

ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА И ПРЕДЕЛЫ ЕЁ ПРИМЕНИМОСТИ *)

Ф. Ф. Волькенштейн

1. ВВЕДЕНИЕ

Современная теория твёрдого тела может представлять интерес с различных точек зрения. Самые различные разделы физики и техники упираются в конечном счёте в теорию твёрдого тела.

1. Теория твёрдого тела представляет интерес для инженера-электрика. Действительно, любая электротехническая задача сводится к комбинации тел с большими и малыми проводимостями. Вопросы электропроводности металлических и неметаллических кристаллов, вопросы электрического пробоя диэлектриков — как только нас начинает интересовать механизм явления — упираются в современную теорию твёрдого тела.

2. Вопросы люминесценции также приводят нас к общим проблемам теории твёрдого тела. Механизм процессов, разыгрывающихся в кристаллофосфорах под действием освещения, может быть понят лишь на базе современной теории твёрдого тела.

3. Теория твёрдого тела представляет интерес для физико-химиков, занимающихся адсорбцией и гетерогенным катализом. Кристаллы (металлические и неметаллические) являются, как правило, катализаторами. Химические процессы, развивающиеся внутри кристалла и на его поверхности, не могут быть до конца поняты, если игнорировать современные представления теории твёрдого тела. В этих процессах твёрдое тело выступает не в качестве инертной среды или подкладки, а в качестве равноправного участника процесса. Теория гетерогенного катализа упирается в теорию твёрдого тела.

Какова же задача теории твёрдого тела?

Задача заключается в объяснении электрических, фотоэлектрических, магнитных и вообще макроскопических свойств твёрдого тела с точки зрения строения кристалла вообще. Речь идёт

*) Доклад на Седьмом Всесоюзном совещании по физике полупроводников.

о раскрытии микроскопического механизма макроскопических процессов, протекающих в твёрдом теле.

Каково же положение дел в этой области?

При описании электронных процессов в кристаллах обычно пользуются представлениями так называемой зонной теории твёрдого тела. Это — очень удобная и наглядная теория. Экспериментаторы обычно разговаривают на языке зонной теории. На этом языке они интерпретируют свои результаты.

В то же время многие теоретики категорически возражают против зонной теории, ибо в самой её основе заложены дефекты принципиального характера.

Зонная теория твёрдого тела является приближённой теорией. Как всякая приближённая теория, она имеет границы применимости. Экспериментаторы часто переступают через эти границы и пользуются зонной картиной там, где она заведомо неприменима. Многие теоретики, наоборот, переступают через эти границы в противоположном направлении и, защищая чистоту теории, перечёркивают зонную модель и там, где она является вполне приемлемым приближением.

В действительности, в теории твёрдого тела существует целый ряд задач, которые могут решаться со вполне удовлетворительным приближением в рамках зонной теории. Существуют, однако, и такие задачи, которые по самому существу своему выходят за эти рамки. Важно лишь чётко себе представлять, какая именно группа задач охватывается этими рамками и какая группа задач лежит вне этих рамок.

Вопросу о пределах применимости зонной теории и посвящена в основном настоящая статья.

2. ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ЗОННОЙ ТЕОРИИ

Прежде всего я хотел бы остановиться на тех основных предпосылках, на которых базируется зонная теория твёрдого тела.

Что представляет собой кристалл с физической точки зрения?

Это есть дом, в котором живёт целое семейство электронов. Этот дом имеет определённую архитектуру, и населяющие его электроны подчиняются определённым правилам внутреннего распорядка.

Задача заключается в описании поведения этих электронов.

Электроны, наполняющие кристалл, находятся во взаимодействии друг с другом. Учёт этого взаимодействия представляет собой основную и принципиальную трудность теории.

Это является трудностью потому, что квантовая механика не умеет точно решать задачу о системе взаимодействующих частиц. При решении таких задач квантовая механика довольствуется приближёнными методами.

Поэтому теория кристалла по самому существу своему является приближённой теорией. Остаётся заботиться лишь о том, чтобы эта теория представляла собой достаточно хорошее приближение.

Задача о кристалле была бы совсем простой задачей, если бы можно было пренебречь взаимодействием между электронами, сохранив только взаимодействие электронов с ядрами. Этот неправильный, конечно, путь может быть несколько исправлен, если взаимодействие электронов заменить введением некоторого внешнего эффективного силового поля, в котором каждый электрон движется независимо от остальных. Такое эффективное поле, вычисляемое как поле, созданное размазанным зарядом всех электронов нашей системы, называется самосогласованным полем.

Учёт взаимодействия методом самосогласованного поля — это весьма несовершенный способ учёта взаимодействия. Этот метод, однако, привлекателен тем, что он позволяет многоэлектронную задачу превратить в серию независимых между собой одноэлектронных задач.

Пользуясь этим методом, мы имеем право говорить о поведении каждого электрона в отдельности, приписывать каждому электрону свою индивидуальную волновую функцию и своё индивидуальное значение энергии. В рамках этого метода каждый электрон живёт своей индивидуальной жизнью, как бы «не замечая» остальных электронов, так, как если бы других электронов вовсе не существовало. Единственное, что напоминает ему о них, это — принцип Паули, запрещающий ему занимать квантовые состояния, уже занятые другими электронами.

Именно на этом методе, методе самосогласованного поля, и основана так называемая зонная теория твёрдого тела.

