

конструкция является, однако, довольно искусственной. Недавно Слэтер [10] добился значительного успеха, развивая эти идеи. В его методе энергия перехода находится через изменение энергии свободного атома, когда число заполнения одного уровня уменьшается на бесконечно малую величину, а число заполнения другого уровня увеличивается. Весьма вероятно, что такого рода описание свободного атома окажется особенно полезным как исходная точка при расчетах в твердом теле, состоящем из атомов переходных элементов.

§ 4. РАСЧЕТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН

Расчет энергетических зон в любом данном кристалле, коль скоро мы выбрали подходящую аппроксимацию для обменного взаимодействия, представляет собой довольно прозрачную, хотя и исключительно сложную процедуру. Прежде всего мы должны построить затравочный потенциал и, решая уравнение на собственные значения, найти собственные функции и отвечающие им энергии. Можно затратить некоторые усилия, добываясь путем итераций самосогласования, хотя с самого начала потенциал все-таки надо постулировать. Было детально разработано довольно много методов самих расчетов, но мы остановимся только на тех их аспектах, которые позволяют глубже понять природу твердых тел или могут послужить для нас отправными пунктами при дальнейшем изучении их свойств. Более полный обзор различных методов читатель найдет в книге [6].

1. Метод ячеек

Вигнер и Зейтц [12] рассматривали щелочные металлы, причем основное внимание они уделяли наинижнему состоянию в зоне, т. е. состоянию с $k = 0$. Для него волновая функция есть просто функция Блоха $u_0(\mathbf{r})$, обладающая полной симметрией решетки. В этой задаче оказалось удобным разбить кристалл на атомные ячейки таким образом, чтобы ячейка, относящаяся к каждому атому, содержала все точки пространства, находящиеся ближе к данному атому, чем ко всем остальным. Из соображений симметрии непосредственно следует, что в простых структурах нормальная составляющая градиента $u_0(\mathbf{r})$ на границах всех атомных ячеек обращается в нуль. Тогда для заданного потенциала задача сводится к решению уравнения на собственные значения внутри единственной ячейки с хорошо определенными граничными условиями на ее поверхностях. В качестве потенциала Вигнер и Зейтц взяли потенциал свободного иона, т. е. тот же потенциал, который должен был бы фигурировать в расчете атомных состояний. В свете того,

что говорилось в предыдущих параграфах, такой выбор кажется вполне разумным. Используемый потенциал — потенциал свободного иона — в каждой ячейке сферически симметричен. Для упрощения задачи атомная ячейка была заменена сферой равного объема. Таким образом, проблема свелась к решению сферически симметричного уравнения, очень похожего на то, которое определяет состояние свободного атома. Единственное отличие этих двух задач — в граничных условиях. В твердом теле необходимо потребовать, чтобы обращалась в нуль величина $du_0(r)/dr$ на поверхности сферы Вигнера — Зейтца, в то время как для свободного атома должна быть равна нулю сама волновая функция на бесконечности. В результате Вигнер и Зейтц смогли рассчитать разность между энергией дна первой зоны и энергией свободного атома. Это позволило им, используя еще и некоторые другие аппроксимации, оценить энергии связи простых металлов.

Такой подход был обобщен также на случай расчета других состояний в зоне, однако долгое время считалось, что трудности, связанные с подгонкой волновых функций на границах ячейки, делают результаты неточными. В настоящее время эта проблема, по-видимому, решена. Благодаря работам Алтмана с сотр. в Оксфорде (см., например, [13, 14]) метод ячеек можно считать теперь весьма надежным и полезным при расчете энергетической зонной структуры.

2. Метод плоских волн

Если известен потенциал, который «видят» электроны проводимости, то с идейной точки зрения самым простым из всех методов расчета зонной структуры является, вероятно, метод плоских волн. Поэтому на нем стоит остановиться, хотя, как мы увидим, для конкретных расчетов он не очень удобен.

Возьмем в качестве потенциала суперпозицию потенциалов свободных атомов $v(\mathbf{r})$. Каждый из этих потенциалов должен уже содержать обменное взаимодействие, например в приближении свободных электронов, плотность которых равна плотности электронов в данном изолированном атоме. Полный потенциал можно записать в виде

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j),$$

где суммирование производится по всем \mathbf{r}_j — координатам N атомов. Мы будем разлагать волновые функции по нормированным плоским волнам

$$|\mathbf{k}\rangle = \Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

где Ω — нормировочный объем (объем кристалла). Тогда любую

собственную функцию можно записать в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle.$$

Подставим это выражение в уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r}) \psi = E \psi.$$

Умножая его слева на

$$\langle \mathbf{k}' | = \Omega^{-1/2} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}$$

