

## § 5. ПРОСТЫЕ МЕТАЛЛЫ И ТЕОРИЯ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛОВ

Мы сможем здесь остановиться только на основных чертах метода псевдопотенциалов в применении к простым металлам. Подробности и приложения этого метода к широкому спектру свойств металлов читатель найдет в книге [21] <sup>1)</sup>.

Как видно из фиг. 28, энергетические зоны в алюминии очень похожи на зоны для свободных электронов. С первого взгляда это могло бы убедить нас в том, что электроны в алюминии почти свободные, а потенциал, создаваемый ионами, совсем слабый. Такое предположение, однако, совершенно несостоятельно. Волновая функция электрона вблизи сердцевин иона абсолютно не похожа на плоскую волну, т. е. влияние потенциала на волновую функцию очень сильно. В то же время, как мы видели, влияние потенциала на энергетический спектр оказывается слабым. Этот парадокс легко разрешить с помощью идеи о псевдопотенциале, который отражает воздействие потенциала на сами энергетические зоны <sup>2)</sup>.

Мы увидим, что концепция псевдопотенциала и ее приложение к простым металлам исключительно важны для теории твердых тел. Малость псевдопотенциала позволяет нам во многих случаях рассматривать его как возмущение и дает возможность рассчитать для простых металлов значительно более широкий спектр свойств, чем для любых других конденсированных состояний вещества. В § 9 этой главы мы покажем, каким образом метод псевдопотенциалов можно обобщить на случай переходных металлов. Концепция псевдопотенциала оказывается также очень полезной при обсуждении свойств (в том числе зонной структуры) других твердых тел.

### 1. Псевдопотенциал

Пытаясь выяснить влияние потенциала на волновую функцию электрона, мы сталкиваемся с той же проблемой сходимости, что и при расчете энергетической зонной структуры. Снова приходится разложение по плоским волнам заменять разложением по какой-то другой, более подходящей системе функций. Так же как существует много методов расчета зонной структуры, существует и много способов введения псевдопотенциала. Наша формулировка основывается на методе ортогонализированных плоских волн.

<sup>1)</sup> Методу псевдопотенциалов целиком посвящен сборник [62]. См. также [73].— *Прим. перев.*

<sup>2)</sup> Идея о псевдопотенциале впервые была выдвинута Э. Ферми для описания рассеяния нуклонов низкой энергии (элементарное изложение теории псевдопотенциала Ферми можно найти в книге [63]). Обсуждение концепции псевдопотенциала в твердом теле см. также в [62, 64, 73].— *Прим. ред.*

Чтобы ввести псевдопотенциал, нам потребуются только два допущения; они уже использовались при расчетах зонной структуры. Во-первых, мы заменим многоэлектронную задачу задачей о самосогласованном поле, в которой эффекты взаимодействия между электронами учитываются через определенный самосогласованным образом потенциал, включающий в себя также и обмен. Во-вторых, мы разобьем все электронные состояния на две группы: состояния «сердцевин» атома и состояния в зоне проводимости; затем будем предполагать, что состояния «сердцевин» в металле остаются теми же, что и в свободном атоме. На более поздней стадии мы сделаем еще одно предположение, основанное на том, что псевдопотенциал, который мы определим и рассчитаем, является слабым. Именно в этом пункте метод становится не применимым к переходным металлам. В этих металлах наиболее высоколежащие  $d$ -состояния совсем не такие, как в свободном атоме, и их нельзя поэтому рассматривать как состояния «сердцевин». В то же время зоны, возникающие из  $d$ -уровней, как это ясно видно из фиг. 30, совершенно не похожи на зоны свободных электронов. Таким образом, псевдопотенциал в том виде, как мы его сформулируем, не будет слабым. Каким образом преодолеть эту трудность, мы увидим в § 9. В простых металлах малость псевдопотенциала будет использоваться при самосогласованном определении самого потенциала. В данный момент мы предположим, что некоторый самосогласованный потенциал существует, и будем обозначать его через  $V(r)$ .

Теперь мы немедленно можем записать уравнение на собственные значения, которому должны удовлетворять волновые функции электронов проводимости:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(r) \psi = E \psi. \quad (2.17)$$

Волновые функции электронов «сердцевин» также удовлетворяют этому уравнению с тем же потенциалом  $V(r)$ . Как и раньше, мы будем различать состояния «сердцевин» по их индексам  $i$  и  $j$ , обозначающим квантовые числа и позиции ионов. Тогда уравнение Шредингера для волновых функций электронов «сердцевин» запишется в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{i,j} + V(r) \psi_{i,j} = E_{i,j} \psi_{i,j} \quad (2.18)$$

Здесь следует отметить, что, хотя волновые функции электронов «сердцевин» в металле и свободном атоме предполагаются одинаковыми, энергии соответствующих состояний, вообще говоря, не совпадают. Потенциалы, создаваемые соседними атомами, перекрываются с потенциалами «сердцевин» данного атома. Однако поскольку сами «сердцевин» очень малы, эти потенциалы в пределах «сердцевин» почти не меняются. Таким образом, появляется

только сдвиг энергий, а волновые функции состояний «сердцевин» остаются неизменными.

