

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ТАММОВСКИЕ СВЯЗАННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ  
НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА  
И ПОВЕРХНОСТНЫЕ КОЛЕБАНИЯ АТОМОВ РЕШЁТКИ*****И. М. Лифшиц и С. И. Пекар***

В первой части статьи даётся обзор последовательных этапов развития теории таммовских поверхностных состояний электронов. Во второй части рассматриваются явления, в которых поверхностные состояния электронов играют существенную роль, и приводятся экспериментальные доказательства действительного существования этих состояний в реальных кристаллах. В третьей части статьи излагается теория поверхностных колебаний кристаллической решётки, которая математически близка и генетически связана с теорией поверхностных состояний электронов \*).

**1. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ**

В 1932 г. И. Е. Тамм на основе квантовой механики впервые показал, что наряду с известными в то время «зонными» состояниями электронов в кристалле у поверхности кристалла могут существовать также состояния электронов совершенно иного типа<sup>1,2</sup>. Эти «поверхностные» состояния электронов обладают дискретным энергетическим спектром и волновыми функциями, экспоненциально затухающими по мере удаления от поверхности как в глубину кристалла, так и в сторону вакуума.

Для количественного рассмотрения вопроса необходимо решить волновое уравнение для электрона, движущегося в статическом потенциальном поле следующего типа: внутри кристалла (область  $x > 0$ ) потенциал предполагается периодическим, а вне кристалла (область  $x < 0$ ) потенциал постоянный. Плоскость  $x = 0$  представляет собой поверхность кристалла. Поскольку периодический потенциал электрона в кристалле известен не точно, а также поскольку решить волновое уравнение с периодическим потенциалом в общем случае весьма трудно, пришлось, как и в теории «зонных»

---

\*) Первые две части статьи написаны С. И. Пекаром, третья часть — И. М. Лифшицем.

состояний электрона, сначала рассмотрим ряд упрощенных частных случаев (одномерный случай, простейшие виды периодического потенциала), а затем, обобщив полученные результаты, сделать выводы, справедливые для всех частных примеров и, повидимому, не зависящие от специального выбора периодического потенциала.

В одномерном случае волновое уравнение имеет вид:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi = 0, \quad (1)$$

где  $U(x)$  — функция, обладающая периодом решётки при  $x > 0$  и  $U = U_0$  — константа при  $x < 0$ . Как известно из общей теории дифференциальных уравнений с периодическими коэффициентами, внутри кристалла решение уравнения (1) имеет вид:

$$\psi = A_1 u_k(x) e^{ikx} + A_2 u_{-k}(x) e^{-ikx}, \quad (2)$$

где  $u_k$  и  $u_{-k}$  — функции, обладающие периодом решётки,  $A_1$  и  $A_2$  — произвольные постоянные, а коэффициент  $k$  является определённой функцией энергии электрона:  $k = k(E)$ .

В неограниченной решётке, простирающейся в направлении  $x$  от  $-\infty$  до  $+\infty$ , для того чтобы  $\psi$  была конечна, необходимо и достаточно, чтобы коэффициент  $k$  был вещественный. Поэтому разрешёнными являются лишь такие диапазоны значений  $E$ , в которых  $k(E)$  вещественно (разрешённые зоны энергии). Прочие диапазоны значений  $E$ , в которых  $k(E)$  комплексно, запрещены. Таким образом, получаются разрешённые и запрещённые энергетические зоны в бесконечном кристалле.

Иначе обстоит дело, если решётка простирается лишь в область  $x > 0$ , а в области  $x < 0$  — вакуум с постоянным потенциалом  $U = U_0$ . В этом случае, если  $E < U_0$ , то решением в области вакуума, конечным при  $x \rightarrow -\infty$ , будет функция

$$\psi = A \exp \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar} x. \quad (3)$$

Эта функция должна быть сшита с решением (2) в области  $x > 0$  так, чтобы в плоскости сшивания решений (плоскость  $x = 0$ )  $\psi$  и  $\frac{d\psi}{dx}$  были непрерывны, что приводит к следующей взаимосвязи коэффициентов  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A$ :

$$A_1 u_k(0) + A_2 u_{-k}(0) = A, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} A_1 [u'_k(0) + iku_k(0)] + A_2 [u'_{-k}(0) - iku_{-k}(0)] = \\ = \frac{A \sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}. \end{aligned} \quad (5)$$

Помимо этих соотношений, выбор коэффициентов  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A$  ограничен лишь условием конечности  $\psi$ -функции (2) в области  $x > 0$ .

Следует различать два случая:

1) Значение энергии электрона лежит внутри одной из разрешённых зон неограниченного кристалла, т. е.  $k(E)$  вещественно. В этом случае функция (2) конечна при любых  $A_1$  и  $A_2$ . Таким образом, необходимо удовлетворить лишь условиям (4) и (5). Последние представляют собой два линейных уравнения для трёх неизвестных:  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A$ . Как известно, они имеют решения при любых значениях коэффициентов, т. е. при любом значении  $E$  внутри разрешённой зоны. Следовательно, все энергетические уровни электрона, разрешённые в неограниченном кристалле, оказываются разрешёнными и в ограниченном кристалле.

2) Предположим теперь, что значение энергии электрона лежит в одной из запрещённых зон неограниченного кристалла, т. е.  $k(E)$  комплексно. В этом случае, для того чтобы функция (2) была конечна при  $x \rightarrow \infty$ , необходимо положить равным нулю один из коэффициентов  $A_1$ ,  $A_2$  (в зависимости от знака мнимой части  $k$ ). В результате соотношения (4) и (5) превращаются в два линейных однородных уравнения с двумя неизвестными. Они имеют решение не при любом значении  $E$ , но лишь при таком, при котором детерминант системы равен нулю. Таким образом, в ограниченном кристалле возможны разрешённые дискретные значения энергии электрона в той области энергий, которая в неограниченном кристалле является запрещённой зоной. Соответствующие этим дискретным уровням волновые функции электрона в области вакуума монотонно затухают по мере удаления от поверхности кристалла, как видно из формулы (3). В области же кристалла волновые функции затухают осциллируя, по мере углубления в кристалл. Последнее легко видеть из формулы (2), если учесть, что  $k$  комплексно и что при члене, растущем с  $x$ , коэффициент полагается равным нулю.

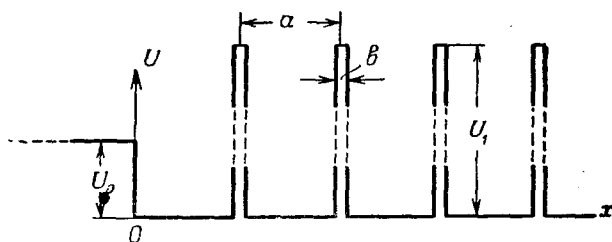


Рис. 1.

В качестве простейшего примера, допускающего легкий количественный расчёт, И. Е. Тамм рассмотрел одномерную модель Кронига и Пеннея<sup>3</sup>, в которой периодический потенциал задаётся, как ряд равноотстоящих друг от друга прямоугольных одинаковых потенциальных барьеров (рис. 1); затем высота каждого барьера  $U_1$  стремится к бесконечности, а ширина барьера  $b$  стремится к нулю

так, что величина  $\frac{mU_1}{\hbar^2}ab = p$  остаётся конечной. Здесь  $a$  — постоянная решётки. При таком выборе периодического потенциала зависимость  $k$  от энергии электрона определяется уравнением

$$\cos ka = p \frac{\sin \chi a}{\chi a} + \cos \chi a, \quad \text{где } \chi = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (6)$$

Если энергия электрона  $E$  такова, что правая часть уравнения (6) по абсолютной величине не превышает единицы, то  $k$  получается вещественным. В противном случае  $k$  получается мнимым, что соответствует запрещённой зоне в случае неограниченного кристалла.

Для каждого значения энергии  $E$  уравнение (6) имеет два корня  $k$ , отличающиеся знаком. Эти два корня соответствуют двум частным решениям волнового уравнения, представленным первым и вторым членами формулы (2). Для определённости условимся, что в случае вещественного  $k$  в формуле (2)  $k$  следует считать положительным. Если же  $k$  комплексное, то, полагая  $k = i\mu + n\pi$ , где  $n$  — номер запрещённой зоны, будем  $\mu$  считать положительным. В этом последнем случае, для того, чтобы функция (2) оставалась конечной при  $x \rightarrow \infty$ , необходимо положить  $A_2 = 0$ .

Как показано в работе<sup>3</sup>, волновая функция электрона в первой кристаллической ячейке, т. е. при  $0 < x < a$ , имеет вид:

$$\psi = A_1 (e^{ikx} + \beta e^{-ikx}), \quad (7)$$

причём

$$\beta = -\frac{1 - e^{-i(k-x)a}}{1 - e^{-i(k+x)a}}. \quad (8)$$

Перейдём теперь к расчёту поверхностных состояний электрона при выбранном выше упрощённом ходе потенциала (рис. 1) Сшивая решение (7) в области  $x > 0$  с решением (3) в области  $x < 0$  так, чтобы  $\psi$  и  $\frac{d\psi}{dx}$  в точке  $x = 0$  были непрерывны, получаем следующие соотношения для  $A_1$  и  $A$ :

$$A_1(1 + \beta) = A, \quad (9)$$

$$A_1 ix(1 - \beta) = A \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}. \quad (10)$$

Эти уравнения представляют соотношения (4) и (5) в рассматриваемом конкретном примере. Приравняв детерминант системы уравнений (9), (10) нулю и подставляя значение  $\beta$  по формуле (8), получаем:

$$e^{-\mu a} + i n \pi = \frac{a}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} \cdot \frac{\sin \chi a}{\chi a} + \cos \chi a, \quad (11)$$

$$x = \sqrt{2mE}/\hbar; \quad k = i\mu + n\pi; \quad \mu > 0.$$

Зависимость  $k$  (или  $\mu$ ) от энергии определяется уравнением (6), которое в рассматриваемом случае комплексного  $k$  приобретает вид:

$$(-1)^n \operatorname{ch} \mu a = p \frac{\sin \chi a}{\chi a} + \cos \chi a. \quad (12)$$

Исключение  $\mu$  из уравнений (11) и (12) приводит к уравнению для энергии  $E$ :

$$\xi \operatorname{ctg} \xi = \frac{q^2}{2p^2} - \sqrt{q^2 - \xi^2}, \quad (13)$$

где

$$\xi = \chi a = \frac{a}{\hbar} \sqrt{2mE}, \quad q = \frac{a}{\hbar} \sqrt{2mU_0}. \quad (14)$$

Корни уравнения (13) и являются таммовскими поверхностными уровнями электрона, если только соответствующее значение  $\mu$  оказывается положительным.

В рассматриваемом случае  $E < U_0$ , т. е.  $\xi < q$ , уравнение (13) имеет один и только один корень  $\xi_n$  в каждом интервале  $n\pi < \xi < (n+1)\pi$ . Согласно работе<sup>9</sup>, в каждом таком интервале заключается как раз одна запрещённая зона энергий (в случае неограниченного кристалла). Исключение может представить лишь первый интервал  $0 < \xi < \pi$ , где нет корня  $\xi_0$ , если нарушено неравенство

$$\frac{q^2}{2p} - q < 1. \quad (15)$$

Вычитая из (11) уравнение (12), легко получить уравнение, определяющее  $\mu$ :

$$(-1)^n \operatorname{sh} \mu_n a = (p - \sqrt{q^2 - \xi_n^2}) \frac{\sin \xi_n}{\xi_n}. \quad (16)$$

Поскольку при потенциале Кронига — Пеннея<sup>8</sup> в каждой запрещённой зоне знак дроби  $\frac{\sin \xi}{\xi}$  совпадает со знаком множителя  $(-1)^n$ , из (16) видно, что  $\mu_n$  положительно, если

$$p > \sqrt{q^2 - \xi_n^2}. \quad (17)$$

Из вышесказанного следует, что поверхностные уровни существуют при тех корнях  $\xi_n$  уравнения (13), для которых выполняется неравенство (17). В частности, если

$$p > q, \quad (18)$$

то всегда выполняются неравенства (17) и (15); в этом случае существует один поверхностный уровень в каждой запрещённой зоне.

Далее, в той же работе<sup>1</sup> И. Е. Тамм делает качественное обобщение полученных в одномерном случае результатов на случай трёхмерной решётки, ограниченной плоскостью  $x = 0$ . Для приближённых оценок периодический потенциал  $U$  предполагается завися-

шим только от координаты  $x$ . Тогда в волновом уравнении переменные  $x$ ,  $y$  и  $z$  разделяются методом Фурье и вдоль координат  $y$  и  $z$  движение электрона имеет такой же характер, как в случае совершенно свободного электрона: волновая функция электрона имеет вид

$$\psi = u_{k_1}(x) e^{i(k_2 y + k_3 z)}, \quad (19)$$

причём для поверхностных состояний  $k_1$  комплексно и имеет точно те же дозволённые дискретные значения, что и в одномерном случае, тогда как  $k_2$  и  $k_3$  могут принимать любые вещественные значения.

