Том 112, вып. 4

ФИЗИКА НАШИХ ЛНЕЙ

537,31.33(023)

ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННОГО ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ *)

М. Коэн

Расчеты электронной плотности приводят к лучшему пониманию свойств твердых тел

Что сдерживает вместе атомы твердого тела? Где находятся электроны в твердом теле? Почему элементы и соединения существуют в виде определенных структур и почему твердые тела ведут себя как изоляторы. полупроводники и металлы? Каково объяснение оптических и электронных свойств твердых тел? Теоретики — специалисты по твердому телу задавали подобные вопросы в течение многих лет и в ряде случаев получили ответы. Некоторые из этих ответов возникли из грубых качественных объяснений результатов точных количественных расчетов, которые сейчас уже вошли в литературу (см. ¹). Теоретики обходились гораздо лучше с электронными свойствами, чем со структурными, и концентрировали свои усилия на первых. Недавно, однако, возрос интерес к исследованию структур, причем особое внимание уделяется свойствам химической связи в полупроводниках и изоляторах^{2,3}.

Возможно, частичной причиной непопулярности структурных проблем было то, что теоретики, занимающиеся твердым телом, редко работают в реальном пространстве. Успехи в понимании электронных свойств твердых тел объяснялись главным образом использованием зонной теории 1. из которой можно найти энергетический спектр Е (k) электрона в твердом теле как функцию электронного волнового вектора k. Зависимость E (k) может быть использована для получения информации об отклике твердых тел на внешние электрические и магнитные поля (и на другие внешние воздействия) в области низких частот, в оптическом и высокочастотном диапазонах. Фактически этот подход был настолько успешным, что большинство теоретиков — специалистов по твердому телу получили образование на языке пространства волновых векторов (т. е. импульсного, или обратного, пространства). Поэтому они часто отказывались от роскоши рассматривать пространственное представление интересовавших их волновых функций. Недавно, однако, расчеты зонной структуры стали настолько совершенными, что электронные волновые функции, получающиеся из этих расчетов, достаточно точны, чтобы дать надежные значения

^{*)} Marvin L. Cohen, Electronic Charge Densities in Semiconductors, Science 179 (4079), 1189 (23 March 1973). Перевод М. В. Садовского. Марвин Л. Коэн — профессор физики Калифорнийского университета в Беркли,

[€]ША.

для плотности вероятности распределения электронов в твердых телах ⁴. Такой успех объясняется улучшением больших компьютеров и использованием теоретиками экспериментальных данных для совершенствования расчетов ⁵. Последняя причина наиболее важна, так как оказывается возможным использовать оптические данные для очень точного определения атомных потенциалов. Эти потенциалы затем используются для расчетов $E(\mathbf{k})$ и волновых функций.

Получающиеся плотности электронного заряда в твердых телах, так же как в случае молекул⁶, дают модели в реальном пространстве, которые, как можно надеяться, приведут к новым представлениям. Они также делают возможными расчеты (например, химической связи), которые нельзя столь просто провести другими методами.

Ниже я кратко опишу основы теории, приведу графики электронных плотностей, иллюстрирующие свойства ковалентных и ионных связей, и подвергну обсуждению соотношение между типом химической связи и кристаллической структурой для нескольких простых структур. Я рассмотрю также вопросы, поставленные в начале статьи.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ, ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЫ И ПЛОТНОСТЬ ЗАРЯДА

Чтобы получить распределение зарядовой плотности и волновые функции, необходимо рассчитать зонную структуру E (k). Это может быть сделано несколькими методами; мы же использовали метод псевдопотенциалов ⁵. Теория псевдопотенциала основана на разделении электронных состояний на состояния, принадлежащие кору («сердцевине» — соге), имеющие характеристики атомных состояний, и на валентные состояния, в которых электроны являются подвижными. Например, в случае натрия электроны в состояниях 1s, 2s и 2p представляют собой электроны кора, которые, по предположению, не деформируются и тождественны для атомов натрия независимо от того, образуют оци газ или твердое тело. Однако валентные 3s-электроны в твердом теле свободно «бродят» по кристаллу, практически не встречая препятствий, чем обусловливается высокая проводимость и металлический характер натрия. Для кремния кор такой же, как и для натрия, но два 3s- и два 3p-валентных электрона до некоторой степени сконцентрированы в связях между атомами кремния.

Такая модель твердого тела иллюстрирует основную проблему в расчетах зонной структуры. Возле коров потенциалы сильны и быстро меняются. Электронные энергетические уровни подобны электронным энергетическим уровням в атоме. Между корами потенциал сравнительно слаб и медленно меняется, так что волновые функции напоминают волновые функции для свободного электрона, т. е. плоские волны. Соответственно у нас нет хорошего базиса, по которому можно было бы разлагать волновые функции. Атомные функции хороши для электронов кора, которые не представляют большого интереса, так как твердотельные эффекты связаны с валентными электронами. £ другой стороны. плоские волны, на первый взгляд, совершенно не приспособлены для представления истинных валентных состояний в твердом теле, в особенности вблизи кора.

