

## II

# ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

В последнем параграфе предыдущей главы мы показали, каким образом благодаря существованию группы трансляций появляются энергетические зоны в одномерном кристалле. Теперь мы сначала обобщим такое описание на случай трех измерений, а затем более подробно рассмотрим природу самих энергетических зон.

### § 1. СТРУКТУРА ЗОН

Мы уже определили для произвольной структуры примитивные векторы трансляций  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$ . Группа трансляций кристалла содержит всевозможные суммы целых чисел этих трех трансляций. В общем случае векторы  $\tau_i$  кристаллической структуры могут иметь различные длины и не обязательно должны быть ортогональными. Однако мы требуем, чтобы они не были компланарными.

Как и для одномерного кристалла, мы снова примем периодические граничные условия. Мы будем рассматривать кристалл в форме параллелепипеда с ребрами  $N_1\tau_1$ ,  $N_2\tau_2$  и  $N_3\tau_3$ . Тогда при трансляции, например, параллельной  $\tau_1$ , мы будем считать, что атомы, сдвигаемые за пределы границы кристалла, вновь появляются на противоположной грани, так что в пределах своих границ кристалл остается при трансляции инвариантным. Кроме того, периодические граничные условия требуют, чтобы значения любой волновой функции и ее производной на противоположных гранях кристалла были одинаковыми. Группа трансляций содержит  $N_1N_2N_3$  различных трансляций, которые можно записать в виде

$$T_n = n_1\tau_1 + n_2\tau_2 + n_3\tau_3, \quad (2.1)$$

где  $0 \leq n_i < N_i$ . Аналогично одномерному случаю неприводимые представления имеют вид

$$D^{(k)}(T_n) = e^{-ik \cdot T_n}, \quad (2.2)$$

где теперь  $k$  — вектор, и в показателе стоит скалярное произведение. Каждый вектор  $k$  отвечает определенному неприводимому представлению группы. Эти векторы можно записать в виде линейных

комбинаций примитивных векторов обратной решетки  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ :

$$\mathbf{k} = \frac{\kappa_1 \mathbf{k}_1}{N_1} + \frac{\kappa_2 \mathbf{k}_2}{N_2} + \frac{\kappa_3 \mathbf{k}_3}{N_3}, \quad (2.3)$$

где  $\kappa_i$  — целые числа, а

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \frac{2\pi \boldsymbol{\tau}_2 \times \boldsymbol{\tau}_3}{\boldsymbol{\tau}_1 \cdot (\boldsymbol{\tau}_2 \times \boldsymbol{\tau}_3)}, \\ \mathbf{k}_2 &= \frac{2\pi \boldsymbol{\tau}_3 \times \boldsymbol{\tau}_1}{\boldsymbol{\tau}_2 \cdot (\boldsymbol{\tau}_3 \times \boldsymbol{\tau}_1)}, \\ \mathbf{k}_3 &= \frac{2\pi \boldsymbol{\tau}_1 \times \boldsymbol{\tau}_2}{\boldsymbol{\tau}_3 \cdot (\boldsymbol{\tau}_1 \times \boldsymbol{\tau}_2)}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Подставляя (2.1) и (2.3) в (2.2), легко убедиться, что эти представления имеют такую же таблицу умножения, как и группа трансляций, и являются поэтому представлениями этой группы. Для каждого из  $N_i$  последовательных целых значений  $\kappa_i$  имеется свое представление. Таким образом, существует столько неприводимых представлений вида (2.2), сколько операций симметрии в группе трансляций, и представления (2.2) исчерпывают все неприводимые представления данной группы трансляций.

Мы снова будем характеризовать каждое электронное состояние волновым вектором  $\mathbf{k}$ , отвечающим тому неприводимому представлению, по которому преобразуется данная волновая функция:

$$T_n \psi_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k} \cdot T_n \mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}.$$

Как и раньше, определим блоховские функции

$$u_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}.$$

Тогда волновые функции  $\psi_{\mathbf{k}}$  будут иметь вид

$$\psi_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}};$$

видно, что  $u_{\mathbf{k}}$  обладает полной трансляционной симметрией данной решетки.

