

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ¹⁾

Ф. Зейц и Р. П. Джонсон, Нью-Йорк

Часть III

Эта часть статьи посвящена свойствам поверхностей твердых тел и влиянию загрязнений и трещин на некоторые их объемные характеристики. В этой области имеется лишь очень немного теоретических работ, основывающихся на современных точках зрения. Поэтому значительная часть того, о чем мы будем здесь говорить, будет более или менее предположительна. Мы высказываем свои мысли в надежде, что они, может быть, подадут хорошие идеи читателю, но в то же время предостерегаем от принятия их без критики.

VI. ПОВЕРХНОСТЬ КРИСТАЛЛА

1. Поверхностный барьер; термоэлектронная эмиссия

У поверхности кристалла потенциальная энергия электрона растет и стремится асимптотически к значению нуль (выбранному произвольно), соответствующему удалению электрона на бесконечно большое расстояние. Форма потенциального барьера на большом расстоянии от поверхности определяется обычным законом сил электрического изображения. Согласно картине Зоммерфельда валентные электроны в металле при 0° К заполняют группу энергетических уровней от низа «потенциального ящика» до высоты, даваемой функцией распределения Ферми-Дирака. Энергетический разрыв между этим верхним уровнем и вершиной барьера есть работа выхода W . При высоких температурах некоторые электроны занимают энергетические состояния, расположенные выше барьера, и некоторая часть этих электронов движется в направлении, удобном для вылета из металла. Ускоряющее поле у поверхности эффективно снижает барьер и позволяет вылетать большему числу электронов. Эти простые рассуждения иллюстрируются рис. 28,а.

Теория предсказывает, что плотность электронного тока из металла при $T^\circ \text{ К}$ в отсутствии внешнего электрического поля должна быть:

$$i = A \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{W}{kT}}.$$

¹⁾ См. Успехи физич. наук, 23, 89, 1940.

Коэффициент A должен быть универсальной постоянной $\frac{4\pi emk^2}{h^3}$, численно равной $120,4 \text{ А/см}^2 \text{ град}^2$. Эксперименты¹ на самых различных поверхностях подтвердили экспоненциальную зависимость от температуры и дали величину работы выхода W , хорошо согласующуюся с величинами, получаемыми другими методами, например фотоэлектрическим методом. Постоянная A совпадает с теоретическим значением лишь по порядку величины. Экспериментальные величины различны для разных металлов и даже для разных образцов одного и того же металла. Расхождение это обычно приписывается трем

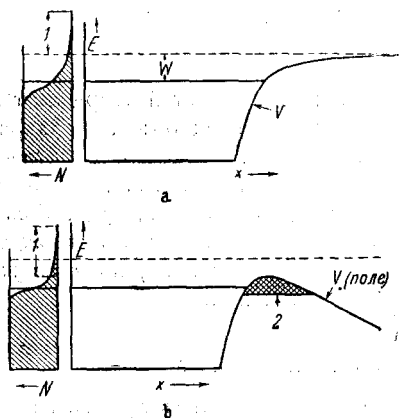


Рис. 28. Термоэлектронная эмиссия по теории Зоммерфельда.

1 — электроны, могущие создавать термоэлектронные токи; 2 — прозрачный для электронов барьер.

а. Справа — ход потенциальной энергии у поверхности в отсутствии приложенного поля. Слева — распределение Ферми-Дирака по энергиям при температуре выше 60° К . б. Ускоряющее поле понижает высоту поверхностного барьера и увеличивает, таким образом, термоэлектронный ток (эффект Шоттки). Если поле очень сильно, барьер становится столь узким, что многие электроны (в волновой картине) могут проходить сквозь него

ронной волны зависит от энергии электрона, а также от формы поверхностного барьера. Например, для прямоугольного барьера с вертикальными стенками она больше, чем для закругленного барьера типа сил зеркального изображения. До сих пор попытки придумать правдоподобную форму барьера, которая давала бы необходимый коэффициент отражения, не были достаточно успешными. Полное исследование осложняется тем обстоятельством, что экспериментальные образцы — поликристаллические проволоки, тогда как экспериментально доказано, что работа выхода для различных граней кристаллов¹ различна. Трудности того же рода возникают, конечно, при

факторам: мельчайшим неоднородностям поверхности, которые увеличивают действительную эмиттирующую поверхность по сравнению с кажущейся; возможной небольшой зависимости работы выхода от температуры и «отражению» от поверхности металла электронов, которые энергетически способны вылетать. Последние опыты над распределением по энергиям эмиттируемых электронов² также, по видимому, требуют значительного отражения электронов, имеющих достаточную для вылета энергию. При теоретическом изучении такого отражения необходимо применить волновую картину электронного движения, так как классический электрон-частица, движущийся к поверхности с избыточной относительно работы выхода энергией, должен обязательно вылететь. Оказывается, что вероятность отражения электрона

1) Брюхез³ обсуждает некоторые из последних доказательств и выводов из них.

интерпретации фотоэлектрических данных. Повидимому, эти вопросы будут выяснены только после создания картины поверхности металла более детальной, чем существующая в настоящее время.

При очень больших ускоряющих полях наблюдается электронная эмиссия из холодных металлов, увеличивающаяся с увеличением напряженности поля по экспоненциальному закону того же типа, как закон, управляющий изменением термоэлектронного тока с температурой. Волновая картина позволяет объяснить это явление холодной эмиссии. Когда приложенное электрическое поле делается очень большим, поверхностный потенциальный барьер, кроме

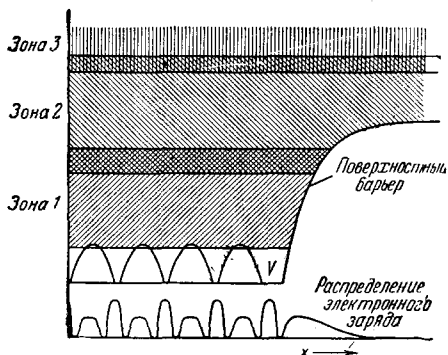


Рис. 29. Вверху — зонный энергетический спектр у поверхности металла; внизу — распределение электронного заряда вблизи поверхности

снижения, одновременно становится вблизи вершины очень узким. Поэтому значительное количество электронов, имеющих энергии немного меньше необходимой для прохождения над вершиной этого суженного потенциального хребта, может проходить сквозь него и достигать внешнего коллектора (рис. 28, б). Конечно, такое проникновение сквозь барьер было бы невозможным для классического электрона-частицы. Расчеты приводят к уравнению для тока, согласующемуся с наблюдениями довольно хорошо, если принять во внимание экспериментальные трудности. Необходимо отметить, что этот эффект прохождения сквозь барьер является дополнительным к вышеотмеченному эффекту отражения. Потенциальный барьер разделяет электроны-частицы, падающие на него, на две резко разграниченные группы: электроны, энергия которых больше вершины барьера, полностью проходят сквозь барьер; те же, энергия которых меньше этой величины, — полностью отражаются. С другой стороны, электроны-волны при наличии барьера не разделяются столь резко на группы, и распределение по энергиям электронов, прошедших барьер, зависит от его формы, ширины и высоты.

Если мы учтем волновую природу электронов внутри твердого тела, а также и на его поверхности и примем во внимание периодическое поле решетки, мы придем к зонной картине, изображенной на рис. 29; на этом рисунке показано также распределение электронного заряда, экспоненциально спадающего при удалении от поверхности. Уровни в энергетическом спектре распределены не так равномерно, как это было в теории Зоммерфельда. Мы можем ожидать, что эти неравномерности, являющиеся следствием разделения состояний на зоны, как-либо выявятся в распределении по энергиям. Однако, можно показать, что в первом приближении изменение плотности состояний как раз компенсируется изменением скорости с энергией

в пределах зоны (см. V, 7). За исключением специальных случаев, зонная теория и теория Зоммерфельда предсказывают для такого эксперимента одинаковый результат.