Было предложено несколько успешных методов решения этой проблемы. Теория псевдопотенциала выросла из одного из них, а именно из метода ортогонализованных плоских волн (ОПВ-метод)⁷. Центральная идея ОПВ-метода состоит в том, что в качестве базисной волновой функции следует взять функцию типа плоской волны, но сконструированную таким образом, чтобы она была ортогональна состояниям кора. Поскольку волновая ОПВ-функция ортогональна всем лежащим ниже по энергиям состоянням кора, она ведет себя вблизи кора так, как если бы она представляла следующее атомное состояние. Вне кора она выглядит как плоская волна. Это как раз то, что нам нужно. В этом месте и появляется псевдопотенциал. Можпо непосредственно описать на языке потенциала влияние той части волновой ОПВ-функции, которая обеспечивает ортогональность к кору ⁵. Соответствующий потенциал — отталкивающий, так как ортогонализованные члены в волновой функции помогают удержать электроп вне кора. Этот отталкивающий потенциал сокращает значительную часть сильного притягивающего потенциала кора, оставляя результирующий слабый псевдопотенциал.

В этом суть теории псевдопотенциала. Оказывается возможным оправдать существование слабого потенциала, который может быть использован для расчета энергетических уровней валентных электронов в твердом теле. Волновые функции, полученные с помощью псевдопотенциала, эквивалентны реальным волновым функциям вне кора, но вблизи кора они не обладают сильными осцилляциями, характерными для истинных волновых функций. Тем не менее сила метода состоит в том, что собственные значения энергии не являются псевдоэнергиями, а совпадают с собственными значениями, получающимися с использованием истинных волновых функций. Таким образом, волновые функции, рассчитанные с помощью псевдопотенциала, очень хорошо описывают электроны везде, кроме области вблизи ко́ров.

Следующий вопрос, который возникает, — как получить псевдопотенциал для кристалла в целом? Псевдопотенциал кристалле может быть сконструирован из псевдопотенциалов для отдельных атомов и структурного фактора, который помещает потенциалы в соответствующие им позиции в кристалле. Структурный фактор может быть получен с помощью рентгеноструктурного анализа кристалла. Удобно также использовать фурье-образ псевдопотенциала, т. е. псевдопотенциал в обратном пространстве. Из-за периодичности твердого тела достаточно знать атомный псевдопотенциал только для определенных значений волнового вектора, которые совпадают с векторами обратной решетки G. Поскольку псевдопотенциал слаб и мы не интересуемся его величиной вблизи кора, ряд Фурье может быть оборван на сравнительно малых волновых векторах. Например, только три первых коэффициента (форм-фактора), V(G), оказываются необходимыми для описания энергетического спектра кристаллов типа германия или кремния в структуре типа алмаза, в силу чего проблема сводится к определению V (G) для атомов. V (G) могут быть либо получены из расчетов с помощью атомных волновых функций, либо же найдены из эксперимента 5. Последний метод более точен и иногда называется методом эмпирического псевдопотенциала (ЭПМ)^{5,8}. Я кратко опишу ЭПМ с упором на его использование в случае полупроводников и изоляторов, хотя он может быть использован и для металлов. Можно получить V (G), например, из оптических данных. V (G), полученные с помощью атомных волновых функций либо подгонкой оптических данных для атомов, рассматриваются как приближенные. Эти приближенные форм-факторы затем используются при решении уравнения Шрёдингера, определяющего зонную структуру Е (k). Когда зонная структура найдена, ее можно использовать для расчета зависящего от частоты оптического коэффициента отражения R (ω). Кривые R (ω) обычно обладают структурой, соответствующей запрещенным зонам в спектре Е (k). Рассчитанный коэффициент R () сравнивается с измеренным. Обычно главная оптическая структура аналогична на обеих кривых, но теоретическая кривая смещена относительно экспериментальной, а это означает, что ширина запрещенных зон $E(\mathbf{k})$ определена не совсем верно. Из анализа $E(\mathbf{k})$

713

и $R(\omega)$ оказывается возможным найти запрещенные зоны, ответственные за наблюдаемую структуру, так же как их зависимость от V(G); V(G)затем изменяют до тех пор, пока не достигается согласие; тогда получается правильный псевдопотенциал и анализ оптических данных в качестве побочного продукта. Часто используются другие экспериментальные данные, кроме оптических, но оптические данные наиболее удобны.

Когда определены V (G) и рассчитана E (k), можно определить волновые функции и использовать их для расчетов электронной плотности заряда. Детали и результаты последних расчетов описываются ниже.