и интегрируя по всему объему, получаем систему линейных уравнений для коэффициентов разложения $a_{\mathbf{k}}$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} k'^2 a_{\mathbf{k}'} + \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle a_{\mathbf{k}} = E a_{\mathbf{k}'}. \quad (2.15)$$

Рассмотрим какой-нибудь коэффициент $a_{\mathbf{k}'}$, не равный нулю, для которого \mathbf{k}' лежит в зоне Бриллюэна. Уравнения (2.15) связывают только такие $a_{\mathbf{k}}$ и $a_{\mathbf{k}'}$, для которых \mathbf{k} и \mathbf{k}' отличаются на вектор обратной решетки. В этом легко убедиться, если расписать матричный элемент V :

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \sum_j v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\tau.$$

Для удобства поменяем местами суммирование и интегрирование, а также умножим и разделим каждый член суммы на $\exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_j]$. Тогда

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{N} \sum_j e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_j} \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)} v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\tau.$$

Мы представили нормировочный объем в виде произведения числа атомов N на атомный объем Ω_0 . Нормированная на число атомов сумма, стоящая перед интегралом, появляется обычно в теории дифракции и называется *структурным фактором*. Эта величина будет занимать центральное место при обсуждении нами многих проблем, однако на данном этапе мы используем только одно из ее свойств. Отметим, что структурный фактор содержит сумму по всем положениям атомов. Следовательно, \mathbf{r}_j можно записать в виде $\mathbf{T}_j + \delta_j$, где \mathbf{T}_j — вектор трансляции, характеризующий положение одного атома в ячейке; \mathbf{T}_j представляет собой линейную комбинацию целого числа примитивных векторов трансляций решетки. Если в примитивной ячейке содержится более одного атома, то каждой трансляции решетки будут отвечать один или более векторов δ_j , характеризующих положение этих атомов в примитивной ячейке по отношению к первому. Тогда структурный фактор можно

представить в виде двойной суммы по векторам трансляций решетки и по векторам δ_j в каждой примитивной ячейке. Последняя сумма будет одинаковой для всех примитивных ячеек, и ее можно вынести из-под знака суммы по векторам трансляций. Если выразить векторы трансляций через соотношение (2.1), то структурный фактор можно будет представить в виде произведения:

$$\left(\sum_{j, \text{ в ячейке}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \delta_j} \right) \left(\sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2 + n_3 \tau_3)} \right).$$

Подставляя \mathbf{k}' и \mathbf{k} из (2.3) и (2.4), мы найдем, что, если векторы \mathbf{k}' и \mathbf{k} отличаются на вектор обратной решетки, то каждый из членов второй суммы есть единица, и вся сумма равна числу примитивных ячеек в кристалле. С другой стороны, если разность $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ не равна вектору обратной решетки, то вторая сумма выражается в виде произведения сумм трех геометрических прогрессий, из которых по крайней мере одна обращается в нуль. Отсюда мы заключаем, что величина $\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle$ равна нулю, если $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ не есть вектор обратной решетки. Таким образом, для данного \mathbf{k}' в уравнении (2.15) остаются члены только с такими $a_{\mathbf{k}}$, для которых \mathbf{k} отличается от \mathbf{k}' на вектор обратной решетки.

Это обстоятельство, конечно, чрезвычайно упрощает уравнение (2.15), уменьшая число членов в нем в огромное число раз, равное количеству ячеек в кристалле. И все-таки у нас остается еще бесконечно много различных $a_{\mathbf{k}}$.

Однако, к счастью для нас, матричные элементы очень быстро убывают, когда разность $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ делается достаточно большой. Поэтому можно оборвать сумму по \mathbf{k} , оставив в ней только несколько сотен членов. В результате мы получим систему из нескольких сотен уравнений, которые с помощью вычислительной машины можно решить и найти несколько сотен неизвестных. Для каждого вектора \mathbf{k}' в зоне Бриллюэна существует своя система уравнений. Решив эти уравнения, мы бы получили несколько сотен значений энергии в первых нескольких сотнях зон. В принципе все эти вычисления можно было бы выполнить, и мы нашли бы энергетическую зонную структуру как функцию от \mathbf{k}' . Мы видим, что этот довольно простой в идейном отношении метод сопряжен с необычайно длинными численными расчетами. Другие методы, которые мы также обсудим, не проще этого, но обладают значительно лучшей сходимостью благодаря выбору в качестве базиса для разложения в ряд более подходящей системы функций.