Что можно сказать о величине функции работы выхода? Вигнер и Бардин⁴ показали, что она может быть разделена на два члена; один из них, получающийся вследствие притяжения улетающего

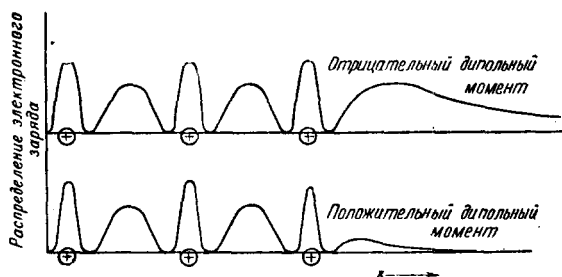


Рис. 30. Зависимость знака поверхностного дипольного момента от распределения электронного заряда вне наружного слоя ионов

электрона ионами решетки, не зависит от природы поверхности и приблизительно пропорционален энергии связи; второй член зависит от природы поверхности, именно, от дипольного момента на единицу площади. Центр тяжести электронного распределения, связанного со слоем ионов на поверхности тела, может быть смещен влево или вправо от этого ионного слоя (рис. 30). Электрон, проходящий сквозь такой двойной слой заряда, меняет свою потенциальную

энергию на $4\pi eP$, где P есть момент на единицу площади. Расчеты Бардина для поверхности натрия показывают, что этот момент очень мал; это, по-видимому, справедливо вообще для чистых металлов. Табл. 5, из которой видно, что работа выхода может быть связана с теплотой возгонки, является экспериментальным доказательством того, что

Таблица 5

Металл	Работа выхода eV	Теплота возгонки eV на 1 атом
K	2,24	0,91
Na	2,25	1,13
Li	2,28	1,65
Ag	4,08	2,92
Mo	4,41	6,75
W	4,52	9,13

объемный член в величине работы выхода преобладает. Прямые эксперименты показывают также, что разности работ выхода для разных граней кристалла одного и того же металла имеют порядок нескольких десятых электрон-вольт.

Если на поверхность металла нанести слой посторонних атомов, то в основном влияние его на работу выхода выразится в изменении дипольного момента. Таким образом, если атомы цезия попадают на

вольфрам, они ионизируются, теряя свои валентные электроны, поверхность получает большой положительный дипольный момент и работа выхода понижается. Обратно, если поверхность цезия оксидируется, то атомы кислорода заряжаются отрицательно и работа выхода увеличивается. В дальнейшем мы рассмотрим такие адсорбционные процессы подробнее.

2. Поглощение света поверхностью

Строгие правила отбора для объемного поглощения света (см. V, 5) ~~неприложимы~~ к электронам у поверхности кристалла. Электроны в экспоненциальном хвосте кривой распределения заряда (рис. 30) могут совершать переходы, при которых остаются неизменными две компоненты вектора волнового числа $\vec{\sigma}$, параллельные поверхности, и изменяется лишь нормальная к поверхности компонента. Грубо говоря, можно рассматривать поверхность как третье, участвующее в сохранении импульса, тело в процессе соударения фотона с электроном. Таким образом, область возможных переходов в металлах и изоляторах сильно расширяется. Переходы на более высокие уровни той же зоны, из которой начинается переход, допустимы, если эти более высокие уровни не заняты.

Такое различие между правилами отбора для поверхностного и объемного поглощения особенно важно при обсуждении фотоэлектрических свойств тел. Например, если бы все три компоненты $\vec{\sigma}$ оставались неизменными при поверхностном поглощении, порог фотоэффекта вообще не соответствовал бы термоэлектронной работе выхода. Если электроны, возбужденные при поверхностном поглощении, имеют достаточную энергию для выхода из металла, они могут быть обнаружены по появлению внешнего фототока. В кривых спектральной фотоэлектрической чувствительности эта поверхностная компонента фототока обычно проходит через максимум, соответствующий максимуму поверхностного поглощения (см. рис. 26), и лишь при более коротких длинах волн на нее накладывается слагающая, вызванная объемным поглощением света.

Адсорбированные на поверхности атомы не только изменяют величину работы выхода, но так же сильно влияют и на распределение электронного заряда вблизи поверхности и, следовательно, на характер ее оптического поглощения. Высокочувствительная фотоэлектрическая поверхность комбинирует низкую работу выхода с высокой вероятностью поверхностного оптического поглощения. На технических фотоэлектрических поверхностях — цезий на оксиде серебра или на серебре, — повидимому, эти условия как раз выполнены. Слой ионов цезия на внешней поверхности обуславливает наличие большого дипольного момента, а вследствие этого — низкой работы выхода, в то время как слой оксида между поверхностью и металлической подкладкой является областью с большим количеством электронов, свободных от ограничений, накладываемых объемными правилами отбора.

3. Контактное равновесие

Свойства контактов могут быть изучены при помощи того простого принципа, что при установившемся состоянии поток электронов через границу раздела в одном направлении должен быть идентичен по величине и распределению по скоростям обратному потоку. Если две различные металлические поверхности A и B сближаются, то до контакта электроны наибольшей энергии в A , имеющем меньшую работу выхода, энергетически лежат выше самых быстрых электронов в B как раз на величину разности между работами выхода. Когда контакт осуществился, то электроны текут от A к B , повышая внутренний потенциал B до тех пор, пока не сравняются энергии наиболее высоких уровней в обоих металлах. Даже в случае плохого контакта, при существовании между обоими металлами потенциального барьера (рис. 31, b), термически возбужденные электроны в конце концов устанавливают то же равновесное состояние, при котором

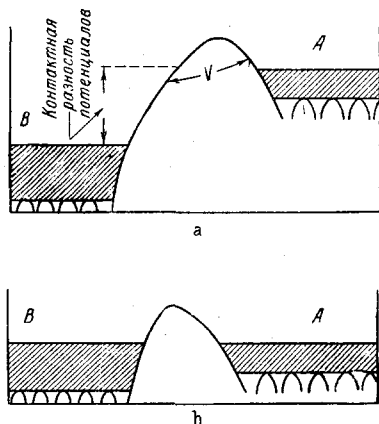


Рис. 31.

a — контактная разность потенциалов между двумя разделенными металлическими поверхностями есть разность между их работами выхода; b — после осуществления контакта, при установившемся равновесии, вершины заполненных полос в обоих металлах находятся на одном уровне

результатирующий поток через разделяющий потенциальный барьер равен нулю. Как отметил Вильсон⁵, равновесная система требует специального рассмотрения, если одно из составляющих ее твердых тел является полупроводником. Величина энергии в полупроводнике, соответствующая верхнему краю заполненной полосы в металле, не есть верхний край наивысшей заполненной полосы полупроводника, как можно было бы предположить, а лежит примерно в середине запрещенной области между этой заполненной и наинизшей незаполненной полосой (рис. 32).

Происходит это потому, что пересекать разделяющую твердые тела границу могут только те электроны, которые в одном из тел

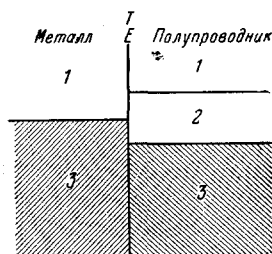


Рис. 32. Относительное расположение энергетических уровней металла в полупроводнике при равновесии.

1 — вакантные уровни, 2 — запрещенная область, 3 — заполненные области. Верхний из заполненных уровней металла лежит в середине между заполненными и незаполненными полосами полупроводника

занимают энергетические состояния, допущенные, но не заполненные в другом теле. Электроны в обоих твердых телах подчиняются статистике Ферми-Дирака. В обоих телах имеется некоторое значение энергии, около которого при $T > 0^\circ \text{K}$ термически возбужденные электроны и термически созданные «дырки» распределены симметрично. В металле этим значением энергии является вершина распределения при $T = 0^\circ \text{K}$; в полупроводнике оно, очевидно, лежит в середине запрещенной области. При равновесии эти точки должны совпадать, так как результирующий поток должен быть равным нулю.