Начнем с полупроводников, относящихся к IV группе периодической таблицы, имеющих структуру типа алмаза (рис. 1). Примитивная ячейка Ge содержит два атома, а каждый атом имеет четыре валентных электрона,



Рис. 1. Кристаллическая структура алмаза⁹.

вследствие чего имеется восемь валентных электронов в ячейке. Если мы рассмотрим $E(\mathbf{k})$ для Ge, энергетические уровни разделятся на зоны. В каждой зоне имеется место как раз для двух электронов (со спином вверх и спином вниз) на ячейку. В структуре типа алмаза — два атома в ячейке и имеется запрещенная зона в области энергий между четвертой и пятой зонами. Восемь валентных электронов занимают четыре зоны, расположенные ниже щели, и эти зоны называются соответственно валентными зонами. Именно запрещенная зона (энергетическая щель) обусловливает необычайно полезные

свойства полупроводников (используемые, например, в транзисторе).

Если мы ограничиваемся столбцом периодической таблицы, соответствующим Ge, то можем построить соединения с восемью валентными электронами, аналогичные Ge. Арсенид галлия — одно из таких соединений. Он имеет кристаллическую структуру, схожую со структурой типа алмаза у Ge (см. рис. 1), если два атома Ge в примитивной ячейке заменяются на один атом Ga и один атом As. Получающаяся структура называется структурой типа цинковой обманки. Снова имеется восемь валентных электронов — три от Ga и пять от As. Существует много подобных полупроводников типа A_{III}B_V, составленных из элементов III и V групп и относящихся к одному столбцу периодической таблицы. Другое соединение, относящееся к столбцу германия, — селенид цинка. Это вещество типа A_{II}B_{VI} также имеет восемь валентных электронов (два от Zn и шесть от Se) и образует структуру типа цинковой обманки.

Вернемся к рассмотрению плотности электронного заряда. Оказывается возможным рассчитать не только суммарную плотность заряда восьми валентных электронов, т. е. четырех валентных зон, но и плотность заряда ρ_n , относящуюся к каждой из зон по отдельности (n — индекс зоны). Решение уравнения Шрёдингера с псевдопотенциалом дает E_n (**k**) и $\Psi_{n\mathbf{k}}$ (**r**) для каждой зоны, где $\Psi_{n\mathbf{k}}$ (**r**) — волновая функция состояния **k** в зоне n. Чтобы получить плотность заряда n-й зоны, необходимо вычислить

$$\rho_n(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{k}} |\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \qquad (1)$$

где суммирование проводится по всем значениям k в зоне n, a e — заряд электрона.

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ЗАРЯДА

Поскольку ρ (**r**) — функция в трехмерном пространстве, изображать результаты удобно на плоскости. Подходящей плоскостью, содержащей два атома примитивной ячейки¹, является плоскость (110), показанная

на рис. 2. Кривые постоянной плотности ρ (r) в этой плоскости образуют линии, подобные горизонталям на топографических картах. ρ (r) изображается в единицах e/Ω , где Ω — объем примитивной ячейки ($\Omega = a^{3}/4, a$ — постоянная решетки).

На рис. З показана вычисленная плотность заряда четырех валентных зон Ge — это полная плотность заряда четырех валентных электронов Ge. Ковалентная природа химической связи в Ge видна явно: плотность заряда возрастает посредине между двумя атомами Ge. Контуры, представляющие заряд на связи, хорошо локализованы и имеют яйцевидную форму с радиусом порядка одной четверти расстояния между атомами Ge — Ge (примерно 2,45 Å). Контуры для вклада от электронов кора не показаны. Они дали бы очень высокую концентрацию электронов вблизи точек, где расположены атомы Ge. Радиус кора для Ge порядка одной



Рис. 2. Три примитивные ячейки (наименьшие ячейки для гранецентрированной кубической структуры¹), показывающие положение атомов (A и B).

Пересечение плоскости (110) с центром ячейки показано штриховыми линиями. Плоскость (110), ограниченная ее пересечением с примитивной ячейкой, будет использоваться для представления плотности заряда.

пятой расстояния Ge — Ge. Радиус кора оценивался как радиус сферы, содержащей 80% самой внешней из электронных оболочек кора Ge (с использованием атомных волновых функций).

Чтобы продемонстрировать почти свободный характер состояний в зоне проводимости, на рис. 4 показана гипотетическая плотность заряда



Рис. 3. Полная плотность заряда валентных электронов (в единицах электронного заряда *е* на примитивную ячейку) для Ge в плоскости (110).

Радиус кора Ge (не показан) равен 0,20 расстояния Ge-Ge. Это - радиус сферы, содержащей 80% самой внешней оболочки кора.