Энергетический спектр поверхностных состояний электрона имеет вид

$$E_{n k_2 k_3} = E_n + \frac{\hbar^2}{2m} (k_2^2 + k_3^2), \quad (20)$$

где  $E_n$  совпадает с поверхностным уровнем одномерного случая. Второй член в (20) обладает непрерывным спектром значений и характеризует свободное движение электрона вдоль координат  $y$  и  $z$ .

Если ограничить кристалл в направлениях  $y$  и  $z$  или наложить на волновую функцию условие цикличности по  $y$  и  $z$ , то спектр квантовых чисел  $k_2$  и  $k_3$  становится квазидискретным, что даёт возможность посчитать число поверхностных состояний электрона в интервале энергии  $\Delta E$ . Оказалось, что, например, в интервале энергий, в котором второй член (20) возрастает от 0 до 0,1 эв, число поверхностных состояний на 1 см<sup>2</sup> поверхности получается порядка 10<sup>13</sup>. Легко убедиться в том, что если бы спектр поверхностных состояний электронов оказался ниже фермиевской энергии кристалла на величину порядка 1 эв, то число заполненных электронами поверхностных состояний было бы так велико, что созданный ими поверхностный электрический заряд своим полем был бы способен разорвать кристалл.

В действительности это не происходит потому, что по мере заполнения поверхностных состояний электронами возрастает (для отрицательных зарядов) потенциал приповерхностной области кристалла и спектр поверхностных уровней поднимается по отношению к энергии Ферми до тех пор, пока лишь небольшое число поверхностных уровней останется ниже фермиевской энергии. В результате устанавливается стационарное состояние, в котором нижайший уровень спектра поверхностных состояний приблизительно совпадает с фермиевской энергией.

В случае металлов (в отличие от полупроводников и диэлектриков) поле поверхностного заряда проникает в глубину кристалла лишь на расстояние, меньшее чем постоянная решётки: оно очень интенсивно экранируется положительным зарядом, возникающим в тонком приповерхностном слое металла вследствие частичного ухода из этого слоя электронов проводимости. Таким образом, за-

полнение нижайших поверхностных уровней электронами приводит к образованию на поверхности металла дополнительного электрического двойного слоя. Вследствие очень малой толщины этого слоя его можно считать уже учтённым в потенциальной ступеньке  $0 \rightarrow U_0$  в плоскости  $x=0$  (рис. 1) и не вводить прочих изменений в ход микропотенциала, изображённый на рис. 1. В результате весь вышеприведённый расчёт поверхностных состояний остаётся в силе, с тем лишь дополнением, что величина  $U_0$  зависит от степени заполнения поверхностных уровней.

Пусть  $E_v$  — нижайший из поверхностных уровней. В стационарном состоянии он должен приблизительно совпадать с фермиевской энергией  $\zeta$ . Отсутствие поверхностных уровней во всех запрещённых зонах ниже  $v$ -й означает, что в них нарушено неравенство (17). Следовательно, в  $v$ -й запрещённой зоне неравенство (17) наступает впервые, а потому это неравенство соблюдается не очень сильно. По порядку величины можно положить

$$p \sim \sqrt{q^2 - \xi_v^2} \quad (21)$$

или, полагая  $\xi_v = \frac{a}{\hbar} \sqrt{2m\zeta}$ , отсюда получаем:

$$U_0 - \zeta = \frac{\hbar^2 p^2}{2ma^2}. \quad (22)$$

Таким образом,  $U_0 - \zeta$  приблизительно выражается через «силу связи» электрона в узле решётки  $p$ .  $U_0 - \zeta$  представляет собой ту часть термэлектронной работы выхода металла, которая реализуется в слое с толщиной порядка ангстрема. Другая часть работы выхода связана со сравнительно медленным ростом потенциала электрона в вакууме на протяжении многих десятков ангстрем, по мере удаления от поверхности металла. Эта вторая часть работы выхода связана с силами зеркального изображения полем электронной атмосферы, существующей в вакууме вблизи поверхности металла и пр.

И. Е. Тамм<sup>1</sup> указывает также, что поскольку электроны, связанные с поверхностью, могут свободно перемещаться вдоль этой поверхности, должна иметь место соответствующая поверхностная проводимость кристаллов, которую следовало бы исследовать экспериментально.

При электрическом зарядении поверхности диэлектрика в результате трения или обстрела поверхности электронами извне возникающий поверхностный заряд интерпретируется как добавочное заполнение поверхностных состояний электронами, ибо поверхностные уровни могут быть расположены ниже зоны проводимости диэлектрика.

Дальнейшее развитие теории поверхностных состояний электронов пошло по линии рассмотрения других видов периодического по-

тенциала, рассмотрения отклонений от периодичности в объёме кристалла и обобщения теории на трёхмерный кристалл. В работе А. А. Соколова<sup>4</sup> рассмотренная Таммом одномерная модель обобщается путём введения нарушений периодичности потенциала внутри кристалла: один из прямоугольных потенциальных барьеров выбирается аномальной высоты и ширины, что должно изображать дефект кристалла (например, атом примеси). Оказалось, что вблизи такого нарушения периодичности потенциала тоже может образоваться локальное состояние электрона, энергетический уровень которого лежит в запрещённой зоне энергии, а волновая функция затухает по мере удаления от места дефекта.

Э. М. Центер<sup>5</sup> рассмотрел конечную одномерную цепочку атомов, применяя метод сильно связанных электронов Блоха, т. е. предполагая, что волновые функции электрона у соседних атомов мало перекрываются, что даёт возможность, в нулевом приближении, волновую функцию электрона в цепочке построить как линейную комбинацию атомных волновых функций. В этом методе форма атомных потенциальных ям ничем не ограничивается, кроме требования малой прозрачности межуатомных потенциальных барьеров. Таким образом, это рассмотрение дополняет результаты, полученные на модели Кронига и Пеннея, в которой прозрачность межуатомных потенциальных барьеров может быть любой, но атомные потенциальные ямы выбираются прямоугольной формы. В работе<sup>5</sup> тоже получены поверхностные состояния электронов, энергетические уровни которых лежат в запрещённых зонах, а волновые функции затухают по мере отдаления от края цепочки в обе стороны. Так же как и в работе Тамма, здесь оказалось, что чем ближе поверхностный уровень лежит к разрешённой зоне, тем медленнее затухает его волновая функция вглубь кристалла. В<sup>5</sup> рассмотрен также случай, когда на границах атомной цепочки имеются чужеродные атомы, что соответствует моноатомной плёнке на поверхности в трёхмерном случае. Рассмотрено возмущение периодического хода плотности электронного пространственного заряда вблизи края атомной цепочки.

Далее следует отметить ряд работ, в которых теория поверхностных состояний электронов обобщается на трёхмерный случай. Рыжанов<sup>6</sup> рассматривал ограниченный трёхмерный кристалл, исходя из приближения сильно связанных электронов Блоха (предполагая, что атомные волновые функции слабо перекрываются). В результате он пришёл к существованию поверхностных электронных зон, предсказанных ранее Таммом. К качественно таким же результатам пришёл А. А. Соколов, исходящий из трёхмерно периодического потенциала вида<sup>7</sup>

$$U(\mathbf{r}) = U_1(x) + U_2(y) + U_3(z), \quad (23)$$

где  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_3$  — периодические функции соответственно  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,



такого же типа, как изображённая на рис. 1. Выбор потенциала в виде (23) позволяет немедленно разделить переменные  $x$ ,  $y$ ,  $z$  в волновом уравнении и свести задачу к трём независимым одномерным задачам, решённым выше. Однако потенциал вида (23) плох тем, что, если, двигаясь в направлении  $x$ , пересечь поверхность кристалла и выйти в вакуум, то там потенциал оказывается вида  $\text{const} + U_2(y) + U_3(z)$ , тогда как он должен быть постоянным. Поэтому, как показал на примере Статц<sup>23</sup>, потенциал (23) может приводить к неверным результатам.

В работах Мауэ<sup>8</sup> и Гудвина<sup>9</sup> рассматривается трёхмерный кристалл, ограниченный плоскостью. Периодический потенциал задаётся в общем виде, как некоторый трёхмерный ряд Фурье с произвольными коэффициентами. Применяется приближение почти свободных электронов, т. е. периодический потенциал в нулевом приближении опускается, а в первом приближении вводится как малое возмущение. Таким образом, это рассмотрение дополняет все упомянутые выше. Оба автора пришли к согласующимся результатам. Приведём ниже результаты Гудвина, которые представляются нам более завершёнными.

В случае кристаллов с кубической решёткой периодический потенциал внутри кристалла задавался в виде ряда

$$U(\mathbf{r}) = \sum_n U_n e^{2\pi i \frac{(\mathbf{n}, \mathbf{r})}{a}}, \quad x > 0, \quad (24)$$

где  $\mathbf{n}$  — вектор с целочисленными компонентами  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$ ,  $a$  — постоянная решётки. В вакууме, т. е. в области  $x < 0$ ,  $U(\mathbf{r}) = 0$ . В приближении почти свободных электронов, как известно, каждая гармоника ряда (24), независимо от остальных, вызывает брегговское рассеяние электронной волны и приводит к появлению соответствующей запрещённой энергетической зоны. Поэтому каждая запрещённая зона соответствует одному члену в сумме (24) и будет нумероваться тем же индексом  $n$ . Каждая запрещённая зона в свою очередь соответствует бриллюэновской плоскости разрыва энергии электрона  $E(k)$  в  $k$ -пространстве, причём уравнение этой плоскости разрыва имеет вид

$$(\mathbf{n}, \mathbf{k}) = \frac{\pi}{a} n^2. \quad (25)$$

где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор электронной волны, а  $n$  — номер запрещённой зоны. Далее, если  $k$  — какая-либо точка на плоскости (25), то пределы запрещённой зоны энергий в этой точке равны

$$U_{000} + E^0(\mathbf{k}) - |U_{n_1 n_2 n_3}| \text{ и } U_{000} + E^0(\mathbf{k}) + |U_{n_1 n_2 n_3}|, \quad (26)$$

где

$$E^0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (27)$$

Результаты Гудвина сводятся к следующему: поверхностные состояния существуют только в таких запрещённых зонах, у которых  $n_2 = n_3 = 0$ ,  $n_1 \neq 0$ . Это — запрещённые зоны, соответствующие семействам брегговских плоскостей отражения, параллельным поверхности кристалла (плоскость  $x = 0$ ). Соответствующие им бриллюэновские плоскости разрыва энергии в  $k$ -пространстве тоже параллельны поверхности кристалла. Если для этих запрещённых зон ввести обозначения

$$U_{l, 0, 0} = -U_l, \quad U_{000} = -U_0, \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (28)$$

то поверхностные зоны  $E_l$  определяются формулой

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi l}{a} \right)^2 \left( \frac{U_0}{U_0 + U_l} \right)^2 - \frac{U_0^2}{U_0 + U_l} + \frac{\hbar^2 (k_2^2 + k_3^2)}{2m}. \quad (29)$$

Здесь  $k_2$  и  $k_3$  — проекции волнового вектора электрона на направления  $y$  и  $z$ . Они могут принимать любые вещественные значения. Для существования связанных поверхностных состояний электрона необходимо, чтобы в правой части (29) сумма первых двух членов была отрицательна, а  $E_l$  должно заключаться в пределах (26).

Соответствующие (29) волновые функции имеют вид

$$\psi_{lk_2k_3} = \begin{cases} Ne^{-qx + i(k_2y + k_3z)} \cos\left(\frac{\pi l}{a}x - \hat{\delta}\right), & x > 0, \\ Ne^{\frac{q}{U_l}U_0x + i(k_2y + k_3z)} \cos \hat{\delta}, & x < 0, \end{cases} \quad (30)$$

$$\quad \quad \quad (31)$$

где

$$\left. \begin{aligned} q &= \frac{G_l}{U_0 + U_l} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (U_0 + U_l) - \left(\frac{\pi l}{a}\right)^2}; \\ \hat{\delta} &= \arccos \frac{\frac{\pi l}{a}}{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (U_0 + U_l)}}, \quad 0 < \hat{\delta} < \frac{\pi}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Если волновые функции поверхностных состояний нормировать согласно условию

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int \int \psi_{l'k'_2k'_3}^* \psi_{lk_2k_3} dx dy dz = \delta_{l'l'} \delta(k'_2 - k_2) \delta(k'_3 - k_3), \quad (33)$$

то для нормировочного коэффициента  $N$  получается значение

$$|N|^2 = \frac{q \left| q^2 + \left( \frac{\pi l}{a} \right)^2 \right|}{\pi^2 \left( \frac{\pi l}{a} \right)^2 \left( 1 + \frac{2U_l}{U_0} \right)}. \quad (34)$$

В работе Гудвина<sup>9</sup> рассматривается также кристалл некубической симметрии, но ради краткости мы не станем приводить здесь результаты.