Итак, в основе зонной теории лежит сведение многоэлектронной задачи к задаче одноэлектронной. Зонная теория — это теория одного электрона.

Это является первой, но не единственной характерной чертой зонной теории.

Второй характерной чертой является определённое предположение о характере того силового поля, в котором движется каждый отдельный электрон. Это поле имеет периодический характер, отражая в себе периодическую структуру решётки. Для зонной теории не существенно, каков конкретный вид этого поля. Существенно лишь, что это поле периодически с периодом решётки.

Характерная зонная структура энергетического спектра электрона, т. е. система разрешённых полос энергии, разделённых, вообще говоря, запрещёнными участками, есть результат именно этой периодичности. Таким образом, зонная картина спектра содержится уже в самых предпосылках теории: в предположении о периодическом характере потенциала.

3. НЕКОТОРЫЕ НЕДОСТАТКИ ЗОННОЙ ТЕОРИИ

Отметим некоторые характерные недостатки зонной теории, некоторые её особенности, скрытые уже в самой постановке задачи.

Если считать электроны «не замечающими» друг друга, то не исключается возможность скопления их на одном и том же атоме. Может случиться, что на одном и том же атоме (или ионе) сосредоточится сразу несколько электронов за счёт оголения какого-нибудь другого или каких-нибудь других атомов (или ионов)¹. Такие состояния, характеризующиеся «переконцентрацией» электронов в одном месте, фигурируют в зонной теории наравне с прочими.

Когда атом решётки получает на себя лишний электрон (сверх нормального комплекта), то такой атом превращается в отрицательный ион. Этот лишний электрон заимствуется от другого атома, который при этом превращается в положительный ион.

Здесь существен не столько сам тот факт, что зонная теория допускает пересаживание электрона с одного атома решётки на любой другой атом, сколько то, что такое пересаживание, с точки зрения зонной теории, не требует затраты энергии.

Подобный результат нам хорошо знаком из теории молекулы. В теории молекул существует метод, совершенно эквивалентный методу Блоха², которым оперируют в зонной теории. Это — так называемый метод молекулярных орбит или иначе метод Мулликэна-Хунда³. Решая этим методом, например, задачу о молекуле водорода, мы получаем наряду с так называемыми неполярными состояниями также полярные состояния, т. е. такие состояния, когда оба электрона сосредоточиваются у одного из двух ядер водородной молекулы, а другое ядро при этом оголяется. Молекула водорода приобретает при этом гетерополярный характер. В методе Мулликэна-Хунда такие гетерополярные состояния имеют тот же статистический вес, что и гомеополярные состояния, и соответствуют тому же значению энергии. В кристаллической решётке, рассматриваемой с точки зрения метода Блоха, мы имеем в точности такое же положение вещей.

Такой результат есть следствие «коллективизации» электронов, характерной для метода Мулликэна-Хунда, так же как для метода Блоха (и вообще для зонной теории). Каждый электрон в одинаковой степени принадлежит как своему собственному ядру, так и всем остальным ядрам решётки и движется по решётке независимо от других электронов. Электрон в зонной теории обладает двумя качествами: он «не замечает» других электронов и в то же время он «забывает» о том атоме, которому он принадлежал первоначально (вместе с которым он был внесён в решётку).

4. ПРЕДЕЛЫ ПРИМЕНИМОСТИ ЗОННОЙ ТЕОРИИ

Зонная теория представляет собой приближённую теорию и, следовательно, имеет свои пределы применимости.

Существуют задачи, для которых приближения, лежащие в основе зонной теории, приемлемы. С другой стороны, существуют такие задачи, для которых такие приближения неприемлемы.

Сформулируем условия, определяющие сферу применимости зонной теории. Можно указать четыре таких условия.

1) Каждый атом (или ион), входящий в состав кристаллической решётки, обладает своим нормальным комплектом электронов. К этим «собственным» электронам, принадлежащим атомам или ионам решётки, зонная теория заведомо неприменима. Поведение этих электронов не может быть правильно описано в рамках зонной теории.

Однако, помимо «собственных» электронов, атом или ион решётки может обладать ещё «лишним» электроном. В случае атомной решётки такой «лишний» электрон, посаженный на нейтральный атом сверх комплекта, делает его отрицательным ионом. В случае ионной решётки такие «лишние» электроны приводят к появлению аномальных ионов, т. е. ионов с аномальным зарядом. Эти лишние электроны могут быть внесены в решётку извне или же могут быть заимствованы из собственных ресурсов решётки за счёт пересаживания электронов с одного нормального атома или иона на другой нормальный атом или ион.

Если вообще можно говорить о применимости зонной теории к электронам решётки, то только по отношению к этим «лишним» электронам^{1,4}.

2) Зонная теория даёт правильное описание поведения этих «лишних» электронов опять-таки не всегда, а лишь до тех пор, пока концентрация этих «лишних» электронов достаточно мала. Иначе говоря, для зонной теории необходимо, чтобы число аномальных атомов (ионов) было мало бы по сравнению с общим числом атомов (ионов) в решётке.

3) Предыдущее условие является необходимым, но не достаточным. Зонная теория применима к «лишним» электронам лишь при условии, что «лишний» электрон не меняет состояния «собственных» (внутренних) электронов того атома (или иона), на который этот «лишний» электрон посажен⁴. Это имеет место, например, в том случае, когда «собственные» электроны атома (или иона) образуют замкнутую оболочку.