Отметим, что представление, отвечающее волновому вектору  $\mathbf{k}$ , то же самое, что и отвечающее волновому вектору:

$$\mathbf{k} + m_1 \mathbf{k}_1 + m_2 \mathbf{k}_2 + m_3 \mathbf{k}_3,$$

где  $m_i$  — целые числа. Добавление этих дополнительных членов не изменяет ни одного из представлений (2.2). Таким образом, в выборе вектора  $\mathbf{k}$ , который должен быть связан с данным представлением, существует произвол. Поэтому желательно иметь какой-то рецепт, который позволил бы сделать такой выбор однозначным. С этой целью для каждого из представлений обычно отбирается наименьший по величине волновой вектор, который и будет генерировать это представление. (Такая процедура согласуется с тем,

что мы предпринимали в случае одного измерения.) Область, в которой заключены все эти векторы  $k$ , есть трехмерная зона Бриллюэна, а волновые векторы, находящиеся в зоне Бриллюэна, часто называются *приведенными волновыми векторами*.

Совокупность векторов  $m_1k_1 + m_2k_2 + m_3k_3$  образует *решетку в пространстве волновых векторов*<sup>1)</sup>. Величины  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  являются примитивными векторами трансляций этой решетки.

Прежде чем следовать дальше по пути формального использования теории трансляционной симметрии, стоит, вероятно, дать более наглядное описание электронных состояний и посмотреть, какой смысл могут иметь целые значения волновых векторов, связанных с этими состояниями. Рассмотрим потенциал, имеющий полную трансляционную симметрию решетки. Для линии, проходящей через ряд атомов, он схематически изображен на фиг. 20. Благодаря своей периодичности этот потенциал может быть разложен в ряд Фурье, содержащий только плоские волны с волновыми векторами, отвечающими узлам обратной решетки. (Это следует из интеграла Фурье и подробно показано в п. 2 § 4 настоящей главы.)

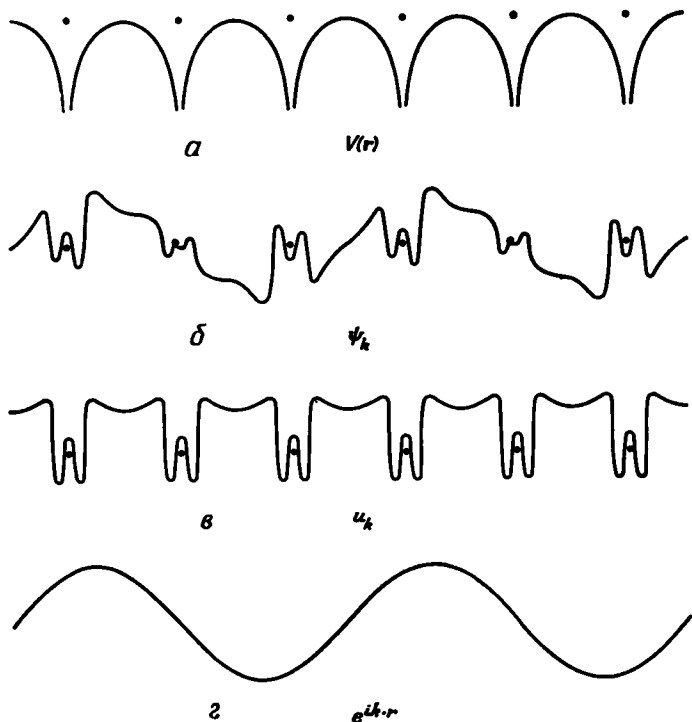
Мы уже видели, что собственную функцию электрона (схематически изображенную на фиг. 20, б) можно представить в виде произведения блоховской функции  $u_k$  и плоской волны  $e^{ik \cdot r}$  (фиг. 20, в и г). Плоская волна (так же как и  $u_k$ ) удовлетворяет периодическим граничным условиям. Так как функция  $u_k$  имеет полную периодичность решетки, ее также можно было бы разложить в ряд Фурье, содержащий только плоские волны, отвечающие векторам обратной решетки. Отсюда следует, что собственную функцию можно разложить в ряд Фурье, содержащий плоские волны с волновым вектором  $k$  и волновыми векторами, отличающимися от  $k$  на вектор обратной решетки; эти волновые векторы как раз и генерируют то представление, по которому преобразуется функция  $\psi_k$ .

