмущений, так что в методе расчета энергии всегда есть возможность систематического учета перекрытия орбиталей в нужном порядке по этому параметру. Как и в теории простых металлов, мы могли бы продолжить ряды теории возмущений до тех пор, пока не получили бы интересующего нас главного члена во взаимодействии. Можно надеяться, что мы смогли бы аналогичным образом непосредственно найти и конфигурационную энергию, но, скорее всего, нам пришлось бы определять атомный объем из эксперимента или из отдельного расчета.

Хотя теория атомных свойств изоляторов и полупроводников все еще находится в зачаточном состоянии, маловероятно, чтобы это продолжалось долго.

#### 4. Дислокации <sup>1)</sup>

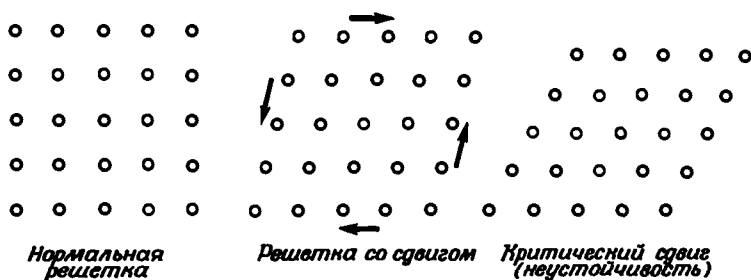
Мы закончим обсуждение атомных свойств, обратившись к одному типу дефектов. Этот дефект очень важен для всех классов твердых тел, и его можно описать, не прибегая к микроскопической теории межатомного взаимодействия.

Существуют два свойства твердых тел, которые совершенно невозможно понять, если считать, что кристаллическая структура является совершенной. Первое из них — пластическая деформация твердых тел при больших напряжениях. Представим себе совершенный кристалл, к которому приложено сдвиговое напряжение, стремящееся вызвать скольжение атомных плоскостей относительно друг друга. Естественно ожидать, что упругая энергия будет увеличиваться до тех пор, пока не будет достигнуто некоторое критическое значение, после чего атомные плоскости сдвинутся на одно межатомное расстояние (фиг. 137). Если мы попытаемся оценить напряжение, необходимое, чтобы вызвать такой сдвиг, мы найдем, что оно исключительно велико по сравнению с теми напряжениями, которые наблюдаются в реальных кристаллах при сдвиге.

Второе аномальное свойство связано со скоростью роста кристаллов из газовой фазы. Атом, попадающий из пара на поверхность кристалла, имеющую атомарную структуру, очень слабо связан с этой поверхностью и может снова быстро испариться. Если, с другой стороны, на такой поверхности уже существует недостроен-

<sup>1)</sup> Более подробно о дислокациях можно прочитать в книге [29].

ная атомная плоскость, то атомы из пара, попадающие на край новой плоскости, оказываются сильно связанными. Можно поэтому ожидать, что любая недостроенная плоскость будет быстро достроена, но дальнейший рост должен прекратиться, пока не возникнет



Ф и г. 137. Процесс сдвига идеальной решетки.

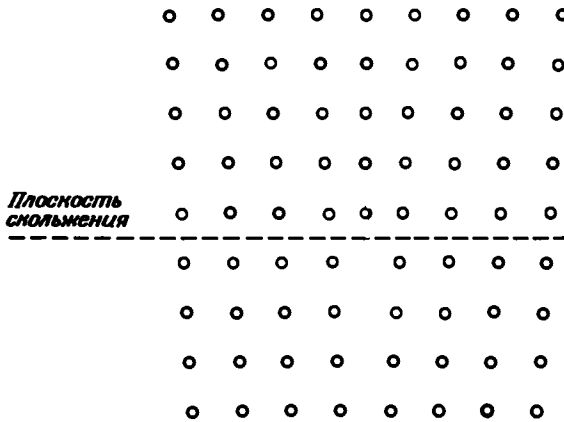
В данном случае перед тем, как в решетке произойдет сдвиг на  $45^\circ$ , в ней развиваются огромные сдвиговые напряжения.