Воспользуемся теперь методом OPW. Разложим волновую функцию зоны проводимости в ряд по ортогонализированным плоским волнам. Каждую OPW можно записать в виде (2.16):

$$\text{OPW}_k = |k\rangle - \sum_{t,j} |t,j\rangle \langle t,j|k\rangle.$$

В этом параграфе нам будет удобно выражать OPW через проекционный оператор  $P$ , проектирующий функции на состояния «сердцевин»:

$$P = \sum_{t,j} |t,j\rangle \langle t,j|. \quad (2.19)$$

Тогда

$$\text{OPW}_k = (1 - P) |k\rangle$$

и разложение волновой функции в ряд по OPW примет вид

$$\psi_k = (1 - P) \sum_k a_k |k\rangle. \quad (2.20)$$

Обратим внимание на то, что мы здесь поменяли местами суммирование по  $k$  и суммирование, входящее в проекционный оператор.

Подставив разложение (2.20) в уравнение (2.17), мы как раз получим уравнения метода OPW. В методе псевдопотенциалов мы отклонимся от этой процедуры. Заметим, что разложение по OPW довольно быстро сходится; иными словами, основной вклад в сумму по  $k$  дают только относительно малые  $k$ , и функция

$$\varphi = \sum_k a_k |k\rangle$$

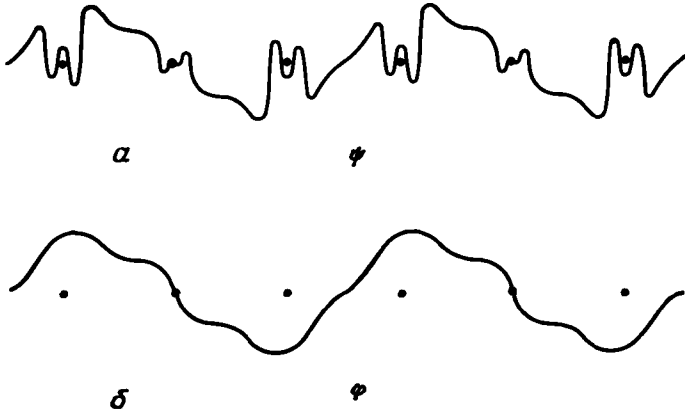
является гладкой. Мы будем называть  $\varphi$  *псевдоволновой функцией*. Отметим, что псевдоволновая функция вне области «сердцевин» атомов равна (с точностью, быть может, до нормировочного множителя) истинной волновой функции, так как в этой области  $P = 0$ . И, что особенно приятно, функция  $\varphi$  остается гладкой также в области «сердцевин». Схематически можно себе представить ситуацию так, как показано на фиг. 31. В методе псевдопотенциалов мы должны рассчитать функцию  $\varphi(\mathbf{r})$ , которая по своему виду очень похожа на волновую функцию свободных электронов. Естественно попытаться сделать это с помощью теории возмущений, выбрав в качестве нулевого приближения плоскую волну. Истинную волновую функцию можно найти, просто ортогонализуя псевдоволновую функцию к волновым функциям «сердцевин» атомов с помощью оператора  $(1 - P)$  и заново нормируя ее.

Выразив (2.20) через  $\varphi$  и подставив далее это выражение в уравнение (2.17), мы получим дифференциальное уравнение для  $\varphi$ .

После перегруппировки членов имеем

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi + V(r) \varphi - \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] P\varphi + EP\varphi = E\varphi. \quad (2.21)$$

Второй, третий и четвертый члены слева мы объединим вместе



Ф и г. 31. Схематические изображения волновой функции зоны проводимости  $\psi$  и соответствующей ей псевдодолговолновой функции  $\varphi$ .

Обратите внимание: функция  $\psi$  та же самая, что и на фиг. 20, б.

и назовем *псевдопотенциалом*  $W$ . Тогда уравнение (2.21) переписется в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi + W\varphi = E\varphi. \quad (2.22)$$

Из выражений (2.18) и (2.19) мы видим, что

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] P = \sum_{t,j} E_{t,j} |t, j\rangle \langle t, j|,$$

поэтому псевдопотенциал можно записать в более удобной форме:

$$W = V(r) + \sum_{t,j} (E - E_{t,j}) |t, j\rangle \langle t, j|. \quad (2.23)$$

Уравнение (2.22) называется уравнением *псевдопотенциала*. Поскольку мы ожидаем, что функция  $\varphi$  является гладкой, естественно предположить, что в свою очередь величина  $W$  должна быть в некотором смысле малой. Эту концепцию можно, таким образом, положить в основу описания волновых функций в духе приближения почти свободных электронов. В то же время до сих пор мы не использовали никаких аппроксимаций для исходного уравнения Шредингера (2.17). Если решить уравнение (2.22) с псевдопотенциала-

лом (2.23) точно, мы получим абсолютно правильные собственные значения энергии. Если, далее, мы ортогонализуем соответствующие псевдоволновые функции по отношению к волновым функциям «сердцевины» и вычислим новые нормировочные коэффициенты, мы в точности найдем правильные волновые функции.

По поводу формулировки этой проблемы можно сделать несколько замечаний. Во-первых, благодаря проекционному оператору псевдопотенциал — это не просто некоторый потенциал. Псевдопотенциал является нелокальным в отличие от  $V(r)$  — локального потенциала, который зависит только от координат. Это усложняет расчеты, но издержки, связанные с нелокальностью, во многих случаях кажутся совершенно ничтожными по сравнению с теми преимуществами, которые дает малость псевдопотенциала. Кроме того, часто бывает разумным аппроксимировать  $\mathcal{W}$  локальным псевдопотенциалом.