4) При соблюдении всех предыдущих условий зонная теория всё же перестаёт действовать в тех задачах, в которых существенно взаимодействие между двумя или несколькими «лишними» электронами. Иначе говоря, зонная теория неприменима к тем задачам, в которых мы имеем дело со встречами двух аномальных

атомов (или ионов), когда эти два аномальных атома (или иона) оказываются по соседству друг с другом и вступают во взаимодействие между собой.

Сформулированные выше условия относятся вообще к зонной теории, как к методу описания поведения электронов в решётке, независимо от того, идёт ли речь о металлической или неметаллической решётке.

5. О ПРИМЕНИМОСТИ ЗОННОЙ ТЕОРИИ В СЛУЧАЕ МЕТАЛЛОВ И В СЛУЧАЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Посмотрим, в какой мере сформулированные четыре условия удовлетворяются в случае металлов.

Оставляя в стороне вопрос о выполнимости или невыполнимости первых двух условий, можно утверждать, что в случае металла заведомо не выполняется третье условие: собственные электроны металлического атома не образуют замкнутой оболочки; «лишний» электрон, присоединённый к металлическому атому, искажает поведение его внутренних электронов. Эти внутренние, или лучше сказать собственные, электроны атома чувствуют появление «лишнего» электрона.

Таким образом, в случае металлов применение зонной теории, строго говоря, следует считать необоснованным.

Как же обстоит дело в случае неметаллических ионных кристаллов?

Ионный кристалл может содержать «лишние» электроны. Эти-то электроны (каково бы ни было их происхождение) и являются носителями тока в неметаллическом кристалле. Иначе говоря, среди нормальных ионов имеются в некотором количестве аномальные ионы с избыточным отрицательным или избыточным положительным зарядом. Первые обуславливают электронную проводимость; вторые — дырочную проводимость. Поведение именно этих аномальных ионов нас и интересует, когда идёт речь об электронной проводимости решётки.

Концентрация этих аномальных ионов в неметаллическом ионном кристалле при обычных условиях достаточно мала. Она настолько мала, что ионы можно считать разведёнными в среднем на достаточно большие расстояния — на такие расстояния, при которых их взаимодействием между собой можно с полным правом пренебречь.

Далее. Собственные электроны ионов решётки образуют замкнутые оболочки, поэтому лишний электрон, присоединённый к иону сверх нормального комплекта, не искажает или почти не искажает поведения собственных электронов.

Таким образом, первые три условия приближённо выполняются. Критерием применимости зонной теории в случае ионного кристалла является, следовательно, последнее, четвёртое условие.

Мы можем пользоваться зонной теорией при описании поведения электронов проводимости до тех пор, пока эти электроны можно считать достаточно разведёнными. Существует обширная группа задач, для которых можно принять это предположение.

Однако существуют задачи, в которых существенно сближение электронов и возникающее при этом взаимодействие между ними. Задачи этого сорта не могут описываться на языке зонной теории. Они требуют иного подхода.

6. ЗОННАЯ КАРТИНА В ПЕРЕВОДЕ НА МОДЕЛЬНЫЙ ЯЗЫК

Заметим, что в случае ионного кристалла зонная картина может быть легко переведена на наглядный модельный язык⁵.

Рассмотрим идеальную ионную решётку. Пусть для простоты мы имеем дело с кристаллом типа M_mR_r (где M — символ металла, а R — символ металлоида), построенным из положительных металлических и отрицательных металлоидных ионов.

До тех пор пока все ионы решётки обладают своим нормальным зарядом, электронная проводимость в решётке вообще невозможна. На зонной схеме это означает, что нижняя зона (так называемая нормальная зона) целиком «заполнена» электронами, т. е. не содержит ни одной дырки, а верхняя зона (зона проводимости) не содержит ни одного электрона.

Представим себе теперь, что мы сняли электрон с одного из отрицательных ионов и посадили его на какой-нибудь достаточно удалённый положительный ион. На зонной схеме это будет означать, что мы перевели электрон из нижней зоны в верхнюю.

Таким образом, возникновение электрона в зоне проводимости и одновременное возникновение дырки в нормальной зоне означают создание в решётке двух аномальных ионов с противоположными дополнительными зарядами, разведённых достаточно далеко друг от друга. Энергия, затрачиваемая на такую операцию, равна расстоянию между нижней и верхней зонами (точнее, между серединами этих зон).

Движение электрона по зоне проводимости означает перемещение по решётке металлического аномального иона. Движение дырки по нормальной зоне означает перемещение металлоидного аномального иона. Здесь, конечно, имеется в виду не перемещение самого аномального иона, а перемещение аномального состояния, передающегося с одного иона на соседний одноимённый ион.

Рекомбинация двух противоположных аномальных состояний, сопровождающаяся восстановлением пары нормальных ионов, описывается на языке зонной схемы как выпадение электрона из зоны проводимости в дырку нормальной зоны.

Заметим, что этот процесс рекомбинации выходит за рамки зонной теории. Это есть как раз пример задачи, для описания

которой зонная теория неприменима. Действительно, рекомбинация электрона и дырки есть результат возникающего между ними взаимодействия. Она означает, что два аномальных иона с противоположными дополнительными зарядами оказались в непосредственном соседстве друг с другом. В этом процессе рекомбинации зонная теория способна дать только начальное и конечное состояния.