Конечно, те же самые соображения применимы для случая контакта металла и изолятора, так как различие между изолятором и полупроводником только количественное. Можно отметить, что время, необходимое для установления равновесия после создания контакта, определяется в основном скоростью, с которой электроны термически возбуждаются через запрещенную энергетическую область непроводника. Если этот энергетический разрыв велик и температура невысока, переход к состоянию равновесия может происходить очень медленно.

4. Контактные выпрямители

Контактные выпрямители состоят из полупроводника, зажатого между двумя кусками металла. В старых радиодетекторах с кристаллами галена этими двумя металлами являлись держатель кристалла и контактная проволочка. В меднозакисных выпрямителях полупроводником является закись меди, одним металлическим контактом — медное основание (подкладка) и другим контактом — произвольно выбранный металл, наложенный на поверхность оксида. Эта система была довольно полно исследована^{6,5}, и в нашем обсуждении мы остановимся, главным образом, на ней. Так как такой выпрямитель удовлетворительно работает и в том случае, если верхний металлический контакт сделан также из меди, можно полагать, что этот эффект связан в основном с различием контактов оксида с обеими металлическими поверхностями.

Первая интерпретация выпрямляющего действия была предложена Шоттки и его сотрудниками. Они принимают, что большая часть оксидного слоя содержит избыток кислорода и поэтому имеет очень низкое сопротивление, но на границе между оксидом и медной подкладкой образуется тонкий «запирающий слой» чистого Cu_2O с относительно высоким сопротивлением (рис. 33).

Картина эта согласуется с тем, что нам известно о механизме процесса окисления. Предполагается, что второй контакт между оксидом и верхним металлом обладает низким сопротивлением. Если

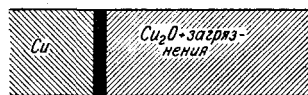


Рис. 33. Схема меднозакисного выпрямителя с запирающим слоем.

Тонкая пленка ($\sim 10^{-7} \text{ см}$) чистого Cu_2O является слоем с высоким сопротивлением. В теории Шоттки выпрямление вызывается асимметричной холодной эмиссией сквозь этот слой. Теория Вильсона использует лишь его способность противостоять разности потенциалов между медью и загрязненным Cu_2O .

к этой системе приложена разность потенциалов, то большая часть падения потенциала приходится на запирающий слой и в этом слое

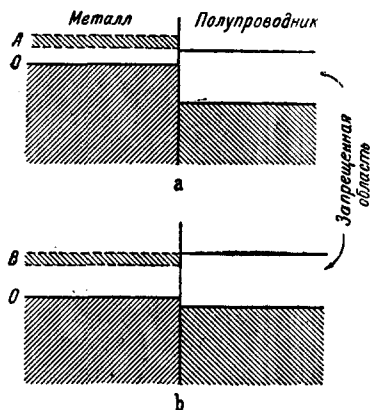


Рис. 34. Иллюстрация теории контактного выпрямления Вильсона.

появляется заметная холодная эмиссия (VI, 1). Конечно, для объяснения наблюдаемого выпрямляющего действия эта холодная эмиссия должна быть асимметрична: электроны должны более свободно течь от меди к загрязненной оксидом за-киси меди, чем в противоположном направлении. Такой асимметричный ток мог бы иметь место, если бы форма потенциального барьера была асимметричной, но, как указал Шоттки, трудно придумать правдоподобную форму барьера, которая могла бы объяснить наблюдаемую величину эффекта. Де-Бур и Ван-Геель предположили, что если одна эмиттирующая поверхность более шероховатая, чем другая, концентрация поля на выпуклостях может дать требуемый выпрямляющий эффект.

Вильсон предложил теорию, базирующуюся в основном на идее о равновесии между металлом и полупроводником, которую мы вкратце набросали выше. При равновесии уровни энергии имеют расположение, показанное на рис. 32, и результирующий поток электронов через контакт равен нулю. В этой теории выпрямления мы должны

принять, что доля тока, переносимая в любом направлении заряженными частицами всех энергетических уровней ниже запрещенной обла-

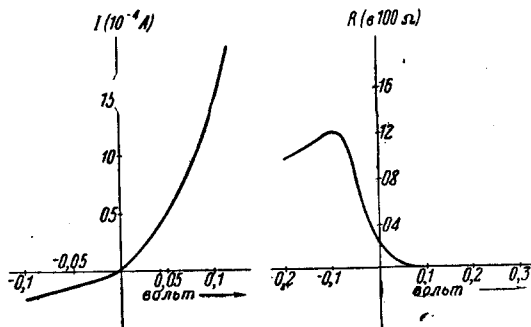


Рис. 35. Характеристика оксидного выпрямителя, предсказываемая теорией Вильсона в предположении наличия запирающего слоя 10^{-7} см толщиной.

Шкалы приведены лишь для наглядности

принять, что доля тока, переносимая в любом направлении заряженными частицами всех энергетических уровней ниже запрещенной обла-

сти полупроводника, практически равна нулю. Это свойство вполне удовлетворительно объясняется точкой зрения Гуддена и Вильсона, указывающих, что область полупроводника, отмеченная на рис. 33 как заполненная, содержит связанные электроны и не способные к передвижению дырки и в результате не может проводить ток даже при наличии дырок. Мы обсудим еще это в разделе VII. Теперь предположим, что металл имеет более высокий отрицательный потенциал (рис. 34, *a*). Все возбужденные электроны в области энергий A могут теперь течь в полупроводник, так что в этом направлении появляется результирующий поток их. Если потенциал обращен (рис. 34, *b*), то число электронов, могущих течь из полупроводника в металл, не меняется, но число электронов, могущих течь из металла в полупроводник, уменьшено до числа в области B энергий. В области A возбужденных электронов много больше, чем в B , так как $OA < OB$. В результате получается асимметричная форма вольтамперной характеристики типа, показанного на рис. 35, взятом из статьи Вильсона.

Эта теория принимает, что контакт между твердыми телами настолько хорош, что может протекать заметный ток, но в то же время он столь плох, что на граничном слое может поддерживаться заметная разность потенциалов. Запирающий слой Шоттки представляет собой как раз такого рода контакт. Кривые рис. 36 рассчитаны в предположении наличия барьера толщиной 10^{-7} см, имеющего прямоугольную форму при равновесии; прохождение электронов сквозь такой барьер, искаженный наложенным электрическим полем, здесь было также учтено. В этом специальном случае холодная эмиссия стремится нейтрализовать выпрямление.

5. Адсорбция на поверхностях кристаллов

Если на чистую поверхность чистого монокристалла (из одного элемента) нанести добавочный атом того же материала, то энергетические состояния этого атома расширяются в полосы, делающиеся идентичными полосам кристалла; в результате этот добавочный атом входит в качестве составляющей части в решетку. Энергетические уровни начального кристалла будут, конечно, также возмущены, но влияние этого на каждый электрон кристалла мало, и у получающегося в результате кристалла в каждой зоне появится один добавочный энергетический уровень.