зародыш достаточно большой части новой плоскости. Из оценок вероятности появления такого зародыша следует, что скорость роста кристалла из пара должна быть на много порядков меньше той, которая наблюдается.

Обеих этих трудностей можно избежать, если предположить, что кристалл в общем случае не является совершенным и содержит дефекты, называемые *дислокациями*. Можно представить себе два типа дислокаций, с помощью которых удастся немедленно справиться с указанными проблемами. *Краевую дислокацию* легко вообразить как дополнительную полуплоскость атомов, вставленную, как показано на фиг. 138, внутрь совершенного кристалла. Горизонтальная плоскость, до которой доходит лишняя плоскость, называется плоскостью скольжения. Рассмотрим два крайних слева атома, расположенных друг над другом по разные стороны плоскости скольжения. Будем теперь перебирать такие пары, двигаясь направо, и мы увидим, что верхние атомы смещаются все сильнее и сильнее налево по отношению к нижним атомам, пока в самой дислокации это смещение не достигнет целого межатомного расстояния.

Деформация кристалла будет теперь соответствовать движению дислокации направо или налево, причем для такого движения потребуется пренебрежимо малая энергия активации. Следовательно, в плоскости скольжения краевая дислокация исключительно подвижна. Легко видеть, что движение дислокации через всю плоскость скольжения приведет к смещению верхней половины кристалла относительно нижней на одно межатомное расстояние. В частности, если приложено сдвиговое напряжение, которое

стремится сдвинуть верхнюю часть кристалла направо, то энергия понизится, если дислокация также будет двигаться направо. Следовательно, содержащиеся в кристалле краевые дислокации (как



Ф и г. 138. Краевая дислокация в квадратной решетке.

Дислокационная линия перпендикулярна плоскости фигуры и образует край вставленной полуплоскости атомов. Дислокация может двигаться в плоскости скольжения благодаря локальному смещению атомов.

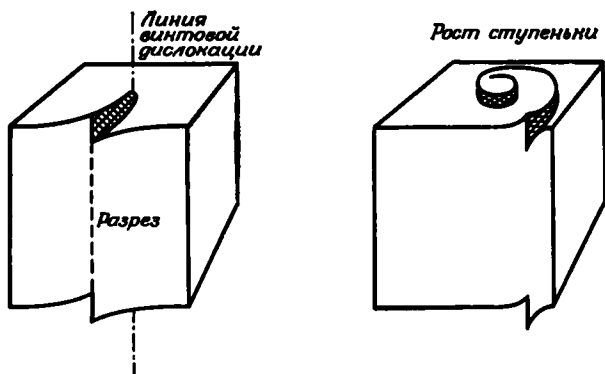
показано на фигуре) будут легко и быстро двигаться таким образом, чтобы снять приложенное к кристаллу напряжение.

Сила, действующая на дислокационную линию со стороны приложенных напряжений, легко вычисляется, особенно для геометрии, показанной на фиг. 138. Пусть кристалл имеет форму куба с ребром  $L$  и параметром решетки  $a$ , и пусть приложенное напряжение (сила на единицу поверхности) есть  $\sigma$ . Тогда, если  $f$  — сила на единицу длины дислокационной линии (величина, которую мы хотим найти), то работа, совершаемая линией при движении ее через весь кристалл, будет  $fL^2$ . Эта работа должна быть также равна работе приложенного напряжения, когда верхняя половина кристалла сдвигается на одно межатомное расстояние, т. е.  $\sigma L^2 a$ . Следовательно,  $f = \sigma a$  и не зависит от размеров кристалла. Видно, что эта сила направлена перпендикулярно дислокационной линии и лежит в плоскости скольжения. Аналогичным образом, если известна полная атомная кинетическая энергия и скорость движения дислокации, можно определить динамическую массу на единицу длины дислокационной линии, а следовательно, уже можно обсуждать и динамику дислокации.

Явление, очень похожее на процесс деформации решетки при движении дислокации, мы можем наблюдать, если хотим сдвинуть ковер на полу. Для этого образуем с одного края ковра рябь на его поверхности, а затем погоним волну к другому краю. Если ковер

достаточно большой может оказаться очень трудно сдвинуть его с места обычным образом, однако путем небольших волнообразных движений это сделать совсем нетрудно.