То же относится, конечно, и к обратному процессу — процессу ионизации (образование двух аномальных ионов из пары нормальных ионов). И здесь зонная теория описывает лишь начальное и конечное состояния.

Между этими двумя состояниями существуют промежуточные состояния, которые, естественно, никак не укладываются в зонную схему. Это — так называемые экситонные состояния. О них речь будет дальше.

7. «НОРМАЛЬНАЯ» ЗОНА В ЗОННОЙ СХЕМЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

Итак, поведение электрона проводимости, т. е. электрона в верхней зоне, может быть описано методом Блоха. Эта задача лежит в рамках зонной теории. Здесь не возникает никаких возражений против зонной теории.

Возражения против зонной теории возникают, однако, тогда, когда мы переходим к электронам нижней (нормальной) зоны, т. е. тогда, когда мы ставим задачу о поведении электронов, заполняющих (полностью или почти полностью) нижнюю зону.

Действительно, описывая поведение электронов в зоне проводимости, мы остаемся в рамках одноэлектронной задачи. Однако, описывая поведение дырки в нормальной зоне, мы имеем дело хотя и с «однодырочной», если можно так выразиться, но не с одноэлектронной задачей.

Это значит, что электроны, заполняющие нижнюю зону, не могут претендовать на то, чтобы их считать независимыми друг от друга (иначе говоря, они не могут претендовать на индивидуальные волновые функции).

Такая претензия была бы незаконной, ибо электроны нормальной зоны — это собственные электроны ионов решетки. Задача об их поведении есть существенно многоэлектронная задача и не может быть сведена к серии независимых одноэлектронных задач.

Электроны нижней зоны образуют некое семейство, поведение которого описывается коллективной волновой функцией, зависящей от координат всех электронов и не распадающейся на произведения отдельных индивидуальных функций.

Эта коллективная функция зависит, как уже сказано, от координат всех электронов. Здесь имеются в виду все собственные электроны металлоидных ионов решётки, за исключением одного единственного электрона, отсутствие которого и означает наличие дырки. Его координаты отсутствуют в коллективной функции, и поэтому о такой функции можно сказать, что с её помощью описывается поведение дырки.

Таким образом, нижняя зона имеет иной смысл, чем верхняя зона. Верхняя зона представляет собой систему электронных уровней, а нижняя зона — систему дырочных уровней.

Соотношение между ними такое же, как между оптическими термами в одноэлектронном атоме и рентгеновскими термами многоэлектронного атома, которые соответствуют изъятию электрона из того или иного электронного слоя. Рентгеновский терм изображает собой не энергию отдельного электрона, а энергию всей системы в целом.

Мы получаем для атома целую серию рентгеновских термов, так как энергия системы будет той или иной в зависимости от того, какого именно электрона нехватает в этой системе. Именно такой и только такой смысл имеет нижняя зона в обычной зонной схеме неметаллического кристалла.

На рисунках, фигурирующих в учебниках по теории атома, электронные уровни обычно откладывают снизу вверх, а дырочные (рентгеновские) уровни — сверху вниз. То же самое мы имеем в зонной схеме кристалла, в которой, однако, электронные и дырочные уровни совмещены на одном рисунке.

Заметим, что такая, единственно приемлемая интерпретация нормальной зоны отличается от обычной блоховской интерпретации. Действительно, в методе Блоха «собственные» электроны рассматриваются наравне с «лишними» электронами. В теории Блоха электроны нижней зоны так же независимы между собой, как и электроны верхней зоны, и описываются каждый своей собственной индивидуальной функцией. Это так же неправильно, как было бы неправильно строить многоэлектронный атом, содержащий n электронов, взяв систему водородных уровней и сажая на эти уровни один за другим все наши n электронов, сообразуясь при этом лишь с принципом Паули.

Возражения против зонной теории в применении к электронам нормальной зоны — это по существу возражения против блоховской интерпретации этой зоны. Такое понимание нижней зоны в узко буквальном блоховском смысле, конечно, неправильно. Это совершенно очевидно.

Однако, когда экспериментатор рисует нижнюю нормальную зону (и не может без этого обойтись при интерпретации своих экспериментальных результатов), он отнюдь не приписывает ей блоховского смысла.

Нижняя зона — это не система электронных уровней, заполненных или почти заполненных электронами. Это — система дырочных уровней, почти не заполненных дырками. Нижняя зона в такой же степени «пуста» по отношению к дыркам, как верхняя зона по отношению к электронам.

Когда мы говорим о нижней зоне, мы говорим не о поведении отдельных, независимых друг от друга электронов, а о поведении отдельных независимых друг от друга дырок. Мы не сводим здесь многоэлектронную задачу к одноэлектронной. Мы сводим здесь многоэлектронную задачу к однодырочной задаче.

Таким образом, с помощью зонной теории нельзя описывать нормальное состояние системы, когда в верхней зоне нет ни одного электрона, а в нижней зоне — ни одной дырки. С помощью зонной теории, однако, можно описывать возбуждённые состояния системы, характеризующиеся наличием электронов в верхней зоне и дырок в нижней зоне.

8. НЕКОТОРЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕСЯ В ЗОННОЙ СХЕМЕ

Необходимо заметить, что зонная схема, представляющая собой в своём простейшем виде две энергетические полосы, разделённые запрещённым участком, связана ещё с некоторыми упрощающими предположениями.

