

пространства в любую другую. Это условие означает, что вектор  $\mathbf{a}_n$  становится произвольным. Тогда в силу (2.11) должно иметь место равенство  $|\psi|^2 = \text{const}$  — в соответствии с (2.19). Физически эквивалентность всех без исключения точек пространства означает отсутствие потенциальных сил, действующих на электрон. Действительно, при наличии таких сил потенциальная энергия электрона была бы различной в разных точках, т. е. по крайней мере некоторые из них были бы не эквивалентны другим.

Так обстоит дело, в частности, в периодическом поле, когда функция  $u_k(\mathbf{r})$  отнюдь не сводится к константе и, следовательно,  $|\psi|^2 \neq \text{const}$ . При этом аналогия между импульсом и квазиимпульсом (или, соответственно, волновым и квазиволновым векторами) оказывается не полной. Так, например, легко проверить, что выражение (2.19) есть собственная функция оператора импульса (2.3'), принадлежащая собственному значению  $\mathbf{p}$ :

$$-i\hbar\nabla e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}} = \mathbf{p}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}}.$$

С другой стороны, выражение (2.15') этим свойством не обладает и фигурирующие там компоненты квазиимпульса  $\mathbf{p}$  не являются собственными значениями операторов (2.3). Иначе говоря, значения компонент импульса в состоянии, описываемом волновой функцией (2.15'), точно не заданы.

Легко понять причины сходства и различия между импульсом и квазиимпульсом. Первый характеризует движение свободного электрона, когда система обладает инвариантностью относительно сдвига на любой вектор (все точки пространства эквивалентны). Второй характеризует движение в периодическом силовом поле, когда система обладает инвариантностью относительно сдвига на векторы решетки  $\mathbf{a}_n$  (эквивалентны только точки, отстоящие друг от друга на векторы  $\mathbf{a}_n$ ). Наличие инвариантности относительно сдвига в обоих случаях приводит к возможности охарактеризовать состояние электрона некоторым постоянным вектором — импульсом или квазиимпульсом. Различие в допустимых сдвигах приводит к тому, что импульс и квазиимпульс представляет собой существенно разные физические величины.

### § 3. Зоны Бриллюэна

Введенный в предыдущем параграфе вектор квазиимпульса определяется равенствами (2.14) и (2.17). Комбинируя их, мы получаем

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{a}_n}\psi(\mathbf{r}). \quad (3.1)$$

Таким образом, вектор  $\mathbf{p}$  (или  $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ ) характеризует закон преобразования волновой функции электрона при сдвиге ее аргу-

мента на какой-либо вектор решетки. Разным собственным функциям соответствуют, вообще говоря, различные значения квазиимпульса (квазиволнового вектора). Поэтому компоненты его (как и компоненты импульса в случае свободного электрона) следует рассматривать как квантовые числа, характеризующие данное стационарное состояние. Однако, в отличие от компонент импульса и от квантовых чисел, встречающихся в теории атома, квазиимпульс определяется в принципе неоднозначно. Действительно, обозначим через  $\mathbf{c}$  вектор, скалярное произведение которого на  $\mathbf{a}_n$  есть целое кратное  $2\pi\hbar$ :

$$\mathbf{a}_n \mathbf{c} = 2\pi\hbar \times (\text{целое число}). \quad (3.2)$$

Очевидно, векторы  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{p} + \mathbf{c}$ , будучи подставлены в правую часть (3.1), дают один и тот же результат. Но равенство (3.1) есть единственное условие, определяющее квазиимпульс. Следовательно, векторы  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{p} + \mathbf{c}$  физически эквивалентны: оба они определяют одно и то же преобразование волновой функции.

