

(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

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

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:

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

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  $u_{\mathbf{p}}$  и собственных значений  $E$  учет спин-орбитального взаимодействия может, однако, оказаться существенным.

Уравнение (4.1) представляет собой обычную задачу на собственные значения, в которой компоненты вектора  $\mathbf{p}$  играют роль параметров. Разумеется, от них зависят не только собственные функции, но и собственные значения энергии:  $E = E(\mathbf{p})$ . При заданных величинах  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$  уравнение (4.1) имеет, вообще говоря, много собственных значений и принадлежащих им собственных функций. Пронумеруем их индексом  $l$ , расположив значения  $E$  в возрастающем порядке \*):

$$E = E_l(\mathbf{p}), \quad u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = u_{p_l}(\mathbf{r}),$$

причем

$$E_1(\mathbf{p}) \leq E_2(\mathbf{p}) \leq \dots \quad (4.2)$$

Такой способ нумерации не обязателен, но удобен для дальнейшего.

Как показано в Приложении II, собственные функции уравнения (4.1), отвечающие различным значениям  $l$  при фиксированных компонентах  $\mathbf{p}$ , взаимно ортогональны \*\*):

$$\int u_{\mathbf{p}l}^* u_{\mathbf{p}l'} d\mathbf{r} = \delta_{ll'}. \quad (4.3)$$

Здесь  $\delta_{ll'}$  — символ Кронеккера (II.11.9); интеграл берется по основному объему.

Зафиксируем временно индекс  $l$  и рассмотрим свойства энергии как функции квазиимпульса при данном  $l$ .

Заменим, прежде всего, функцию  $u_{\mathbf{p}}$  на  $u_{\mathbf{p}}^*$  в уравнении (4.1), а также изменим там знак у  $\mathbf{p}$ . Последняя операция эквивалентна замене  $i$  на  $-i$  в (4.1). Иначе говоря, указанные замены превращают уравнение (4.1) в сопряженное ему. Собственное значение  $E$ , будучи вещественным, при этом измениться не может. Следовательно,

$$E_l(-\mathbf{p}) = E_l(\mathbf{p}); \quad (4.4)$$

энергия электрона в периодическом поле есть четная функция квазиимпульса. Далее, мы знаем, что значения квазиимпульса, отличающиеся на  $\hbar\mathbf{b}$ , физически эквивалентны (для краткости мы не пишем теперь индекс  $m$  у вектора обратной решетки  $\mathbf{b}$ , если это не вызывается необходимостью). Следовательно, соответствующие значения энергии должны совпадать:

$$E_l(\mathbf{p}) = E_l(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{b}). \quad (4.5)$$

Таким образом, энергия электрона в идеальной решетке есть периодическая функция квазиимпульса с периодом обратной решетки, умноженным на  $\hbar$ .

\*) Не следует путать  $l$  с орбитальным квантовым числом, упоминавшимся в гл. II. Последнее нигде более нам не встретится.

\*\*\*) Обратим внимание на то, что в левой части (4.1) фигурируют функции, принадлежащие одному и тому же вектору  $\mathbf{p}$ : при разных  $\mathbf{p}$  это были бы собственные функции разных операторов, не обязанные удовлетворять каким-либо условиям типа (4.3).

То же самое относится и к функции  $u_{pl}(\mathbf{r})$ :

$$u_{pl}(\mathbf{r}) = u_{p+\hbar\mathbf{b}_l}(\mathbf{r}). \quad (4.5')$$

Рассматривая зависимость энергии от квазиимпульса, мы можем ограничиться изменением компонент  $\mathbf{p}$  в пределах одного периода (т. е. одной какой-нибудь зоны Бриллюэна). Пусть квазиимпульс пробегает зону Бриллюэна. Можно доказать [М6, М7], что при этом энергия есть непрерывная функция  $\mathbf{p}$ . Иначе говоря, ее значения квазинепрерывно заполняют некоторый интервал

$$E_{l, \min} \leq E_l(\mathbf{p}) \leq E_{l, \max}. \quad (4.6)$$

В соответствии с формулами (3.10') разности между последовательными уровнями энергии в пределах данного интервала убывают как  $1/L$ . При увеличении размеров куба периодичности они становятся сколько угодно малыми, в силу чего энергетический спектр электрона в пределах интервала (4.6) практически не отличается от непрерывного. По этой причине приставку «квази» часто опускают, говоря просто об области непрерывного спектра.