Соответственно, если бы мы могли точно измерить истинный импульс электрона в состоянии  $\psi_k$ , то мы получили бы значения, соответствующие каждому из этих волновых векторов. Функция  $\psi_k$  не является собственной функцией истинного импульса, поскольку, пролетая в потенциальном поле, электрон непрерывно обменивается импульсом с решеткой. Однако благодаря своей периодичности функция  $\psi_k$  содержит компоненты, отвечающие не любым значениям импульса, а лишь тем, которые соответствуют волновым векторам, генерирующим соответствующее представление. Такое описание — это один из путей физического объяснения неоднозначности

<sup>1)</sup> В теории дифракции чаще говорят об *обратной решетке*, соответствующей решетке волновых векторов. Векторы обратной решетки в 2π раз меньше, однако в физике твердого тела решетку волновых векторов обычно называют обратной решеткой. Помня о множителе 2πl, мы также будем всюду использовать термин «обратная решетка».

при выборе волнового вектора, который должен отвечать некоторому состоянию.

Мы нашли, что данный волновой вектор  $k$  генерирует некоторое неприводимое представление, но любой волновой вектор, отличающийся от данного  $k$  на вектор обратной решетки, также даст



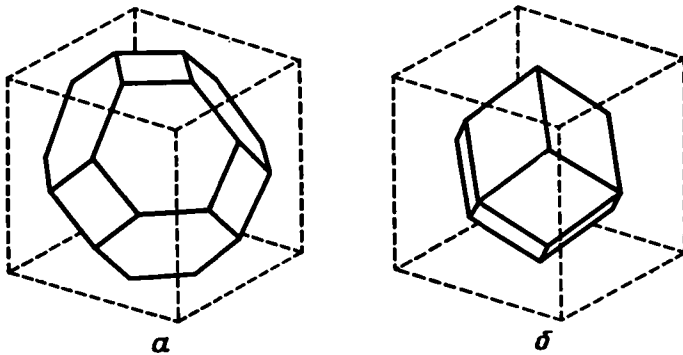
Ф и г. 20. Схематическое изображение электронных волновых функций в кристалле.

$a$  — потенциал вдоль цепочки атомов;  $b$  — пример собственной функции. Сама функция комплексна; здесь показана только ее действительная часть. Эту функцию можно представить в виде произведения функции Блоха ( $в$ ), имеющей периодичность решетки, и плоской волны ( $г$ ); здесь показана действительная часть последней.

в соответствии с (2.2) то же самое неприводимое представление. Для обозначения данного представления мы выбрали наименьший из этой совокупности волновых векторов. Можно сказать, что все точки, содержащиеся в области, которую мы называем зоной Бриллюэна, лежат к точке  $k = 0$  ближе, чем к любому другому узлу обратной решетки. Эта область ограничивается плоскостями, делящими пополам векторы обратной решетки.

Отметим, что для простой кубической решетки обратная решетка также простая кубическая, а зона Бриллюэна представляет собой

куб. Для гранцентрированной кубической решетки обратную решетку можно построить, если воспользоваться соотношениями (2.4). Легко видеть, что в этом случае обратная решетка оказывается объемноцентрированной кубической. Соответствующая зона Бриллюэна показана на фиг. 21, а. Аналогичным образом находим, что объемноцентрированная кубическая решетка имеет обратную решетку гранцентрированную кубическую. Зона Бриллюэна для этого случая изображена на фиг. 21, б. У гексагональной плотно упакованной (и простой гексагональной) решетки обратная решетка



Ф и г. 21. Зоны Бриллюэна для гранцентрированной (а) и объемноцентрированной (б) кубических решеток.

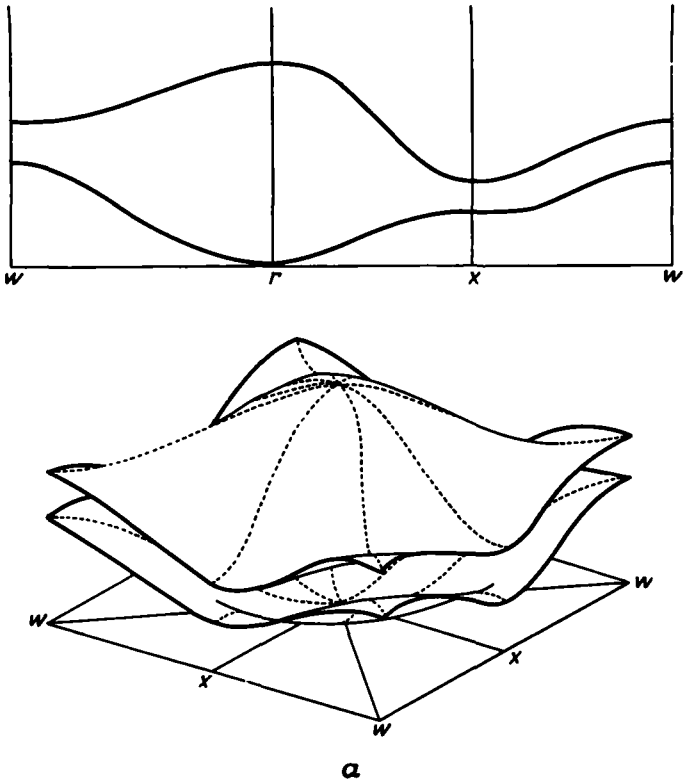
Каждая из зон вписана в куб со стороной  $4\pi/a$ , где  $a$  — ребро кубической ячейки реальной решетки. В случае гранцентрированной кубической решетки объем зоны Бриллюэна равен половине объема куба, для объемноцентрированной решетки — одной четверти объема куба.