В случае одномерной цепочки, состоящей из конечного числа атомов, т. е. ограниченной с обеих сторон, поверхностные состояния возникают одновременно на обеих границах цепочки. Если длина цепочки велика по сравнению с эффективной глубиной затухания волновой функции поверхностного состояния, то электрон, находящийся в поверхностном состоянии, почти «не чувствует» присутствия второй границы цепочки; поэтому его энергия и волновая функция такие же, как в случае полубесконечной цепочки. Таким образом, поверхностные состояния на обеих границах цепочки обладают одинаковой энергией.

Волновая функция такого двукратно вырожденного уровня представляет собой произвольную линейную комбинацию волновых функций обоих поверхностных состояний. Если теперь учесть влияние границы цепочки на электрон, локализованный у противоположной границы, как малое возмущение, то вышеупомянутый двукратно вырожденный уровень расщепится на два простых уровня. Волновые функции последних выражаются суммой и разностью обеих поверхностных локальных функций. Этот результат очевиден, если учесть, что потенциал конечной цепочки обладает зеркальной симметрией, а следовательно, волновые функции должны быть либо зеркально симметричны (сумма поверхностных локальных функций), либо зеркально антисимметричны (разность поверхностных локальных функций).

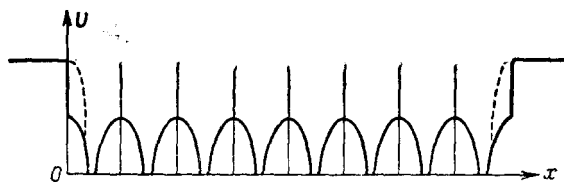


Рис. 2.

Следующий существенный шаг в развитии теории поверхностных состояний электронов был сделан В. Шокли<sup>10</sup>, который рассмотрел одномерную конечную цепочку из равноотстоящих симметричных атомных потенциальных ям произвольной формы и исследовал эволюцию волновых функций и энергетических уровней электрона по мере того, как постоянная решетки убывает от бесконечности до малых конечных значений. Важно подчеркнуть, что потенциал электрона в пределах цепочки был строго периодичен, вплоть до крайних ячеек включительно (см. рис. 2, сплошная кривая).

Полученные результаты представлены на рис. 3, который соответствует цепочке из восьми атомов. По этому рисунку можно проследить, как энергетический спектр цепочки рождается из спектра изолированного атома по мере уменьшения постоянной решётки  $a$ . При больших  $a$  можно пренебречь взаимодействием между атомами и спектр цепочки повторяет спектр изолированного атома, с той лишь разницей, что все уровни восьмикратно вырождены. По мере уменьшения  $a$  до значения  $a_1$ , вырожденные уровни расщепляются,

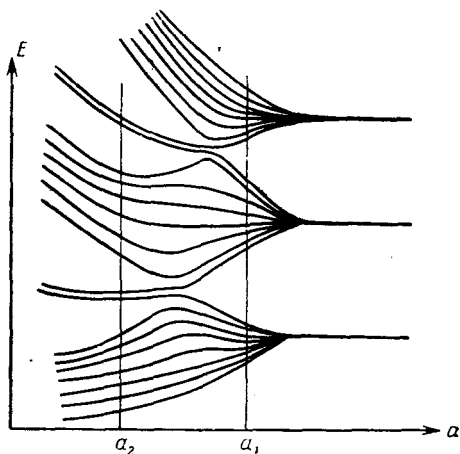


Рис. 3.

образуя разрешённые зоны. Соответствующие волновые функции являются функциями незатухающего (в пределах цепочки) типа и, следовательно, не представляют поверхностные состояния. При дальнейшем уменьшении  $a$  происходит пересечение разрешённых зон, и лишь после этого в запрещённой зоне появляются два близких уровня  $p$  и  $p'$  (см. позицию  $a_2$  на рис. 3), соответствующие локальным поверхностным состояниям электрона с волновой функцией, затухающей при удалении от границ цепочки. Один из

этих поверхностных уровней, как видно из рис. 3, происходит из верхнего уровня нижней разрешённой зоны, другой — из нижнего уровня верхней разрешённой зоны. Прочие уровни спектра попрежнему соответствуют волновым функциям незатухающего типа.

Обычно в диэлектрике число электронов таково, что в позиции  $a_1$  некоторое число зон (например, нижайшая на рис. 3) полностью заполнено электронами, тогда как следующие совершенно пусты. Рассматриваемая цепочка из восьми атомов, например, будет изображать диэлектрик, если в ней имеется 16 электронов (по два электрона с противоположно ориентированными спинами на каждом уровне). Если теперь перейти в позицию  $a_2$ , то в нижней зоне сможет поместиться только 14 электронов; два электрона окажутся на поверхностном уровне  $p$ . Таким образом, в запрещённой зоне, отделяющей пустую зону проводимости от наивысшей из заполненных зон, поверхностные уровни должны быть наполовину заполнены электронами. К этому выводу Шокли пришёл вследствие игнорирования искажений периодического потенциала сильным полем поверхностного заряда, создаваемого электронами в поверхностных состояниях.

Расчёт Шокли показал, что поверхностные состояния существуют лишь при малых  $a$ , когда имеется пересечение разрешённых энергетических зон. Этот результат на первый взгляд противоречил выводам ряда других авторов (Тамма, Центера, Гудвина<sup>11</sup>), которые пришли к существованию поверхностных состояний в тех случаях, когда пересечения зон не было. В действительности здесь противоречия нет: упомянутые авторы рассматривали потенциалы цепочек несколько другого типа, в которых крайние ячейки имели искажённые потенциальные ямы (см. рис. 2, пунктир). Эти искажения потенциальных ям сами по себе могут обусловить появление локальных состояний электрона даже в случае бесконечной цепочки, как это имеет место в случае примесных локальных состояний в объёме кристалла. Таким образом, при переходе от потенциала, изображённого на рис. 2 сплошной кривой, к потенциалу, изображённому пунктиром, может появиться два добавочных поверхностных состояния. В результате в одномерном случае при непересекающихся зонах будет два поверхностных состояния, а при пересекающихся зонах — четыре.

Рассмотрим, например, потенциал, использованный в работе Тамма, изображённый на рис. 4,  $a$ , где жирные вертикальные линии изображают очень узкие и высокие потенциальные барьеры. Этот потенциал можно представить в виде кривой, изображённой на рис. 4,  $b$ , где жирные вертикальные линии изображают барьеры половинной высоты. Этот рисунок показывает, что потенциальная яма крайней ячейки искажена по сравнению с ямами прочих ячеек вследствие наличия в ней отрицательного пика потенциала  $v$ . Если этот пик удалить, то, как показывает расчёт, поверхностные состояния тоже исчезают. Отсюда видно, что в случае неперекрывающихся зон существование поверхностных состояний связано с искажением крайней потенциальной ямы.

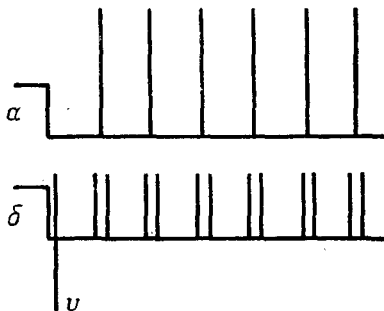


Рис. 4.

Мы не согласны с Шокли<sup>10</sup> лишь в той части его статьи, где он сравнивает свои результаты с результатами Мауэ<sup>8</sup> и Гудвина<sup>9</sup>, применившими приближение почти свободных электронов. Шокли считает, что поскольку у этих авторов потенциал задаётся выражением (24), т. е. строго периодичен, искажения крайних потенциальных ям не учитываются. Поэтому получающиеся в<sup>8,9</sup> поверхностные состояния Шокли считает связанными с пересечением разрешённых зон. Однако следует отметить, что в одномерном случае, в приближении почти свободных электронов (так же, как при косину-

соидальном потенциале Матье с любой амплитудой), пересечение разрешённых зон вообще невозможно, кроме тривиального случая, когда какой-нибудь из коэффициентов  $U_n$  в (24) равен нулю и когда вообще отсутствует соответствующая запрещённая зона. С другой стороны, в <sup>8,9</sup>, как указывалось выше, для появления поверхностных состояний существенны лишь члены суммы (24), содержащие  $n_1 \neq 0$ ,  $n_2 = n_3 = 0$ , т. е. образующие именно одномерный потенциал. Поэтому нам кажется, что полученные в <sup>8,9</sup> поверхностные состояния не связаны с пересечением зон, а связаны с искажением потенциальных ям крайних ячеек, которое вполне совместимо со строгой периодичностью потенциала в пределах цепочки и формулой (24). Последнее легко видеть из рис. 5, а.

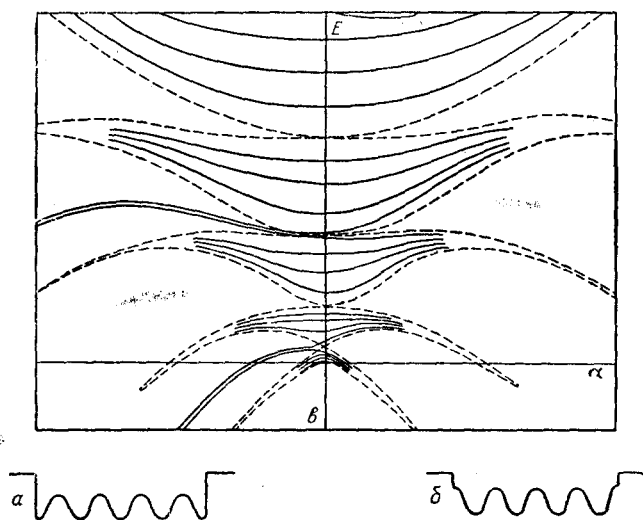


Рис. 5.

Вышеизложенные исследования поверхностных состояний существенно дополняются работой Статца <sup>12</sup>, который рассмотрел одномерное волновое уравнение с потенциалом, периодическим в ограниченной области:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - \alpha U(x)] \psi = 0. \quad (35)$$

Исследовалась зависимость энергетического спектра электрона от значений параметра  $\alpha$ . Начало отсчёта  $E$  и  $U(x)$  выбиралось так, чтобы среднее значение  $\overline{U}(x) = 0$ . В этом случае уравнение (35) является уравнением Хильша, для которого уже известна <sup>13</sup> зависимость границ разрешённых зон от  $\alpha$  для известных форм периодического потенциала  $U(x)$ .

Если в уравнении (35) положить  $E' = \frac{E}{\alpha}$  и  $x' = \sqrt{\alpha} x$ , то оно перейдёт в

$$\frac{d^2\psi}{dx'^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E' - U \left( \frac{x'}{\sqrt{\alpha}} \right) \right] \psi = 0. \quad (36)$$

Отсюда видно, что введение параметра  $\alpha$  (его изменение от 1 до  $\alpha$ ) эквивалентно введению новых единиц для энергии и увеличению периода потенциала в  $\sqrt{\alpha}$  раз. Последнее означает, что зависимость энергетического спектра от  $\sqrt{\alpha}$  аналогична зависимости спектра от  $a$ , которая была рассмотрена выше (рис. 3). Графики зависимостей  $E$  от  $\alpha$  и  $E$  от  $a$  топологически эквивалентны.

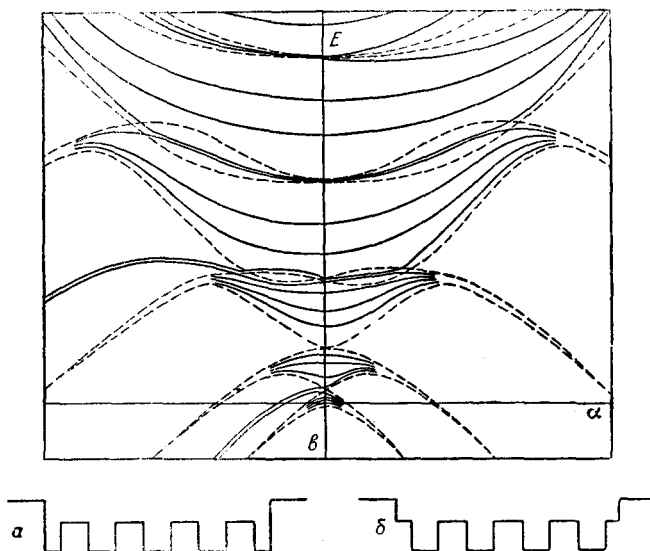


Рис. 6.