Нетрудно найти явный вид вектора  $\mathbf{c}$ . Для этого следует лишь ввести понятие обратной решетки. Основные векторы последней  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3$  определяются равенствами

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}{V_0}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1]}{V_0}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]}{V_0}, \quad (3.3)$$

где  $V_0 = |(\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3])|$  есть объем параллелепипеда, построенного на векторах  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  (объем элементарной ячейки). В частности, в простой кубической решетке, когда  $a_1 = a_2 = a_3 = a$  и  $b_1 = b_2 = b_3 = b$ , мы имеем

$$b = \frac{2\pi}{a}. \quad (3.3')$$

Очевидно, векторы  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3$  имеют размерность обратной длины. На основных векторах  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3$  можно построить периодическую решетку. Она и называется обратной (по отношению к прямой решетке данного кристалла).

Произвольный вектор обратной решетки имеет вид

$$\mathbf{b}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad (3.4)$$

где  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  — положительные или отрицательные целые числа или нули (при этом  $m_1$ ,  $m_2$  и  $m_3$  не равны нулю одновременно),  $m = \{m_1, m_2, m_3\}$ .

Элементарная ячейка обратной решетки представляет собой параллелепипед, построенный на векторах  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3$ . «Объем» этого параллелепипеда равен  $|(\mathbf{b}_1 [\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3])|$  (разумеется, он имеет размерность обратного объема). Подставляя сюда формулы (3.3) для  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3$  и раскрывая получающееся произведение, находим

$$|(\mathbf{b}_1 [\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3])| = (2\pi)^3 / V_0. \quad (3.5)$$

Как и в случае прямой решетки, выбор элементарной ячейки в обратной решетке неоднозначен и определяется соображениями удобства.

Другой способ построения элементарной ячейки состоит в следующем. Какой-то узел обратной решетки выбирают в качестве начала координат и соединяют его прямыми линиями с ближайшими к нему узлами. Через середины этих линий перпендикулярно к ним проводят плоскости. В качестве элементарной ячейки обратной решетки можно выбрать наименьший многогранник, ограниченный так построенными плоскостями и содержащий внутри себя начало координат. Этот многогранник называется *ячейкой Вигнера — Зейтца*.

Такие многогранники можно построить около любого узла решетки; при этом они не перекрываются и совокупность их заполняет все обратное пространство. Отсюда следует, что объем одного многогранника действительно равен  $(2\pi)^3/V_0$ , как это и должно быть. В отличие от параллелепипеда, построенного на векторах  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ , элементарная ячейка, выбранная указанным только что образом, обладает всеми свойствами симметрии обратной решетки.

Из определения (3.3) вытекают равенства

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 \mathbf{b}_1 &= \mathbf{a}_2 \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_3 \mathbf{b}_3 = 2\pi, \\ a_\alpha b_\beta &= 0, \quad \alpha \neq \beta \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Умножим теперь произвольный вектор решетки (II.1.1) на вектор обратной решетки (3.4). Пользуясь соотношениями (3.6), мы получаем

$$\mathbf{a}_n \mathbf{b}_m = (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) 2\pi.$$

В скобках в правой части этого равенства стоит целое число, и, следовательно, вектор  $\mathbf{c}$ , удовлетворяющий условию (3.2), можно записать в виде

$$\mathbf{c} = \hbar \mathbf{b}_m. \quad (3.7)$$

Итак, квазиимпульс определен лишь с точностью до вектора обратной решетки, умноженного на  $\hbar$ . Это обстоятельство позволяет ограничить изменение компонент квазиимпульса конечной областью, исчерпывающей все физически неэквивалентные их значения. Такая область — совокупность всех физически неэквивалентных значений квазиимпульса — называется *зоной Бриллюэна*. В силу произвольности вектора  $\mathbf{b}_m$  в (3.7) выбор ее неоднозначен. Так, можно выбрать в качестве зоны Бриллюэна область, определяемую неравенствами

$$\begin{aligned} -\pi \hbar &< \mathbf{p} \mathbf{a}_1 \leq \pi \hbar, \\ -\pi \hbar &< \mathbf{p} \mathbf{a}_2 \leq \pi \hbar, \\ -\pi \hbar &< \mathbf{p} \mathbf{a}_3 \leq \pi \hbar. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Эти неравенства определяют некоторый параллелепипед в  $\mathbf{p}$ -пространстве, содержащий в себе начало координат. Его называют *первой зоной Бриллюэна*.