Деформации при движении дислокаций легко наблюдать и на модели из мыльных пузырей. Если выдуть на поверхности мыльного раствора большое количество одинаковых маленьких пузырей, они образуют на поверхности плотную упаковку. Приложим теперь к такой плавучей системе сдвиговые напряжения, и мы увидим, как образуется и быстро пробежит через наш мыльный «кристалл»



Ф и г. 139. Винтовую дислокацию легко можно получить, если разрезать кристалл на некоторую глубину и затем сместить обе поверхности разреза параллельно краю плоскости разреза.

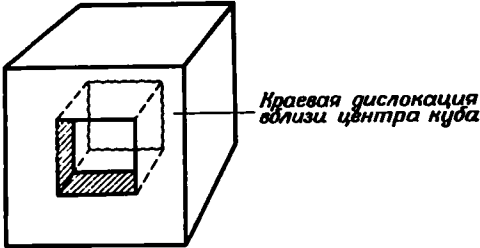
Отметим, что смещение в той же плоскости, но перпендикулярное данному, образовало бы краевую дислокацию. Винтовая дислокация, вышедшая на поверхность, оставляет на этой поверхности атомную ступеньку. Если атомы из пара садятся на поверхность, ступенька будет расти.

дислокация, оставив после себя сдвиг пузырей. Может показаться удивительным, что дислокации не были постулированы значительно раньше на основе случайного наблюдения «мыльных кристаллов», хотя именно подобным образом и делаются многие открытия.

*Винтовую дислокацию* легко получить, если разрезать кристалл на половину глубины и затем сместить разрезанные части на одно межатомное расстояние параллельно плоскости разреза, как показано на фиг. 139. Подобно случаю краевой дислокации, кристалл остается совершенным (хотя и несколько искажается) всюду, кроме линии ядра дислокации. Выходя на поверхность кристалла, такая дислокация образует ступеньку, благодаря которой кристалл может расти за счет атомов из окружающего пара. Когда атомы присоединяются к поверхности, эта ступенька перемещается, но совсем исчезнуть не может. Благодаря такому процессу исчезает необходимость в зарождении центра роста плоскости. Таким образом разрешается и вторая трудность, о которой мы упоминали.



Вряд ли можно было бы ожидать, что в процессе роста кристалла ступенька на поверхности останется прямолинейной. Атомы будут садиться на поверхность вблизи ядра дислокации с такой же скоростью, как и вдали от него. Легко видеть, что в результате ступенька должна закручиваться вокруг ядра, образуя спираль, как показано на фиг. 139 справа. Такая конфигурация была теоретически предсказана в самом начале развития теории дислокаций



Ф и г. 140. Построение дислокационной петли внутри кубического кристалла.

Дислокационную петлю можно построить, если сделать четыре частичных надреза (как на фиг. 139) и сместить все атомы, заключенные между четырьмя плоскостями разреза, на одно межатомное расстояние в направлении краев надреза.

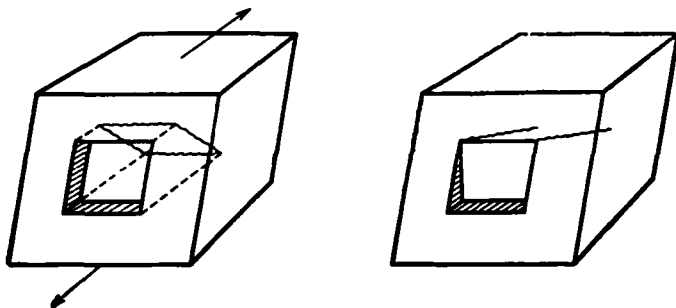
и вскоре была действительно обнаружена при микроскопическом изучении органических кристаллов. Это послужило веским аргументом в пользу теории дислокаций.