Теперь, вместо ранее принятого, предположим, что на поверхность вещества с большой работой выхода (вроде W ; 4,5 eV) наносится атом с низким потенциалом ионизации (например Cs; 3,85 eV). Мы можем ожидать, что энергетические состояния атома цезия расширятся в полосы того или иного вида, зависящего от структуры энергетического спектра W (рис. 36.) В результирующем энергетическом спектре полной системы (твердое тело плюс адсорбированный атом) состояния, в которых валентный электрон столь же часто находится вблизи атомного остатка Cs, как и вблизи одного из ионов решетки W , лежат заметно выше нормально заполненных состояний. Это следует из того факта, что потенциальная энергия электрона вблизи иона W

ниже, чем вблизи иона Cs; поэтому амплитуда волновой функции, определяющая распределение заряда, больше вблизи ионов W, и различие это становится несущественным, только если полная энергия электрона сравнительно велика. Неодинаковое распределение заряда около ионов Li и F в решетке LiF (рис. 20, б) может быть приведено как пример того же самого эффекта. В установившемся равновесии валентный электрон атома Cs занимает одно из наиболее низких состояний, и поэтому валентный заряд (его функция распределения) около иона Cs мал. Следовательно, Cs будет эффективно ионизован и будет в форме положительного иона увеличивать дипольный момент

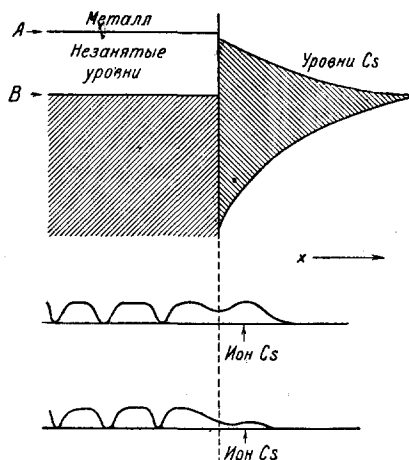


Рис. 36. Вверху — схематическая диаграмма расширения атомных уровней Cs при приближении атома Cs к поверхности W.

Внизу — верхнее распределение заряда соответствует электрону с энергией B на верхней диаграмме; нижнее распределение соответствует электрону с энергией A на верхней диаграмме. Так как невысокие, подобные A состояния свободны в металле, валентный электрон Cs может занять один из них и атом становится эффективно ионизованным

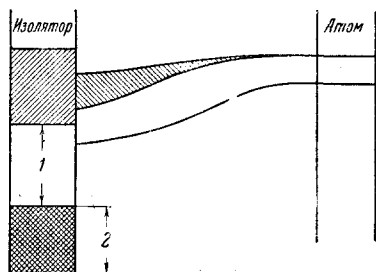


Рис. 37. Иллюстрация того, как при адсорбции атома на изолирующем кристалле некоторые атомные уровни расширяются, в то время как другие остаются узкими.

1 — запрещенная область, 2 — заполненная полоса

поверхности. Небольшой электронный заряд вокруг иона будет удерживать его у поверхности даже в случае, если он получит достаточную для отрыва тепловую энергию. Заметим, что так как все же этот заряд существует, атом в действительности не «полностью ионизован».

Гэрни⁷ подчеркнул, что следует ожидать наличия некоторой степени ионизации адсорбированных атомов, даже если их потенциал ионизации превышает функцию выхода. Относительное распределение заряда определяется относительными потенциальными полями вокруг ионов решетки и вокруг адсорбированного атомного остатка; их лучше сравнивать, сравнивая ионизационные потенциалы обоих типов атомов, а не работу выхода твердого тела с ионизационным потенциалом адсорбированного атома. Например, Ca, Sr, Ba все имеют ионизационные потенциалы выше, чем работа выхода W, но меньше, чем его ионизационный потенциал W, и все они частично ионизованы при адсорбции на нем.

Если бы адсорбирующий кристалл являлся стабильным изолятором с заполненной нижней полосой, для валентного электрона адсорбированного цезиевого атома по необходимости появлялось бы некоторое более высокое состояние. Этот наинизший возможный уровень мог бы легко образоваться в запрещенной области спектра изолятора (рис. 37). Распределение электронного заряда при этом было бы полностью локализовано около ионов Cs и его энергетический уровень не уширился бы, так как соответствующих периодических состояний в решетке не существует.

Рис. 38 изображает гипотетическое поведение энергетических уровней при нанесении на поверхность кристалла с малой работой выхода (например, Cs) атома с высоким потенциалом ионизации (например, O). Два из атомных уровней кислорода показаны ведущими в запрещенную область энергетического спектра Cs ниже полосы, занятой валентными электронами Cs; уровни не расширены, так как в решетке соответствующих состояний нет. При установившемся равновесии эти дискретные уровни, лежащие ниже заполненной области в спектре Cs, будут заняты валентными электронами из решетки Cs и электроны эти полностью локализуются около атомов O. Такое перераспределение заряда может быть интерпретировано как образование молекулы Cs_2O ; однако, так как вся решетка в целом отдает эти два валентных электрона, трудно узаконить представление о включении двух определенных атомов Cs в эту «молекулу». Другими словами, подвижность кислородного атома на поверхности Cs не прямо связана с теплотой диссоциации Cs_2O .

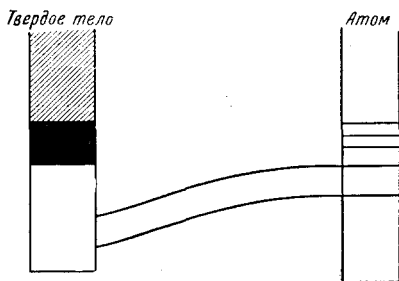


Рис. 38. Адсорбция атома с высоким потенциалом ионизации на кристалле с низкой работой выхода

В случае, когда разность между ионизационным потенциалом и функцией работы выхода не столь велика (примером этого, возможно, является O на W), атомные состояния могли бы вести в заполненную область спектра твердого тела. Они могли бы поэтому расшириться, и какой-либо валентный электрон кристалла мог быть найден вблизи адсорбированного атомного остатка. Если поле этого атомного остатка сильно отрицательно по сравнению с полем иона решетки, то волновые функции будут иметь большую амплитуду вблизи адсорбированного иона, чем в решетке; атом получает тогда в среднем отрицательный заряд, поверхность получит отрицательный дипольный момент, а работа выхода ее увеличится.

Интересно возвратиться к случаю атомов Cs, нанесенных на W, и посмотреть, как в конце концов поверхность будет превращаться в сплошной Cs. По мере того как добавляется и ионизуется все большее и большее количество атомов Cs, W получает все увеличивающийся отрицательный заряд и энергия его валентных электронов

делается все выше и выше, ближе к энергии валентного электрона в изолированном атоме Cs. Наконец, достигается такая поверхностная концентрация цезия, при которой добавочные атомы Cs не ионизуются в заметной степени и распределение электронного заряда, продолженное вне решетки W, становится похожим на распределение заряда вокруг ионов Cs в металлическом Cs. Имеется экспериментальное доказательство того, что это состояние достигается, когда поверхность покрыта цезием приблизительно на $\frac{2}{3}$. При этом наименьшее состояние электрона Cs будет таким, в котором он приблизительно столь же часто находится вблизи иона Cs, как и вблизи иона решетки W. Более того, способ, которым атомные уровни расширяются, начинает напоминать способ, которым они рассеиваются, когда добавочные атомы Cs наносятся на решетку цезия, и делается постепенно идентичным с последним, когда поверхность покрывается одним или двумя атомными слоями Cs. При дальнейшем накоплении атомы Cs образуют кристаллический Cs, и, наконец, мы получаем два однородных металла в тесном контакте.

