

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 (Γ), из центра (Γ) 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.

Общие результаты, которые мы здесь получим, покажутся интуитивно очевидными, когда мы будем описывать простые металлы в рамках приближения почти свободных электронов, но они остаются справедливыми и в более общих ситуациях.

Мы характеризуем каждое из электронных состояний волновым вектором \mathbf{k} и зонным индексом n . Энергия в любой зоне представляет собой квазинепрерывную функцию $E_n(\mathbf{k})$. Волновую функцию электрона в данном состоянии можно записать в блоховском виде:

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

Для описания движения электрона удобно сконструировать волновой пакет. Мы можем локализовать состояние в одном измерении, построив пакет около состояния с волновым вектором \mathbf{k}_0 в определенной зоне. Так как мы имеем дело только с одной зоной, мы будем опускать зонный индекс n . Суммируя по совокупности волновых векторов \mathbf{k} , параллельных \mathbf{k}_0 , построим волновой пакет вида

$$\psi = \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-\alpha(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2} = e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} e^{-\alpha(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2}.$$

Если величина α достаточно велика, то все $u_{\mathbf{k}}$, кроме $u_{\mathbf{k}_0}$, не дают существенного вклада в сумму, и мы имеем простой гауссов пакет около $\mathbf{r} = 0$, модулированный функцией $u_{\mathbf{k}_0} \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$. Легко получить и зависимость волновой функции от времени, умножив каждый член на соответствующий фазовый множитель $\exp\{-iE(\mathbf{k})t/\hbar\}$. Для векторов \mathbf{k} , лежащих вблизи \mathbf{k}_0 , мы можем заменить $E(\mathbf{k})$ на $E(\mathbf{k}_0) + (dE/d\mathbf{k}) \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$. Величина $dE/d\mathbf{k}$ представляет собой, конечно, градиент энергии в пространстве волновых векторов. Теперь можно записать волновую функцию в виде

$$\psi = e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - iE(\mathbf{k}_0)t/\hbar} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} e^{-\alpha(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot [\mathbf{r} - (1/\hbar)(dE/d\mathbf{k})t]}.$$

Как легко видеть, мы получили пакет той же формы, что и раньше, но смещенный в направлении \mathbf{k}_0 (или $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$) на соответствующую компоненту вектора

$$\mathbf{r} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\mathbf{k}} t.$$

Пакет движется со скоростью

$$\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\mathbf{k}},$$

где производная по \mathbf{k} берется в направлении, параллельном \mathbf{k}_0 . Конструируя волновой пакет, локализованный в трех измерениях, мы видим, что в общем случае его скорость

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}. \quad (2.5)$$

Этот результат просто двойник классического результата, который гласит, что скорость есть производная гамильтониана по импульсу. В выражении (2.5) роль импульса играет величина $\hbar\mathbf{k}$; ее называют *квазиимпульсом* (если \mathbf{k} — приведенный волновой вектор). Пока электрон локализован в области, размеры которой велики по сравнению с межатомным расстоянием (и поэтому флуктуации $u_{\mathbf{k}}$ около k_0 малы), естественно, связывать скорость с данным электронным состоянием в кристалле. Для свободного электронного газа эта скорость есть просто $\hbar\mathbf{k}/m$. Для более сложных зонных структур скорость принимает более сложный вид (2.5).

Теперь можно задать вопрос: каким будет поведение электрона, если кроме периодического потенциала самой решетки на него действует еще некоторое внешнее поле? Пусть \mathbf{F} — внешняя сила; тогда изменение во времени энергии построенного нами волнового пакета будет

$$\frac{dE}{dt} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \mathbf{F} \cdot \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}. \quad (2.6)$$

Но если мы связываем волновой пакет с некоторым электронным состоянием, то мы можем написать

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}. \quad (2.7)$$

Выражения (2.6) и (2.7) согласуются с уравнением движения для волнового вектора:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F}. \quad (2.8)$$

Это уравнение, конечно, есть просто уравнение закона Ньютона, в котором импульс заменен на квазиимпульс. И оно оказывается справедливым в общем случае, независимо от того, имеет смысл описание электрона с помощью волнового пакета или нет. В частности, это уравнение остается справедливым и когда в \mathbf{F} дает вклад сила магнитного происхождения. Так, в случае силы Лоренца

$$\mathbf{F} = -e\mathcal{E} - \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H};$$

здесь e — абсолютная величина электронного заряда ($e > 0$), а \mathbf{v} , как и раньше, — скорость электрона.