3. Метод ортогонализированных плоских волн

Остроумный способ улучшения метода плоских волн был много лет назад предложен Херрингом [15]. Херринг обратил внимание на тот факт, что медленная сходимость рядов связана с сильными

осцилляциями волновых функций электронов проводимости в области сердцевинки иона. В этой области волновые функции очень похожи на атомные волновые функции валентного электрона. Чтобы воспроизвести такие осцилляции в методе плоских волн, необходимо было строить разложение из многих плоских волн. Сходимость можно улучшить, только если каким-то образом учесть эти осцилляции в самом базисе, по которому мы будем разлагать волновые функции.

Именно это и сделал Херринг, воспользовавшись тем, что волновые функции, которые требуется найти, должны быть ортогональны волновым функциям внутренних оболочек (последние считаются известными). Таким образом, полное разложение для волновых функций зоны проводимости можно получить, если пользоваться не просто плоскими волнами, а плоскими волнами, которые предварительно были сделаны ортогональными к волновым функциям внутренних оболочек. В процессе ортогонализации мы учтем осцилляции в области сердцевинки ионов, что позволит нам в дальнейшем достаточно хорошо описать и соответствующие осцилляции в волновых функциях, которые мы ищем. Следовательно, *метод ортогонализированных плоских волн*, или *OPW метод*¹⁾, очень похож на метод плоских волн, но только в нем вместо обычных плоских волн фигурируют ортогонализированные плоские волны. Такой подход оказался очень полезным при расчетах зонных структур; на его основе был построен и метод псевдопотенциалов, который мы обсудим несколько позже.

Нам удобно будет снова прибегнуть к помощи нормированных плоских волн $|k\rangle$. Определим также нормированные собственные функции внутренних оболочек, относящиеся к данному иону:

$$|t, j\rangle = \psi_t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j).$$

Здесь индекс t характеризует состояние внутренних оболочек: $1s, 2s, 2p, \dots$, а индекс j снова указывает на положение иона. Запишем теперь ортогонализированную плоскую волну в виде

$$\text{OPW}_k = |k\rangle - \sum_{t,j} |t, j\rangle \langle t, j | k\rangle, \quad (2.16)$$

где

$$\langle t, j | k\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \psi_t^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\tau.$$

В том, что такая OPW действительно ортогональна функциям внутренних оболочек, можно убедиться, если умножить выражение для нее слева на какую-нибудь из этих функций и проинтегрировать. Интеграл оказывается равным нулю, если мы предположим,

¹⁾ Сокращенная запись термина «Orthogonalized Plane Waves». — *Прим. перев.*

что волновые функции внутренних оболочек, относящиеся к различным ионам, не перекрываются (что на самом деле является хорошей аппроксимацией), а также учтем ортогональность таких функций, отвечающих различным состояниям одного иона. Отметим также, что различные OPW не ортогональны друг к другу и не нормированы. Однако они образуют полную систему для разложения функций зоны проводимости, и именно это важно.

Произведем такое разложение волновых функций по OPW и подставим его в уравнение Шредингера. Мы снова увидим, что связаны между собой только OPW, у которых волновые векторы отличаются на вектор обратной решетки. Соответствующие матричные элементы можно найти, если известен потенциал и волновые функции внутренних оболочек. И снова мы получаем систему уравнений, но на этот раз матричные элементы, связывающие a_k и $a_{k'}$, убывают с ростом $k - k'$ значительно быстрее, и можно ограничиться гораздо меньшим числом уравнений. Как будет видно в дальнейшем, для многих применений достаточно только двух или трех OPW; для полного расчета зонной структуры необходимо 25—30, а для очень точных расчетов — иногда 50 или 60 OPW. Использование OPW позволяет значительно сократить объем вычислений, необходимых для расчета энергетических зон. Подробнее о методе OPW мы будем говорить несколько позже при обсуждении псевдопотенциалов.

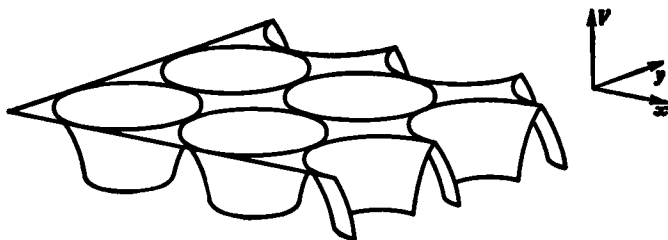
4. Метод присоединенных плоских волн [16]

Несколько ранее Слэтер [17] предложил в качестве базиса для разложения волновых функций другой тип функций — так называемые *присоединенные плоские волны*, или APW¹⁾. Прежде чем начать конструировать эти функции, целесообразно сначала выбрать какую-то аппроксимацию для потенциала, который будет использоваться в расчетах. Можно ожидать, что вблизи каждого ядра потенциал будет, скорее всего, сферически симметричным, а в пространстве между ядрами — слабо меняться. Поэтому естественно сконструировать потенциал следующим образом. Внутри сфер некоторого радиуса, окружающих каждое из ядер, будем считать потенциал точно сферически симметричным (радиус сфер должен быть достаточно малым, чтобы потенциалы, отвечающие различным атомам, не перекрывались), а в пространстве между сферами положим потенциал равным некоторой константе (фиг. 26). Обычно, конструируя истинный потенциал, которого можно было бы ожидать в кристалле, аппроксимируют его именно таким «ячеечным» потен-

¹⁾ Сокращенная запись термина «Augmented Plane Waves». — Прим. перев.