Во-вторых, как легко усмотреть из вида псевдопотенциала  $\mathcal{W}$ , он является слабым по сравнению с истинным потенциалом. Потенциал  $V(r)$  осуществляет притяжение электронов. Однако второй член в псевдопотенциале содержит разность  $E - E_{t,j}$ , которая всегда положительна. Проекционный оператор также существенно положителен, так что положительный второй член в псевдопотенциале в какой-то мере компенсирует потенциал притяжения  $V(r)$ . Это свойство получило название *теоремы о компенсации*. К тому же выводу мы приходим, анализируя гладкость псевдоволновой функции; наличие компенсации следует также из других соображений. Впрочем, это свойство, может быть, и не заслуживает титула «теоремы».

Отметим, что в формализме псевдопотенциала присутствует неоднозначность. Если к данной псевдоволновой функции — решению уравнения (2.22) — добавить любую линейную комбинацию волновых функций «сердцевины» атома, то полученная псевдоволновая функция приводит, как видно из соотношения (2.20), к той же самой истинной волновой функции

$$\psi = (1 - P)\phi.$$

Соответственно существует и много выражений для псевдопотенциала. Отметим, в частности, что разность  $E - E_{t,j}$ , входящую в определение псевдопотенциала (2.23), можно заменить любой функцией от энергии и от  $t$  и  $j$ , при этом уравнение (2.22) с результирующим псевдопотенциалом будет иметь те же собственные значения энергии. В этом легче всего убедиться, если записать уравнение (2.22) с таким псевдопотенциалом более общего вида, полагая энергии равными  $E'$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \phi(r) + \sum_{t,j} f(E, t, j) \psi_{t,j}(r) \int dt' \psi_{t,j}^*(r') \phi(r') = E' \phi(r).$$

Умножим теперь это выражение слева на комплексно сопряженную истинную волновую функцию  $\psi^*$  и проинтегрируем по всему объему. Истинный гамильтониан в первом члене эрмитов, поэтому первый интеграл можно записать в виде

$$E \int \psi^* \varphi d\tau.$$

Второй член тождественно равен нулю, так как волновые функции зоны проводимости ортогональны волновым функциям «сердцевины»  $\psi_{i,j}$ . В результате получаем

$$E \int \psi^* \varphi d\tau = E' \int \psi^* \varphi d\tau.$$

Отсюда следует, что либо истинная волновая функция зоны проводимости ортогональна псевдоволновой функции, либо энергии  $E$  и  $E'$  тождественно равны. Если эти функции относятся к одному и тому же состоянию, они не могут быть ортогональными. Таким образом, мы получаем при любом выборе  $f(E, t, j)$  правильные и точные собственные значения энергии. Этот пункт исключительно важен. Не существует единственного «истинного» псевдопотенциала; псевдопотенциалы можно выбрать многими способами, и все они будут правильными. Каждому из них, если решить уравнение (2.22) точно, будут отвечать совершенно правильные собственные значения энергии и волновые функции. Однако если мы выполняем расчеты по теории возмущений, ограничиваясь вторым порядком, и роль возмущения играет псевдопотенциал, то результаты все-таки будут зависеть от того, каким мы его выбрали, причем ошибки, возникающие при расчете какого-либо свойства, следует рассматривать как погрешности теории возмущений, а не самого псевдопотенциала. Кроме того, попытки «улучшить» псевдопотенциал, варьируя его таким образом, чтобы результаты расчетов во втором порядке теории возмущений совпадали с соответствующими экспериментальными результатами, имеют ограниченную ценность — ошибки возникают главным образом не из-за псевдопотенциалов. Не очень перспективны также попытки определить «более точный псевдопотенциал», сравнивая с экспериментом результаты расчетов в более высоких порядках теории возмущений. Расчеты в более высоких порядках неминуемо оказываются менее чувствительными к выбору псевдопотенциала, поскольку, как мы знаем, учет всех порядков теории возмущений делает результат расчета совершенно не зависящим от вида псевдопотенциала.

В то же время действительно можно говорить о некотором множестве псевдопотенциалов, которые приводят к наилучшим результатам. Один из таких «оптимизированных» псевдопотенциалов был получен с помощью вариационной процедуры. Искался такой вид псевдопотенциала, которому соответствовала бы наиболее гладкая

псевдоволновая функция, т. е. налагалось требование минимальности функционала

$$\frac{\int |\nabla\varphi|^2 d\tau}{\int |\varphi|^2 d\tau}.$$

Можно надеяться, что в результате сходимость разложения теории возмущений окажется наилучшей. Мы будем в дальнейшем пользоваться таким оптимизированным псевдопотенциалом и увидим, что он имеет тот же вид, что и псевдопотенциал (2.23), где вместо  $E$  подставлено значение энергии, полученное в первом порядке теории возмущений. Другой подход состоит в подгонке псевдопотенциала к какому-либо определенному свойству (об этом уже говорилось выше). Каждому из свойств соответствует несколько отличный псевдопотенциал, но, как оказалось, все они очень похожи друг на друга и на оптимизированный псевдопотенциал. Опыт показал, что метод псевдопотенциалов может быть очень чувствительным, но чтобы он был полезным в расчетах, он должен быть приближенным.

Тривиальный выбор псевдопотенциала состоит в том, что он полагается равным  $V(\mathbf{r})$ . Тогда уравнение (2.22) превращается просто в уравнение Шредингера. Конечно, при этом собственные значения оказываются правильными, а псевдоволновые функции — равными истинным волновым функциям. Такой выбор псевдопотенциала, разумеется, не дает нам ничего нового.