Эта схема относится лишь к идеальной и притом бесконечной кристаллической решётке, т. е. к такой решётке, в которой нет ограничивающих поверхностей и каких-нибудь внутренних структурных дефектов. В этом заключается первое упрощающее предположение.

Таким образом, все те свойства реальных кристаллов, которые обусловлены их отклонением от идеального состояния, т. е. вся группа так называемых структурно-чувствительных свойств, не могут быть интерпретированы с точки зрения этой простой зонной схемы.

Другое приближение, содержащееся в этой схеме, заключается в предположении, что возникновение в решётке аномального иона не вызывает никаких изменений в расположении окружающих его нормальных ионов. Все ионы остаются на своих местах. Иначе говоря, появление электрона в зоне проводимости или дырки в нормальной зоне не сопровождается никакой деформацией решётки.

Оба предположения (предположение об отсутствии дефектов в решётке и предположение об отсутствии деформации вокруг аномальных ионов) представляют собой известное упрощение действительной картины.

Освобождаясь от первого предположения, мы приходим к представлению о «локальных» уровнях.

Если освободиться от второго предположения, то это приведёт нас к представлению о так называемых «поляронах».

Сделаем оба эти шага.

9. «БЕСПОРЯДОК» В РЕШЁТКЕ И ЕГО ОТРАЖЕНИЕ В ЗОННОЙ СХЕМЕ

Перейдём от идеального кристалла к реальному кристаллу.

Реальный кристалл отличается от идеального наличием дефектов, т. е. локальных нарушений в строго периодической структуре решётки. Примером таких дефектов могут служить пустые узлы в решётке, атомы посторонней примеси, а также собственные атомы или ионы решётки, внедрённые в междузлия⁵.

Дефекты в решётке имеют своё отражение в энергетическом спектре. Наличие дефекта приводит обычно к появлению дискретного энергетического уровня (так называемого локального уровня), попадающего в запрещённый участок между зонами.

Локальные уровни характеризуются волновыми функциями, имеющими существенно иной вид, чем волновые функции, соответствующие уровням энергетической зоны.

Действительно, электрон, находящийся в зоне проводимости, описывается волновой функцией, модуль которой периодичен с периодом решётки. Это значит, что такой электрон свободно странствует по всему кристаллу или, иначе говоря, что такой электрон равновероятно найти в любом месте кристалла. Про такой электрон можно сказать, что он равномерно размазан по всему кристаллу.

Электрон, сидящий на локальном уровне, характеризуется волновой функцией, имеющей острый максимум около дефекта и быстро затухающей по мере удаления от него. Это значит, что такой электрон локализован в определённой области кристалла (а именно, в области дефекта). Вероятность его пребывания максимальна около дефекта и спадает при удалении от него. Рассматривая электрон как размазанный заряд, можно сказать, что плотность этого заряда уменьшается при удалении от дефекта.

Заметим, что степень локализации электрона зависит от положения локального уровня в энергетическом спектре. Чем ближе к зоне проводимости расположен электронный локальный уровень, тем меньше степень локализации электрона, сидящего на этом уровне, тем более размазана волновая функция, соответствующая этому уровню. По мере приближения локального уровня к нижнему краю зоны проводимости локализованный электрон постепенно превращается в коллективизированный

электрон, и само понятие локального уровня постепенно теряет смысл⁶.

Дефекты, присутствующие в решётке и обуславливающие собой локальные уровни в энергетическом спектре, вообще говоря, обладают некоторой подвижностью. Эта подвижность есть следствие самой периодической структуры решётки.

О странствовании дефекта внутри кристалла свидетельствует ряд фактов. Само наличие ионной проводимости в кристалле является таким свидетельством.

Дефекты, странствующие в решётке, при приближении друг к другу вступают во взаимодействие между собой. Так, например, два пустых металлических узла отталкиваются друг от друга, стремясь разойтись в разные стороны. Металлический пустой узел и металлический междуузельный ион, наоборот, притягиваются друг к другу.

Когда два или несколько дефектов соединяются вместе, образуется новый дефект, обладающий, вообще говоря, иными свойствами. Таким образом, мы имеем внутри решётки своеобразную «химию дефектов»⁷.

Среди различных реакций, в которые могут вступать дефекты, существуют также реакции, которые ведут вообще к исчезновению реагирующих «частиц» (реакции рекомбинации), а также реакции, приводящие, наоборот, к возникновению дефектов. Иначе говоря, сама решётка способна порождать и поглощать дефекты.

При каждой заданной температуре существуют определённые равновесные концентрации для дефектов разных сортов.

Энергетический спектр кристалла, таким образом, следует считать, вообще говоря, изменяющимся с температурой. По мере нагревания локальные уровни одного сорта возникают за счёт исчезновения локальных уровней другого сорта, и общее число уровней изменяется. Иначе говоря, энергетический спектр отражает на себе те химические реакции, в которых участвуют дефекты^{7,8}.

Общее число дефектов в решётке характеризует собой то, что можно назвать беспорядком в решётке. Этот беспорядок имеет двойственное происхождение. В нём можно различать две части: тепловую и биографическую.

Биографический беспорядок представляет собой необратимую часть беспорядка. Это та доля беспорядка, которая сохраняется при нуле температуры. Степень биографического беспорядка определяется технологией образца, всей историей его жизни, иначе говоря, его биографией. Это — беспорядок, данный решётке, так сказать, «от рождения».