циалом ¹⁾. Однако, постулируя такой потенциал, мы не можем производить точные самосогласованные расчеты. Кроме того, возникают серьезные трудности, если мы хотим обобщить теорию на случай неупорядоченных кристаллов, или кристаллов с дефектами. Для расчетов энергетической зонной структуры такая аппроксимация оказывается сама по себе очень хорошей, однако, затратив дополнительные усилия, удастся даже несколько улучшить это «ячеечное» приближение.

Присоединенные плоские волны определяются следующим образом: в пространстве между сферами волновые функции представляют



Ф и г. 26. Схематическое изображение ячеечного потенциала.

Каждая яма вблизи центра атома уходит в $-\infty$, но на фигуре ямы обрываются.

собой, очевидно, плоские волны. В интересующей нас области энергий мы строим также решения и для сферически симметричного потенциала. Коэффициенты перед этими функциями подбираются затем таким образом, чтобы волновая функция на поверхности сферы, переходя в плоскую волну, не испытывала скачка. Однако избежать таким образом разрывности производной не удастся. Собственные функции электронов, отвечающие данной энергии, могут быть точно разложены по таким APW. При этом APW заменяют нам в расчетах плоские волны или OPW. Как и в случае OPW, требуется лишь ограниченное число членов суммы, и поэтому для расчета энергетических зон метод APW является очень эффективным. Однако для точных расчетов приходится использовать быстродействующие вычислительные машины.

Третий метод расчета зонной структуры — это метод функций Грина или метод Корринги — Кона — Ростокера (KKR). Он формулируется совершенно иначе, но, как было установлено, все методы при одном и том же потенциале дают одинаковые результаты. Мы не будем останавливаться на деталях метода KKR; читатель сможет найти подробности в работе [18].

¹⁾ В оригинале используется термин «muffin-tin potential», что дословно означает «потенциал в виде формочек для приготовления сдобы». — Прим. перев.

5. Симметрия энергетических зон

Прежде чем говорить о результатах расчетов энергетической зонной структуры, имеет смысл остановиться на вопросе о том, какой отпечаток накладывает симметрия кристаллов на энергетические зоны. Соображения симметрии широко используются как в самих расчетах энергетических зон, так и при формулировке результатов этих расчетов. Для описания зонной структуры мы уже использовали трансляционную симметрию решетки; теперь мы попытаемся получить дополнительную информацию из свойств симметрии относительно поворотов и отражений, которые составляют точечную группу или пространственную группу кристалла.

Рассмотрим снова кристалл, обладающий некоторой группой поворотов и отражений, которая преобразует кристалл, а следовательно, и гамильтониан сам в себя. Пусть R — одна из операций симметрии этой группы. Будем считать, что мы нашли волновую функцию электрона ψ_k , соответствующую некоторому волновому вектору k в зоне Бриллюэна. Предположим, что операция R «вращает» волновую функцию. Но при «вращении» волновой функции точно таким же образом должен вращаться и волновой вектор, т. е.

$$R\psi_k = \psi_{Rk}.$$

Операция симметрии дает нам новую волновую функцию, отвечающую новому волновому вектору Rk . Подействовав всеми операциями симметрии группы на данную волновую функцию ψ_k или на ее волновой вектор k , мы получим *звезду* вектора k . Эта совокупность волновых векторов в случае кубической симметрии может содержать 48 векторов. Операции симметрии оставляют гамильтониан неизменным, следовательно, всем состояниям, возникающим в результате преобразования, должна отвечать одна и та же энергия. Таким образом, любая энергетическая зона имеет полную симметрию кристалла, т. е. при всех преобразованиях из группы симметрии кристалла энергетическая зона остается неизменной. Это справедливо и для энергетических зон в квадратной решетке, показанных на фиг. 22 и 23.

Обратим внимание еще на одно свойство симметрии энергетических зон. Рассмотрим уравнение, комплексно сопряженное уравнению на собственные значения энергии:

$$\mathcal{H}^* \psi_k = E \psi_k.$$

Гамильтониан, будучи действительным, переходит при этом сам в себя, но волновой вектор k меняется на $-k$. Это справедливо при любой симметрии кристалла. Следовательно, энергетические зоны обладают симметрией по отношению к операции инверсии, даже если группа кристалла инверсии не содержит. Поскольку переход к комплексно сопряженному уравнению Шредингера эквивалентен

изменению знака времени, мы здесь фактически воспользовались симметрией уравнения Шредингера *относительно инверсии времени*.