На рисунках 5,в и 6,в представлена зависимость энергетического спектра электрона от параметра  $\alpha$  соответственно при потенциале  $U(x)$  косинусоидальной и прямоугольной формы. Рисунки соответствуют цепочке из четырёх-пяти атомов. Кривые  $a$  и  $b$  изображают ход потенциала соответственно при отрицательном и положительном  $\alpha$ .

Пунктирные линии изображают границы зон. С ростом абсолютной величины  $\alpha$  разрешённые зоны сужаются, что соответствует возрастанию  $a$  на рис. 3.

Рис. 5 показывает, что в случае косинусоидального потенциала нет никакого пересечения разрешённых зон, кроме тривиального касания при  $\alpha = 0$ , т. е. в случае совершенно свободного электрона.

При положительных  $\alpha$ , т. е. в случае потенциала б, нет никаких поверхностных состояний. При отрицательных  $\alpha$  (потенциал а) в первой, третьей, пятой и т. д. запрещенных зонах существуют пары поверхностных уровней, которые связаны с искажением крайних атомных потенциальных ям в кривой а.

Рис. 6 показывает, что в случае прямоугольного потенциала пересечение разрешенных зон возможно (рассматриваемый прямоугольный потенциал состоит из барьеров конечной ширины, чем отличается от потенциала, использованного Таммом<sup>1</sup>, при котором пересечение зон невозможно). Поэтому в отличие от предыдущего случая с косинусоидальным потенциалом здесь существуют поверхностные состояния также и при положительных  $\alpha$ , когда крайние потенциальные ямы не искажены. Как видно из рис. 6, в, соответствующие поверхностные уровни появляются, начиная с третьей запрещенной зоны и выше.

На рис. 6, в в третьей запрещенной полосе при отрицательных  $\alpha$  мы видим, что в области больших  $|\alpha|$  существует пара поверхностных уровней, связанных с искажением крайних потенциальных ям. Далее, по мере уменьшения  $|\alpha|$  наступает пересечение зон, однако, вопреки предположению Шокли<sup>10</sup>, не образуются четыре поверхностных уровня, а поверхностные уровни исчезают вовсе. Повидимому, в области, где сочетается искажение крайних потенциальных ям с пересечением зон, могут существовать 0, 2 или 4 поверхностных уровня, в зависимости от конкретного вида одномерного потенциала.

Согласно рис. 5 и 6, пары поверхностных уровней как в случае искажения крайних потенциальных ям, так и в случае пересечения зон образуются, по мере изменения  $\alpha$ , из нижайшего уровня вышерасположенной разрешенной зоны и верхнего уровня нижерасположенной зоны. Однако это нельзя рассматривать как общую закономерность, так как при другой форме одномерного потенциала бывают случаи, когда оба поверхностных уровня отщепляются от одной и той же разрешенной зоны (вышерасположенной или нижерасположенной).

При адсорбции постороннего атома на поверхности кристалла тоже возможно образование или исчезновение поверхностных состояний. Этот случай можно рассматривать как частный случай вышеизложенных примеров. При этом посторонний атом следует трактовать как искаженную крайнюю потенциальную яму цепочки. Для большего приближения к действительности следует считать искаженными две смежные крайние атомные потенциальные ямы. В этом случае также возможны поверхностные состояния, с той лишь разницей, что их число пропорционально степени покрытия поверхности, а поверхностные зоны образуются лишь при большой степени покрытия (моноатомный слой).

Развитие теории таммовских поверхностных состояний породило теорию локальных состояний электронов в объеме кристалла, вбли-



зи внутренних трещин, примесных атомов и на стыках разных кристаллов или микрокристалликов поликристалла. Появилась также высказанная Л. Д. Ландау идея автолокализации электрона в идеальном бесконечном кристалле<sup>14, 15, 16</sup>, согласно которой допускалась возможность локализации электрона у нарушения периодичности кристалла, вызванной полем самого электрона. Изложение этих вопросов выходит за рамки настоящей статьи.

## 2. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Поверхностные состояния электронов должны сказываться в следующих явлениях:

а) Поверхностная двумерная зона в том случае, если она частично заполнена электронами, должна обусловить поверхностную проводимость металлического типа. В случае металлов эта поверхностная проводимость должна маскироваться большой объёмной проводимостью. Но в диэлектриках и полупроводниках объёмная электропроводность значительно меньше, чем в металлах, и в случае достаточно тонкой пластинки при токе вдоль пластинки поверхностная проводимость может конкурировать с объёмной и быть измерена.

б) В мелких поликристаллических полупроводниках и диэлектриках на поверхностях микрокристаллов могут существовать поверхностные зоны проводимости. При достаточно малых размерах кристалликов их поверхностная проводимость может превосходить объёмную. Отличительным признаком такого случая является заметное превосходство электропроводности поликристалла над электропроводностью монокристалла, зависимость электропроводности поликристаллов от размеров микрокристалликов, разные значения постоянной Холла, температурного коэффициента электропроводности, пробойного напряжения поля, температурной зависимости термоэдс, различные времена жизни носителей тока, различные значения подвижностей в монокристаллах и поликристаллах.

Соотношение между токами поверхностной и объёмной зоны проводимости в случае а) зависит от толщины пластинки, а в случае б) не зависит от толщины.

в) Если линейная зона проводимости, образованная вдоль рёбер микрокристалликов, расположена энергетически ниже, чем поверхностная зона проводимости, образованная на гранях микрокристалликов, то в случае мелкого поликристалла может оказаться, что главная часть тока, текущего сквозь полупроводник, проходит по линейным зонам вдоль рёбер кристалликов. В этом случае должны иметь место все особенности, перечисленные в б), однако, в отличие от случая б), в таком полупроводнике должен вообще отсутствовать эффект Холла и зависимость электропроводности от

магнитного поля, ибо в случае линейной зоны проводимости магнитное поле не отклоняет электронов проводимости.

г) Поверхностные уровни у поверхности полупроводника должны выполнять такие же функции, какие примесные уровни выполняют в его объёме. Так, например, они могут служить донорами или акцепторами электронов проводимости, обуславливать полосы поглощения света, интенсивность которых в отличие от примесных не должна зависеть от толщины полупроводника, а в случае поверхностных уровней на гранях микрокристалликов в поликристалле интенсивность полос будет пропорциональна толщине полупроводника. Поверхностные уровни могут служить источниками фотоэлектронов при внутреннем и внешнем фотоэффекте и выполнять аналогичные функции при облучении кристалла корпускулярной радиацией. Они могут служить промежуточными состояниями при рекомбинации носителей тока.

д) Если поверхностная зона при абсолютном нуле температуры частично заполнена, т. е. имеет место поверхностная проводимость металлического типа, то последняя приводит к усиленному отражению света от кристалла, подобно тому, как если бы кристалл был покрыт тонкой металлической фольгой. Это добавочное отражение света особенно велико, когда электрический вектор световой волны параллелен поверхности кристалла. Это добавочное отражение света, обусловленное поверхностной зоной проводимости, как показал Г. Е. Пикус<sup>17, 18</sup>, способно повысить коэффициент отражения кристалла в несколько раз.

е) В случае тонкого полупроводника или мелкого поликристалла число поверхностных состояний может превышать число примесных локальных состояний в объёме. В этом случае при нормировке функции распределения электронов по энергиям и определении положения химического потенциала необходимо учесть поверхностные состояния, которые существенно влияют на положение химического потенциала и объёмную электропроводность полупроводника<sup>18, 19</sup>.

ж) Особенно велика роль поверхностных состояний электронов в связи с тем, что попавшие в них электроны способны создавать очень большой отрицательный поверхностный заряд. При поверхностной концентрации электронов порядка  $10^{14} \text{ см}^{-2}$  возникает поле поверхностного заряда порядка  $10^7 - 10^8 \text{ в.см}^{-1}$ . Это поле сильно искривляет ход энергетических зон вблизи поверхности кристалла, влияет на работу выхода, в случае полупроводников создаёт у поверхности слои, обеднённые электронами проводимости (запирающие слои), и пр.

з) Поверхностные состояния могут заполняться электронами из атомов или молекул, адсорбируемых на поверхности кристалла, или наоборот, отдавать электроны этим молекулам. Таким образом, поверхностные состояния существенны для сил сорбции и для процессов поверхностного катализа химических реакций.

Таков далеко не полный перечень явлений, в которых поверхностные состояния играют существенную роль.

В качестве примера рассмотрим влияние поверхностных состояний на работу выхода и образование запирающего слоя у поверхности полупроводника. Эти явления сравнительно хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально. Зависимость электрического поля  $E(x, J)$  и концентрации электронов проводимости  $n(x, J)$  в полупроводнике от координаты  $x$  и плотности тока определяется уравнением электропроводности и диффузии

$$J = eunE - eD \frac{dn}{dx} \quad (37)$$

и уравнением Пуассона

$$\epsilon \frac{dE}{dx} = 4\pi\rho(n). \quad (38)$$

Плотность  $J$  тока, текущего перпендикулярно поверхности полупроводника, в одномерной задаче не зависит от  $x$  и предполагается заданной. Рассматривается случай только электронной проводимости.  $u$  — подвижность,  $D$  — коэффициент диффузии электронов в полупроводнике, причём

$$\frac{D}{u} = \frac{kT}{e}. \quad (39)$$

Чтобы явно выразить  $\rho$  через  $n$ , мы предположим, что даже при наличии тока можно говорить о локальном тепловом равновесии электронов в пределах тонкого слоя толщины  $dx$  и что нормировка функции распределения Ферми внутри каждого такого слоя проводится не согласно условию электрической нейтральности этого слоя, а так, чтобы концентрация электронов в зоне проводимости равнялась  $n(x, J)$ , определяемому из уравнений (37) и (38). Это предположение строго вытекает из предположения независимости вероятности переходов электронов между различными локальными и зонными уровнями от плотности тока.

Далее, мы предположим, что все объёмные локальные уровни (или, по крайней мере, те из них, концентрация которых значительна) отстоят от локального значения химического потенциала  $\zeta(x)$  более, чем на  $kT$ .

При этих предположениях элементарное вычисление даёт<sup>20</sup>:

$$\rho = eP(T) \left[ n - \frac{n_{\infty}^2}{n} \right], \quad (40)$$

где

$$P(T) = 1 + \frac{\hbar^3}{2(2\pi m_{\text{эфф}} kT)^{3/2}} \sum_{\epsilon_i > \zeta} N_i e^{\frac{\mu - \epsilon_i}{kT}}, \quad (41)$$

причём суммирование ведётся по всем уровням, расположенным выше химического потенциала,  $N_i$  — концентрация объёмных локальных

уровней с энергией  $\epsilon_i$ ,  $n_\infty$  — концентрация электронов проводимости в глубине полупроводника, где он нейтрален,  $u(x)$  — энергия дна зоны проводимости, совпадающая с макропотенциалом в полупроводнике.

Путём исключения  $dx$  из (37) и (38) получается уравнение, связывающее поле и концентрацию:

$$\frac{dE}{dn} = \frac{4\pi PkT}{\epsilon} \cdot \frac{\frac{n_\infty}{n} - \frac{n}{n_\infty}}{E_\infty - \frac{n}{n_\infty} E}. \quad (42)$$

Здесь

$$E_\infty = \frac{J}{e n_\infty} \quad (43)$$

представляет собой поле в глубине полупроводника, где концентрация электронов равна  $n_\infty$  и справедлив закон Ома. Решение уравнения (42) читатель найдёт в работах<sup>20, 21</sup>. Здесь же мы ограничимся частным случаем отсутствия тока, когда  $J = E_\infty = 0$ <sup>22, 23</sup>. В этом случае уравнение (42) элементарно интегрируется путём разделения переменных и получается

$$E = \sqrt{\frac{8\pi PkT n_\infty}{\epsilon}} \left( \sqrt{\frac{n}{n_\infty}} - \sqrt{\frac{n_\infty}{n}} \right), \quad (44)$$

причём использовано граничное условие  $E = 0$  при  $n = n_\infty$ . В отсутствие тока электроны проводимости находятся в тепловом равновесии и подчиняются обычному распределению Больцмана

$$\frac{n}{n_\infty} = e^{-\frac{u(x)}{kT}}, \quad (45)$$

причём потенциал  $u(x)$  калибруется так, чтобы в глубине полупроводника было  $u(\infty) = 0$ . С помощью (45) уравнение (44) можно переписать в виде

$$E = -2 \sqrt{\frac{8\pi PkT n_\infty}{\epsilon}} \operatorname{sh} \frac{u}{2kT}. \quad (46)$$

Эта формула показывает, что в каждой точке полупроводника поле  $E$  однозначно определяет подъём зоны проводимости  $u(x)$ , изображённый на рис. 7. В частности, чтобы по формуле (46) определить подъём потенциала  $u(0)$  в плоскости поверхности полупроводника  $x = 0$ , необходимо в (46) подставить значение поля вблизи поверхности  $E_h$ .