гексагональная, а зона Бриллюэна имеет вид правильной гексагональной призмы.

Таким образом, каждое состояние характеризуется некоторым волновым вектором в зоне Бриллюэна. Заметим, что для большого кристалла эти волновые векторы, так же как и в одномерном случае, расположены очень близко друг к другу. Запишем еще раз выражение (2.3):

$$\mathbf{k} = \frac{x_1 \mathbf{k}_1}{N_1} + \frac{x_2 \mathbf{k}_2}{N_2} + \frac{x_3 \mathbf{k}_3}{N_3}.$$

Числа  $N_i$  очень большие, порядка корня кубического из полного числа атомов в кристалле, и каждому набору значений  $x_i$  отвечают различные состояния. На самом деле, легко можно показать, что внутри зоны Бриллюэна имеется столько значений  $\mathbf{k}$  (разрешенных периодическими граничными условиями), сколько существует примитивных ячеек в кристалле. Лучше всего это видно из следующего. Объем зоны Бриллюэна равен объему примитивной ячейки обратной решетки; это вытекает из того факта, что если построить зоны Брилли

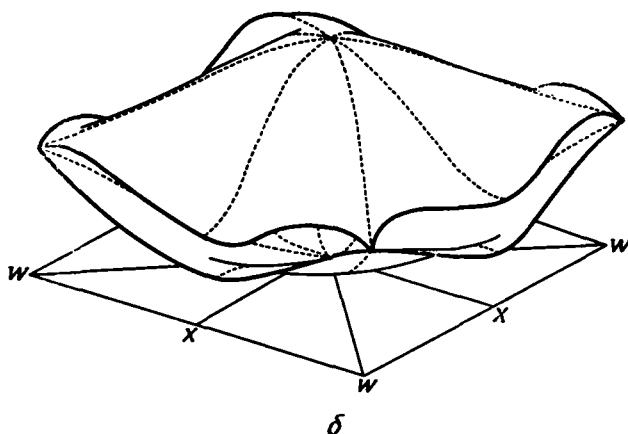
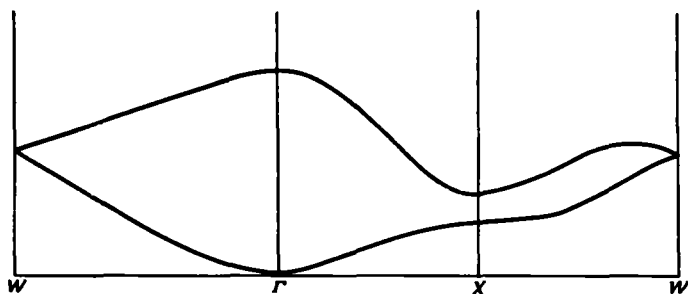


Ф и г. 22. Возможные энергетические зоны

Вверху показаны две первые зоны вдоль линий симметрии (используются общепринятые зоны в зоне Бриллюэна; по вертикали отложена энергия. В случае «а» зоны перекрываются; в случае «б» зоны вырождаются

люэна около каждого узла обратной решетки, то они как раз заполнят все пространство и на каждую примитивную ячейку обратной решетки будет приходиться по одной зоне. Конечно, подобным же образом и примитивные ячейки обратной решетки заполняют пространство и на каждый узел также приходится по одной ячейке. Наконец, мы уже видели, что внутри примитивной ячейки обратной решетки имеется  $N_1 N_2 N_3$  различных волновых векторов, а поэтому столько же разрешенных волновых векторов находится и внутри зоны Бриллюэна. Это равенство числа состояний в зоне Бриллюэна числу примитивных ячеек в кристалле окажется очень важным, когда мы будем рассматривать заполнение состояний в энергетических зонах реальных кристаллов.