пятой зоны Ge, если бы она была заполнена. В результате мы видим постоянную плотность заряда, как будто электроны полностью свободны. Небольшое количество линий на рис. 4 показывает, что распределение плотности заряда почти однородно с небольшой концентрацией заряда на узлах, где расположены атомы, тогда как в области связей концентрации заряда нет. Следовательно, состояния в первой зоне проводимости напоминают состояния свободных электронов со слегка антисвязывающим характером. Валентные электроны, таким образом, образуют связывающий заряд



Рис. 4. Гипотетическая плотность заряда для первой зоны проводимости Ge.

и ковалентную связь, в то время как электроны, возбужденные в зону проводимости, почти свободны и способны переносить через кристалл электрический и тепловой токи.

В GaAs валентные электроны образуют частично ковалентную, частично ионную связь. Интересно изучить вклад электронов различных зон



Рис. 5. Плотность заряда валентных электронов зоны 1 в GaAs. Радиусы коров для Ga и As равны 0,23 и 0,18 расстояния Ga—As. Эти радиусы определяются сферами, содержащими 80% самой внешней оболочки кора.

в эт у связь. Соответствующие эффекты легче понять, если рассмотреть воображаемый кристалл, используя восемь валентных электронов и ионы (ко́ры) Ga³⁺ и As⁵⁺. Поместив коры в соответствующие узлы решетки, мы добавим валентные электроны попарно, заполняя каждый раз по одной валентной зоне. Результаты показаны на рис. 5—9. На рис. 5 ко́ры As⁵⁺ притягивают первую пару валентных электронов, оставляя слабо притягивающие ионы Ga³⁺ почти «голыми». Соответствующее распределение подобно атомной s-оболочке вокруг кора As, и эти электроны приводят к тому, что ионы As выглядят словно коры типа As³⁺. В зоне 2 (см. рис. 6) электроны распределяются более ковалентным образом с примесью состояний s- и p-типа, так как коры теперь выглядят примерно одинаково притягивающими. В зонах 3 и 4 (см. рис. 7 и 8) ковалентный заряд явно



Рис. 6. Плотность заряда валентных электронов для зоны 2 в GaAs.



Рис. 7. Плотность заряда валентных электронов для зоны 3 в GaAs.



Рис. 8. Плотность заряда валентных электронов для зоны 4 в GaAs.



Рис. 9. Полная плотность заряда валентных электронов в GaAs — сумма валентных зон 1—4.

виден, однако здесь имеется некоторый сдвиг заряда к иону As. Эти состояния — *р*-тица, и заряд в основном сконцентрирован между корами. В полной плотности заряда (рис. 9) плотности зарядов от отдельных зон складываются и образуют частично ковалентную, частично ионную связь. Заряд ковалентной связи смещен к атому As.

В ZnSe ионы Zn и Se имеют заряды +2 и +6 соответственно. Поэтому тенденция к ионной связи, показанная выше при переходе от Ge к GaAs, еще сильнее в ZnSe. Значительная часть заряда концентрируется вокруг иона Se, но некоторый ковалентный заряд остается на связи. Это показано



Рис. 10. Полная плотность заряда валентных электронов ZnSe — сумма валентных зон 1--4. Радиусы коров Zn и Se равны 0.24 и 0.15 расстояния Zn--Se. Эти радиусы определяются сферами, содержащими 80% самой внешней оболочки кора.

для полной плотности заряда на рис. 10. Заряд ковалентной связи расположен близко к иону Se и показан как возрастание плотности заряда над большим фоном в этой области.

Вещества типа Ge, GaAs и ZnSe образуют интересную последовательность для изучения химической связи. Константы решетки и волновые функции электронов кора примерно одинаковы для всех трех, и только валентные электроны вызывают разницу в свойствах связи. Последовательность, состоящая из серого олова, антимонида индия и теллурида кадмия, в этом смысле аналогична, и расчеты ⁴ для этой группы полупроводников приводят к результатам, аналогичным тем, которые получаются для веществ из столбца германия.

Тенденция к более ионной связи при переходе от Ge к GaAs и ZnSe явно представлена на графиках плотности заряда. Ионная связь характеризуется увеличением заряда вокруг аниона и сокращением заряда на ковалентной связи между ионами. Именно заряд ковалентной связи считается ответственным за стабильность тетраэдрической структуры рассматриваемых соединений. Но если происходит полная передача заряда и система может рассматриваться как собрание заряженных ионов (подобно NaCl), то тетраэдрическая структура с четырьмя ближайшими соседями неустойчива по отношению к структуре с шестью ближайшими соседями типа каменной соли NaCl.