6. Поверхностные состояния электронов

Существует следующий очень важный эффект, связанный с наличием у кристалла поверхности: в энергетическом спектре его появляются добавочные дозволенные энергетические состояния. Электроны в этих состояниях не могут свободно передвигаться в решетке, а связаны у поверхности. Чтобы увидеть, как возникают эти состояния, необходимо несколько глубже взглянуть на причину возникновения энергетического зонного спектра у бесконечной решетки. При решении уравнения Шредингера для периодического потенциального поля (см. III, 1) получаются решения двух типов. Одно из них, справедливые для некоторых значений полной энергии, есть периодическая функция, приводящая к периодическому распределению вероятности и к конечной вероятности нахождения электрона в любой точке решетки. Уровни энергии, связанные с этими решениями, мы называли «допустимыми состояниями», и интервалы энергии, для которых эти решения справедливы, являются «допустимыми областями» энергетического спектра. Решениями второго типа являются действительные экспоненциальные неперiodические функции. Они приводят к распределениям вероятности, экспоненциально спадающим в одном направлении и экспоненциально возрастающим в другом. Такие решения, если на них не наложены ограничения, не соответствуют ни одному из физических свойств электронов, поэтому их исключают из рассмотрения, и те значения полной энергии электронов, для которых имеют место такие решения, являются «запрещенными областями» спектра.

Тамм⁸ отметил, что если кристалл не бесконечен, а имеет поверхность, то нет необходимости отбрасывать все эти решения второго типа. Если мы выберем те из них, которые экспоненциально спадают внутрь от поверхности, то их экспоненциальное возрастание в противоположном направлении, которое имело бы место в случае кристалла бесконечных размеров, прерывается на поверхности. Вне кристалла,

где потенциальная энергия электрона больше полной энергии, такая функция быстро затухает. В результате появляется ограниченное распределение вероятностей, допустимое из физических соображений и соответствующее локализованному у поверхности электрону в энергетическом состоянии, промежуточном между дозволенными полосами периодических состояний (рис. 39). В обоих направлениях на поверхности распределение вероятностей периодическое; электроны в этих состояниях могут свободно передвигаться по поверхности. Оказывается, что число таких локализованных уровней приблизительно равно числу атомов на поверхности. Поэтому объемные свойства кристалла обычных размеров не сильно изменяются от присутствия этих состояний, даже если все они заняты.

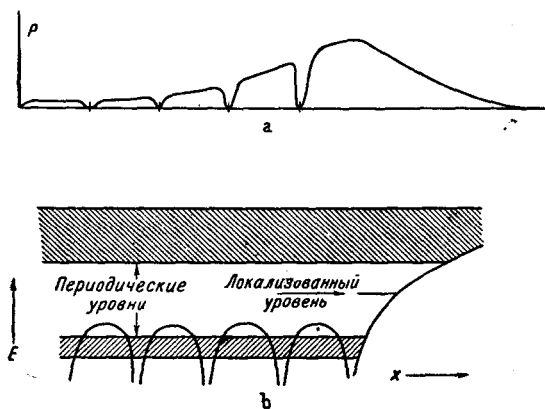


Рис. 39.

a — Распределение заряда для состояния, соответствующего электрону, локализованному у поверхности кристалла; *b* — короткой линией изображено локализованное у поверхности состояние

В случае металлов с перекрывающимися зонами периодических состояний нельзя ожидать, чтобы эти поверхностные уровни сильно влияли даже на поверхностные свойства металла, так как электрон, находящийся в одном из таких состояний, легко может совершить переход в ближайшее периодическое состояние, получив возможность передвигаться в решетке. В изоляторе, в противоположность этому, электрон может быть «пойман» в таком локализованном состоянии между двумя дозволенными областями объемного спектра. Необходимо отметить, что локализованные состояния могут образовываться не только на внешней поверхности кристалла, но также около трещин и границ внутри образца.

VII. ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА

1. Добавочные энергетические состояния

Мы видели, что в идеально правильной решетке в результате взаимодействия всех атомов создается электронный спектр, состоящий из дозволенных и запрещенных областей энергии. Атом загрязнения,

независимо от того, является ли он «заменяющим» или «вклинившимся» загрязнением, нарушает правильность решетки и вызывает определенные изменения энергетического спектра, аналогичные изменениям,

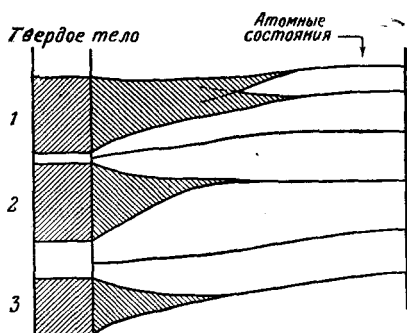


Рис. 40. Поведение атомных состояний атома загрязнения при помещении его внутрь твердого тела (изображено символически).

Некоторые из уровней расширены, другие становятся дискретными уровнями в «запрещенных областях» энергии. 1, 2, 3 — полосы дозволённых уровней

вносимым поверхностью (VI, 6). Мы можем получить представление о характере изменений, вызываемых атомом загрязнения, если представим себе процесс внесения такого атома в решетку. Некоторые из энергетических уровней этого атома могут быть расширены в полосы, сливающиеся с дозволёнными полосами в твердом теле; остальные переходят в дискретные состояния в запрещенных для твердого тела областях (рис. 40). Распределение вероятностей, связанное с уровнем, переходящим в какую-либо из дозволённых полос твердого тела, будет периодическим на больших расстояниях от атома загрязнения, как

если бы неоднородностей в этом теле не было (рис. 41, а). В противоположность этому вероятность распределения заряда для дискретных уровней должна экспоненциально затухать во всех направлениях от атома загрязнения (рис. 41, б). Электрон, занявший один из этих дис-

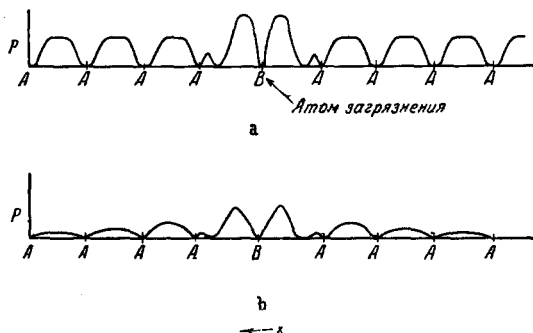


Рис. 41. Распределение заряда около атома загрязнения.

а — связанного с одним из периодических состояний; б — связанного с состоянием, локализованным в одной из запрещенных областей. В — атом загрязнения, А — атомы чистого кристалла

кретных уровней, оказывается локализованным вблизи атома загрязнения. Если атом загрязнения имеет плотный энергетический спектр (например, Fe или Mn), а твердое тело является хорошим изолятором с широкими запрещенными областями энергии между дозволёнными

полосами, то около каждого атома загрязнения может образоваться несколько таких локализованных уровней.

Для уяснения влияния добавочных состояний (периодических и локализованных уровней) на электропроводность рассмотрим несколько гипотетических случаев. Вначале предположим, что атом изолятора заменен атомом загрязнения с набором энергетических уровней, каждый из которых переходит в дозволенную зону основного энергетического спектра. Число уровней в новом спектре тогда будет таким же, как в старом. Далее предположим, что атом загрязнения имеет меньше валентных электронов, чем заменяемый им атом. Тогда образуется «положительная дырка» (т. е. вакантные уровни) у вершины ранее заполненной полосы изолятора и присутствие этих дырок создаст электропроводность в твердом теле. Вначале эта электропроводность возрастает линейно с ростом концентрации таких атомов загрязнений и, подобно обычной металлической проводимости, возрастает с уменьшением температуры. Когда число атомов загрязнения становится столь большим, что они находятся в «комбинационном отношении» с остальными атомами, может вновь образоваться совершенно правильная решетка, со своим собственным характерным энергетическим спектром. Подобно этому случаю, присутствие дискретного уровня загрязнения ниже заполненной полосы изолятора (рис. 42, а) также придает кристаллу электропроводность, если этот уровень нормально не заполнен электроном атома загрязнения. В равновесном состоянии этот низкий уровень занят электроном из верхней полосы, и оставшаяся в верхней полосе дырка может создавать проводимость.