На этот биографический беспорядок накладывается обратимый тепловой беспорядок, имеющий температурное происхождение.

Соотношение между тепловым и биографическим беспорядком зависит, естественно, от температуры и от биографии образца.

Таким образом, переход от идеального кристалла к реальному кристаллу связан с наложением некоторого беспорядка на тот строгий порядок, который господствует в идеальном кристалле.

В то время как так называемые устойчивые свойства кристалла определяются фактором порядка, иначе говоря, периодической структурой решётки, структурно-чувствительные свойства, наоборот, обусловлены фактором беспорядка, т. е. локальными нарушениями этой периодичности.

Учёт беспорядка в решётке, т. е. переход от идеального кристалла к реальному кристаллу, совершается в рамках зонной теории. Зонная теория не связана сколько-нибудь органическим образом с идеальностью кристалла.

10. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ПОЛЯРОНАХ И ЗОННАЯ ТЕОРИЯ

Обратимся теперь к другому упрощающему предположению, лежащему в основе обычной зонной теории.

Это — пренебрежение деформацией решётки, возникающей вокруг электрона проводимости, т. е. вокруг «лишнего» электрона, введённого в решётку.

В случае ионной решётки эта деформация сводится к диэлектрической поляризации решётки полем электрона. В обычной зонной теории этот эффект игнорируется.

Задача об электроне в ионной решётке с учётом поляризации, вызванной этим электроном, была рассмотрена С. И. Пекаром⁹. Электрон, окружённый поляризованной решёткой, был назван поляроном.

Такой электрон странствует по кристаллу вместе с окружающей его деформацией. Двигаясь по кристаллу, он переносит за собой окружающую его поляризацию. Проводимость, обусловленную такими электронами, называют поляронной проводимостью. Различие между электронной и поляронной проводимостью сводится к различию в величине эффективной массы или в величине подвижности носителей тока. Поляронная проводимость есть по существу обычная электронная проводимость с учётом, однако, поляризации решётки в области, окружающей движущийся электрон.

Учёт поляризации приводит, однако, к существенному усложнению характера движения электрона: поляризованный электроном кристалл представляет для электрона потенциальную яму, внутри которой электрон осциллирует. Сама потенциальная яма перемещается по кристаллу вместе с осциллирующим в ней электроном¹⁰.

С точки зрения квантовой механики учёт поляризации означает учёт взаимодействия электрона с фононным полем. Это взаимо-

действие может быть велико или мало по сравнению с энергией электрона в периодическом поле идеальной решётки. Соответственно мы говорим о «сильной» или «слабой» связи¹¹.

В случае «слабой связи» учёт поляризации, как и следовало ожидать, даёт лишь небольшие поправки к обычной зонной картине. Зона проводимости несколько сдвигается вниз, что представляется вполне естественным. Можно сказать, даже очевидным априори. Действительно, снижение электронных уровней означает уменьшение энергии системы. Но деформация решётки потому и происходит, что это является энергетически выгодным.

В случае «сильной связи» (осуществляющейся во многих кристаллах) положение дел оказывается несколько более сложным. Из соображений трансляционной инвариантности ясно, что и в данном случае энергетический спектр системы носит зонный характер. Однако структура этих зон, вообще говоря, совсем не та, что в обычной теории Блоха. Они характеризуются другими параметрами и имеют более сложный вид.

Заметим, что наряду с «электронными поляронами», если можно так выразиться, можно было бы рассматривать поляроны другого сорта, которые можно было бы назвать «дырочными поляронами». Действительно, дырка, т. е. аномальный ион с избыточным положительным зарядом, подобно электрону, вызывает вокруг себя поляризацию решётки. В кристаллах, обладающих дырочной проводимостью, ток переносится такими дырочными поляронами.

Учёт этой поляризации вызывает смещение всей дырочной зоны в целом вверх, что выражает собой выигрыш энергии, обусловленный деформацией (поляризацией) решётки. Таким образом, учёт эффекта поляризации приводит в конечном счёте к сужению запрещённого участка между верхней и нижней зонами.

Однако это обстоятельство, с точки зрения зонной схемы, с которой оперирует экспериментатор, не существенно. Действительно, такие величины, как ширина зон или ширина запрещённого участка между зонами, никогда не берутся из теоретических формул, а определяются на основании экспериментальных данных.

Ширина запрещённого участка, т. е. энергия ионизации, может быть определена, например, из оптических данных или из данных по электропроводности.

Заметим, что эти два способа определения энергии ионизации обычно дают различный результат. Оптическая энергия ионизации оказывается больше термической.

Это обстоятельство делается вполне понятным с точки зрения «поляронной» теории.

Действительно, поглощение кванта света представляет собой моментальный процесс, при котором ионы решётки не успевают сместиться из своих положений равновесия, и поляризация решётки, следовательно, не успевает осуществиться.

Измеряя энергию ионизации оптическим путём, мы получаем расстояние между зонами, соответствующее старой блоховской теории.

В случае же термической энергии ионизации мы имеем дело с поляризованной решёткой. Учёт поляризации, как было уже сказано, приводит к сближению нижней и верхней зон. Запрещённый участок между зонами оказывается суженным.