Чтобы изучить роль ковалентных связей, полезно ввести меру величины электронного заряда на связи. Это не просто, так как плотность заряда фона меняется и заряд на связи Z_b определен не совсем точно. С такой оговоркой в качестве предостережения мы можем вычислить Z_b , интегрируя плотность заряда по подходящей области:

$$Z_b = \sum_n \int \left[\rho_n \left(\mathbf{r} \right) - \rho_0 \right] d^3 r, \qquad (2)$$

где ρ_0 — плотность заряда на самом внешнем замкнутом контуре плотности заряда на связи в каждой валентной зоне. Интегрирование проводится численно по объему, ограниченному этим контуром. Значения Z_b (в единицах *e*) суть 0,146 для Ge, 0,080 для GaAs и 0,026 для ZnSe. Аналогичные вычисления для столбца серого олова дают 0,123 для Sn, 0,091 для InSb и 0,027 для CdTe. Эти значения должны рассматриваться как приблизительные по причинам, обсуждавшимся выше.

Поскольку заряд на связи Z_b , согласно предположениям, связан с ковалентной природой этих кристаллов, мы сравнили эту величину с оценками ионности или ковалентности, используя шкалу ионностей по Филлипсу и Ван-Вехтену (см. ², ³) или по Полингу ¹⁰. В обозначениях

Филлипса ² ионность f_i может меняться от 0 до 1. Значение $f_i = 0$ соответствует полностью ковалентному кристаллу (такому, как С, Si, Ge или олово Sn), в то время как $f_i = 1$ подразумевает полностью ионный кристалл без примеси ковалентной связи. Шкала Филлипса — Ван-Вехтена основана на оценках средней энергетической щели в полупроводниках и изоляторах с восемью валентными электронами (т. е. в системах, которые мы и рассматриваем). Шкала Полинга используется в более широкой области; мы здесь используем значения ионностей по шкале Полинга, данные Филлипсом².

Интересно отметить, что анализ 68 бинарных кристаллов с во-



Рис. 11. Заряд на связи как функция ионности.

Заряд на связи — в единицах е на связь (см. текст).

семью валентными электронами показывает, что существует критическое значение ионности $f_c = 0.785 \pm 0.01$ (шкала Филлипса – Ван-Вехтена), которое разделяет более ковалентные кристаллы с тетраэдрической структурой (алмаз, цинковая обманка и структура типа вюрцита) от более ионных кристаллов со структурой с шестью ближайшими соседями (структура типа каменной соли). Хотя это значение fc чисто эмпирическое, не так трудно качественно понять природу зависимости структуры от f_i. Ожидается, что для $f_i = 0$ заряд ковалентной связи стабилизирует тетраэдрическую структуру, или, в терминах орбиталей, sp³-гибридизация приводит к тетраэдрически направленным ковалентным связям. Когда f_i становится большим, Z_b становится малым, и тетраэдрическое упорядочение теряется. Фактически связь становится электростатической, упорядочение с шестью ближайшими соседями оказывается предпочтительней. Следует ожидать из качественных соображений, что переход от одной структуры к другой должен происходить, когда Z_b близок к нулю. (Реальное значение имеет, конечно, соотношение свободных энергий для различных структур, но оно до сих пор еще не было рассчитано.)

На рис. 11 построен график вычисленного нами Z_b в зависимости от f_i по шкале Филлипса — Ван-Вехтена и по шкале Полинга. Начнем со шкалы Филлипса — Ван-Вехтена. Если точки для ряда Ge, GaAs и ZnSe связаны гладкой кривой и экстраполированы к нулю, то эта кривая пересекает ось абсцисс при $f_i = 0.78$. Аналогичная кривая для Sn, InSb и CdTe экстраполируется к $f_i = 0.79$. Такие значения получаются при приближении Z_b к нулю. Если сравнить эти значения с эмпирическим значением $f_i = f_c =$

= 0,785 ± 0,01, то убеждаемся в отличном согласии этих величин. Учитывая степень точности вычислений и тот факт, что структурный переход, возможно, происходит до того, как Z_b становится равным пулю, отличное согласие этих значений представляется случайным.

Если использовать шкалу Полинга, то значения ионностей для $Z_b = 0$ суть 0,80 для столбца Ge и 0,61 для столбца Sn. Критическая



Рис. 12. Полная плотность заряда валентных электронов для кубического ZnS (структура пинковой обманки) — сумма валентных зон 1—4 в плоскости ($\overline{110}$).

ионность (по определению Филлипса²) по шкале Полинга равна 0,80. Значение, получающееся для столбца Sn, оказывается низким, что, по-випимому, означает лучшее согласие со шкалой Филлипса — Ван-Вехтена рассматриваемых кри-

для

хода

ОT



Рис. 13. Полная плотность заряда валентных электронов для гексагонального ZnS (структура вюрцита) — сумма валентных зон 1-8 в плоскости (110).