Конечно, предположив, что ядра простой краевой и простой винтовой дислокаций образуют прямые линии, мы очень сильно упростили картину. В более общем случае можно представить себе *дислокационную петлю*. Построим внутри кубического кристалла призму из четырех плоскостей, как показано на фиг. 140; сместим теперь все атомы в пределах этой призмы в передней части кристалла на одно межатомное расстояние вглубь. В результате (фиг. 140) в центре кристалла возникнет прямоугольник из краевых дислокаций. Все четыре плоскости, образующие грани призмы, являются в данном случае плоскостями скольжения.

Если мы теперь попытаемся продеформировать кристалл, прикладывая к верхней его части усилие назад, а к нижней — усилие вперед, мы обнаружим, что дислокация, образующая верхнюю сторону прямоугольника, стремится переместиться вперед, а нижняя дислокация — назад. Это видно из фиг. 141. Одновременно дислокации, образующие боковые края прямоугольника, будут наклоняться и удлиняться. Существует, однако, упругая энергия, связанная как с дислокационной линией, так и с ядром дислокации. С увеличением длины дислокационной линии будет расти ее энергия, поэтому при небольших напряжениях петля будет растягиваться, как резиновый жгут, приобретая некоторую равновесную форму. При больших напряжениях можно ожидать, что дислокации выйдут на поверхность, образовав конфигурацию, показанную на фиг. 141 справа. Упругие напряжения, остающиеся как снаружи, так и внутри призмы, в результате приведут к искажению кристалла,

которое останется даже после снятия внешних напряжений. Такая непрерывная деформация представляет собой просто *пластическое течение*. Отметим также, что в данном случае оставшиеся дислокации, пронизывающие кристалл,— это не те простые краевые дислокации, которые мы определили раньше. Яснее это видно на модели с несколько иной геометрией.

Рассмотрим теперь плоскость скольжения краевой дислокации. Дислокация образует в этой плоскости линию и в некоторых точках может уходить из плоскости, как это происходило в только что

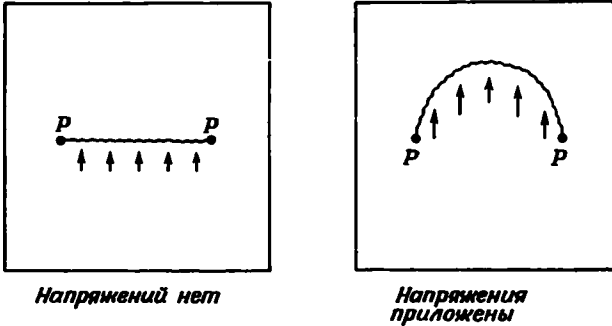


Ф и г. 141. Внешнее напряжение, приложенное к кристаллу, содержащему дислокационную петлю, заставляет эту петлю деформироваться.

Слева показана деформация под действием небольших напряжений. Если приложенные напряжения достаточно велики, так что петля достигает поверхности, то возникает постоянная деформация, которая остается и после снятия напряжений. Такая ситуация показана справа. Из задней плоскости выдавливается призма, имеющая ту же форму, что и призматическая полость на передней поверхности.

рассмотренном случае. В описанной ситуации дислокация легко двигалась под действием приложенных напряжений. В реальных кристаллах, однако, часто бывает так, что в некоторых своих точках дислокационная линия оказывается *закрепленной*. Например, большой примесный атом может существенно понизить свою энергию, если будет все время оставаться в растянутой части ядра краевой дислокации, препятствуя таким образом ее движению. Рассмотрим отрезок дислокационной линии, закрепленной в двух точках, как показано на фиг. 142. Допустим, что все точки дислокации, кроме этих двух, могут уйти из плоскости скольжения. Тогда приложенные напряжения будут выгибать дислокационную линию между точками закрепления, но она останется неподвижной в самих этих точках. Дислокация опять ведет себя подобно резиновому жгуту, причем увеличение ее энергии, грубо говоря, пропорционально длине линии. Но энергия также и понижается, когда дислокационная линия под действием напряжений движется вверх, и это понижение энергии отвечает силе, выгибающей дислокацию.