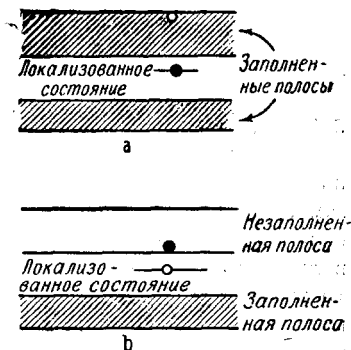


Рис. 42.

а — Локализованное состояние, возникшее от присутствия атома загрязнения, лежит между двумя заполненными полосами твердого тела и не занято электроном атома загрязнения; оно может быть занято электроном из верхней заполненной полосы и присутствие вакантного состояния (положительные дырки) в верхней полосе может привести к появлению электропроводности у этого твердого тела; б — локализованное состояние лежит между заполненной и незаполненной полосами твердого тела и нормально занято электроном атома загрязнения. Этот электрон возбуждается термически в верхнюю полосу легче, чем электрон нижней заполненной полосы. Такие состояния, возникающие от присутствия загрязнений, могут приводить к высокой проводимости многих полупроводников

Если локализованное состояние загрязнения лежит между заполненной и незаполненной полосами изолятора и нормально занято электроном атома загрязнения (рис. 42, б), то этот электрон может быть термически возбужден в верхнюю незаполненную полосу, где он вызовет тогда появление проводимости. Если энергетический разрыв между локализованным состоянием и верхней полосой мал сравнительно с разрывом между полосами, термическое возбуждение из локализованного состояния будет очень эффективным сравнительно с термическим возбуждением из нижней полосы. Такое вещество будет вести себя как полупроводник с энергетическим разрывом, меньшим

свойственного чистому состоянию. Обычно считается, что наблюдаемые малые значения энергетических разрывов для большинства полупроводников (см. табл. 2) обуславливаются присутствием таких состояний, вызванных загрязнением. Гудден показал, что энергетический разрыв, измеренный по порогу фотопроводимости, обычно много больше, чем величина, получаемая из данных по изменению проводимости с температурой. Вследствие малого числа состояний, вызванных загрязнениями, трудно ожидать, чтобы они заметно поглощали свет; порог фотопроводимости должен поэтому давать истинную величину разрыва между заполненными и незаполненными полосами в чистом веществе. Например, в записи меди эта величина E , вычисленная из кривой логарифма проводимости в зависимости от $1/T$, равна 0,6 eV, в то время как эксперименты с фотопроводимостью дают величину, близкую к 2 eV.

Если исходное чистое вещество — металл, то добавочные состояния, связанные с атомом загрязнения, очевидно, не будут оказывать заметного влияния на проводимость. Атом загрязнения увеличивает сопротивление металла, главным образом, вследствие нарушения правильности нормальной решетки, как рассеивающей системы для электронных волн. Это влияние загрязнений в металле очень заметно при низких температурах, так как оно сохраняется и после того, как нерегулярности, вызванные термическими колебаниями решетки, в значительной степени исчезают (см. V, 7).

2. Флуоресценция и фосфоресценция в кристаллах⁹

Явления, относящиеся к этой области, можно грубо обрисовать следующим образом: твердое тело поглощает свет одной длины волны и рано или поздно испускает свет другой (большей) длины волны. Если время, протекающее между поглощением и излучением, неизмеримо мало, явление называется флуоресценцией; если существует измеримое запаздывание, — явление называется фосфоресценцией. Оба эти явления могут существовать в одном и том же материале. Наблюдаемое в разных случаях поведение веществ чрезвычайно различно и ничего подобного общей теории на какой-либо базе не было выработано до сих пор. Предлагаемые здесь идеи имеют целью указать, как это общее явление может быть включено в зонную картину.

Предположим, что кристалл является чистым изолятором с широким энергетическим разрывом между наивысшей заполненной полосой и наинизшей незаполненной. При абсорбции кванта электрон может перейти из некоторого состояния заполненной полосы в соответствующее состояние незаполненной. Этот электрон и оставленная им положительная дырка могут двигаться в решетке совершенно независимо друг от друга, если пренебречь возможностью взаимодействия между ними (см. V, 6). Вследствие соударений с решеткой электрон и дырка быстро теряют кинетическую энергию, полученную ими при поглощении кванта, переводя избыток ее в тепловую энергию. Вследствие этого электрон падает на уровень, близкий к вершине нижней полосы (рис. 43, а).

Принимая, что средний свободный пробег порядка 10^{-8} см и что при каждом соударении теряется несколько процентов избыточной кинетической энергии, можно заключить, что время, необходимое для установления этого теплового равновесия, порядка 10^{-9} сек. При низких температурах средний свободный пробег увеличивается и время достижения равновесия становится пропорционально более долгим. Сколько времени электрон может находиться в возбужденном состоянии? Простые соображения показывают, что если электрон и дырка не могут «рекомбинировать», пока они не окажутся на расстоянии 10^{-8} см друг от друга и в кристалле имеется только один возбужденный электрон на 1 см^3 , то среднее время их жизни около 10^9 сек. Эта средняя продолжительность жизни, конечно, уменьшается с увеличением концентрации возбужденных электронов и дырок: если в момент времени $t=0$ в 1 см^3 имелось n_0 возбужденных электронов и радиус соударения принят около 10^{-8} см, то число существующих в момент t электронов может быть сразу найдено:

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + \frac{n_0 \cdot t}{10^9}}$$

Если полосы узки и разрыв между ними широк, то частота излучаемого при рекомбинации кванта будет приблизительно той же, что и частота кванта, поглощенного вначале, — флуоресценция будет резонансной.

Если в твердом теле присутствуют атомы загрязнения, образующие локализованные уровни между дозволенными полосами нормального энергетического спектра, то электрон или дырка (или оба вместе) вместо прямой рекомбинации могут быть захвачены в эти состояния. Такой случай изображен на рис. 43, *b*, где показаны два уровня загрязнения. Валентный электрон атома загрязнения, нормально занимающий нижний уровень, нейтрализует дырку, оставленную в нижней полосе при оптическом возбуждении электрона в верхнюю полосу. С другой стороны, этот возбужденный электрон падает в верхнее нормально свободное состояние другого атома загрязнения. Очевидно, квант флуоресценции, излученный при любом из этих процессов захвата, будет иметь большую длину волны, чем начальный поглощенный квант. Соотношение между вероятностями такого захвата и прямой рекомбинации будет, очевидно, зависеть от концентрации атомов загрязнения. Например, технический виллемит содержит около 10^4 Мп в качестве «активатора» в цинк-силикатной основе. Это

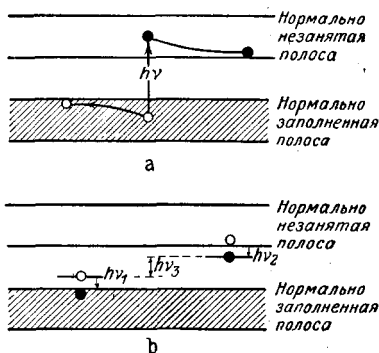


Рис. 43.

a — схематическое представление того, как электрон после оптического возбуждения отделяется от нижнего свободного состояния и как этот электрон и положительная дырка теряют избыток своей кинетической энергии в решетке; *b* — показана возможность захватывания электрона и дырки на локализованных состояниях загрязняющих атомов с излучением квантов флуоресценции частоты ν_1 и ν_2 . Энергия $h\nu_3$ достаточна еще для получения кванта флуоресценции частоты ν_3 .

соответствует плотности атомов Мп около 10^{21} на см^3 ; для такой концентрации захватывание (принимая радиус захватывания в 10^{-8} см) оказывается много более вероятным, чем прямая рекомбинация.