Линии соответствуют в точности $\Delta \rho = 3.7$ вплоть до $\rho = 62.9$. Линии для $\rho > 62.9$ выбраны без фиксированного $\Delta \rho$ для иллюстрации асимметрии ρ (г).

каменной соли — пример той информации, которая может быть получена из графиков Другой плотности заряда. интересный подход к рассмотрению соотношения между плотностью электронного заряда и кристаллической структурой состоит в сравнении электронной плотности, рассчитанной для одной структуры, с электронной плотностью, рассчитанной для того же соединения в другой структуре 11, 12. Цель этого в том, чтобы попытаться найти различия в электронных конфиможно гурациях, которые было бы приписать структурным различиям, и найти какие-либо связи между элек-

сталлов. Связь Z_b с f_i и с вычисленным значением критической ионности для пере-

структуры к структуре типа

тетраэдрической

Сульфид цинка — идеальный тронной конфигурацией и структурой. кандидат для такого рассмотрения, поскольку это соединение существует в структурах типа цинковой обманки (кубическая) и вюрцита (гексагональная). Обе эти структуры тетраэдрически упорядочены, а первые и вторые ближайшие соседи располагаются в одних и тех же позициях для обеих структур.

Структурные различия действительно влияют на электронную конфигурацию. В случае структуры типа цинковой обманки четыре ближайших соседа имеют одинаковое окружение. Однако в вюрците это не так, и из-за этого возникает асимметричное распределение заряда возле атомов серы. Это лучше всего видно при рассмотрении графиков ρ (r) для кубического ZnS в плоскости (110) (рис. 12), и для гексагонального ZnS в плоскости (110) (рис. 13). Здесь плотность заряда изображается в единицах электронного заряда на примитивную ячейку (два иона для цинковой обманки и четыре иона для вюрцита); структура вюрцита предполагается имеющей идеальное отношение параметра элементарной ячейки с/a.

Электронная плотность для кубического ZnS (см. рис. 13) весьма близка к плотности для ZnSe (см. рис. 10), как и следует ожидать, но в гексагональном случае вертикальная связь имеет максимум о, равный примерно 76, в то время как диагональная связь имеет максимум порядка 75. В дополнение к асимметрии в величине плотности заряда на диагональной и вертикальной связях, зарядовая плотность в ZnS имеет «вздутие», т. е. максимум в плотности заряда находится не на оси между ионами Zn и S. Это вздутие возникает из-за асимметрии в предполагаемой структуре и может быть предсказано на основе классической электростатики. Смещение заряда означает возможность электронной поляризации в рассматриваемом кристалле вюрцита с идеальным отношением с/а. Поскольку такая поляризация и идеальное отношение с/а никогда не наблюдаются в реальных кристаллах вюрцита, возникает искушение предположить, что природа наблюдаемого неидеального значения с/а связана со сдвигом атомов из их идеальных положений для компенсации поляризации, возникающей в идеальном случае. Если причина неидеального отношения с/а в этом, то оказывается возможным вычислить наблюдаемое отношение с/а. рассчитав c/a, необходимое для получения нулевой поляризации.

ИТОГИ, НОВЕЙШИЕ РАБОТЫ И СЛЕДСТВИЯ

В этом разделе я вернусь к вопросам, поставленным в начале статьи, дам некоторые ответы и кратко опишу недавние результаты и текущую работу, касающуюся этих вопросов. Пока еще нет полных и детальных ответов на все вопросы, но в некоторых случаях многое может быть сказано для прояснения физической ситуации.

Распределение электронов в твердом теле может быть описано, по крайней мере в первом приближении, с помощью графиков для плотности заряда. Я полагаю, что улучшенные расчеты с лучшими псевдопотенциалами и волновыми функциями изменят расчеты, представленные здесь, но, как я надеюсь, только в деталях. Наши расчеты для твердых тел, когда мы имеем дело с 10²³ частицами в кубическом сантиметре, находятся на более примитивной стадии, чем расчеты для атомов или молекул ⁶, где уточнения ожидаются только в очень тонких деталях. Улучшение экспериментальных методик должно дать более точные значения форм-факторов псевдопотенциала. В самом деле, измерения оптического отражения с модуляцией длины волны использовались для получения более тонких деталей зонной структуры InSb ¹³. Плотность заряда, полученная из этих расчетов, очень близка к представленной здесь, а заряд на связи лишь слегка уменьшается, что делает кривые рис. 11 более линейными. Следует ожидать изменения именно такого рода.