Можно определить первую зону Бриллюэна и для компонент квазиволнового вектора  $\mathbf{k}$ : надо лишь заменить  $\mathbf{p}$  на  $\mathbf{k}$  в неравенствах (3.8), опустив множители  $\hbar$ . Квазиимпульс (или квазиволновой вектор), изменяющийся в пределах первой зоны Бриллюэна, называется приведенным. В частности, в простой кубической решетке векторы  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  одинаковы по величине (равной постоянной решетки  $a$ ) и направлены по трем взаимно перпендикулярным осям куба. Выбирая эти оси в качестве координатных, получаем из (3.8) для данного частного случая

$$-\frac{\pi\hbar}{a} < p_\alpha \leq \frac{\pi\hbar}{a}, \quad \alpha = x, y, z. \quad (3.8')$$

Первая зона Бриллюэна здесь представляет собой куб объема  $\frac{(2\pi\hbar)^3}{V_0} = \frac{(2\pi\hbar)^3}{a^3}$ . В  $\mathbf{k}$ -пространстве соответствующий объем равен  $(2\pi)^3/V_0$ .

Полученное только что выражение для объема первой зоны Бриллюэна справедливо и для произвольной решетки. Действительно, интересующий нас объем дается интегралом

$$\mathcal{V} = \int dp_x dp_y dp_z,$$

взятым по области, определяемой неравенствами (3.8). Для вычисления этого интеграла удобно ввести переменные

$$\varphi_1 = \frac{1}{\hbar} (\mathbf{p}\mathbf{a}_1), \quad \varphi_2 = \frac{1}{\hbar} (\mathbf{p}\mathbf{a}_2), \quad \varphi_3 = \frac{1}{\hbar} (\mathbf{p}\mathbf{a}_3).$$

Якобиан перехода от переменных  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  к переменным  $p_x, p_y, p_z$  представляет собой детерминант [1]

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial\varphi_1}{\partial p_x} & \frac{\partial\varphi_2}{\partial p_x} & \frac{\partial\varphi_3}{\partial p_x} \\ \frac{\partial\varphi_1}{\partial p_y} & \frac{\partial\varphi_2}{\partial p_y} & \frac{\partial\varphi_3}{\partial p_y} \\ \frac{\partial\varphi_1}{\partial p_z} & \frac{\partial\varphi_2}{\partial p_z} & \frac{\partial\varphi_3}{\partial p_z} \end{vmatrix} = \frac{1}{\hbar^3} \begin{vmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{vmatrix} = \frac{(\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3])}{\hbar^3} = \frac{V_0}{\hbar^3}.$$

Таким образом,

$$d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3 = \frac{V_0}{\hbar^3} dp_x dp_y dp_z,$$

и, следовательно,

$$\mathcal{V} = \frac{\hbar^3}{V_0} \int_{-\pi}^{+\pi} d\varphi_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\varphi_2 \int_{-\pi}^{+\pi} d\varphi_3 = \frac{(2\pi\hbar)^3}{V_0}.$$

Выбирая другие периоды  $p_x, p_y, p_z$ , мы получим вторую, третью и т. д. зоны Бриллюэна. Можно доказать [М6], что объемы их всех одинаковы и равны  $(2\pi\hbar)^3/V_0$ .

Вспоминая теперь равенство (3.5), видим, что объем зоны Бриллюэна равен объему элементарной ячейки в обратной решетке (умноженному на  $\hbar^3$ , если речь идет о  $\mathbf{p}$ -пространстве).