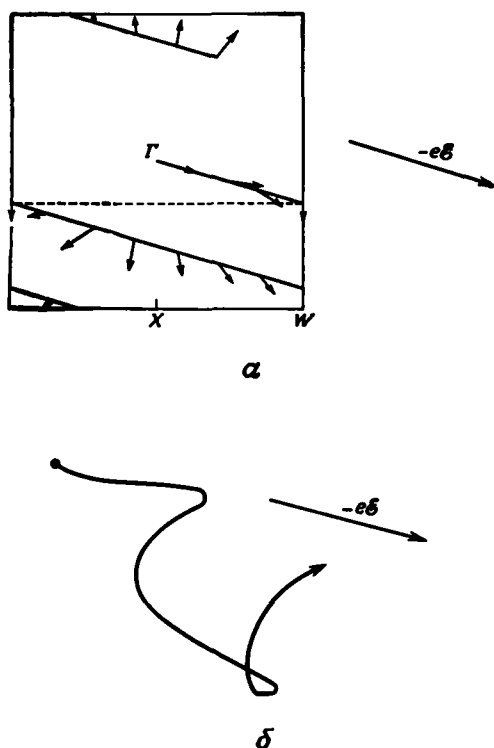
Можно проиллюстрировать полученные результаты в терминах зонной структуры, как мы это делали в предыдущем параграфе. Рассмотрим электрон в двумерной квадратной решетке. Его поведение схематически изображено на фиг. 23. Пусть сначала электрон находится в состоянии $\mathbf{k} = 0$. Если мы теперь приложим электрическое поле, волновой вектор начнет меняться вдоль линии, параллельной электрическому полю, с постоянной (в обратном простран-

стве) скоростью. В то время как волновой вектор движется через холмы и долины энергетической зоны, скорость электрона в реальном пространстве может меняться очень сложным образом. Когда волновой вектор достигает грани зоны Бриллюэна, то же самое состояние электрона может быть описано с помощью волнового

Ф и г. 23. Движение электрона в двумерной квадратной решетке при наличии однородного постоянного во времени электрического поля \mathcal{E} .

а — прямолинейное движение в обратном пространстве из точки Γ . Производная dk/dt постоянна всюду, кроме точек пересечения с границами зоны Бриллюэна. Скорости $v = (1/\hbar) \nabla_k E$ в реальном пространстве показаны в виде стрелок, отходящих от траектории; предполагается, что энергетическая зона такая же, как и первая зона на фиг. 22, а;

б — форма соответствующей электронной траектории в реальном пространстве. Масштаб зависит от величины электрического поля.



вектора на противоположной грани зоны, отличающегося от данного волнового вектора на вектор обратной решетки. Если мы хотим продолжать следить за волновым вектором электрона в первой зоне Бриллюэна, нам придется совершить этот скачок с одной грани на другую. Затем волновой вектор продолжает меняться внутри зоны, снова двигаясь по прямой линии, параллельной приложенному электрическому полю. Если электрическое поле приложено вдоль направления симметрии, то на следующем «заходе» электрон вернется в состояние $k = 0$. Следовательно, электрон будет совершать циклическое движение, которое можно рассматривать как ускорение электрона, его дифракцию на решетке и, наконец, возвращение в исходное состояние. Конечно, в реальном кристалле электрон обычно оказывается рассеянным каким-нибудь несовершен-

ством решетки или границами задолго до того, как он закончит такой цикл.

Рассмотрим теперь движение электрона в однородном магнитном поле:

$$\hbar \frac{dk}{dt} = -\frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}. \quad (2.9)$$