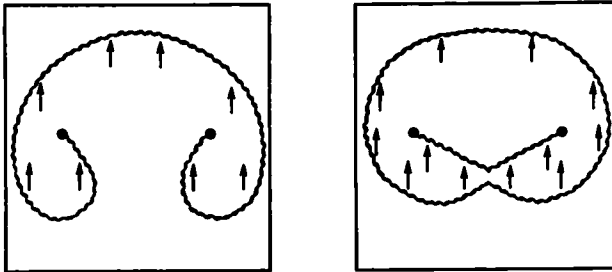
В центре дуги дислокация остается чисто краевой, однако вблизи точек закрепления смещения параллельны дислокационной линии, что, как легко видеть, соответствует чисто винтовой дислокации.



Ф и г. 142. Плоскость скольжения, содержащая краевую дислокацию, заблокирована в точках  $P$ .

Стрелки показывают смещения (на межатомное расстояние) атомов в этой области кристалла над плоскостью фигуры.

В промежуточных областях дислокация носит смешанный характер. При дальнейшем увеличении напряжений линия стремится выгнуться таким образом, чтобы площадь под кривой еще более увеличилась (как показано на фиг. 143 слева). Линия все время стремится



Ф и г. 143. Та же картина, что и на фиг. 142, но при больших напряжениях.

Слева — линия дислокации изогнулась, частично оказавшись под исходной линией. Справа — дальнейшее увеличение напряжений привело к тому, что две дуги слились вместе, образовав новую закрепленную линию и петлю. Это и есть источник дислокаций Франка — Рида.

уйти из области, где смещения направлены вверх, так как при этом упругая энергия приложенных напряжений понижается. Рано или поздно дислокационные линии с двух сторон встретятся, образуя новую дислокационную петлю, которая может выйти на поверхность кристалла, и процесс повторится.

Мы видим, что закрепленная дислокационная линия, которую мы описали, представляет собой источник дислокаций. Такой

механизм был впервые предложен Франком и Ридом [30] и в дальнейшем обнаружен экспериментально.

Для прямого изучения поведения дислокаций особенно успешно применяются два метода. Один из них состоит в том, что примеси, диффундируя в кристалл, селективно конденсируются на дислокационной линии, подобно тому как большие примесные атомы, о которых уже говорилось выше, преимущественно оседают на дислокации. Декорированная таким образом дислокационная линия может затем непосредственно наблюдаться. Это способ наблюдения источников Франка — Рида. Конечно, декорирование закрепляет дислокацию по всей длине и препятствует ее дальнейшему движению. Можно также выявлять выход дислокации на поверхность кристалла. Для этого необходимо использовать какой-нибудь травитель, который бы селективно воздействовал на ядро дислокации, создавая ямки в местах ее выхода на поверхность. Такой метод не приводит к закреплению дислокационной линии, и она может двигаться при последующем приложении напряжений. Последовательные положения дислокации опять легко обнаружить путем травления.

В настоящее время удается получать кристаллы кремния, большие участки которых совсем не содержат дислокаций. Однако такая ситуация совершенно необычна; почти во всех кристаллах присутствует значительное количество дислокаций — как правило, порядка  $10^{15}$  дислокационных линий на  $1 \text{ см}^2$ . Ясно, что они играют решающую роль, которая и определяет пластические свойства твердых тел. Благодаря этим же дислокациям могут существенно понижаться и модули упругости. Дислокационные линии представляют собой также «туннели», облегчающие диффузию в твердое тело и сток внедренных атомов и вакансий. (Заметим, что вакансия может поглотиться краевой дислокацией, в результате чего на последней образуется небольшой *перегиб*.) Дислокации оказывают также важное влияние на электрические свойства сильно холоднокатанных материалов. В данном случае высокая плотность возникших дислокаций оказывает существенное влияние на рассеяние электронов, приводя к соответствующему повышению электросопротивления.

Изучение дислокаций и дислокационных эффектов представляет само по себе широкое поле деятельности, которого мы здесь только слегка коснулись.

### ЗАДАЧИ

1. Рассмотрим простой кубический кристалл с силовыми постоянными трех типов. Каждый атом связан с каждым из своих шести ближайших соседей пружинками с коэффициентом жесткости  $\kappa_1$ , т. е.

$$\delta E = \frac{1}{2} \kappa_1 (\delta r)^2,$$