Если в области  $x < 0$  имеется вакуум и в нём создано электрическое поле  $E_0$ , то

$$\epsilon E_h = E_0 + 4\pi\delta, \quad (47)$$

где  $\delta$  — плотность поверхностного заряда в плоскости  $x = 0$ . Последний чаще всего интерпретируют как скопление электронов на поверх-

ностных уровнях. Если в области  $x < l < 0$  имеется металл или другой полупроводник, а область  $l < x < 0$  представляет собой «контактный зазор», то под  $E_0$  следует понимать поле в этом зазоре. Уравнения (37)–(47) справедливы независимо от того, что находится слева от полупроводника (рис. 7) в области  $x < 0$  и чем обусловлено поле  $E_0$ , поверхностный заряд  $\delta$  и соответствующее искривление энергетических зон в приграничной области полупроводника. Формулы (46) и (47) позволяют по заданному полю  $E_0$  и поверхностному заряду  $\delta$  определить подъем зоны проводимости  $u(0)$ . В зависимости от знака  $u(0)$  в приграничной области полупроводника должен образоваться слой с пониженной концентрацией электронов проводимости (запирающий слой) или слой с повышенной их концентрацией. Аналогичное явление должно наступать и в дырочном полупроводнике.

Контакт полупроводника с металлом подробно рассмотрен в работах <sup>20, 21, 25</sup>, где рассчитаны вольтамперные характеристики (выпрямляющий эффект) приэлектродного слоя полупроводника. Частный случай предельно слабых токов, при которых контактное сопротивление ещё подчиняется закону Ома, рассмотрен Моттом <sup>22</sup> и Давыдовым <sup>23</sup>. Запирающие слои на контакте двух полупроводников рассмотрены Б. И. Давыдовым <sup>24</sup> и А. И. Губановым <sup>26</sup>.

Если полупроводник является термокатодом, то, как видно из рис. 7,  $u(0)$  является единственным слагаемым, входящим в термоэлектронную работу выхода  $e\varphi$ , которое зависит от поля в вакууме  $E_0$  и от  $\delta$ . Из (46) и (47) получается

$$u(0) = -2kT \operatorname{arcsch} \frac{E_0 + 4\pi\delta}{\sqrt{2\pi P k T n_{\infty} \epsilon}}, \quad e\varphi = e\varphi_0 + u(0). \quad (48)$$

Эта формула выражает зависимость работы выхода от поля вакуума и от поверхностного заряда, что впервые отметил Н. Д. Моргулис <sup>27</sup>.

В вышеупомянутых работах предполагалось, что все энергетические уровни электронов и, в частности, поверхностные зоны отстоят от химического потенциала более чем на  $kT$ . В этом случае поверхностные зоны либо полностью заполнены, либо пусты. Поэтому  $\delta$  является константой.

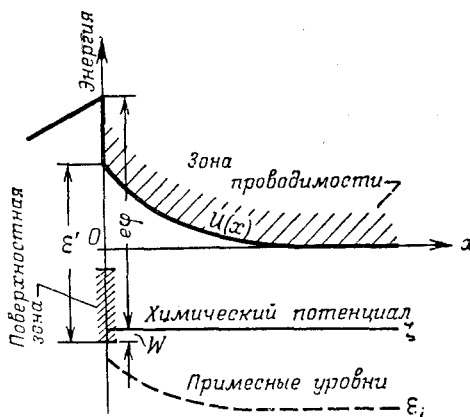


Рис. 7.

Бардин<sup>28</sup> рассмотрел случай, когда химический потенциал попадает внутрь поверхностной зоны. При этом оказалось, что степень заполнения поверхностной зоны зависит от приграничного искривления зон, т. е. от  $u(0)$ . Поскольку плотность энергетических уровней электронов в поверхностной зоне велика, изменения  $\delta$  очень значительны даже при небольших изменениях  $u(0)$ . Формула (48) в этом случае попрежнему справедлива, но в ней  $\delta$  следует рассматривать как функцию, быстро изменяющуюся с  $u(0)$ . Уравнение (48) превращается при этом в уравнение, неявно определяющее зависимость  $u(0)$  от  $E_0$ . Если в этом уравнении задаться малым изменением  $u(0)$ , то ему соответствует большое изменение  $\delta$  и согласно (48) большое изменение  $E_0$ . Например, при  $\Delta u(0) \sim 0,1$  эв получается  $\Delta E_0 \sim 10^7 - 10^{-8}$  в.см<sup>-1</sup>. Это значит, что  $u(0)$  мало меняется с  $E_0$  в отличие от ранее рассмотренного случая, когда химический потенциал не попадал внутрь поверхностной зоны, т. е. когда  $\delta$  была постоянной.

Слабая зависимость  $u(0)$  от  $E_0$  физически может быть интерпретирована следующим образом: при увеличении поступающего слева в полупроводник поля  $E_0$  малейшая тенденция увеличения  $u(0)$  вследствие большой плотности поверхностных уровней сопровождается большим изменением поверхностного заряда  $\delta$ , которое почти полностью экранирует добавку поля  $E_0$ , не давая ей проникнуть в полупроводник.

Так как сопротивление запирающего слоя, его температурный коэффициент, термоэлектронная работа выхода полупроводника и т. д. определяются величиной  $u(0)$ , то и они должны мало зависеть от  $E_0$ , если химический потенциал попадает в середину поверхностной зоны.

В работе Бардина<sup>28</sup> не вычисляется, а только оценивается зависимость  $\delta$  от  $u(0)$ . Более строго и полно эта зависимость определена Пикусом<sup>19</sup>, который предположил, что в нижней части поверхностной зоны энергия пропорциональна  $(k_2^2 + k_3^2)$  (как в двумерном газе). В результате получилось для поверхностной концентрации локализованных электронов значение

$$n' = \frac{m^* kT}{\pi \hbar^2} \ln \left( 1 + e^{\frac{W}{kT}} \right), \quad \delta = en'. \quad (49)$$

Смысл величины  $W$  см. на рис. 7:  $W = \epsilon' - u(0) + \zeta$  ( $\zeta < 0$ ).

Кроме того, Пикус<sup>19</sup> рассматривает случай тонкого полупроводника, толщина которого сравнима с эффективной глубиной проникновения поля в полупроводник (с длиной дебаевского экранирования). В этом случае вся пластинка полупроводника оказывается насквозь охвачена влиянием обеих границ и во всем объеме полупроводника нарушается электрическая нейтральность. Функция распределения электронов по энергиям нормируется с учетом поверхностных уров-

ней, число которых может превосходить число примесных уровней в объеме полупроводника. Объемная концентрация электронов проводимости в этом случае может существенно отличаться от таковой в случае толстого полупроводника, когда влияние границ можно игнорировать.

С 1947 г. начали появляться экспериментальные работы, подтверждающие вышеизложенные теоретические представления о поверхностной зоне и о её роли в образовании приграничного искривления энергетических зон полупроводника и соответствующего запирающего слоя. Рассмотрим прежде всего сопротивление приграничного слоя полупроводника, обусловленное уменьшением концентрации носителей тока в этом слое. Это приграничное сопротивление в случае контакта с металлом при предельно слабых токах равно (на  $1 \text{ см}^2$  поверхности)<sup>23</sup>

$$R_k = \frac{1}{\sigma_\infty} \sqrt{\frac{\epsilon k T}{2\pi P n_\infty e^2}} (\exp \frac{u(0)}{2kT} - 1), \quad (50)$$

где  $\sigma_\infty$  — глубинная удельная электропроводность полупроводника.

Б. И. Давыдов<sup>23</sup> в качестве граничного условия принимает  $\frac{1}{e} u(0)$  просто равным контактной разности потенциалов металла и полупроводника. Поэтому, исходя из теории, следовало бы ожидать, что у данного полупроводника в контакте с различными металлами могут быть различные контактные сопротивления (различные не только по величине, но и по знаку).

Мы не считаем корректным отождествление  $\frac{1}{e} u(0)$  и контактной разности потенциалов  $\varphi_{\text{мет}} - \varphi_{\text{полупр}}$ , так как это означает пренебрежение падением потенциала в «контактном зазоре» и предположение, что вся работа выхода  $\varphi$  локализуется в интервале порядка одного ангстрема. В действительности же значительная часть работы выхода локализуется в области действия сил зеркального изображения толщиной порядка сотен ангстрем; эта часть работы выхода не реализуется при непосредственном контакте полупроводника с металлом. Падение потенциала в контактном зазоре тоже весьма существенно, как будет видно далее. С. И. Пекар<sup>20, 21, 29</sup> в качестве граничного условия принимает равенство (47), после чего  $u(0)$  выражается через поле в «контактном зазоре»  $E_0$  формулой (48). Однако и в этом случае, поскольку  $E_0$  существенно зависит от природы металла, следует ожидать существенной зависимости контактного сопротивления (50) от металла (если  $\delta$  считать константой).

В ряде случаев зависимость контактного сопротивления от металла действительно наблюдалась экспериментально, как, например, в работе А. В. Иоффе<sup>30</sup> и в работе В. И. Ляшенко и А. М. Пав-

ленко<sup>31</sup>. Однако эта зависимость оказалась гораздо слабее, чем следовало ожидать, исходя из формулы (50), при постоянном  $\delta$ . М. А. Кривоглаз и К. Б. Толпыго<sup>32</sup> обобщили теорию контакта на случай, когда химический потенциал пересекает примесные энергетические уровни электронов, а также учли возможный туннельный эффект для перехода электронов из металла в зону проводимости полупроводника сквозь левый верхний край запрещенной зоны на рис. 7. Эти авторы показали, что оба дополнительно учтенных фактора ослабляют зависимость контактного сопротивления от характера металла и что не исключено объяснение результатов Ляшенко и Павленко без привлечения поверхностных состояний электронов.

Но в иных случаях была экспериментально установлена совершенно независимость контактного сопротивления от металла. Так было в опытах Мейергофа<sup>33</sup>, изучавшего контакт кремния с разными металлами. Аналогичные результаты получены и при изучении точечного контакта металлов с германием «*n*-типа»<sup>34</sup>.

Особо следует отметить опыты Бенцера<sup>34</sup>, показавшие, что вольтамперные характеристики контакта двух одинаковых по составу образцов германия симметричны по отношению к знаку тока и подобны характеристикам контакта металл — германий в запорном направлении. При контакте германий — германий, в отсутствие тока вся система полностью зеркально симметрична по отношению к плоскости контакта. Поэтому поле  $E_0$  в «контактном зазоре» должно быть равно нулю. Тогда согласно формуле (48) весь подъем зоны проводимости  $u(0)$  обусловлен исключительно отрицательным поверхностным зарядом  $\delta$ . Из сказанного вытекает, что и при контакте германий — металл запорный слой в основном обусловлен тем же отрицательным поверхностным зарядом.

Если привести в контакт два одинаковые по составу образца *p*-германия, то контактный запирающий слой не образуется<sup>36, 37</sup>. Это объясняется тем, что тот же отрицательный поверхностный заряд  $\delta$  в случае дырочного полупроводника вызывает у контакта не понижение, а повышение концентрации носителей тока. Такой тонкий слой с пониженным сопротивлением экспериментально обычно не обнаруживается.

Вышеупомянутые эксперименты дополняются исследованием искривления энергетических зон вблизи свободной (граничащей с вакуумом) поверхности кремния и германия. Так, Братейн и Шокли<sup>38</sup> измеряли работу выхода из кремния *n*- и *p*-типов (измерялась контактная разность потенциалов кремния по отношению к платине). Концентрации, соответственно, доноров и акцепторов определялись по измерению удельной электропроводности и постоянной Холла. Если бы не было никакого искривления энергетических зон у поверхности, то положение химического потенциала по отношению к энергетическим зонам у поверхности было бы таким же, как



в глубине полупроводника, а именно: у кремния *n*-типа химический потенциал должен был бы проходить вблизи дна зоны электронной проводимости, а у кремния *p*-типа — вблизи вершины заполненной зоны. Так как ширина запрещенной зоны равна 1,2 эв, то следовало бы ожидать такого же порядка величины различия термоэлектронных работ выхода у кремния *n*- и *p*-типов. Однако опыт показал значительно меньшее различие работ выхода у образцов кремния *n*- и *p*-типов, что согласуется также с результатами Мейергофа<sup>33</sup>. Это показывает, во-первых, что вблизи свободной поверхности кремния имеется искривление зон ( $u(0) \neq 0$ ) и, во-вторых, что положение химического потенциала по отношению к зонам у поверхности кристалла меняется сравнительно мало, даже когда в объеме полупроводника оно меняется значительно. Объясняется это тем, что даже небольшое перемещение химического потенциала по отношению к энергетическому спектру вблизи поверхности кристалла вследствие большой плотности уровней в поверхностной зоне сопровождается значительным изменением поверхностного заряда и возникновением добавочного электрического поля, препятствующего дальнейшему перемещению химического потенциала. Опыт, произведенный Братейном и Шокли<sup>38</sup>, позволил оценить плотность уровней в поверхностной зоне, которая оказалась порядка  $10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Этот опыт также показал, что работа выхода существенно зависит от обработки поверхности и от атмосферы, в которой находится кристалл.