Отметим еще раз, что хотя существует только конечное число волновых векторов, которые характеризуют состояния, но само число электронных состояний бесконечно. Это следует из того, что



в двумерной квадратной решетке.

тые обозначения). Внизу изображена объемная картина энергетических поверхностей тех паюются: вторая зон в точке  $X$  имеет меньшую энергию, чем первая в точке  $W$ . В слудены в точке  $W$ .

каждому волновому вектору должно отвечать бесчисленное множество состояний. Тогда, чтобы однозначно определить данное состояние, мы не только фиксируем отвечающий ему волновой вектор, но и нумеруем все состояния, отвечающие каждому из волновых векторов в порядке возрастания энергии. Так же как и в одномерном случае, мы будем считать, что состояние с наименьшей энергией, отвечающее данному волновому вектору, находится в *первой зоне*. Следующее по энергии состояние с тем же волновым вектором находится во *второй зоне* и т. д. Таким образом мы однозначно определяем каждое энергетическое состояние, указывая его волновой вектор и зонный индекс. Теперь энергия каждого состояния хорошо определена. Мы будем обозначать энергии состояний в  $n$ -й зоне с помощью функции  $E_n(\mathbf{k})$ . Оказывается, что в каждой зоне  $E_n(\mathbf{k})$  есть квазинепрерывная функция волнового вектора (как и для одномерного случая). В большом кристалле, когда точки в обратном

пространстве, разрешенные периодическими граничными условиями, находятся очень близко друг от друга, эти функции становятся почти непрерывными. Совокупность функций  $E_n(\mathbf{k})$  называется энергетической зонной структурой данного кристалла. Позже мы увидим, каким образом эти функции используются при расчете различных свойств твердого тела.

Мы уже видели примеры таких зон для одного измерения. Прежде чем переходить к трехмерному случаю, полезно, быть может, показать соответствующие результаты для двух измерений.

Рассмотрим двумерную квадратную решетку с периодом  $a$ . Можно показать, что векторы обратной решетки имеют величину  $2\pi/a$  и лежат в направлениях примитивных трансляций решетки. Зона Бриллюэна представляет собой квадрат, и энергия в энергетической зоне есть функция двух компонент  $\mathbf{k}$ . Таким образом, мы можем представить энергию в виде поверхности, откладывая ее в третьем измерении как функцию двумерной переменной  $\mathbf{k}$ . Это показано на фиг. 22 для двух возможных ситуаций. На фиг. 22, *a* изображены две зоны, которые отделены друг от друга при всех значениях волнового вектора. Здесь же вверху изображены зависимости энергии двух зон от волнового вектора, рассчитанные вдоль трех линий в зоне Бриллюэна: линии, выходящей из угла зоны (обозначаемого через  $W$ ) в центр ( $\Gamma$ ), из центра ( $\Gamma$ ) в середину стороны квадрата ( $X$ ) и из  $X$  в  $W$ . Результаты расчетов энергетических зон обычно традиционно изображаются в виде подобных кривых для линий симметрии в зоне Бриллюэна.

Обратим внимание, что энергия второй зоны в точке  $X$  лежит ниже, чем энергия первой зоны в точке  $W$ . В подобных случаях говорят о перекрытии зон. Такое перекрытие оказывается важным в металлах. В результате мы не должны заполнять электронами только нижнюю зону, оставляя верхнюю пустой. Мы увидим, что обязательно возникающие при этом частично заполненные зоны существенны для свойств металла.

На фиг. 22, *b* показаны две зоны, вырожденные в точке  $W$ , но не перекрывающиеся во всех остальных точках зоны Бриллюэна. Такой «контакт» часто возникает и в реальных кристаллах.

Знание группы трансляций кристалла позволяет нам установить структуру энергетических зон, однако, чтобы найти зависимости  $E_n(\mathbf{k})$ , мы должны, конечно, прибегнуть к детальным расчетам.

## § 2. ДИНАМИКА, ЭЛЕКТРОНОВ

Теперь мы получим некоторые общие результаты, относящиеся к движению электронов в кристаллах. Это позволит нам придать большее содержание идее об энергетической зонной структуре и будет полезно при описании конкретных материалов.