Интервал энергий, в пределах которого значения  $E_l(\mathbf{p})$  изменяются непрерывно, носит название *энергетической зоны* (или *полосы*). Число различных зон равно числу значений, принимаемых индексом  $l$ . По этой причине последний называют номером зоны (или зонным индексом).

Иногда удобно рассматривать все функции  $E_l(\mathbf{p})$  как различные ветви одной многозначной функции. Тогда индекс  $l$  есть номер ветви.

Величины  $E_{l, \min}$  и  $E_{l, \max}$  — минимум и максимум энергии в  $l$ -той зоне — называют, соответственно, дном и потолком зоны. Разность между ними есть ширина  $l$ -той зоны.

Обратимся теперь к зависимости собственных значений энергии от зонного индекса  $l$ . Рассмотрим две соседние зоны, характеризуемые функциями  $E_l(\mathbf{p})$  и  $E_{l+1}(\mathbf{p})$ . Согласно (4.2) может реализоваться одна из двух возможностей:

либо

$$E_{l, \max} < E_{l+1, \min}, \quad (4.7a)$$

либо

$$E_{l, \max} \geq E_{l+1, \min}. \quad (4.7б)$$

Последнее неравенство, разумеется, не противоречит (4.2), ибо дно  $l$ -той и потолок  $(l+1)$ -й зоны могут располагаться в различных точках зоны Бриллюэна.

В случае (4.7a) мы будем говорить, что  $l$ -тая и  $(l+1)$ -я зоны разделены *запрещенной зоной*. Ширина последней есть  $E_{l, l+1} = E_{l+1, \min} - E_{l, \max}$ . Значения энергии, лежащие в запрещенной зоне, не относятся к собственным значениям гамильтониана. Иначе говоря, в отсутствие внешних полей электрон в идеальном кристалле такую энергию иметь не может, с чем и связано название «запре-

щенная зона». В противоположность запрещенным, энергетические зоны, о которых мы говорили выше, называются *разрешенными*.

Ситуация, соответствующая случаю (4.7а), изображена на рис. 3.2, а. Разрешенные зоны, в которых лежат собственные значения энергии, заштрихованы; между ними расположена запрещенная зона.

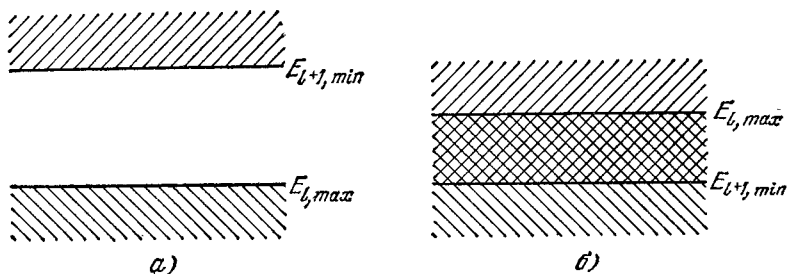


Рис. 3.2. Энергетические зоны: а) неперекрывающиеся; б) перекрывающиеся.

В случае (4.7б) мы будем говорить, что  $l$ -тая и  $(l + 1)$ -я зоны перекрываются (или смыкаются, если имеет место знак точного равенства). Запрещенной зоны здесь, очевидно, нет. Такая ситуация изображена на рис. 3.2, б. Разрешенные зоны ( $l$ -тая и  $(l + 1)$ -я) заштрихованы там в разных направлениях; значения энергии из области, покрытой двойной штриховкой, принадлежат обеим зонам.

Характеристики зонного спектра, т. е. ширины разрешенных и запрещенных зон, значения квазиимпульса, при которых функции  $E_l(p)$  достигают максимумов и минимумов, и т. п. определяются конкретными особенностями данного кристалла. Их можно найти, решая уравнение Шредингера для данной конкретной системы. Практически, однако, проще определять необходимые величины непосредственно из опыта (см. § IV.3 и гл. XVIII).

## § 5. Метод сильно связанных электронов

Доказанная в § 2 теорема Блоха приводит к выводу о зонном характере энергетического спектра идеального кристалла. Она, однако, не раскрывает физического механизма образования зон. Существо дела можно понять, рассматривая, как дискретные энергетические уровни, характерные для свободных атомов, превращаются в зоны при постепенном сближении атомов и объединении их в кристаллическую решетку. Для явного решения этой задачи удобно воспользоваться приближенным методом, предложенным впервые также Ф. Блохом и применимым, когда расстояния между соседними атомами велики по сравнению с их размерами. Для упрощения выкладок будем рассматривать не трехмерный кристалл,