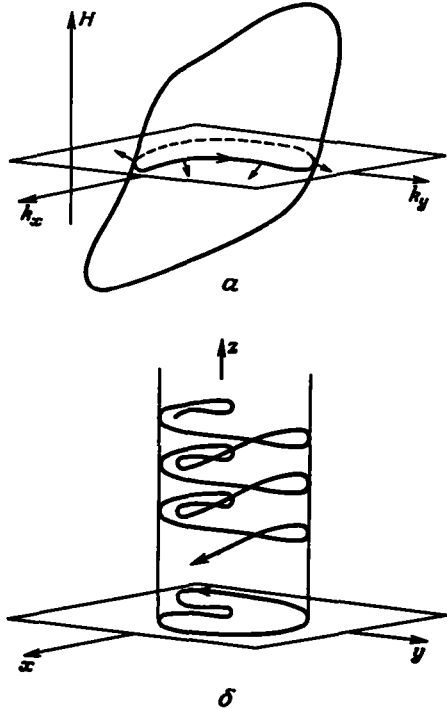
Из уравнений (2.5) и (2.9) мы видим, что вектор \mathbf{k} перемещается перпендикулярно градиенту энергии в пространстве волновых векторов, поэтому энергия электрона со временем не меняется. Следовательно, движение в магнитном поле ограничено только поверхностью постоянной энергии в пространстве волновых векторов. Для простоты мы рассмотрим такую энергию и такую зонную структуру, чтобы эта поверхность была замкнутой. Получаемую картину мы легко могли бы распространить и на поверхности, пересекающие грани зоны. Из уравнения (2.9) мы видим, что \mathbf{k} движется перпендикулярно магнитному полю, т. е. конец волнового вектора должен двигаться по линии пересечения некоторой плоскости, перпендикулярной \mathbf{H} , с соответствующей поверхностью постоянной энергии. Такая орбита изображена на фиг. 24, а. Волновой вектор электрона перемещается вдоль показанной на чертеже линии пересечения.

Интересно также задать вопрос: каким образом движется электрон в реальном пространстве? В уравнении (2.9) мы можем записать скорость как производную по времени от координаты \mathbf{r} : $d\mathbf{r}/dt$. Интегрируя тогда обе стороны уравнения по времени, мы найдем, как меняется компонент координат, перпендикулярная магнитному полю. Нетрудно видеть, что проекция реальной орбиты электрона на плоскость, перпендикулярную \mathbf{H} , имеет с точностью до множителя подобия $\hbar c/eH$ ту же самую форму, что и орбита в пространстве волновых векторов. Кроме того, благодаря векторному произведению она повернута на 90° . Таким образом, знание поверхностей постоянной энергии, т. е. энергетической зонной структуры, позволяет нам точно установить форму траекторий, описываемых электроном в реальном кристалле в присутствии магнитного поля.

Кроме описанного движения могло бы быть еще и движение электрона вдоль магнитного поля, которое не учитывается уравнением (2.9). Однако, зная траекторию в пространстве волновых векторов по поверхности постоянной энергии и зонную структуру, мы можем рассчитать скорость в любой момент времени и восстановить полную трехмерную орбиту электрона. Если изоэнергетические поверхности сферические, то траектория электрона в кристалле будет представлять собой спираль с осью, параллельной магнитному полю. Для энергетической поверхности более сложной формы траектория будет гораздо сложнее (фиг. 24, б), но ее проекция на плоскость, перпендикулярную магнитному полю, будет иметь тот

же вид, что и соответствующее сечение изоэнергетической поверхности в пространстве волновых векторов.

Есть еще и другие аспекты движения в магнитном поле, которые следует упомянуть, прежде чем мы перейдем к детальному изучению зонной структуры. Мы уже отмечали, что если поверхности постоянной энергии замкнутые, то волновой вектор электрона совершает



Ф и г. 24. Движение электрона в магнитном поле.

a — траектория в обратном пространстве, представляющая собой линию пересечения некоторой плоскости, перпендикулярной H , с поверхностью постоянной энергии. В нескольких точках орбиты показаны также скорости в реальном пространстве.

b — движение в реальном пространстве. Полная траектория очень сложна, но ее проекция на плоскость xy имеет ту же форму, что и траектория в обратном пространстве, только повернута на 90° .

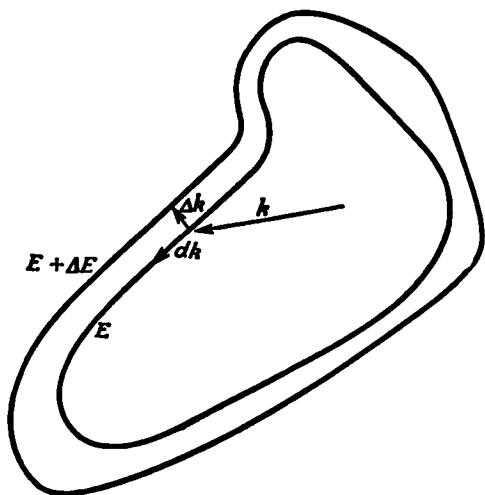
периодическое движение в обратном пространстве. Частота этого движения называется *циклотронной частотой*. Можно получить удобное выражение для циклотронной частоты, если построить две орбиты в пространстве волновых векторов, лежащие в одной и той же плоскости, перпендикулярной H , но отвечающие двум различным энергиям, разность которых есть малая величина ΔE . Две такие близко расположенные орбиты показаны на фиг. 25. В конце расчета мы устремим ΔE к нулю. А пока, считая ΔE бесконечно малой величиной, мы можем вычислить правую часть уравнения (2.9). Компонента скорости, перпендикулярная H , есть просто

$$\frac{1}{\hbar} \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}} \cdot$$