Представление о поляроне остаётся в рамках зонной теории твёрдого тела. Здесь мы имеем дело с учётом некоего эффекта (эффект поляризации), которым пренебрегают в обычном (блоховском) варианте зонной теории. Учёт этого эффекта является важной поправкой к зонной теории, меняющей структуру зонного спектра, но, однако, отнюдь не меняющей сколько-нибудь принципиально позиций, из которых исходит зонная теория, и не разрешающей тех трудностей, которые для неё характерны.

Действительно, задача о поляроне рассматривается как одно-электронная задача. В ней игнорируется взаимодействие между поляронами, так же как игнорируется взаимодействие между электронами в обычной зонной теории. Поэтому эта теория перестаёт действовать там же, где перестаёт действовать зонная теория. Они имеют одинаковые границы применимости.

Поляронная теория, развитая С. И. Пекаром и его сотрудниками, представляет собой учёт некоего важного эффекта, которым пренебрегает обычная зонная теория (эффект деформации решётки), но она сохраняет в себе основную особенность зонной теории: пренебрежение взаимодействием электронов.

Задача о нескольких встречающихся поляронах, вступающих во взаимодействие друг с другом, представляет собой ещё большие трудности, чем задача о встречающихся электронах, которая, как уже указывалось, не может быть описана на языке зонной теории.

11. ЭКСИТОНЫ

Задачи такого рода требуют иного подхода.

Зонная теория не является единственным приближённым методом решения задачи об электронах в кристалле. Существуют другие приближённые методы.

В заключение остановимся на некоторых задачах, выходящих за рамки зонной теории. Типичным примером такой задачи является задача об экситоне.

Представление об экситоне было выдвинуто Я. И. Френкелем¹² применительно к атомным решёткам. Представим себе, что среди атомов решётки, находящихся в обычном нормальном состоянии, один из атомов возбуждён. Такое возбуждённое состояние отдельного атома, могущее появиться, например, в результате поглощения кванта, было названо экситоном (excitation — возбуждение).

Возбуждённое состояние обладает определённой продолжительностью жизни. Таким образом, экситон, возникший в решётке, через некоторое время неизбежно исчезнет. За время своей жизни экситон может переместиться по решётке. Это значит, что состояние возбуждения может быть передано с одного атома на другой, соседний атом, и, таким образом, может блуждать по кристаллу.

Представление об экситоне было развито Френкелем, как уже сказано, применительно к гомеополярным (металлическим) решёткам. Что же соответствует френкелевскому экситону в случае ионной решётки?

В случае ионного кристалла экситон можно представлять себе как пару аномальных ионов с противоположными избыточными зарядами, расположенных в непосредственном соседстве друг с другом и сцепленных силами кулоновского притяжения.

В случае, например, решётки NaCl экситон получается в результате пересаживания электрона с иона Cl^- на соседний к нему ион Na^+ , в результате чего мы получаем нейтральный атом натрия и рядом с ним нейтральный атом хлора. Такое образование может странствовать по кристаллу как одно целое.

Поглощение света щёлочно-галогидными кристаллами в области собственной полосы поглощения согласно Гильшу и Полю¹³ обусловлено именно таким пересаживанием электрона с отрицательного иона на соседний положительный ион. На современном языке это есть экситонный механизм поглощения света.

Экситон, странствующий по кристаллу, не переносит тока, ибо экситон представляет собой электрически нейтральное образование. Таким образом, возникновение экситона не связано с появлением проводимости.

Если два противоположных аномальных иона, соединённых в экситоне, развести достаточно далеко друг от друга, они делаются независимыми между собой и с этого момента могут описываться зонной теорией. Такой разрыв экситона, или, иначе говоря, его диссоциация на электрон и дырку, требует затраты энергии. Экситон, следовательно, энергетически более выгоден, чем свободные электрон и дырка, фигурирующие в зонной теории.

12. ДУБЛОНЫ

Задача об экситоне представляет собой задачу об электроны и дырке, взаимодействующих между собой.

Рассмотрим теперь другую задачу, также выходящую за рамки зонной теории: задачу о поведении двух взаимодействующих электронов¹⁴.

Подойдём к нашей задаче, как к многоэлектронной задаче и будем решать её методом Гейзенберга¹⁵. Этот метод хорошо известен в теории металлов. Он вполне эквивалентен тому, что

в теории молекул называется методом Гейтлера-Лондона¹⁶. В этом методе задача решается как многоэлектронная задача, без сведения её к независимым одноэлектронным задачам.

Решая эту задачу, мы получаем два типа решений (два типа состояний системы).

Во-первых, мы получаем решения блоховского типа, соответствующие разделённым (независимым между собою) электронам, когда положение в решётке одного электрона никак не предопределяет положения другого.

Во-вторых, мы получаем решения существенно иного типа, соответствующие спаренным электронам, когда два электрона, сидящие на двух соседних ионах решётки, оказываются жёстко связанными между собой. Иначе говоря, волновая функция системы имеет в этом случае максимум при минимальном расстоянии между электронами и спадает по мере увеличения этого расстояния.

Нормальное состояние системы является состоянием первого типа. Среди же возбуждённых состояний системы имеются состояния того и другого типа.

Соединение двух электронов в пару обусловлено учётом взаимодействия между ними, которое наряду с кулоновским взаимодействием включает в себя ещё обменное взаимодействие совершенно такого же типа, какое имеет место в молекуле водорода.