После того как электрон и дырка уловлены, решетка еще содержит энергию, соответствующую разности между верхним локализованным состоянием, содержащим электрон, и нижним, содержащим дырку (т. е. свободным). Можно представить себе два рода процессов, которые приводят к выделению этой энергии в форме кванта света фосфоресценции. Электрон может быть термически возбужден из связанного состояния в верхнюю полосу, что позволит ему свободно передвигаться в решетке и иметь конечную вероятность встречи дырки и нейтрализации ее; или атомы загрязнения могут сами передвигаться в кристалле через решетку или по внутренним трещинам. Когда один из этих атомов загрязнения, содержащий излишний захваченный электрон, встречает другой атом, содержащий захваченную дырку, можно ожидать нейтрализации их и излучения кванта фосфоресценции. Скорость, с которой проходит любой из этих процессов, экспоненциально зависит от температуры. Действительно, наблюдаемая скорость спада фосфоресценции становится очень малой при низких температурах.

Мы уже говорили, что явления, относящиеся к этой области, чрезвычайно разнообразны. Повидимому, современная теория имеет возможности, необходимые для объяснения этих явлений, но прежде чем можно будет делать какое-либо количественное сравнение с экспериментом, необходимо дать гораздо более полную картину энергетического спектра.

3. Скрытое фотографическое изображение

Образование скрытого изображения при поглощении света кристаллами галлоидного серебра фотографической пластинки, повидимому, является специальным видом общего процесса флуоресценции и фосфоресценции кристаллов. Некоторые авторы не без успеха пытались объяснить качественно основное фотографическое явление на базе современной картины уровней энергии электронов в галлоидных кристаллах¹⁰. Гэрни предположил, что образование скрытого изображения происходит при захватывании электронов, оптически возбужденных в полосу проводимости, на принадлежащих атомам загрязнения локализованных состояниях. Эти электроны не обязательно находились вначале в заполненной полосе кристалла, а могли находиться на локализованных над заполненной полосой уровнях. Весьма вероятно, что различные методы сенсibilизации пластинок к свету большой длины волны эффективны потому, что они образуют большое число таких нормально заполненных электронами уровней, находящихся не очень далеко под верхней полосой.

Для объяснения некоторых наблюдений, как, например, проявление пластинок зерно за зерном, представляется необходимым добавить новое усложнение: необходимо предположить, что локализованные уровни после захвата электронов каким-то образом, в количестве

порядка десяти, скапливаются в облачка и образуют центры проявляющегося изображения. Такие агрегаты, повидимому, более стабильны, чем изолированные уровни, хотя они могут быть разбиты светом определенной частоты (эффект Гершеля). Столкновения связанного электрона с дыркой в процессе перемещения при образовании центров начала проявления приводят к нейтрализации этой пары и к эффекту, обратному начальному поглощению света. Вероятность такого процесса пропорциональна квадрату числа имеющихся пар. Образование скрытого изображения должно быть поэтому менее эффективным при больших интенсивностях света, чем при малых, — в этом и заключается объяснение нарушения закона взаимности (почернение пропорционально интенсивности и времени) при сильном освещении. Нарушение закона взаимности наблюдается также при слабом освещении: эффективность образования скрытого изображения мала при очень малой интенсивности света. Уэбб предположил, что это может быть вызвано диссоциацией центра проявления при начале его образования вследствие термического возбуждения нескольких, захваченных первыми электронами. Предполагается, что стабильность центра увеличивается с увеличением числа захваченных в центре электронов. При малых интенсивностях света центры растут очень медленно и маленькие центры при начале образования имеют относительно большую вероятность термического уничтожения. Неэффективность образования скрытого изображения при малых интенсивностях света становится более значительной с увеличением температуры, что согласуется с гипотезой Уэбба.

Мы снова заметим, что современная картина электронной структуры твердых тел только начинает прилагаться к таким явлениям, как флуоресценция и скрытое изображение, и что настоящая теория в большей части по необходимости построена на гипотезах и подвержена значительным изменениям. В этой области чрезвычайно необходимо провести большое количество экспериментов, руководствуясь современной точкой зрения. Весьма важные для техники высокоэффективные флуоресцирующие порошки и в высшей степени сложные фотографические эмульсии, вероятно, не являются идеальными материалами для экспериментов при современном грубом состоянии наших знаний. Эксперименты с монокристаллами щелочногалоидных соединений, подобных тем, которые исследовались Полем и его сотрудниками¹¹ в течение ряда лет, повидимому, открывают наиболее прямой путь к пониманию этих явлений.

VIII. ПЛАСТИЧНОСТЬ И РАЗРУШЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

В течение последних лет было произведено много исследований механических свойств монокристаллов и был достигнут значительный прогресс в отношении атомной картины поведения поликристаллического материала. Эти вопросы в основном находятся вне пределов зонной теории в ее современном состоянии развития. Мы дадим очень короткий обзор некоторых, наиболее простых, экспериментов и теоретических идей¹².

1. Срезающие перемещения (скольжение) в монокристалле

Монокристаллические стержни из всех материалов подчиняются закону Гука при растяжении до некоторой критической силы; за этой точкой они претерпевают постоянные неупругие деформации. Критическая сила зависит от истории данного образца и его кристаллографической ориентации. Исследование растянутого стержня показывает, что такая деформация состоит из скольжения участков стержня друг относительно друга по определенным плоскостям решетки и в определенных направлениях на этих плоскостях. Обычно скольжение имеет место только лишь вдоль одного семейства плоскостей с малыми индексами, хотя в некоторых случаях (например, тетрагональное β Sn) появляются две группы плоскостей скольжения. Направление скольжения в плоскости скольжения также является определенным простым направлением решетки.

Критическое срезающее усилие (т. е. слагающая растягивающего напряжения в направлении скольжения, при которой как раз начинается пластическая деформация) характерно для данного материала. Оно может меняться от образца к образцу примерно раз в пять, в зависимости от чистоты и его предыдущей истории. Характерные величины приведены в табл. 6. Критическое срезающее напряжение довольно медленно уменьшается с возрастанием температуры почти до точки плавления. Оно сильно увеличивается, если материал предварительно подвергался напряжению. Удлинение на 100% может

Таблица 6

	Плоскость скольжения	Направление скольжения	Критическое срезающее напряжение, кг/мм^2
Cu	(111)	[101]	0,10
Mg	(0001)	[1120]	0,083
Sn	{ (100)	[001]	0,189
	{ (110)	[001]	0,133

увеличить критическое напряжение раз в 20; это значит, что область напряжений, в которой материал следует закону Гука, сильно расширяется. Отжиг растянутого образца возвращает критическое срезающее напряжение обратно к начальному низкому значению.

Ионные кристаллы, если они вначале хорошо отожжены, обнаруживают скользящую деформацию такого же рода. Например, каменная соль скользит вдоль плоскостей (110) в направлении [110], когда критическое срезающее напряжение превышает примерно 0,075 кг/мм^2 . Эта величина имеет тот же порядок, что и для металлических кристаллов (табл. 6). Разрывное растяжение обычно много меньше, чем для металлов. Наблюдается наклеп того же типа, что у металлов и удаление его последующим отжигом. Критическое срезающее напряжение меняется с температурой, повидимому, более быстро.

2. Напряжение, разрушающее монокристалл

Монокристалл, который был растянут до известного предела, разрушается по одной из нескольких простых кристаллических плоскостей. Разрушение происходит в том случае, если напряжение нормальное к плоскости разрушения, превышает критическую величину, которая, как и критическое срезающее напряжение, несколько меняется для различных образцов в зависимости от их чистоты и истории. Степень, до которой кристалл должен быть растянут, прежде чем он разрушится, зависит от отношения критических напряжений скольжения и разрушения; кристалл пластичен, если это отношение мало, и хрупок, если оно относительно велико. Плоскости разрушения и скольжения не обязательно совпадают. Характерные величины разрушающих напряжений даны в табл. 7. Разрушающее напряжение подобно критическому напряжению скольжения слегка зависит от температуры, возрастая при низких температурах. В NaCl разрушающее напряжение, в отличие от критического срезающего напряжения, возрастает при температуре выше комнатной; при 600° С оно порядка 8 кг/мм².