При некотором специальном выборе k , например в направлении $[100]$ кубического кристалла, определенные операции симметрии не превращают этот вектор k в другой, а оставляют его неизменным. Совокупность таких операций называется *группой вектора* k . Группа k является подгруппой полной группы симметрии кристалла.

С помощью волновых функций, отвечающих такому симметричному волновому вектору, можно получить представление группы k . Если состояние с данным волновым вектором k вырождено, то всегда можно построить такие линейные комбинации соответствующих волновых функций, что эта совокупность функций $\{\psi_k\}$ будет преобразовываться по неприводимому представлению группы k . Таким образом, зная группу волнового вектора k , мы сможем указать, какого именно вырождения следует ожидать вследствие симметрии, а также классифицировать волновые функции в соответствии с неприводимыми представлениями, по которым они преобразуются.

Рассмотрим, например, состояние в кубическом кристалле, отвечающее волновому вектору в направлении $[111]$ зоны Бриллюэна. В данном случае группа волнового вектора — это группа равностороннего треугольника (для простоты мы пренебрегаем симметрией обращения времени). Можно ожидать, что этому направлению будут отвечать как невырожденные, так и двукратно вырожденные зоны. Мы будем обозначать соответствующие зоны в зависимости от их свойств симметрии через Λ_1 , Λ_2 , Λ_3 .

Разумеется, для произвольного волнового вектора группа симметрии есть просто E . Единственное неприводимое представление этой группы — единичное представление, и можно ожидать, что вырождения состояний не будет (кроме вырождения, отвечающего обращению времени). Линии в зоне Бриллюэна, для которых группы волновых векторов содержат не только единичные элементы, называются линиями симметрии. Аналогично плоскости называются плоскостями симметрии, если отвечающие им векторы преобразуются не только по единичному представлению. Наконец, в некоторых точках зоны Бриллюэна группа волнового вектора может содержать больше элементов, чем группы симметрии линий, на пересечении которых лежат эти точки. Такие точки называются точками симметрии. Вырождение в одной из точек симметрии W было показано на фиг. 23. Другие случаи вырождения мы проиллюстрируем на примерах зонных структур, которые будут обсуждаться в п. 6 данного параграфа.

Для состояний, лежащих вдоль линий симметрии, вычисления детерминантов при расчете зон упрощаются, поскольку, воспользовавшись определенной симметрией кристалла, мы можем умень-

шить количество уравнений, которые нужно решить. Поэтому расчеты энергетических зон выполняются главным образом для линий и точек симметрии в зоне Бриллюэна.

Дополнительную информацию об энергетических зонах в кристалле можно получить, если воспользоваться методами, аналогичными тем, которые применяются при анализе расщепления кристаллическим полем атомных состояний. Рассмотрим состояния, отвечающие некоторой точке симметрии в зоне Бриллюэна. Будем классифицировать эти состояния в соответствии с неприводимыми представлениями группы симметрии волнового вектора в данной точке. Если волновой вектор начинает смещаться из этой точки, его группа становится меньше, и часть вырождения снимается. Как и в случае расщепления атомных уровней кристаллическим полем, мы можем определить те неприводимые представления, на которые расщепляется исходное представление. Условия, связывающие неприводимые представления в соседних точках, линиях и плоскостях, называются *условиями совместности*. Впервые эти условия были рассмотрены Боукартом, Смолуховским и Вигнером [19]¹⁾.

Кроме того, проследивая за изменениями неприводимых представлений от линии к линии через всю зону Бриллюэна, часто удается предсказать, что зоны определенной симметрии должны пересекаться вдоль некоторых линий симметрии. Такое вырождение называется случайным, поскольку положение линий вырождения точно не определяется симметрией. Небольшое изменение потенциала приведет к смещению этих линий. Часто линия такого случайного вырождения оказывается лежащей в плоскости симметрии; тогда она называется *линией контакта* между двумя зонами, которые вырождены вдоль этой линии.

Таким образом, мы видим, что значительное количество информации об энергетических зонах снова можно получить на основании только одной симметрии, однако, чтобы определить сами зоны, необходим детальный расчет.