Интересно посмотреть, каково физическое происхождение члена в псевдопотенциале, который описывает отталкивание и благодаря которому становится применимой теория возмущений. Когда мы будем говорить о фазовых сдвигах, мы увидим, что все дело в уменьшении фаз, которые определяют рассеяние, на целое число  $\pi$ . Ясно, что при этом волновые функции в пространстве вне рассматриваемого иона остаются неизменными, а осцилляции в области иона исчезают. Поскольку отталкивание, о котором мы говорим, возникает из-за ортогональности волновых функций электронов зоны проводимости и «сердцевины», часто считают ответственным за этот эффект принцип Паули. Однако нетрудно видеть, что в рамках одночастичного подхода, который мы используем, принцип Паули совершенно не имеет отношения к делу. На самом деле этот эффект отталкивания чисто классический. Пролетая мимо иона, электрон с положительной энергией ускоряется; следовательно, в этой области он движется с большей скоростью и проводит меньше времени. Конечно, если бы мы рассматривали распределение классических частиц при тепловом равновесии в области, где действует потенциал притяжения, мы бы обнаружили, что некоторые из них оказываются связанными и полная плотность частиц вблизи центра притяжения выше. По отношению же к частицам высокой энергии (в нашем

случае — частицам из зоны проводимости) роль потенциала притяжения прямо противоположна: он старается вытолкнуть такие частицы.

Если бы мы воспользовались для расчетов энергетической зонной структуры псевдопотенциалом, мы немедленно пришли бы к секулярному определителю, совершенно эквивалентному тому, который мы получили в методе OPW. При этом псевдопотенциал будет фигурировать в виде матричных элементов по плоским волнам  $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle$ . Теперь же мы будем пользоваться теорией возмущений, но поскольку волновые функции нулевого приближения — плоские волны, псевдопотенциал снова будет входить во все выражения через такие же матричные элементы. Мы примем для псевдопотенциала оптимизированную форму:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle + \sum_{t, j} \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle - E_{t, j} \right) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | t, j \rangle \langle t, j | \mathbf{k} \rangle. \quad (2.24)$$

Это выражение не в точности совпадает с тем общим выражением для псевдопотенциала, которое мы обсуждали раньше. Здесь мы заменили зависимость от энергии зависимостью от волнового вектора плоской волны  $|\mathbf{k}\rangle$ . В том, что такая запись правильна, можно убедиться, переписав члены, зависящие от  $\mathbf{k}$ . Например,

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} |t, j\rangle \langle t, j | \mathbf{k} \rangle = |t, j\rangle \left\langle t, j \left| \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right| \mathbf{k} \right\rangle.$$

Важно, что пространственная зависимость соответствующих членов в уравнении Шредингера с псевдопотенциалом снова выражается просто через сумму по волновым функциям «сердцевины», поэтому остается в силе и доказательство того, что собственные значения этого уравнения равны истинным собственным значениям энергии.

Зависимость от стоящего в матричных элементах справа волнового вектора приводит к неэрмитовости псевдопотенциала, т. е.  $\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k}' \rangle \neq \langle \mathbf{k}' | W | \mathbf{k} \rangle^*$ , если  $|\mathbf{k}| \neq |\mathbf{k}'|$ . Это свойство, равно как и зависимость от энергии псевдопотенциала в виде (2.23), является следствием неортогональности ортогонализированных плоских волн, и его следует принимать во внимание в прецизионных расчетах с псевдопотенциалом.

Можно записать выражение для энергии во втором порядке теории возмущений таким образом, чтобы все входящие в него матричные элементы содержали волновой вектор  $\mathbf{k}$  справа. Тогда мы увидим, что оптимизированная форма псевдопотенциала получается, если заменить  $E$  в выражении (2.23) его значением в первом порядке теории возмущений.

Энергии  $E_{t, j}$  в выражении для оптимизированного псевдопотенциала должны определяться в кристалле и могут меняться от атома



к атому. Более удобно, однако, пренебречь этими изменениями и пользоваться средним значением  $E_t$ . Это не является аппроксимацией, поскольку любой совокупности энергий  $E_{t,j}$ , в том числе собственным значениям для свободного атома, отвечает некоторый равноправный псевдопотенциал. Выбор, который мы делаем, приводит просто к тому, что псевдопотенциал становится несколько менее оптимальным.

Отметим, что, определяя матричные элементы, мы должны сначала вычислить матричный элемент  $\langle k|W|k \rangle$ , стоящий в правой части (2.24). Для этого нужно положить в соотношении (2.24)  $q = 0$  и разрешить его относительно  $\langle k|W|k \rangle$ .

Каждый из членов в сумме по  $j$  в (2.24) относится к некоторому индивидуальному иону, который сам по себе сферически симметричен. Аналогично и потенциал  $V(r)$  можно записать в виде суммы сферически симметричных потенциалов  $v(r - r_j)$ . Таким образом, мы можем представить матричный элемент (2.24) в виде произведения структурного фактора, зависящего только от координат атомов  $r_j$ , и формфактора — матричного элемента, относящегося к индивидуальному иону:

$$\langle k+q|W|k \rangle = S(q) \langle k+q|w|k \rangle, \quad (2.25)$$

где

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_j e^{-iq \cdot r_j}$$

и

$$\begin{aligned} \langle k+q|w|k \rangle &= \langle k+q|v|k \rangle + \\ &+ \sum_t \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle k|w|k \rangle - E_t \right) \langle k+q|t \rangle \langle t|k \rangle. \end{aligned} \quad (2.26)$$

С такой процедурой мы уже встречались в п. 2 § 4, и здесь тоже точно ей следовали. В частности, мы воспользовались тем, что

$$\langle k|W|k \rangle = \langle k|w|k \rangle,$$

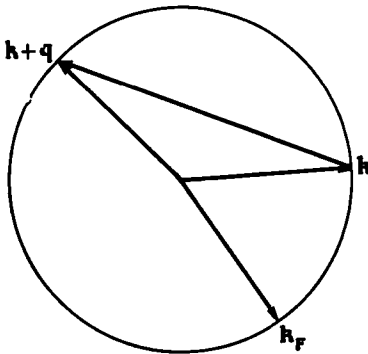
а также

$$\begin{aligned} \langle k+q|v|k \rangle &= \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-iq \cdot r} v(r) d\tau, \\ \langle k+q|t \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \int e^{-i(k+q) \cdot r} \psi_t(r) d\tau, \\ \langle t|k \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \int \psi_t^*(r) e^{ik \cdot r} d\tau. \end{aligned}$$

Снова  $\Omega_0 = \Omega/N$  — атомный объем.