Как и элементарную ячейку, первую зону Бриллюэна можно выбрать и другим способом. Действительно, по определению она должна обладать следующими свойствами: а) внутри нее должна содержаться точка  $\mathbf{k} = 0$ ; б) любые два вектора  $\mathbf{k}$ , входящие в нее, могут отличаться друг от друга не более чем на  $(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ , и в) объем ее равен  $(2\pi)^3/V_0$ . Этими свойствами обладает ячейка Вигнера — Зейтца. Она и представляет собой первую зону Бриллюэна. В дальнейшем мы будем пользоваться этим определением.

Таким образом, зона Бриллюэна есть чисто геометрическое понятие: форма ее зависит только от структуры решетки, но не от природы действующих в ней сил. Более того, как видно из предыдущего, зона Бриллюэна определяется только основными векторами решетки. Следовательно, она одна и та же как для простых, так и для базисных решеток одной и той же сингонии, например для простой гранецентрированной решетки и для решетки типа алмаза.

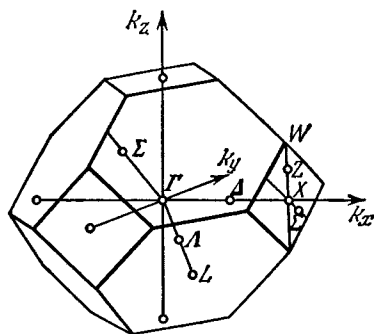


Рис. 3.1. Первая зона Бриллюэна для решеток типа алмаза и цинковой обманки.

На рис. 3.1 изображена первая зона Бриллюэна для решеток типа алмаза и цинковой обманки. Некоторые точки в ней представляют особый интерес при исследовании поведения электронов и дырок. Это — «точки симметрии», обладающие тем свойством, что они переходят сами в себя при некоторых преобразованиях симметрии, допускаемых в данной решетке. К числу названных точек относятся центр первой зоны Бриллюэна (т. е. начало координат в  $\mathbf{k}$ -пространстве), центры ее граней или ребер, точки на осях — линиях, соединяющих центр зоны с центрами граней или ребер, и т. д. Их принято обозначать большими греческими или латинскими буквами, которые и указаны на рисунках. Так, точка  $\Gamma$  есть не что иное, как центр первой зоны Бриллюэна, и т. д.

Неоднозначность квазимпульса есть специфическое свойство электрона, движущегося в периодическом поле. Она составляет наиболее резкое различие между квазимпульсом и импульсом: последний определен однозначно, и компоненты его  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  изменяются в пределах от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Заметим, что мы можем формально убедиться в этом, требуя, как и в конце предыдущего параграфа, инвариантности системы относительно сдвига на любой вектор. Действительно, в этом случае точки, бесконечно близкие

друг к другу, также являются эквивалентными, т. е. «постоянная решетки»  $a$  сколь угодно мала. Устремляя  $a$  к нулю, видим из (3.8'), что компоненты  $p_x, p_y, p_z$  изменяются в пределах от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Объем «зоны Бриллюэна» при этом также оказывается бесконечным: она представляет собой просто все импульсное пространство.

Неравенства (3.8) определяют пределы изменения компонент квазиимпульса, но ничего не говорят о физически дозволённых их значениях. Такие определяются граничными условиями, накладываемыми на волновую функцию  $\psi$ . Строго говоря, граничные условия призваны отражать физическую ситуацию на поверхности образца. Эта ситуация определяется характером сил, действующих на электроны. Однако все силы взаимодействия, с которыми мы имеем дело, более или менее быстро убывают с расстоянием. Следовательно, условия на поверхности не могут сколько-нибудь заметно влиять на поведение электронов в глубине кристалла, если размеры его достаточно велики. Поэтому для определения возможных значений квазиимпульса в большом образце нет необходимости рассматривать истинную (далеко не простую) картину поверхностных явлений, а можно воспользоваться следующим искусственным приемом. Выделим прежде всего «внутреннюю область» кристалла, определив ее как объем, в котором не сказываются специфические эффекты, связанные с наличием поверхности. Внутреннюю область разобьем на ряд достаточно больших частей, например кубов со стороной  $L$ . Длина  $L$  должна значительно превышать все «физические» длины, фигурирующие в задаче, — постоянную решетки, длину волны электрона, длину свободного пробега и т. д.; в остальном значение  $L$  произвольно. Поскольку различные кубы ничем не выделены, естественно потребовать, чтобы значения волновой функции в соответственных (отстоящих друг от друга на расстояние  $L$ ) точках соседних кубов были одинаковыми:

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \dots = \psi(x + L, y + L, z + L). \quad (3.9)$$

Равенства (3.9) позволяют ограничиться изучением движения электронов в пределах только одного куба, рассматривая его как «кристалл»; все, что в нем происходит, будет повторяться и в других кубах. Таким образом, оказывается возможным формально ввести в задачу «размеры кристалла», не интересуясь в то же время явлениями на его поверхности \*).

Условия (3.9) означают, что волновая функция должна быть периодична с периодом  $L$ . Соответственно и сами условия (3.9) называются условиями периодичности (или условиями Кармана — Борна). Сам куб со стороной  $L$  называется кубом периодичности

\* Можно показать [2], что при достаточно большой длине  $L$  распределение собственных значений компонент  $p$  с точностью до величин порядка  $L^{-1}$  не зависит от граничных условий.

(употребляют также названия «фундаментальный объем», «основной объем» или «основная область»).

Поскольку длина  $L$  сколь угодно велика, мы вправе считать  $L$  целым кратным  $a$ , где  $a$  — постоянная решетки по соответствующему направлению. Поэтому, накладывая условия (3.9) на функцию (2.15) и принимая во внимание свойство периодичности  $u_k(\mathbf{r})$  (2.16), мы получаем

$$\begin{aligned} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} u_k(x, y, z) &= \\ &= e^{ik_x(x+L) + ik_y(y+L) + ik_z(z+L)} u_k(x+L, y+L, z+L) = \\ &= e^{ik_x(x+L) + ik_y(y+L) + ik_z(z+L)} u_k(x, y, z). \end{aligned}$$

Отсюда

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \quad (3.10)$$

где  $n_x, n_y, n_z$  — положительные или отрицательные целые числа (ограниченные условиями (3.8)) или нули. Соответственно

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x, \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z. \quad (3.10')$$

Таким образом, значения компонент квазиволнового вектора (или квазиимпульса) образуют дискретную совокупность. Разности между соседними значениями их, однако, весьма малы (равны соответственно  $2\pi/L$  и  $2\pi\hbar/L$ ). По этой причине указанная дискретность не проявляется в наблюдаемых на опыте электрических и оптических явлениях. Спектр такого типа называется квазинепрерывным.

#### § 4. Энергетические зоны

Обратимся к вопросу об энергетическом спектре электрона, движущегося в периодическом поле. Подставляя волновую функцию (2.15') в уравнение (2.4), получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 u_p(\mathbf{r}) - \frac{i\hbar}{m_0} (\mathbf{p}, \nabla u_p) + \frac{p^2}{2m_0} u_p + U(\mathbf{r}) u_p = E u_p. \quad (4.1)$$

Под  $U$  здесь понимается потенциальная энергия электрона в периодическом поле \*).

\*) При учете спин-орбитального взаимодействия в левой части (4.1) появились бы два дополнительных слагаемых:

$$\frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\boldsymbol{\sigma} [\nabla U \times \mathbf{p}]) u_p - \frac{i\hbar^2}{4m_0^2 c^2} (\boldsymbol{\sigma} [\nabla U \times \nabla u_p]).$$

Дальнейшие рассуждения при этом несколько усложнились бы, но качественные результаты (4.4), (4.5) и др. остались бы в силе (см., например, [M7]). При фактическом расчете функций  $u_p$  и собственных значений  $E$  учет спин-орбитального взаимодействия может, однако, оказаться существенным.