6. Расчет энергетических зон

Электронные энергетические зоны являются фундаментальными характеристиками электронной структуры твердого тела, подобно тому как значения атомных термов в свободном атоме в основном определяют его электронную структуру. Расчеты энергетических зон — работа для специалиста, однако понимание их результатов существенно для понимания любых процессов в твердом теле. Поэтому мы ниже рассмотрим и обсудим несколько характерных

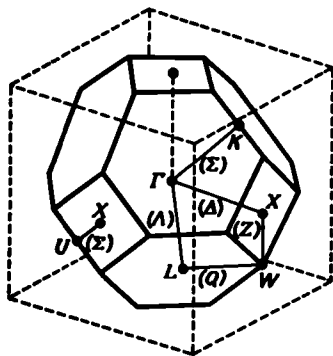
¹⁾ Более подробное обсуждение этих вопросов можно найти в книге [20]. (См. также [61].— *Прим. перев.*)

энергетических зон. В дальнейшем, при анализе свойств твердых тел, мы во многих случаях тоже будем начинать с грубого описания зонной структуры, которому соответствует несложный расчет. Однако такое описание всегда нужно рассматривать как приближение к истинной зонной структуре, типа той, которую мы сейчас рассмотрим.

Как мы уже указывали ранее, результаты расчетов зонных структур обычно представляют в виде зависимостей от волновых векторов, лежащих вдоль линий симметрии. На фиг. 27 изображена зона Бриллюэна для гранецентрированной кубической структуры

Ф и г. 27. Линии и точки симметрии в зоне Бриллюэна для гранецентрированной кубической структуры.

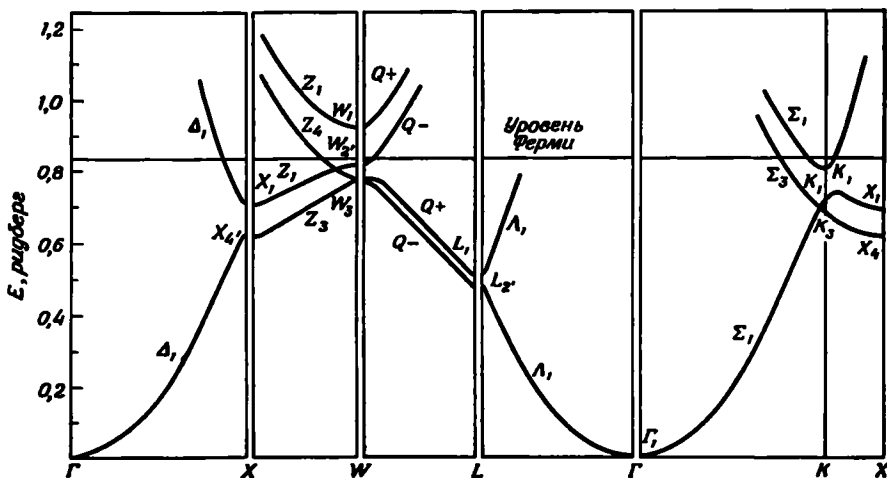
Точка Γ лежит в центре зоны. Обратите внимание, что точки K и U отличаются на вектор обратной решетки (в направлении $[111]$), а потому эквивалентны. Линия UX эквивалентна продолжению линии ΓK за пределы зоны Бриллюэна. В скобках указаны символы, принятые для обозначения соответствующих линий симметрии.



и показаны несколько линий и точек симметрии. Эта фигура пригодится нам во всех трех случаях, которые мы будем рассматривать. Так как энергетические зоны имеют полную симметрию кубической решетки, то, зная энергии вдоль немногих показанных на фиг. 27 линий, мы можем получить информацию почти о всей зоне Бриллюэна. Существуют, например, восемь направлений типа $[111]$, и энергетические зоны для одного из них такие же, как и для всех остальных. В то же время вид энергетических зон для линий симметрии может иногда сбивать с толку. Часто вдоль таких линий зоны оказываются вырожденными, а в произвольной точке зоны Бриллюэна мы не ожидаем никакого вырождения. Заметим, что группа волнового вектора, имеющего направление $[111]$, — это группа треугольника. По этой причине, когда мы описывали представления группы треугольника, мы выбрали для нее символ Δ . Аналогично симметрия на линии Δ — это симметрия квадрата, которая также уже обсуждалась. Однако указанные группы волновых векторов не вполне эквивалентны тем, которые фигурируют в рассматриваемых примерах, из-за существования дополнительной симметрии относительно обращения времени. Например, для волновых векторов в направлении $[100]$ операция отражения в плоскости, перпендикулярной этому направлению, с последую-

щей инверсией времени преобразует волновой вектор сам в себя и поэтому является элементом группы. В обозначениях представлений принято соответственно писать или не писать штрих в зависимости от их поведения по отношению к такой операции.