В другом опыте<sup>39</sup> свободная поверхность кремния и германия освещалась светом и измерялось вызванное освещением изменение контактной разности потенциалов. Последнее оказалось равным  $+0,12$  в у *n*-кремния,  $-0,08$  в у *p*-кремния и  $+0,02$  в у *n*-германия. Знаки эффекта согласуются с картиной искривленных у поверхности зон, позволяющей всю систему трактовать, как вентильный фотоэлемент.

Далее следует ряд экспериментов, в которых тонкий слой полупроводника помещается внутрь плоскопараллельного конденсатора или сам служит обкладкой конденсатора. Созданное внутри конденсатора электрическое поле проникает в полупроводник сквозь его свободную поверхность и создает в нём искривление энергетических зон. Последнее обуславливает у поверхности появление слоя повышенной или пониженной электропроводности. Измеряется зависимость продольной проводимости полупроводника и, в частности, проводимости приграничного его слоя от поля конденсатора  $E_0$ . Шокли и Пирсон<sup>40</sup> исследовали таким образом ряд плёнок из *p*-германия, закиси меди и *n*-кремния. Во всех случаях экспериментальная зависимость продольной электропроводности плёнки от  $E_0$  качественно согласовалась с теорией, в которой заряд полупроводниковой обкладки конденсатора считался частично локализованным на поверхностных уровнях, частично же распределённым в объёме, в области

приграничного искривления зон. Сравнение теории с опытом позволило определить единственный неизвестный параметр теории — плотность уровней в поверхностной зоне. Она оказалась по порядку величины близкой к  $10^{14}$ , в согласии с <sup>38</sup>. В этом явлении роль поверхностных состояний электронов заключается в экранировании поля  $E_0$ , вследствие чего ослабляется зависимость  $\mu(0)$  от  $E_0$ , т. е. зависимость проводимости поверхностного слоя от  $E_0$ . В других условиях, когда химический потенциал не попадает внутрь поверхностной зоны, т. е. когда  $\delta$  является константой, такого экранирования нет и наблюдается более сильная зависимость проводимости поверхностного слоя от  $E_0$  <sup>41</sup>.

Аналогичный эффект почти полного экранирования поля  $E_0$  поверхностным зарядом наблюдался В. Е. Лашкарёвым и В. И. Ляшенко в закиси меди <sup>42</sup>. В этой фундаментальной работе, кроме зависимости проводимости поверхностного слоя полупроводника от проникающего в него поля  $E_0$ , исследовался также ряд других вопросов: влияние поверхностных состояний на работу выхода полупроводника, на контактные запирающие слои и на фотоэдс изолированного полупроводника. Кроме влияния внешнего электрического поля, исследовалось также влияние адсорбции дипольных молекул на поверхности полупроводника (случаи, когда молекулы химически не реагируют с полупроводником и адсорбция обратима). Адсорбция тоже способна изменить заполнение поверхностных уровней электронами и в этом смысле действует аналогично внешнему полю. Комплексное исследование всех этих явлений привело авторов к выводу, что на поверхности закиси меди существуют многочисленные поверхностные уровни акцепторного типа, создающие отрицательный поверхностный заряд и приводящие к образованию у свободной поверхности полупроводника слоя с повышенной концентрацией дырок проводимости. Для концентрации поверхностных зарядов различные методы исследования дают значения, близкие по порядку величины ( $10^{11}$ — $10^{12}$  см<sup>-2</sup>).

Влияние поверхностного заряда на работу выхода и электропроводность полупроводника теоретически исследована также В. Е. Лашкарёвым <sup>43</sup>. Далее следует ряд экспериментальных работ, посвящённых влиянию адсорбции молекул на поверхности полупроводника на проводимость его поверхностного слоя (В. И. Ляшенко и И. И. Степко <sup>44</sup>), на работу выхода (В. И. Ляшенко <sup>45</sup>), на фотопроводимость полупроводников (В. И. Ляшенко и О. В. Снитко <sup>46</sup>; В. И. Ляшенко, О. В. Снитко и И. М. Семенюченко <sup>47</sup>). Во всех этих работах эффекты интерпретируются как изменение степени заполнения поверхностных состояний вследствие адсорбции.

Температурная зависимость работы выхода в кремнии и германии экспериментально исследовалась Смитом <sup>48</sup>. При повышении температуры от 250 до 750°С у кремния работа выхода увеличилась незначительно (с 4,5 эв до 4,6 эв), а у германия оставалась неиз-

менной и равной 4,5 эв. Не будь влияния поверхностных состояний электронов и приграничного искривления зон, работа выхода должна была бы измениться на ту же величину, на какую перемещается химический потенциал по отношению к энергетическому спектру в глубине полупроводника, т. е. на несколько десятых электрон-вольт. Малое изменение работы выхода объясняется тем, что величина  $W$  не может значительно меняться. Теоретически этот вопрос рассматривается в работе <sup>49</sup>.

Интересные опыты были проделаны С. Г. Калашниковым и Я. Е. Покровским <sup>50</sup>. Авторы брали массивный кусок полупроводника, обнаруживающий электронную проводимость. Последняя устанавливалась по знаку термоэдс относительно медного термоэзона во многих точках образца. Температура термоэзона контролировалась термопарой и во всех опытах поддерживалась на сто градусов выше комнатной. Затем полупроводник измельчался в кварцевой ступе, полученный порошок прессовался и на спрессованном образце, тоже во многих точках, снова измерялась термоэдс. Оказалось, что по мере уменьшения размеров зерна порошка термоэдс убывала и меняла знак. Последнее означает, что мелкозернистый полупроводник становится дырочным.

Изменение типа проводимости полупроводника объясняется влиянием поверхностных состояний электронов на положение химического потенциала по отношению к энергетическим зонам. Это влияние поверхностных состояний тем больше, чем более развита поверхность полупроводника, т. е. чем меньше размер зерна.

Авторы этого эксперимента утверждают, что существование поверхностных состояний электронов в данном случае не связано с адсорбцией газа мелкими зёрнами полупроводника, а обусловлено самой чистой его поверхностью. Это следует из того, что термоэдс, измеренная после тщательного обезгаживания мелкокристаллических образцов прогревом в вакууме, не отличалась от термоэдс, измеренной перед этим и после этого в воздухе. Окисление поверхности зёрен также не могло играть существенной роли; опыты, проведённые с тонкими плёнками этого полупроводника, показали, что он окисляется весьма медленно даже при температуре 500° С.

Эти опыты проливают свет на результаты работы <sup>51</sup>, в которой авторы наблюдали изменение знака термоэдс после полировки поверхности сернистого свинца и германия. С помощью электронной дифракции авторы установили, что в результате полировки на поверхности образуется слой аморфного или мелкокристаллического вещества. Точно так же наблюдавшаяся на опыте <sup>52</sup> дырочная проводимость тонких плёнок германия, полученных испарением в вакууме электронного образца, может быть объяснена их мелкокристаллической структурой.

Я. Е. Покровский исследовал также мелкозернистые плёнки германия, кремния и теллура <sup>53</sup>. Их удельное сопротивление и по-

стоянная Холла оказались зависящими от размеров зерна, что автор объясняет влиянием поверхностных уровней. Автор пришёл к заключению, что поверхностные уровни германия являются акцепторами, заполненными при комнатной температуре с плотностью около  $3,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Из температурной зависимости постоянной Холла определены энергии активации поверхностных уровней, которые оказались равными 0,004, 0,02 и 0,055 эв. Для объяснения свойств мелкозернистых кремниевых плёнок Я. Е. Покровский предполагает существование в кремнии пустой и заполненной поверхностных зон, расположенных на малом расстоянии друг от друга около середины запрещённой полосы. Теллур обладает акцепторными поверхностными уровнями, лежащими непосредственно над заполненной зоной.

Рассмотренными выше работами, конечно, не исчерпывается весь обширный материал по экспериментальному исследованию поверхностных таммовских состояний электронов и их влияния на свойства полупроводников. Однако эти работы уже ясно показывают значение поверхностных состояний для электронных процессов в твёрдом теле. В них экспериментально доказано существование поверхностных состояний как при наличии на поверхности кристалла плёнки адсорбированных чужеродных молекул, так и на чистой его поверхности.

Как экспериментальные, так и теоретические исследования поверхностных состояний продолжают развиваться. Недавно опубликована работа Г. Е. Пикуса<sup>54</sup>, посвящённая теории фотоэффекта с поверхностных уровней. Довольно полное изложение теории влияния поверхностных состояний электронов на различные явления в полупроводниках (на положение химического потенциала, на работу выхода, на граничные искривления зон и запирающие слои, электропроводность тонких пластинок полупроводника и мелкозернистых поликристаллов, на отражение и поглощение света поверхностью полупроводника) дано в диссертации Г. Е. Пикуса<sup>18</sup>. Краткий обзор теории поверхностных барьеров и поверхностной проводимости читатель найдёт в недавно опубликованной статье Бардина и Моррисона<sup>55</sup>. Новые экспериментальные исследования влияния внешнего поля и адсорбции газов на работу выхода полупроводника, приграничный барьер, поверхностную проводимость и фотопроводимость собраны в диссертации В. И. Ляшенко<sup>56</sup>.

К сожалению, до сего времени не удалось надёжно доказать экспериментально существование поверхностной проводимости вдоль поверхностной двумерной энергетической зоны, отделив эту проводимость от проводимости приграничного слоя полупроводника, обогащённого носителями тока вследствие искривления энергетических зон.

Существует обширная литература, в которой поверхностные состояния электронов привлекаются для построения теории адсорбции и поверхностного катализа химических реакций. Однако эти вопросы выходят за рамки данной статьи.

## 3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ КОЛЕБАНИЯ РЕШЁТКИ

Изложенная в предыдущих параграфах теория поверхностных состояний электронов имеет глубокую аналогию с теорией поверхностных колебаний атомов решётки. Эти колебания быстро затухают по направлению нормали к поверхности; в одномерном случае они имеют локальный характер. Энергетический спектр подобных «поверхностных фононов» имеет своеобразный характер<sup>60, 61</sup>; одна из его ветвей в предельном случае длинных волн переходит в известные поверхностные релеевские волны. Другие колебания образуют особые поверхностные оптические ветви.

Несмотря на далеко идущую математическую аналогию между теорией таммовских поверхностных электронных уровней и теорией соответствующих фононных уровней, между обеими теориями существует важное различие: электронные волновые функции зависят от непрерывно меняющихся координат и удовлетворяют некоторому дифференциальному уравнению; упругие волны в кристалле (т. е. волновые функции фононов в квантовой теории решётки) зависят от дискретного аргумента и описываются соответствующим матричным уравнением, которое лишь в предельном случае длинных волн — для акустической ветви колебаний — переходит в дифференциальное уравнение звуковых волн.

Несмотря на ряд видимых усложнений, к которым приводит переход от непрерывного аргумента к дискретному и от дифференциальных уравнений к матричным, многие вопросы становятся более ясными именно из-за возможности оперировать с дискретными величинами. В частности, особый метод<sup>60</sup>, который позволяет получить спектр поверхностных колебаний, существенным образом основан на дискретности координатных переменных.

Для того чтобы изложить идею этого метода, а также основные результаты, мы напомним предварительно некоторые сведения о колебаниях в неограниченном кристалле.

Рассмотрим  $p$ -атомную неограниченную кристаллическую решётку. Вершины её ячеек находятся в точках  $\mathbf{R} = n_i \mathbf{a}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), где  $n_i$  — целые числа, а  $\mathbf{a}_i$  — основные периоды.

Пусть будет  $\psi^{sx}(\mathbf{R})$   $x$ -я компонента смещения  $s$ -го атома в  $\mathbf{R}$ -й ячейке из своего положения равновесия ( $s = 1, \dots, p$ ).

Тогда уравнения колебаний решётки после отделения временного множителя  $e^{-i\omega t}$  имеют вид

$$\sum A_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}^{\sigma\sigma'} \psi^{\sigma'}(\mathbf{R}') = m_s \omega^2 \psi^{\sigma}(\mathbf{R}), \quad (51)$$

где символ  $\sigma$  обозначает совокупность переменных  $x$  и  $s$ , а коэффициенты  $A_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}^{\sigma\sigma'}$  характеризуют взаимодействие между атомами на расстоянии  $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ .

Решением этого уравнения являются плоские волны

$$\psi^s(\mathbf{R}) = q^s e^{i\vec{x}\cdot\mathbf{R}}, \quad (52)$$

где вектор поляризации  $q^s = q_{\vec{x}}^{s,x}$  определяется из системы  $3p$  уравнений

$$\alpha^{ss'} q^{s'} - \omega^2 q^s = 0; \quad \alpha^{ss'} = \sum_{\vec{x}} A_{\vec{R}}^{ss'} e^{i\vec{x}\cdot\mathbf{R}}. \quad (53)$$

Частоты  $\omega = \omega(\vec{x})$ , отвечающие волновому вектору фонона  $\vec{x}$ , определяются из условия разрешимости системы (53)

$$D(\alpha^{ss'} - \omega^2 \delta_{ss'}) = 0 \quad (54)$$

(символом  $D$  обозначен детерминант). Решение уравнения (54) даёт  $3p$  корней

$$\omega_r^2 = \omega_r^2(\vec{x}) \quad (r = 1, \dots, 3p),$$

каждый из которых отвечает определённой ветви колебаний. Каждой ветви соответствуют свои векторы поляризации  $q_r^s, \vec{x}$ . Если учесть естественное условие  $\sum_{\vec{R}, s'} A_{\vec{R}}^{ss'} = 0$ , выражающее факт отсутствия сил при смещении всего кристалла как целого, то можно

убедиться, что три из ветвей  $\omega_r^2(\vec{x})$  начинаются от нуля и имеют для длинных волн (малых  $x$ ) закон дисперсии вида

$$\omega_r(\vec{x}) = c_r(\mathbf{n}) \cdot \vec{x}; \quad \vec{x} = x\mathbf{n}; \quad r = 1, 2, 3. \quad (55)$$

Эти ветви носят название акустических. Отвечающие им колебания характеризуются тем, что при  $x \rightarrow 0$  каждая ячейка смещается как целое, т. е. векторы поляризации  $q^s$  не зависят от номера атома в ячейке ( $q^s = \mathbf{q}$ ). Остальные  $(3p - 3)$  ветвей не обладают этим свойством; отвечающие им частоты имеют при малых  $x$  закон дисперсии вида

$$\omega^2 = \omega_0^2 + c_{ik} x_i x_k. \quad (56)$$

Эти колебания могут обладать при  $x \rightarrow 0$  отличным от нуля дипольным моментом и носят название оптических.

С целью подчеркнуть аналогию полученных решений (52) с волновыми функциями «зонных» электронов запишем эти решения в форме

$$\begin{aligned} \psi_r(\mathbf{R}, s) &= \mathbf{q}_r(s) \cdot e^{\pm i\vec{x}\cdot\mathbf{R}} \\ (\psi_r^{s,x}(\mathbf{R}) &\equiv \psi^x(\mathbf{R}, s); \quad q^{s,x} \equiv q^x(s)). \end{aligned} \quad (57)$$

Написанные выражения имеют вид модулированных плоских волн, если учесть, что переменная  $s$  характеризует «координату»

внутри ячейки, а  $\mathbf{R}$  — координату ячейки. Они полностью соответствуют уравнению (2) § 1 (вернее, его трёхмерному аналогу). Номер ветви колебаний  $r$  соответствует номеру зоны для электронных функций. Зависимость квадрата частоты от волнового вектора  $\omega^2 = \omega^2(\vec{x})$  соответствует закону дисперсии  $E = E(\mathbf{k})$  для зонных электронов. Следует обратить внимание на то, что построение закона дисперсии  $\omega(\vec{x})$  для фононов по заданным коэффициентам связи  $A_{\mathbf{R}}$  сводится к решению алгебраического уравнения степени  $3p$ , в то время как подобная задача для дифференциального уравнения (1) имеет трансцендентный характер.

В частности, для одномерной, одноатомной цепочки исходное уравнение имеет вид

$$\sum A_n - n' \psi(n') = m \omega^2 \psi(n), \quad (58)$$

откуда

$$\omega^2(x) = \frac{1}{m} \sum A_n e^{i x n a}. \quad (59)$$

Коэффициенты взаимодействия  $A_n$  быстро убывают с расстоянием  $na$ . Если, в частности, ограничиться взаимодействием лишь между ближайшими соседями, то мы будем иметь

$$m \omega^2(x) = A_0 + 2A_1 \cos ax. \quad (60)$$

Условие  $\sum A_n = 0$  даёт

$$m \omega^2(x) = A_0 (1 - \cos ax), \quad (61)$$

и, в соответствии со сказанным ранее, при малых  $x$

$$\omega(x) = cx; \quad c = \sqrt{\frac{A_0 a^2}{2m}}. \quad (62)$$

Следует заметить, что и более общий случай (60), где  $A_0 + 2A_1 \neq 0$ , имеет физический смысл, если рассматривать не одноатомную цепочку<sup>61</sup>. Так, например, если в двухатомной цепочке масса тяжёлого атома во много раз превосходит массу лёгкого, то для нормальных колебаний, принадлежащих оптической ветви, амплитуда колебаний тяжёлых атомов будет исчезающе малой. Поэтому в уравнениях колебаний смещениями тяжёлых атомов можно пренебречь и их роль будет сводиться к появлению дополнительной упругой силы, привязывающей лёгкие атомы к своему положению равновесия (т. е. к нарушению условия  $A_0 + 2A_1 = 0$ ). При этом, очевидно,

$$m \omega^2(0) = A_0 + 2A_1 = \beta \neq 0, \quad (63)$$

что находится в соответствии с разложением (56) для оптических ветвей.

Имея в виду разъяснить сущность общего метода исследования поверхностных колебаний на простейшем примере одномерной цепочки с взаимодействием ближайших соседей, мы примем более общее соотношение (63) между коэффициентами  $A_n$ . Запишем уравнение колебаний бесконечной цепочки (58) в матричной форме

$$(\hat{A} - \omega^2) \psi = 0; \quad (64)$$

$$\psi = \psi(n); \quad A_{nn'} = A_{n-n'}$$

(для краткости выбраны единицы, в которых  $m = 1$ ,  $a = 1$ ).

В случае взаимодействия ближайших соседей мы введём дополнительные обозначения:

$$A_0 = 2\alpha + \beta; \quad A_1 = -\alpha; \quad \alpha, \beta > 0 \quad (65)$$

и, следовательно,

$$\omega^2(x) = \beta + 4\alpha \sin^2 \frac{x}{2}. \quad (66)$$

Рассмотрим прежде всего вспомогательную задачу: пусть в начале координат имеется некоторая неоднородность, скажем, изменённое значение коэффициента связи  $A'_{00} = A_0 + \varepsilon$ ; необходимо выяснить, как наличие этой неоднородности повлияет на спектр колебаний цепочки.

Математически подобная задача означает замену исходного невозмущённого уравнения (64) уравнением

$$(\hat{A} - \omega^2) \psi = \hat{\Delta} \psi, \quad (67)$$

где матрица возмущения

$$\Delta_{nn'} = \varepsilon \delta_{n0} \delta_{n'0}.$$

Подобного типа «локальные» возмущения общего вида были подробно исследованы в работах <sup>57-59</sup> \*).

В этих работах было показано, что добавление матрицы возмущения «локального» характера приводит к отщеплению дискретных собственных значений (дискретных частот) от границ каждого из интервалов непрерывного спектра невозмущённой системы. Максимальное число дискретных частот, отщепившихся от каждого из интервалов непрерывного спектра, не превосходит ранга матрицы возмущения; были получены также конкретные уравнения, определяющие положения этих частот. В изучаемом нами простейшем случае, рассматривая  $\hat{\Delta} \psi$  как заданную правую часть и разрешая

\*) В последнее время появился ряд статей <sup>62-65</sup> и др., в которых получена лишь часть результатов, содержащихся в работах И. М. Лифшица, опубликованных ещё в 1947—1948 гг. В этих статьях отсутствуют ссылки на упомянутые работы, оставшиеся, видимо, неизвестными авторам названных статей.



уравнение (67) относительно  $\psi$ , мы имеем для частот  $\omega$ , не лежащих в области непрерывного спектра  $\omega^2(x)$ ,

$$\psi(n) = \frac{\varepsilon \psi(0)}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{e^{inx} dx}{\omega^2(x) - \omega^2}. \quad (68)$$

Полагая в (68)  $n=0$  и сокращая на  $\psi(0)$ , мы получим уравнение для определения отщепившегося от интервала непрерывного спектра  $\omega^2(x)$  дискретного собственного значения  $\omega^2 = z$ :

$$1 = \frac{\varepsilon}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{dx}{\omega^2(x) - z}. \quad (69)$$

Заметим, что полученное уравнение справедливо для произвольной разностной матрицы  $A_{n-n'}$  (причём  $\omega^2(x)$  определяется формулой (59)). Исследование написанного уравнения (69) показывает, что при любом  $\varepsilon$  существует один корень  $z$ , причём в случае  $\varepsilon < 0$  (ослабленная связь) дискретный уровень  $z$  располагается слева от интервала непрерывного спектра, а в случае  $\varepsilon > 0$  (усиленная связь) — справа от этого интервала.

После сделанных замечаний вернёмся к задаче об определении поверхностных уровней; мы начнём снова с одномерного случая.

Сущность излагаемого метода<sup>60, 61</sup> заключается в том, что граница кристалла (в данном случае граница одномерной цепочки) рассматривается как некоторое локальное возмущение. Возможность такого рассмотрения вытекает из следующих соображений: разрежем цепочку в начале координат (между атомами  $n=0$ ,  $n=1$ ); новая «возмущённая» матрица коэффициентов взаимодействия  $A''_{nn'}$  отличается от исходной  $A_{n-n'}$  тем, что исчезает взаимодействие между атомами по обе стороны разреза, в то время как все остальные элементы матрицы остаются без изменения. Полагая  $\hat{A}' = \hat{A} + \hat{\Lambda}$ , мы получим для матрицы возмущения  $\hat{\Lambda} = \hat{A}' - \hat{A}$  следующее выражение, очевидное без дополнительных пояснений (в обозначениях (65)):

$$\hat{A}' = \left\| \begin{array}{cc|cc} \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 2\alpha + \beta & -\alpha & \\ \dots & -\alpha & \alpha + \beta - \beta' & \\ \hline & & & 0 \\ \hline & 0 & \alpha + \beta - \beta & -\alpha \dots \\ & & -\alpha & 2\alpha + \beta \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \right\|. \quad (70)$$

$$\hat{A} = \begin{vmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 2\alpha + \beta & -\alpha & 0 & 0 & \dots \\ \dots & -\alpha & 2\alpha + \beta & -\alpha & 0 & \dots \\ \dots & 0 & -\alpha & 2\alpha + \beta & -\alpha & \dots \\ \dots & 0 & 0 & -\alpha & 2\alpha + \beta & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}, \quad (70a)$$

$$\hat{\Lambda} = \begin{vmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & -\alpha - \beta_1 & \alpha & 0 & \dots \\ \dots & 0 & \alpha & -\alpha - \beta_1 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (70b)$$

В частности, в случае  $\beta = 0$ , как легко сообразить,  $\beta_1 = 0$  и матрица  $\hat{\Lambda}$  имеет вид \*)

$$\hat{\Lambda} = \begin{vmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & -\alpha & \alpha & 0 & \dots \\ \dots & 0 & \alpha & -\alpha & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}.$$

Ранг матрицы возмущения связан, очевидно, с числом соседей, взаимодействие между которыми мы должны учитывать.

Вычисление, подобное проведённому выше, даёт в этом случае дискретное значение

$$\omega^2 = z = \beta - \frac{\beta_1^2}{\alpha + \beta_1}, \quad (71)$$

лежащее слева от левой границы  $\beta$  интервала непрерывного спектра.

Амплитуды колебания, отвечающего этому дискретному собственному значению, затухают по мере удаления от границы цепочки:

$$\psi(n) = C \left( \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \right)^n; \quad n > 0. \quad (72)$$

При  $\beta = 0$ ,  $\beta_1 = 0$  непрерывный спектр начинается с нуля и никакой дискретной частоты, естественно, не получается.

Переходя к реальному случаю трёхмерного кристалла, ограниченного плоской границей раздела (кристаллического полупространства), выберем векторы периодов решётки  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$  таким образом, чтобы  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  лежали в плоскости границы. Тогда, рассматривая наличие границы как возмущение, подобно тому, как это

\*) В этом случае на свободном конце  $\alpha [\psi(0) - \psi(1)] = m\omega^2 \psi(0)$ .