Формфактор псевдопотенциала (2.26) зависит от абсолютных величин векторов  $k$  и  $k+q$  и угла между ними (в случае сферически симметричного локального потенциала матричные элементы зависят только от  $|q|$ ). Однако для многих целей нам требуется знать главным образом только матричные элементы между состоя-

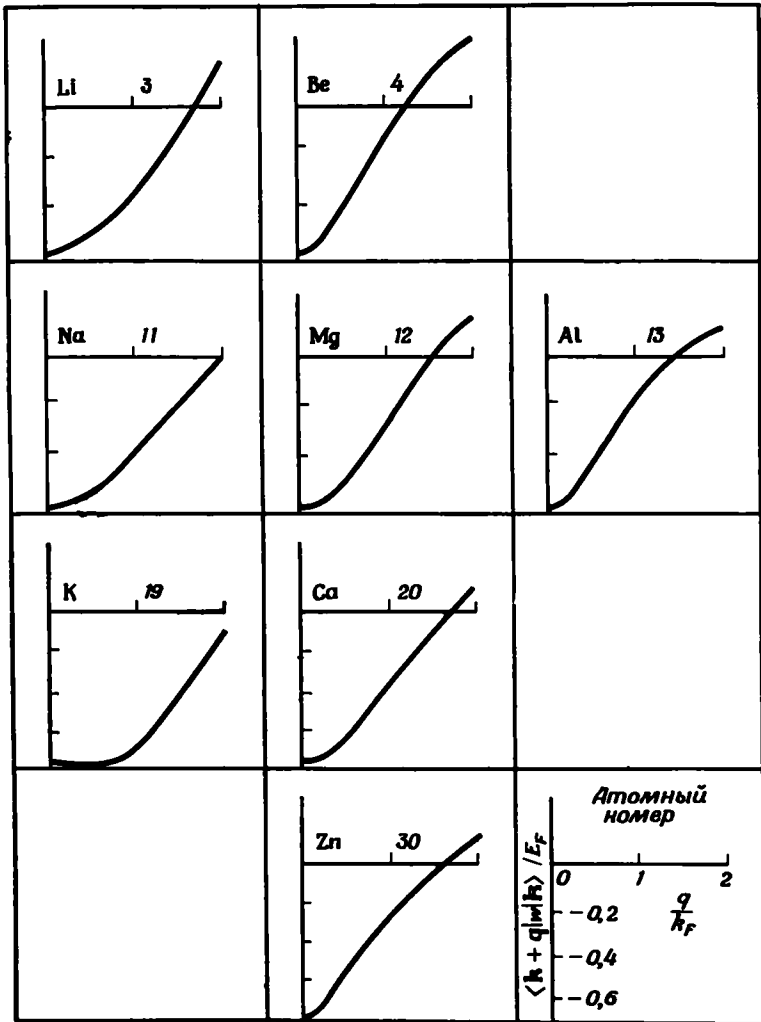
ниями с одной и той же энергией. В первом порядке по псевдопотенциалу энергетические зоны сферически симметричны. Следовательно, в основном состоянии системы будут заняты все энергетические состояния вплоть до некоторой энергии, — энергии Ферми, — которую мы определим в п. 3 настоящего параграфа. Говоря об электронных свойствах, мы будем интересоваться главным образом состояниями, энергия которых близка к энергии Ферми. Соответствующие псевдоволновые функции нулевого приближения — плоские волны, волновые векторы которых лежат на сфере Ферми. Такие волновые векторы имеют длину  $k_F$ . Тогда и в матричном элементе, связывающем два состояния на сфере Ферми  $k$  и  $k + q$  (фиг. 32), волновые векторы также равны радиусам сферы  $k_F$ . В этом



Ф и г. 32. Матричные элементы между состояниями — двумя плоскими волнами  $|k\rangle$  и  $|k + q\rangle$  (волновые векторы которых лежат на ферми-сфере), зависящие только от  $q$ .

случае формфактор зависит только от угла между  $k$  и  $k + q$ , или, что то же самое, от  $q/k_F$ . Он описывается одной кривой, как это было бы и для локального потенциала. Кривая определена, однако, только для величин  $q/k_F$ , пробегающих значения от 0 до 2, и зависит лишь от структуры рассматриваемого иона и атомного объема, но не от расположения ионов. Такой формфактор называют *OPW формфактором*, или иногда просто *псевдопотенциалом*.

Подобные кривые для некоторых простых металлов изображены на фиг. 33. Обратите внимание, что в длинноволновом пределе все OPW формфакторы стремятся к значению  $-2/3e_F$  ( $e_F$  — энергия Ферми). Почему так происходит, мы увидим, когда будем рассматривать экранирование. При более коротких длинах волн член, отвечающий в псевдопотенциале отталкиванию, оказывается уже важным, и формфактор становится положительным. Единственная кривая для каждого металла (фиг. 33) дает нам всю информацию о структуре иона, которая нужна для расчета широкого круга свойств. В данном случае мы интересуемся только самой зонной структурой, поэтому для нас будут важны лишь значения  $q$ , равные векторам обратной решетки.