Первая зонная структура, которую мы рассмотрим, — это зонная структура простого металла. Прототипом такого металла может служить алюминий; его зонная структура показана на фиг. 28. Наиболее впечатляющая черта этих энергетических зон — существование наибольших энергетических щелей между различными зонами, например между первой и второй зонами в точке X . Первая зона, начинающаяся из точки Γ , очень близка к параболе для свободного электронного газа. Мы увидим, что все энергетические зоны в алюминии действительно очень похожи на зоны для свободных электронов. Сложность показанной на фиг. 28 структуры воз-



Ф и г. 28. Энергетические зоны в алюминии для различных линий симметрии, рассчитанные Сегалом [26].

Показан также ферми-уровень, ниже которого все состояния заняты.

никает главным образом в результате приведения энергии свободных электронов к первой зоне Бриллюэна. Мы уже видели, как такое приведение усложняет зоны свободных электронов в одномерном случае. Сходство со свободными электронами — очень важная черта зонной структуры простых металлов; в дальнейшем мы будем очень часто ее использовать.

Обратите внимание на вырождение первой и второй зон в точке W (симметрия W_3), а также на случайное вырождение второй и третьей зон вдоль направления Z .

Ранее мы показали, что число состояний (волновых векторов) в зоне Бриллюэна равно числу примитивных ячеек в кристалле. Каждое из этих состояний дважды вырождено из-за спина, поэтому каждая энергетическая зона может вместить по два электрона на примитивную ячейку. Гранецентрированная кубическая решетка алюминия содержит один атом на примитивную ячейку, а каждый атом алюминия может отдать три электрона (лежащих вне уровней сердцевин). Таким образом, в алюминии достаточно электронов, чтобы заполнить ровно полторы зоны. В основном состоянии алюминия будут заняты все уровни вплоть до энергии, называемой *энергией Ферми*, или уровнем Ферми; в алюминии уровень Ферми проходит немного выше третьей зоны в точке *W*. Овечающая ему горизонтальная линия как раз указывает, до каких пор зоны заполнены. Оказывается, что в этом случае первая зона целиком заполнена, вторая и третья зоны заполнены частично, а четвертая и более высокие зоны пусты. Существование в основном состоянии частично заполненных зон — характерная черта металлов.

Вторая зонная структура, которую мы рассмотрим, принадлежит германию — типичному полупроводнику. Германий имеет кристаллическую структуру алмаза — гранецентрированную кубическую решетку с двумя одинаковыми атомами в каждой примитивной ячейке. Таким образом, зона Бриллюэна, линии и точки симметрии остаются теми же, что и раньше. Зонная структура германия показана на фиг. 29. В противоположность алюминию энергетические щели между зонами здесь довольно велики. Снова энергия в первой зоне начинает возрастать из точки Γ , сильно напоминающая параболу для свободных электронов, но искажения теперь значительно более сильные. Зоны в алмазе и кремнии очень похожи на зоны в германии.

В структуре типа алмаза с двумя атомами на примитивную ячейку каждый атом (углерода, кремния или германия) отдает четыре электрона. Таким образом, количество электронов (восемь на примитивную ячейку) оказывается как раз достаточным, чтобы заполнить четыре зоны. Мы видим, что в основном состоянии германия первые четыре зоны целиком заполнены (зоны Λ_3 и Δ_5 дважды вырождены), в то время как пятая и следующие зоны совершенно пусты. Чтобы перевести электрон из основного состояния системы в возбужденное, требуется вполне конечная энергия (в случае германия около 0,6 эВ). В кремнии и алмазе такие энергетические пороги, или энергетические щели, больше. Наличие в основном состоянии энергетических щелей, целиком заполненных нижних или *валентных* зон и пустых более высоколежащих зон, или *зон проводимости*, типично для полупроводников. Что же касается изоляторов, то это просто полупроводники с большими энергетическими щелями, а сами зоны в них, как правило, еще уже.

число состояний в зоне проводимости занято, а такое же число состояний в валентной зоне свободно. Германий стал бы полуметаллом, если бы минимум зоны проводимости Δ_1 опустился ниже максимума валентной зоны Γ_{25} . Благодаря частичному заполнению зон электронные свойства у полуметаллов такие же, как и у металлов, однако из-за малости перекрытия зон вклад в проводимость дает очень небольшое число носителей — в висмуте примерно 10^{-6} на атом.