Таблица 7

	Плоскость разрушения	Критическое напряжение (кг/мм ²)
Zn	{ (0001)	0,18
	{ (1010)	1,81
Bi	{ (111)	0,29
	{ (111)	0,69
Fe	(100)	0,30
NaCl	(100)	0,22
CaF ₂	(111)	1,55

3. Теоретические величины критических напряжений

Одна из первых попыток вычислить разрушающее напряжение для идеальной решетки была сделана Поляни¹³. Из поверхностного натяжения жидкого NaCl он определил энергию α , необходимую для образования единицы поверхности кристаллического NaCl, и предположил, что работа, совершаемая при разрушении кристалла, в основном затрачивается на образование двух новых поверхностей. Если среднее расстояние действия сил между двумя поверхностями есть l и нормальное напряжение разрушения S , необходимо ожидать выполнения хотя бы грубо соотношения $2\alpha = S \cdot l$. Используя величины α , полученные Поляни, и наблюдаемые величины S , находим: $l = 1,4 \cdot 10^{-5}$ см, что невероятно велико. Принимая $l = 5 \cdot 10^{-8}$ см в качестве приемлемой величины, находим $S_{уд} = 61$ кг/мм², что превышает наблюдаемое значение примерно в 300 раз. Цвикки¹⁴ провел более точные расчеты на основе теории Маделунга-Борна и нашел $S_{уд} = 200$ кг/мм² для NaCl. Подобные же расчеты были проведены для большого числа других веществ; в табл. 8¹⁵ приведены наиболее характерные из этих значений.

Таблица 8

	Плоскость	$S_{ид}$ кг/мм ²	$S_{набл}$	Отношение
α Fe	(100)	1 350	0,30	4 500
Zn	{ (0001)	360	0,18	2 000
	(10 $\bar{1}$ 0)	1 250	1,82	700
Bi	(111)	350	0,32	1 000
NaCl	(100)	200	0,22	1 000
CaF ₂	(111)	900	~2,2	400
Слюда	(001)	2 300	~230	10
SiO ₂	{ (1120)	1 000	11,6	90
	(0001)	800	85	90

Подобные же определения критического срезающего напряжения были произведены Френкелем, использовавшим модель Маделунга-Борна. Так же как и для разрушающего напряжения, теоретические величины оказываются примерно в 1 000 раз больше наблюдаемых.

Хотя модель Маделунга-Борна непригодна для точных расчетов (см. IV, 2), она, конечно, должна давать результат, более близкий к действительной величине, чем к величине, отличающейся от истинной в 1 000 раз. Для объяснения наблюдаемых низких критических напряжений мы должны принять во внимание основное отличие реальных кристаллов, над которыми производятся наблюдения, от идеального кристалла, изучаемого в теории.

Гриффит¹⁶ показал, что мельчайшие трещинки на поверхности, у которых аккумулируется напряжение, весьма вероятно являются причиной низких экспериментальных значений напряжений. Он подсчитал распределение напряжения вблизи длинной цилиндрической дыры эллиптического сечения в изотропном упругом твердом теле и нашел, что напряжение у каждого из концов большой оси превышает среднее напряжение примерно в 1 000 раз, если длина большой оси эллипса в 500 раз превышает малую. Узкие и тонкие поверхностные трещины такого вида вообще возможны. Легко видеть, что разрыв, начавшийся около такой трещины, будет развиваться подобно «взрыву». По мере уменьшения поперечного сечения при постоянной нагрузке среднее напряжение возрастает и пропорционально возрастает напряжение на углах трещины. Гриффит нашел экспериментально, что тонкие стержни из стекла и кварца были очень прочны и гибки тотчас после изготовления, но становились совсем хрупкими, если поверхность была поцарапана. Эксперименты Иоффе над каменной солью и Орована над слюдой подтверждают это объяснение малой величины разрушающего напряжения.

С другой стороны, наблюдаемая в экспериментах низкая величина критического срезающего напряжения, вероятно, не связана с существованием поверхностных трещин. Тейлор¹⁷ предположил, что в объеме тел распределены маленькие узкие трещины и что напряжение увеличивается в углах их. Эта идея, облеченная в количественную форму,

дает довольно хорошее согласие с наблюдениями над срезающим напряжением. Наклеп при срезании вызывается, как полагают, уменьшением средней длины трещин при скольжении, что может уменьшить рост напряжения на их концах. Следует отметить, что узкие трещины, распределенные согласно теории Тейлора в объеме хорошо отожженного кристалла, разделяют кристалл на большое число блоков. Имеется много доказательств, что мозаичная структура такого типа существует у большинства кристаллов и было сделано несколько предположений о причине ее появления. Цвикки¹⁸ одно время предполагал, что такая мозаика термодинамически более стабильна, чем идеальная решетка, но этот взгляд не нашел общей поддержки¹⁹. Теория «структуры происхождения», разработанная Бюргером²⁰, приписывающая несовершенство решетки неоднородностям, неизбежно появляющимся в кристалле при его росте, представляется особенно вероятной и многообещающей.

ЛИТЕРАТУРА К ЧАСТИ III

1. Dushman, *Rev. Mod. Phys.*, **2**, 381, 1930; Reimann, *Thermionic Emission*, London, 1934.
2. Nottingham, *Phys. Rev.*, **49**, 78, 1936.
3. Brüche, *Z. Physik*, **98**, 77, 1935; см. также Becker, *Rev. Mod. Phys.*, **7**, 95, 1935.
4. Wigner and Bardeen, *Phys. Rev.*, **48**, 84, 1935; Bardeen, *Phys. Rev.*, **49**, 640, 653, 1936.
5. Wilson, *Proc. Roy. Soc.*, **A136**, 487, 1932.
6. Grondahl, *Rev. Mod. Phys.*, **5**, 141, 1933; De Boer, *Electron Emission and Adsorption Phenomena*, Cambridge, 1935, ch. XV.
7. Gurney, *Phys. Rev.*, **47**, 479, 1935.
8. Тамм, *Sov. Phys.*, **1**, 722, 1932.
9. Pringsheim, *Fluorescenz und Phosphorescenz*, Berlin, 1928; Leonard, Schmid u. Tomaschek, *Handb. d. Experiment. Physik*, XXIII/1 u. 2.
10. Прекрасный обзор дан Webb, *JOSA*, **26**, 367, 1936.
11. Многие из этих исследований опубликованы в *Nachr. Gött. Ges.* Последние обзоры даны были Hilsch, *Ang. Chemie*, **49**, 69, 1936; Hughes, *Rev. Mod. Phys.*, **8**, 294, 1936.
12. Описанные здесь эксперименты взяты из книги Schmid u. Boas, *Kristallplastizität*, Berlin, 1936; Smekal, *Handb. d. Physik*, XXIV/2.
13. Polanyi, *Z. Physik*, **7**, 323, 1921.
14. Zwicky, *Z. Physik*, **24**, 131, 1923.
15. Взято из статьи Smekal, ссылка 10.
16. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **221**, 163, 1921.
17. Taylor, *Trans. Farad. Soc.*, **24**, 121, 1928; *Proc. Roy. Soc.*, **A145**, 362, 368, 1934.
18. Zwicky, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **15**, 816, 1930.
19. О последних данных по общей проблеме реальных кристаллов см. т. II. *Report on the International Conference on Physics*, London, 1934 (Cambridge, 1935).
20. Buerger, *Z. Krist.*, **89**, 195, 1934.