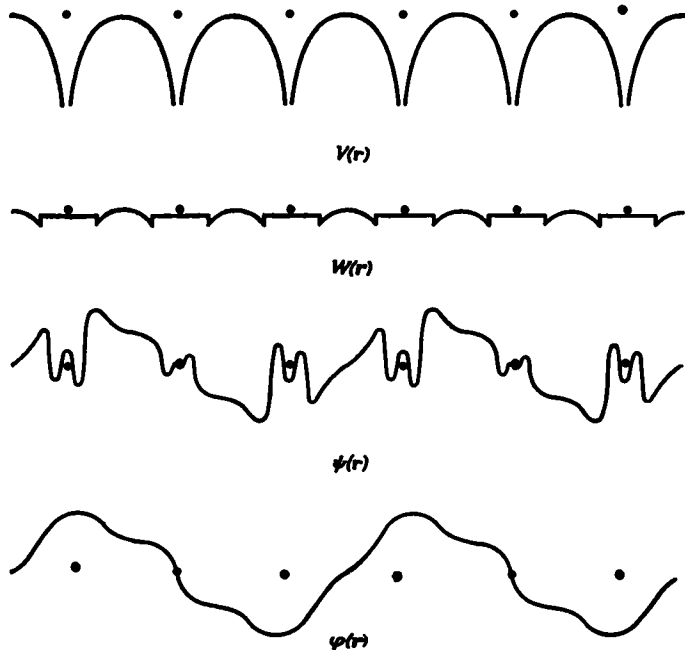


Ф и г. 33. OPW формфакторы для легких простых металлов, отнесенные к соответствующим энергиям Ферми (рассчитаны в работе [28]).

Масштаб и обозначения показаны в правом нижнем углу. Кривые являются иллюстративными, но их можно рассматривать как грубое приближение к оптимальным кривым.

## 2. Метод модельного потенциала <sup>1)</sup>

Хейне и Абаренков [23] предложили другой подход к решению той же самой проблемы. Они назвали его *методом модельного потенциала*. В методе Хейне и Абаренкова потенциал иона заменяется некоторой прямоугольной потенциальной ямой, параметры



Фиг. 34. В методе модельных потенциалов истинный потенциал  $V(r)$  заменяется внутри некоторой сферы, окружающей каждый ион, гладким потенциалом  $W(r)$ , который подбирается таким образом, чтобы на поверхности сферы модельная волновая функция  $\phi$  обладала тем же значением и производной, что и истинная волновая функция  $\psi$ , но не имела внутри сферы осцилляций.

которой зависят как от энергии, так и от волнового числа. Эта картина изображена на фиг. 34.

Отметим, что при расчете собственных функций или собственных значений атома — как свободного, так и иона в решетке — можно выделить две области: область сердцевин атома и область вне ее. Для этого представим себе сферу, окружающую сердцевину и отделяющую указанные области. Теперь можно вычислять волновую функцию отдельно внутри и вне сферы, потребовав, чтобы

<sup>1)</sup> Обсуждение этого метода и ссылки на соответствующую литературу читатель найдет в работе [22]. (Более полные обзоры см. в сборнике [62]. См. также [73]. — *Прим. перев.*)

на границе сферы решения непрерывно и гладко переходили друг в друга. При этом единственная информация, необходимая для построения волновой функции вне сферы, — это значения функции и ее производной на поверхности сферы, полученные в результате решения задачи для внутренней области. В обеих областях волновая функция разлагается по сферическим гармоникам, и для решения вне сферы важны только значения логарифмических производных каждой из компонент волновой функции на поверхности сферы. Таким образом, вне сферы мы получим ту же волновую функцию (с точностью до нормировочного множителя), а следовательно, и ту же энергию, если заменим истинный потенциал иона внутри сферы некоторым постоянным потенциалом, которому отвечает то же значение логарифмической производной на поверхности сферы. Этот постоянный потенциал обязательно должен зависеть от азимутального квантового числа  $l$  и энергии, причем он выбирается так, чтобы волновая функция внутри сферы не имела узлов. Следовательно, процедура состоит в замене сильного потенциала сердцевины каждого иона внутри сферы таким модельным потенциалом. Тогда *модельная волновая функция*, или псевдолобовная функция, которую мы получим, будет, как и псевдолобовная функция в методе псевдопотенциалов, гладкой и похожей на волновую функцию для свободных электронов во всем кристалле.

Таким образом, метод модельных потенциалов имеет в общем те же черты, что и метод псевдопотенциалов. Однако, как мы сейчас увидим, модельный потенциал можно найти прямо из эксперимента. Применим сначала этот метод к свободному атому. Величину постоянной составляющей модельного потенциала можно определить, приравняв собственные значения энергии соответствующим экспериментальным значениям энергии термов. Тогда для каждого азимутального квантового числа мы найдем величины констант, отвечающие энергиям соответствующих термов. Интерполируя между этими значениями, можно найти величины констант, соответствующие энергиям, характерным для расчета внутри металла. Такая процедура позволяет нам избежать тех сложностей, которые возникают в методе псевдопотенциалов из-за необходимости пользоваться вычисленными потенциалами и волновыми функциями сердцевины. С другой стороны, нам не удастся избежать трудностей, связанных, например, с неэрмитовостью псевдопотенциала, хотя эта сторона вопроса при первоначальной формулировке метода модельного потенциала не принималась во внимание. Использование в расчетах экспериментальных значений энергии электронных термов существенно упрощает проблему, так что оказывается возможным определить этим методом OPW формфакторы для всех простых металлов. Такие расчеты были выполнены Анималу<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Таблицы Анималу приведены также в книге [21].