1/2 11 УФН, т. 112, вып. 4

Другой аспект, связанный с вопросом о распределении заряда, -это область веществ, к которым применимы такие расчеты. Я описал работы по кристаллам типа алмаза, цинковой обманки и вюрцита. Расчеты проводились также для PbTe¹⁴ и NaCl¹⁵ в структуре типа каменной соли и лля других материалов типа цинковой обманки. Металлы также рассматривались, например, алюминий ¹⁶, благородные металлы и карбиды переходных металлов, такие, как NbC. Графики плотности заряда для металлов показывают гораздо более ровный рельеф, чем в полупроводниках. Например, плотность о (г) для Ge изменяется от 1 до 27 со средним значением 8, в то время как для Al она лежит между 1,7 и 3,4 со средним значением 3. Могут спросить о соответствии между теоретическим распределением электронов и экспериментальными результатами. Первые эксперименты, которые приходят на ум, связаны с рентгеновскими методиками. Проблема оказывается сложной. Если твердое тело описывается как супернозиция атомов и атомные волновые функции используются для объяснения рентгеновских данных, обнаруживаются только малые отклонения. Эти малые отклонения служат тестом корректности расчетов. В случаях, когда рентгеновские данные считались надежными, сравнение выявило довольно сносное согласие теории с экспериментом (см., например, детальное рассмотрение Al в работе ¹⁶). Новые экспериментальные методики, такие, как комптоновское рассеяние рентгеновских лучей, могут дать более определенные тесты для полупроводников. Сравнение ρ (r), полученных методом псевдопотенциала, с значениями, полученными другими теоретическими методами расчета волновых функций, такими, как ОПВ-метод, дает хорошее согласие результатов.

Вопросы относительно оптических электронных свойств в значительной степени получили разрешение в терминах энергетических зонных структур, и эта область теории вполне завершена. Я полагаю, что расчеты плотности заряда мало что дадут здесь непосредственно, но могут быть важными с точки здения выработки основных концепций. Например, главные особенности оптического спектра Ge могут быть поняты путем рассмотрения электронных переходов между заполненными и пустыми состояниями в зонах. Когда E_n (k) известно, анализ оптического отражения проводится путем соотнесения пиков отражения с переходами между зонами п и п' в конкретной точке k-пространства зоны Бриллюэна¹. Анализ такого рода весьма эффективен и обычно полностью удовлетворяет теоретика специалиста по твердому телу. Тем не менее таким образом мы не получаем физической картины, показывающей, где электрон находится или куда он переходит в реальном пространстве. Если в качестве примера рассмотреть отражение в Ge, графики плотности заряда показывают, что первый прямой оптический переход с энергией 1 эв в качестве начального состояния имеет электрон, концентрирующийся на связи (между атомами), а в качестве конечного состояния — электрон на одном из атомов. Следующий пик по энергиям при 2,2 эв (А-пик) аналогичен, с той лишь разницей, что конечное состояние слегка сильнее размазано. Главный пик в спектре Ge (Σ — <u>Δ-пик при 4,3 *эв*</u>) имеет в качестве начального состояния электрон, сконцентрированный на связи, а конечное состояние — размазанное по ячейке с почти постоянной плотностью. Такие картины состояний в реальном пространстве могут привести к новому пониманию физики оптических свойств. Можно использовать этот подход и для изучения зависимости оцтических сцектров от структуры или от отсутствия таковой, как в случае аморфных полупроводников.

Теоретики, работающие в k-пространстве, могут извлечь пользу из графиков плотности заряда и волновых функций в реальном пространстве для других расчетов. Поскольку могут быть построены волновые функции, связанные с определешной точкой в k-пространстве, электронные свойства (такие, как зависимость энергетических состояний от давления) можно представить наглядно способом, аналогичным использованному при рассмотрении оптических спектров. Такой подход может привести к более совершенным расчетным методам; папример, всегда проявлялся интерес к использованию функций Ванье в качестве базиса при описании электронных состояний твердых тел. Эти волновые функции локализованы в реальном пространстве. Плодотворным тестом применимости такого метода было бы сравнение состояний Ванье с волновыми функциями в реальном пространстве, полученными из зонных расчетов.

Недавнее достпжение теории может сделать расчеты, описанные выше (в частности, для плотности заряда), гораздо более простыми и дешевыми. При построении ρ (**r**) мы использовали мпого точек в **k**-пространстве, где вычислялась функция $\Psi_{\mathbf{k}}$ (**r**) для последующей подстановки в уравнение (1). Можно показать ¹⁷, что аккуратные расчеты ρ (**r**) (с точностью порядка 1%) могут быть выполнены с использованием пебольшого числа точек в **k**-пространстве. Эти точки должны выбираться определенным образом. а плотность заряда, связанная с этими точками, должна быть определенным образом усреднена. Такая схема рассмотрения сокращает работу и машинное время, необходимое для расчетов плотности заряда *).