Мы аппроксимируем этот градиент величиной $\Delta E/\Delta k$ (где Δk отсчитывается в направлении, параллельном компоненте $dE(k)/dk$ в данной плоскости) и получаем

$$\hbar \frac{dk}{dt} = -\frac{eH}{\hbar c} \frac{\Delta E}{\Delta k}.$$

Здесь dk — бесконечно малое изменение волнового вектора вдоль орбиты за бесконечно малое время dt . Умножив теперь обе части



Ф и г. 25. Линии пересечения двух изоэнергетических поверхностей в обратном пространстве некоторой плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля H .

Разность энергий, соответствующих этим поверхностям, ΔE мала, равно как и Δk — расстояние между поверхностями по нормали. Величина Δk различна в разных точках орбиты; dk — изменение волнового вектора вдоль орбиты.

этого уравнения на $\Delta k dt$, проинтегрируем его вдоль орбиты. Заметим, что интеграл

$$\oint \Delta k dk$$

есть просто разность площадей в обратном пространстве, ограниченных двумя орбитами, т. е. ΔA , а

$$\oint dt$$

— период движения T по орбите. Таким образом, мы имеем

$$\Delta A = \frac{eH}{\hbar^2 c} T \Delta E,$$

и, следовательно, циклотронная частота $\omega_c = 2\pi/T$ определяется как

$$\omega_c = \frac{2\pi eH}{\hbar^2 c} \left(\frac{\partial A}{\partial E} \right)^{-1}, \quad (2.10)$$

где производная по энергии от площади, ограниченной орбитой (в пространстве волновых векторов), берется при постоянном значении компоненты k , параллельной магнитному полю. Теперь мы можем рассчитать циклотронные частоты для любой зонной структуры и любых орбит в магнитном поле. В отличие от случая, когда электрон движется через зону Бриллюэна в электрическом поле, часто оказывается возможным в эксперименте заставить электроны совершить в магнитном поле много оборотов.

Циклотронную частоту для газа свободных электронов можно определить из последнего выражения, однако она значительно более непосредственно получается и из уравнения (2.9), если подставить в него скорость для свободных электронов. В этом случае

$$\omega_c = \frac{e\hbar}{mc} \cdot \quad (2.11)$$

В реальной зонной структуре очень естественно приписать электронам, вращающимся по орбите с данной циклотронной частотой, некоторую *эффективную* или *циклотронную массу*, выбираемую таким образом, чтобы при замене в выражении (2.11) массы m циклотронной массой получалась наблюдаемая циклотронная частота. Это позволяет нам описывать циклотронные частоты с помощью безразмерного параметра порядка единицы, равного отношению циклотронной массы к истинной массе электрона.

Такой общий подход при изучении динамики электронов может быть назван *полуклассическим*; мы будем им широко пользоваться при обсуждении явлений переноса. Полученная нами зонная энергия является функцией k и играет в точности ту же роль, что и гамильтониан, в котором импульс равен $\hbar k$. Таким образом, расчеты зонной структуры дают нам полуклассический гамильтониан $\mathcal{E}(p)$. Далее, можно ввести внешние силы (которые медленно меняются на расстояниях порядка межатомных), просто добавив соответствующие потенциалы (или вектор-потенциалы в случае магнитного поля). В результате получим полуклассический гамильтониан $\mathcal{H}(p, r)$, и уравнения (2.5) и (2.8) становятся просто эквивалентными классическим уравнениям Гамильтона:

$$\begin{aligned} \dot{r} &= \frac{\partial \mathcal{H}(p, r)}{\partial p}, \\ \dot{p} &= -\frac{\partial \mathcal{H}(p, r)}{\partial r}. \end{aligned}$$

Когда мы будем рассматривать одновременно много электронов, мы учтем дополнительно также и принцип Паули. Как именно это должно быть сделано, мы увидим при обсуждении явлений переноса.