Мы имеем здесь связь химического типа вроде той связи, которая осуществляется в двухатомной молекуле. Действительно, в решётке, построенной, например, из однозарядных ионов M^+ и R^- , наличие двух электронов означает наличие двух нейтральных атомов M и M . Такие два нейтральных состояния, блуждающие по кристаллу, могут оказаться сцепленными подобно двум свободным нейтральным атомам, вступающим в химическую связь и образующим двухатомную молекулу.

Паре электронов, связанных обменным взаимодействием, удобно было бы присвоить специальное название. Мы называли такую пару «дублоном» (double — двойной). Такая пара ведёт себя как одно целое. Дублон, конечно, не фиксирован в решётке, а свободно блуждает по кристаллу.

Дублоны в отличие от электронов обладают рядом специфических свойств. Эффективная масса дублона не равна удвоенно-эффективной массе электрона. Дублоны в отличие от электронов обладают целочисленным, а не половинным спином (спин дублона 0 или 1). Они подчиняются статистике Бозе, а не статистике Ферми, как электроны.

Заметим, что зонная теория не даёт и не может дать по самому характеру содержащихся в ней приближений дублонных состояний для электронов в решётке. Такие состояния появляются при рассмотрении кристалла как многоэлектронной проблемы.

13. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение спросим себя: каково же в итоге положение дел в современной теории твёрдого тела и каковы перспективы её дальнейшего развития?

Мы имеем в настоящее время достаточно развитую электронную теорию металлов. Эта теория достаточно развита с точки зрения своих применений, хотя её нельзя признать достаточно развитой с точки зрения своего обоснования.

Задача теории металлов заключается, быть может, не только в том (или, лучше сказать, не столько в том), чтобы построить хорошую и строгую теорию, сколько в том, чтобы понять, почему заведомо плохая теория (теория Блоха или даже теория Зоммерфельда) даёт достаточно хорошие результаты.

Что же касается теории неметаллических кристаллов, то здесь мы имеем достаточно развитую так называемую зонную теорию и, кроме того, ряд отдельных теоретических работ, лежащих вне рамок зонной теории.

Зонная теория служит до сих пор в руках экспериментаторов той рабочей схемой, с помощью которой интерпретируются разнообразнейшие процессы, протекающие в неметаллических кристаллах.

В эту схему часто вкладывается узко блоховское, совершенно неправильное содержание, которого на самом деле эта схема не имеет.

Однако даже при правильном её толковании зонную схему нельзя признать ни достаточно совершенной, ни достаточно всеобъемлющей. Тем не менее в теории неметаллических кристаллов существует определённый и довольно обширный круг задач, которые могут решаться в рамках зонной схемы.

Мы имеем здесь очень богатый экспериментальный материал, который ещё далеко не весь уложен в теорию.

Дальнейшее развитие зонной теории (на которое она имеет полное право при правильном её понимании), развитие её под углом зрения расширения того экспериментального материала, который ею охватывается и интерпретируется, — это одно из направлений в дальнейшем развитии теории неметаллических кристаллов.

Другое направление, которое нам кажется более интересным, более принципиальным и более многообещающим, — это развитие теории твёрдого тела вне рамок зонной теории. На этом пути сделано ещё очень мало. Существует целый ряд задач, которые могут получить удовлетворительное решение только на этом втором, а не на первом пути.

Первый путь, в котором задача об электронах в кристалле рассматривается как задача об одном электроны (или об одной дырке), движущемся в периодическом поле, может дать объясне-

ние многим ещё не объяснённым экспериментальным фактам, но на этом пути вряд ли можно ожидать сейчас чего-нибудь принципиально нового.

Второй путь, в котором задача об электронах в кристалле решается как многоэлектронная задача (без сведения её к одно-электронной задаче и к периодическому полю), может не только дать объяснение тем или иным фактам, но на этом пути могут быть раскрыты совершенно новые и, быть может, неожиданные особенности в поведении электронов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Вестник АН СССР, № 10, стр. 61 (1946).
 2. Bloch, Zeits. f. Phys., **52**, 555 (1928).
 3. Hund, Zeits. f. Phys., **73**, 1, 565 (1931); Mulliken, Phys. Rev., **40**, 55 (1932).
 4. С. И. Пекар, ЖТЭФ, **18**, 525 (1948).
 5. Ф. Ф. Волькенштейн, УФН, **28**, 389 (1946).
 6. Ф. Ф. Волькенштейн, «Электропроводность полупроводников», Гостехиздат (1947).
 7. Ф. Ф. Волькенштейн, Сборник «Проблемы кинетики и катализа», т. VII, стр. 360 (1949).
 8. Д. И. Блохинцев и Спасский, ЖТЭФ, **8**, 945 (1938).
 9. С. И. Пекар, ЖТЭФ, **16**, 335, 341, 933 (1946).
 10. С. И. Пекар, ЖТЭФ, **18**, 105 (1948); **19**, 796 (1948).
 11. Я. И. Френкель, Sow. Phys., **9**, 158 (1936).
 12. Hilsch und Pohl, Zeits. f. Phys., **68**, 721 (1931).
 13. Ф. Ф. Волькенштейн и В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ, **20**, 624 (1950).
 14. Heisenberg, Zeits. f. Phys., **49**, 619 (1928).
 15. Heitler und London, Zeits. f. Phys., **44**, 455 (1927).
-