В большинстве случаев полученные им формфакторы оказываются более надежными, чем соответствующие величины, вычисленные «из первых принципов», т. е. с помощью собственно метода псевдопотенциалов. С другой стороны, метод модельных потенциалов не имеет такой прочной, строго доказанной основы, как метод псевдопотенциалов, о котором мы здесь говорили.

### 3. Зоны для свободных электронов

Вернемся опять к вопросу об энергетической зонной структуре. Как мы уже указывали в п. 2 § 4 настоящей главы, структурный фактор отличен от нуля, только если вектор  $q$  равен какому-либо вектору обратной решетки. В совершенном кристалле только таким значениям  $q$  и будут отвечать не равные нулю матричные элементы псевдопотенциала. Для простых структур наименьший, отличный от нуля вектор обратной решетки имеет величину где-то около  $2k_F$ . Из фиг. 33 хорошо видно, что в этой области волновых векторов формфакторы очень малы, в частности они малы по сравнению с энергией Ферми. Таким образом, сдвиг энергии электронов по отношению к энергии свободных электронов будет очень малым и для многих целей им вообще можно пренебречь. При этом мы возвращаемся прямо к теории свободных электронов. Модель свободных электронов в металле очень стара; она успешно использовалась во многих расчетах, но только теперь впервые мы можем ясно понять, почему эта модель так неплохо работает. В некотором смысле причина этого совершенно случайная: просто векторы обратной решетки попадают как раз в такую область обратного пространства, где псевдопотенциал очень мал.

Если мы действительно переходим к приближению свободных электронов, мы пренебрегаем различием между гладкими псевдволновыми функциями и истинными волновыми функциями, которое в области сердцевин атома весьма существенно. Однако объем, занимаемый сердцевиной атома, в простых металлах мал (порядка 10% от атомного объема), и для большинства физических процессов важны именно те области пространства, где псевдволновая и истинная волновая функции одинаковы. В некоторых случаях — особенно заметно это проявляется при описании оптических свойств — мы должны будем все-таки вернуться к истинной волновой функции. Мы будем активно пользоваться приближением свободных электронов, изучая экранирование и явления переноса; в этих случаях использование гладкой псевдволновой функции оправдано. Сейчас мы сосредоточим внимание на *собственных значениях* энергии; здесь нам удобно будет пользоваться псевдволновыми функциями. Затем найдем отклонение полученных собственных значений энергии от значений в приближении свободных электронов.

Удобно для начала положить псевдопотенциал равным нулю и далее проследить шаг за шагом, к чему приводит введение конечного псевдопотенциала. В нулевом порядке по псевдопотенциалу энергетические зоны — это просто зоны свободных электронов, однако и при их описании удобно сохранить псевдопотенциальную терминологию.

Полагая сначала псевдоволновые функции плоскими волнами, мы потребуем, чтобы они удовлетворяли периодическим граничным условиям на поверхностях кристалла. Тогда плотность состояний в пространстве волновых векторов будет просто  $\Omega/(2\pi)^3$ , где  $\Omega$  — объем кристалла. В этом можно убедиться на примере, когда пространство ограничено плоскостями прямоугольной призмы. В направлении  $x$  расстояние в обратном пространстве между двумя состояниями будет  $2\pi/L_1$ , где  $L_1$  — размер в направлении  $x$ . Соответственно на одно состояние будет приходиться в обратном пространстве объем  $(2\pi)^3/L_1L_2L_3$ , а плотность состояний будет равна просто обратной величине. Этот результат остается справедливым и для объема более сложной формы. В каждом из указанных состояний может находиться по одному электрону с разными спинами, так что плотность электронных состояний как раз равна удвоенной плотности состояний волновых векторов.

В нулевом (а фактически и в первом) порядке по псевдопотенциалу энергия состояний монотонно возрастает с увеличением волнового вектора. Поэтому в основном состоянии системы будут заняты все состояния внутри некоторой сферы в пространстве волновых векторов, а все состояния вне этой сферы окажутся свободными. Эта сфера называется *сферой Ферми*, ее радиус  $k_F$  — *фермиевским волновым вектором*, а соответствующая энергия  $E_F$ , отсчитываемая от дна зоны, — *энергией Ферми*. Зная плотность состояний в пространстве волновых векторов (определенную выше), легко находим, что ферми-сфера содержит столько состояний, чтобы разместить ровно

$$\frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3$$

электронов. Это число должно быть равно  $NZ$  для металла, содержащего  $N$  ионов валентности  $Z$ . Отсюда получаем

$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 Z}{\Omega_0} \right)^{1/3}.$$

Отметим, что фермиевский волновой вектор зависит от атомного объема  $\Omega_0$ , но, конечно, не от размеров всей системы. Волновой вектор  $k_F$  по величине порядка отношения  $2\pi$  к параметру решетки. Таким образом, как мы уже указывали раньше,  $k_F$  имеет тот же порядок, что и вектор обратной решетки.

Большинство электронных свойств металлов определяется в основном состояниями электронов, расположенными очень близко к *поверхности Ферми*. Это в особенности относится к процессам переноса, потому что в них принимают участие только те электроны, которые могут найти для себя незанятые состояния, несильно отличающиеся по энергиям от исходных. Соответственно, если мы налагаем небольшое внешнее поле, заполнение состояний изменится только для электронов вблизи  $E_F$ . Ясно, что очень важно знать структуру энергетических зон вблизи ферми-поверхности. Поэтому мы сосредоточим наше внимание именно на этих состояниях.