было сделано для одномерной задачи, мы легко убеждаемся, что элементы матрицы возмущения  $\Lambda_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'}$  в уравнении типа (67) имеют разностный характер по отношению к компонентам  $\mathbf{R}, \mathbf{R}'$  в плоскости границы и «локальный» характер по отношению к третьим компонентам:

$$\Lambda_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{\sigma\sigma'} = \Lambda_{n_1 - n_1', n_2 - n_2', n_3 n_3'}^{\sigma\sigma'}, \quad (73)$$

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3.$$

Будем искать волновую функцию фонона (решение уравнения (67)) в виде

$$\begin{aligned} \psi^\sigma(\mathbf{R}) &= \chi^\sigma(n_3) e^{i(n_1 x_1 + n_2 x_2)}, \\ x_1 &= \vec{x} \mathbf{a}_1; \quad x_2 = \vec{x} \mathbf{a}_2. \end{aligned} \quad (74)$$

Это позволяет разделить переменные и записать уравнение для  $\chi^\sigma(n_3)$  в форме, соответствующей уже разобранной одномерной задаче:

$$\sum A_{n - n'}^{\sigma\sigma'}(x_1, x_2) \chi^{\sigma'}(n') - \omega^2 \chi^\sigma(n) = \sum \Lambda_{nn'}^{\sigma\sigma'}(x_1, x_2) \chi^{\sigma'}(n').$$

$$\text{Здесь } A_{n - n'}^{\sigma\sigma'}(x_1, x_2) = \sum_{n_1, n_2, n} A_{n_1, n_2, n}^{\sigma\sigma'} e^{i(n_1 x_1 + n_2 x_2)},$$

$$\Lambda_{nn'}^{\sigma\sigma'}(x_1, x_2) = \sum \Lambda_{n_1, n_2, nn'}^{\sigma\sigma'} e^{i(n_1 x_1 + n_2 x_2)}.$$

Таким образом, задавая значение волнового вектора в плоскости границы  $\vec{x} = (x_1, x_2)$ , мы получаем одномерное уравнение, в котором элементы матриц  $A_{n - n'}(\vec{x})$  и  $\Lambda_{nn'}(\vec{x})$ , в сущности, описывают взаимодействие между волнами, распространяющимися в слоях решётки, параллельных плоскости границы  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ . При фиксированных значениях  $\vec{x} = (x_1, x_2)$  спектр частот невозмущённой (бесконечной) решётки, как уже было показано, образует несколько непрерывных интервалов (ветвей). Предельные значения этих ветвей, отвечающие бесконечно длинным волнам в направлении, нормальном к плоскости границы, суть

$$\omega_0 = \omega(x_1, x_2, 0).$$

Таким образом, даже те ветви, которые соответствуют акустическим колебаниям, не начинаются с нулевых частот (что, впрочем, физически очевидно, поскольку наличие отличных от нуля значений  $x_1$  и  $x_2$  означает конечную длину волны в плоскости слоя).

Согласно сказанному ранее, наличие локального возмущения  $\Lambda_{nn'}(\vec{x})$ , описывающего границу кристалла, приводит к отщеплению от границ спектральных интервалов дискретных частот, положение которых зависит от значения плоского вектора  $\vec{x} = (x_1, x_2)$ . В частности, собственные значения, отщепляющиеся от акустических

ветвей, располагаются при всяком конечном  $\vec{x}$  слева от левой границы этих ветвей  $\omega_0 = \omega(x_1, x_2, 0)$ <sup>60</sup>.

Отделившиеся от ветвей непрерывного спектра частоты остаются дискретными лишь до тех пор, пока значение волнового вектора  $\vec{x}$  «поверхностной волны» фиксировано. Когда вектор  $\vec{x}$  пробегает все возможные значения, эти частоты образуют непрерывные «поверхностные ветви», сопутствующие в спектре частот кристалла обычным «объёмным ветвям». «Акустические» поверхностные волны в результате предельного перехода к континууму дают, как было показано в работе<sup>61</sup> на примере простой модели, хорошо известные релеевские волны. Наряду с ними в сложных решётках существуют, как это вытекает из всего сказанного, «оптические» поверхностные волны, не имеющие аналога в теории континуума<sup>60, 61</sup>.

Как известно, вследствие трансляционной симметрии только предельные частоты оптических ветвей являются оптически активными, т. е. нормальные колебания решётки могут обладать отличным от нуля электрическим моментом только в предельном случае бесконечно длинных волн. Таким образом, число частот инфракрасного спектра идеального кристалла не превышает  $3p - 3$ , так как ограничения, связанные с симметрией кристаллического класса, могут лишь уменьшить это число, приводя к совпадению предельных частот и потере оптической активности для некоторых из них. Аналогичные соображения трансляционной симметрии в направлениях, параллельных свободной поверхности, приводят к тому, что и для случая поверхностных оптических ветвей оптически активными могут оказаться лишь предельные частоты, отвечающие бесконечно длинным поверхностным волнам ( $x_1, x_2 = 0$ ). Наличие таких частот может приводить к появлению в инфракрасных спектрах поглощения и в спектрах комбинационного рассеяния кристаллов дополнительных спектральных линий<sup>68</sup>.

Так как амплитуды поверхностных волн очень быстро убывают вглубь кристалла, то интенсивность этих линий может оказаться сколько-нибудь заметной лишь в случае весьма развитой поверхности. С другой стороны, легко показать, что появление дискретных частот может быть связано не только со свободной поверхностью, но и с любым сколь угодно малым однородным нарушением периодической структуры решётки, локализованным вблизи какой-нибудь кристаллической плоскости. Так, например, граница между блоками в мозаичном кристалле или пластинчатом кристалле переменной структуры представляет собой нарушение именно такого типа. Толщина блоков достаточно велика для того, чтобы предложенное рассмотрение было применимо, по крайней мере, качественно. В то же время поверхности раздела между блоками повторяются довольно часто и число их весьма велико, так что интенсивность связанных с ними дополнительных спектральных линий может оказаться заметной. К сожалению,

в настоящее время отсутствуют какие-либо прямые экспериментальные данные по этому вопросу.

Изменение спектра колебаний вблизи свободной поверхности скаывается и на величине поверхностных значений термодинамических потенциалов. Метод, применимый для вычисления таких потенциалов, изложен в работе <sup>67</sup>. Отметим, наконец, что подобным же образом могут решаться неоднородные задачи статики и динамики кристаллического полупространства; в частности, решена задача, аналогичная задаче Бусинеска для дисконтинуума. Подобные задачи рассмотрены в работе <sup>68</sup>.

В заключение заметим, что подробно рассмотренные в первых двух параграфах электронные поверхностные уровни И. Е. Тамма, как это видно из всего вышеизложенного, могут рассматриваться как дискретные уровни, отщепившиеся от соответствующих энергетических полос вследствие возмущения, вносимого свободной поверхностью. Такое объяснение происхождения этих уровней представляется нам довольно естественным и позволяет для их качественного исследования воспользоваться рядом соображений, заимствованных из описанного метода локальных возмущений.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Тамм, *Sow. Phys.* **1**, 733 (1932).
2. И. Е. Тамм, *ЖЭТФ* **3**, 34 (1933).
3. R. de Kronig a. W. Penney, *Proc. Roy. Soc. A* **130**, 499 (1931).
4. А. А. Соколов, *Zeits. f. Physik* **90**, 520 (1934).
5. Э. М. Центер, *ЖЭТФ* **8**, 682 (1938).
6. С. Рыжанов, *Zeits.-f. Physik* **89**, 806 (1934).
7. А. А. Соколов, *ЖЭТФ* **6**, 807 (1936).
8. А. W. Maue, *Zeits. f. Physik* **94**, 717 (1935).
9. E. T. Goodwin, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **35**, 205 (1939).
10. W. Shockley, *Phys. Rev.* **56**, 317 (1939).
11. E. T. Goodwin, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **35**, 221, 232 (1939).
12. H. Statz, *Zeits. f. Naturforsch.* **5a**, 534 (1950).
13. M. J. O. Strutt, *Ergäbn. Math.* **1**, 24, 40 (1932).
14. Л. Д. Ландау, *Sow. Phys.* **3**, 664 (1933).
15. Я. И. Френкель, *Sow. Phys.* **9**, 158 (1936).
16. Д. И. Блохинцев, *ЖЭТФ* **6**, 1053 (1936).
17. Г. Е. Пикус, *ЖЭТФ* **22**, 331 (1952).
18. Г. Е. Пикус, «Влияние поверхностных состояний электронов на оптические и электрические свойства полупроводников и диэлектриков». Диссертация, Ленинградский гос. университет, 1954—1955 гг.
19. Г. Е. Пикус, *ЖЭТФ* **21**, 1227 (1951).
20. С. И. Пекар, *ЖЭТФ* **10**, 1210 (1940).
21. С. И. Пекар, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **5**, № 4—5, 422 (1941).
22. N. F. Mott, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **34**, 568 (1938).
23. Б. И. Давыдов, *ЖЭТФ* **9**, 451 (1939).
24. Б. И. Давыдов, *ЖЭТФ* **10**, 1342 (1940).
25. W. Schottky u. E. Spenke, *Wissenschaftl. Veröffentlichungen a. d. Siemens-Werken* **18**, 225 (1939).

26. А. И. Губанов, ЖТФ 20, 1287 (1950); ЖТФ 23, 675 (1953) (там же, см. дальнейшие ссылки).
27. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ 16, 959 (1946).
28. J. Bardeen, Phys. Rev. 71, 717 (1947).
29. С. И. Пекар, «Исследования по теории полупроводников», Диссертация, Киевский гос. университет (1941).
30. А. В. Иоффе, ЖЭТФ 15, 721 (1945).
31. В. И. Ляшенко и А. М. Павленко, ЖТФ 20, 854 (1950).
32. М. А. Кривоглаз и К. Б. Толпыго, ЖТФ 21, 417 (1951).
33. W. Meyerhof, Phys. Rev. 71, 727 (1947).
34. S. Benzer, J. Appl. Phys. 20, 804 (1949).
35. S. Benzer, Phys. Rev. 71, 147 (1947).
36. G. Pearson, Phys. Rev. 76, 459 (1949).
37. W. Taylor, N. Oddel, H. Fan, Phys. Rev. 88, 867 (1952).
38. W. Brattain a. W. Shockley, Phys. Rev. 72, 345 (1947).
39. W. Brattain, Phys. Rev. 72, 345 (1947).
40. W. Shockley a. G. L. Pearson, Phys. Rev. 74, 232 (1948).
41. W. Shockley, Pr. J. R. E. 40, 1365 (1952).
42. В. Е. Лашкарёв и В. И. Ляшенко, Сборник, посвящённый 70-летию акад. А. Ф. Иоффе. Изд. АН СССР, 1950 г.
43. В. Е. Лашкарёв, Изв. АН СССР 16, 203 (1952).
44. В. И. Ляшенко и И. И. Степко, Изв. АН СССР 16, 211 (1952).
45. В. И. Ляшенко, Труды ИФАН УССР, в. 4, 33 (1953).
46. В. И. Ляшенко и О. В. Снитко, Труды ИФАН УССР, в. 5, 65 (1954).
47. В. И. Ляшенко, О. В. Снитко и И. М. Семенюченко, Труды ИФАН УССР, в. 5, 77 (1954).
48. A. H. Smith, Phys. Rev. 75, 953 (1949).
49. J. J. Markham a. P. H. Miller, Phys. Rev. 75, 959 (1949).
50. С. Г. Калашников и Я. Е. Покровский, ЖТФ 22, 883 (1953).
51. J. W. Garnwelle a. C. A. Hosarth, Proc. Phys. Soc. 64 B, 488 (1951).
52. J. W. Thornhill a. K. Larc-Horovitz, Phys. Rev. 82, 762 (1951).
53. Я. Е. Покровский, ЖТФ 24, 1229 (1954).
54. Г. Е. Пикус, ЖЭТФ 27, 369 (1954).
55. Bardeen a. Marrison, Physica 20, 873 (1954).
56. В. И. Ляшенко, «Влияние поверхности на электрические свойства полупроводников», Диссертация, ИФАН УССР, Киев (1955).
57. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 17, 1017 (1947).
58. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 17, 1076 (1947).
59. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 18, 293 (1948).
60. И. М. Лифшиц и Л. Н. Розенцвейг, ЖЭТФ 18, 1012 (1948).
61. Л. Н. Розенцвейг, Учёные записки ХГУ, Труды физ.-мат. отд. 2, 19 (1950).
62. Lax M., Phys. Rev. 94, 1391 (1953).
63. G. F. Koster and J. S. Slater, Phys. Rev. 94, 1392 (1953).
64. G. F. Koster, Phys. Rev. 95, 1436 (1954).
65. G. F. Koster and I. S. Slater, Phys. Rev. 95, 1167 (1954).
66. И. М. Лифшиц и И. В. Обреимов, Изв. АН СССР, сер. физич. 12, 65 (1948).
67. И. М. Лифшиц, УМН 7, 170 (1952).
68. И. М. Лифшиц, Л. Н. Розенцвейг, Изв. АН СССР, сер. физич., 12, 667 (1948).

69. *Foroch. d. Phys.* IX (8) 61.  
 70. *Phys. Rev.* 120, 1212 (1944)