Возвращаясь к вопросам о происхождении наблюдаемых структур твердых тел и химической связи в твердых телах, отметим пекоторые подходы, использующие изучение электропного распределения. Примерами являются расчеты перехода от тетраэдрического упорядочения к упорядочению с шестью ближайшими соседями, картины ковалентного и ионного распределения электронов и изменения в электронной плотности при переходе от структуры ципковой обманки к структуре типа вюрцита. Эти результаты в некоторых случаях носят только качественный характер, но и проблемы эти сложны, так как разница в энергиях между двумя возможными структурами крайне мала в масштабе энергий, рассматриваемых при зонных вычислениях. Недавно выполнялась некоторая работа по структурам и связи в NaCl в структуре каменной соли и гипотетической структуре типа цинковой обманки ¹⁵, а также в веществах IV группы ¹⁸. Эти рассмотрения привели к некоторому полиманию вопроса, почему NaCl существует в структуре каменной соли, в то время как GaAs предпочитает структуру типа цинковой обманки. Были предприняты попытки объяснить происхождение ковалентной связи и ее силу при переходе от углерода (алмаза) к серому олову 18.

Случай алмаза особенно интересен. Поскольку углерод имеет простой (1s)²-кор (без *p*-состояний), алмаз представляет собой трудный случай для теории псевдопотенциала, где ортогональность валентных состояний к состояниям кора обеспечивает отталкиванис валентных состояний от кора. Валептные электропы должны быть рассмотрепы особенно аккуратно, и именно эти электроны играют главную роль в образовании ковалентной связи. Предварительное рассмотрение привело к некоторым интересным эффектам ¹². Заряд на связи оказывается в алмазе более размазанным. и, в противоположность Si и Ge, минимум потенциала. по-видимому, смещен от середины прямой, соединяющей соседние атомы, в силу чего имеются два провала в потенциале и, возможно, два бугра в плотности заряда. (Предварительные расчеты показывают, чго эти бугры малы и главной особенностью остается размазанность заряда.) Если в углероде искусственно сместить потенциалы ближе друг к другу так, чтобы минимумы совпали, то межатомное расстояние приближается к межатомному рас-

^{*)} По этому поводу см. также работу 19*. (Прим. перев.)

стоянию у графита. Возникает искушение считать, что это любопытное поведение потенциала углерода, в отличие от потенциалов Si и Ge, является причиной, по которой углерод образует множественные связи и существует во многих органических веществах. Мои утверждения об углероде носят спекулятивный характер, но они иллюстрируют тот тип утверждений, который может оказаться полезным при изучении кристаллической структуры с помощью графиков плотности заряда. Я полагаю, что гораздо больщий объем работы еще будет выполнен в этой области, что приведет к теории структур, основанной на электронной плотности заряда.

Побочным продуктом расчетов зарядовой плотности является использование соответствующих графиков при обучении. Полезно «VВИдеть» ковалентную связь и изменения, происходящие при переходе от ковалентной связи к ионной. Я надеюсь, что эти картины дадут полезный фундамент для будущих исследований химической связи и электронной структуры твердых тел.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., Физматгиз, 1962.
 J. С. Рhillips. Science 169, 1035 (1970); Rev. Mod. Phys. 42, 317 (1970).
 J. C. Phillips, J. A. Van Vechten, Phys. Rev. Lett. 22, 705 (1969).
 J. P. Walter, M. L. Cohen, Phys. Rev. B4, 1877 (1971).
 M. L. Cohen, V. Heine, Sol. State Phys. 24 (1970).
 A. C. Wahl, Science 151, 961 (1966).
 C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
 M. L. Cohen, T. K. Bergstresser, ibid. 141, 189 (1966).
 W. Shockley, Electrons and Holes in Semiconductors, N.Y., Van Nostrand, 1050. 1050.
- 10. Л. Паулинг, Природа химической связи, М., ИЛ, 1947. (Значения монности по шкале Йолинга, использованные здесь, взяты у Филлипса².) 11. J. D. Joannopoulos, M. L. Cohen (готовится к нечати).
- 12. M. L. C o h e n, Proc. of the 11th Intern. Conference on the Physics of Semiconduc-
- tors, Warsaw, Polish Scientific Publishers, 1972, p. 731.
 13. C. Varea de Alvarez, J. P. Walter, R. W. Boyd, M. L. Cohen, J. Phys. Chem. Sol. 12, 303 (1973).

- Phys. Chem. Sol. 12, 305 (1975).
 Y. M. Tsang, M. L. Cohen. Sol. State Comm. 10, 871 (1972).
 Y. W. Tsang, M. L. Cohen (готовится к цечати).
 J. P. Walter, C. Y. Fong, M. L. Cohen, Sol. State Comm. (в печати).
 D. J. Chadi, M. L. Cohen, Phys. Rev. B7, 692 (1973).
 C. Varea de Alvarez, M. L. Cohen, ibid. B8, 1603.
 A. Baldereschi, Phys. Rev. B7, 5212 (1973) (добавлено переводчиком. Ред.).