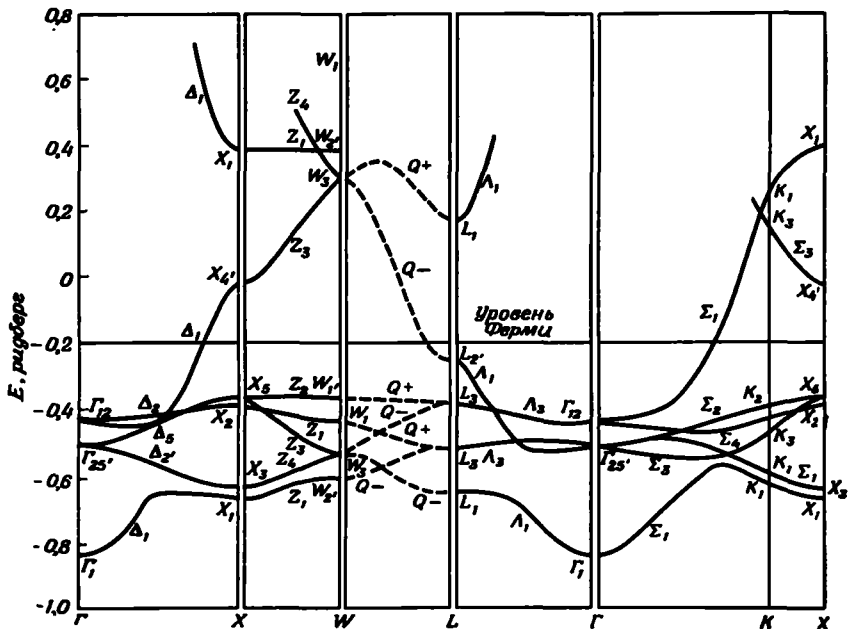
Как правило, но не всегда, полуметалл содержит нечетное число электронов на атом, но четное число электронов на примитивную ячейку. Так что, в принципе в нем можно заполнить целое число зон (в висмуте — пять). Однако зоны с нечетными номерами часто имеют линии контакта (о которых говорилось в п. 5 настоящего параграфа) с четными зонами, лежащими выше, в результате чего перекрытие энергий становится неизбежным. Спин-орбитальное взаимодействие может снять такое вырождение, но, как в случае висмута, не обязательно ликвидирует перекрытие зон. В результате почти все элементы — полупроводники — имеют четную валентность, а элементы — полуметаллы — нечетную.

В переходных и благородных металлах состояния, соответствующие последней заполненной оболочке конфигурации инертных газов, почти ничем не отличаются от состояний сердцевин в свободном атоме. Следовательно, интересующие нас энергетические зоны отвечают состояниям, которые в свободном атоме были бы d - или наиболее высокими s -состояниями. На фиг. 30 показана зонная структура меди. Снова энергия наинижней зоны возрастает из точки Γ как парабола для свободных электронов. Однако немного выше Γ_1 по шкале энергий в спектр врывается сложная группа зон, которые часто называют d -зонами. Но такое описание не более чем качественное, потому что s - и d -зоны сильно перемешаны. Выше этих d -зон энергетический спектр опять очень напоминает зоны свободных электронов, только щели между зонами значительно больше, чем у простых металлов.

Медь, как и алюминий, содержит в элементарной ячейке один атом, но на каждый атом в ней приходится 11 электронов (в свободном атоме они занимают состояния над заполненными оболочками конфигурации аргона). Этих электронов достаточно, чтобы заполнить пять с половиной зон. В результате уровень Ферми в меди проходит выше d -зон. Что же касается структуры зон вблизи энергии Ферми, то она напоминает зонную структуру для свободных электронов, отвечающую плотности, равной одному электрону на примитивную ячейку, но зоны сильно искажены. Переходя от меди к цинку, мы замечаем, что d -зоны становятся значительно более узкими и опускаются в область энергии вблизи минимума Γ_1 . Вполне разумно (хотя это и является приближением) отнести d -зоны в цинке к сердцевине атома и рассматривать зонную структуру,

соответствующую только двум наружным электронам на атом. В следующем по атомному номеру элементе, галлии, d -зоны в действительности становятся совсем узкими и опускаются значительно ниже зон почти свободных электронов.

Переходя от меди к никелю, мы обнаруживаем, что зонная структура остается почти неизменной, но число электронов, которые могут заполнить те же зоны, уменьшается. В результате уровень



Ф и г. 30. Энергетические зоны в меди вдоль различных линий симметрии, рассчитанные Сегалом [8].

Ферми перерезает d -зоны. Такая ситуация типична для переходных металлов, и поэтому зонная структура вблизи поверхности Ферми очень сложна.

Следует отметить, что в никеле возникает дополнительная трудность: он ферромагнитен. Электроны, спины которых параллельны направлению намагничивания, имеют энергию, отличную от энергии электронов с антипараллельными спинами: спиновое вырождение снимается. Зонная структура ферромагнитного никеля действительно очень сложна.

После такого быстрого взгляда на зонные структуры твердых тел мы перейдем теперь к значительно более детальному описанию зонной структуры индивидуальных материалов и разработаем приближенные методы, которые позволят нам глубже понять природу их электронных структур.