#### 4. Дифракционное приближение

Когда взаимодействие между электронами и внешним полем мало (что соответствует слабому псевдопотенциалу), разумно попытаться рассматривать это взаимодействие как явление дифракции. Мы будем описывать каждое состояние псевдоволновой функцией в виде плоской волны или волновой функцией в виде одной ОРВ. Тогда данный электрон с волновым вектором  $k$  оказывается связанным со всеми другими состояниями, характеризуемыми плоскими волнами с волновыми векторами  $k + q$ , где  $q$  — любой вектор обратной решетки, однако дифракция будет иметь место, только если начальное и конечное состояния отвечают одной и той же энергии, т. е.  $k^2 = |k + q|^2$ . Разрешая это уравнение относительно  $k$ , получаем известное условие отражения Брэгга:

$$2k \cdot q = -q^2.$$

Этот результат означает, что дифракция электрона произойдет, только если конец его волнового вектора попадет на плоскость, перпендикулярную какому-нибудь вектору обратной решетки и делящую его пополам. Эти плоскости называются брэгговскими плоскостями отражения, а на языке зонной структуры — границами зоны Бриллюэна. Такое описание системы называется *одноволновым ОРВ приближением*, или *приближением почти свободных электронов*.

В дальнейшем мы увидим, что в поливалентных металлах брэгговские плоскости действительно пересекают ферми-поверхность, однако число электронов, попадающих на линии пересечения, образует множество меры нуль по отношению ко всем электронам на ферми-поверхности. Поэтому даже если мы учтем в таких членах псевдопотенциал, то обнаружим, что на большинстве электронов это никак не отразится, и они будут вести себя как свободные. Подобные доводы служат еще одним оправданием использования приближения свободных электронов при описании металлов. Тем не менее электронные состояния, лежащие вблизи или на самих брэгговских плоскостях, могут оказаться важными. Особенно ясно



это видно при изучении ферми-поверхностей в металлах, к которому мы вскоре перейдем. До сих пор мы обсуждали причины, по которым энергетические зоны в простых металлах напоминают зоны для свободных электронов, однако, прежде чем мы сможем продвинуться дальше, имеет смысл подробнее рассмотреть ферми-поверхности. Для этого нам придется вернуться к зонам Бриллюэна и общим результатам § 2.

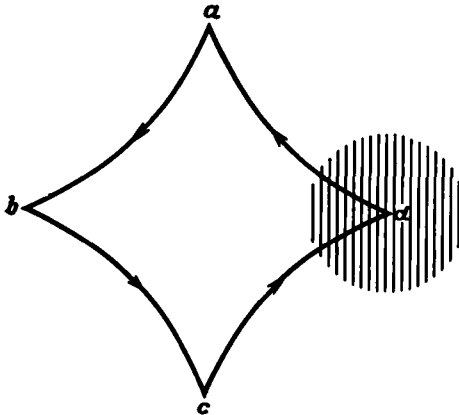
### 5. Ферми-поверхности в одноволновом ОРВ приближении

Мы уже указывали, что в простых металлах довольно трудно зафиксировать даже сам эффект брэгговских отражений. Эту трудность, однако, можно обойти, если поместить образец в магнитное поле. Как мы видели в § 2 для более общего случая, классическая траектория свободного электрона в присутствии магнитного поля искривляется, и электрон движется по спиральной орбите, ось которой параллельна магнитному полю. У электрона на ферми-поверхности соответственно волновой вектор будет описывать некоторую замкнутую кривую. Эта кривая представляет собой сечение ферми-сферы плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля. Следовательно, любой данный электрон, двигаясь вдоль такой линии на ферми-поверхности, часто может пересекать в некоторых точках брэгговские плоскости отражения. Если это произойдет, то в соответствующей точке электрон испытает дифракцию, изменив направление своего движения и перепрыгнув в другую часть ферми-сферы. Дальше он будет двигаться по другому отрезку круговой траектории на ферми-сфере. Таким образом, хотя в одноволновой ОРВ картине ферми-поверхности и остается сферической, траектория движения электрона внутри металла становится очень сложной. На фиг. 35 мы видим одну из таких возможных орбит. Заметим, что по сравнению с межатомным расстоянием электронная орбита может быть довольно большой. Если бы мы могли заглянуть внутрь металла, мы увидели бы, как в присутствии магнитного поля электроны выписывают множество сложнейших траекторий. Движение волнового вектора по сферической ферми-поверхности тоже очень сложно: плавная траектория прерывается скачками из одной части поверхности в другую, поэтому хотелось бы найти более простое и ясное описание электронных состояний.

Главная причина того, что орбиты электронов в пространстве волновых векторов так сложны, — брэгговские отражения или скачки волнового вектора. Напротив, говоря об энергетических зонах и зонах Бриллюэна, мы подчеркивали, что если энергетические состояния описываются волновыми векторами, целиком лежащими в зоне Бриллюэна, то энергии в зоне меняются непрерывно, а следо-

вательно, является непрерывным и движение волнового вектора в пределах зоны Бриллюэна. Мы снова рассматриваем систему с трансляционной периодичностью, так что при описании состояний опять можно ограничиться только зоной Бриллюэна.

Мы уже отмечали, что в такой системе некоторое состояние, характеризуемое волновым вектором  $k$ , может с таким же успехом описываться и любым другим волновым вектором, отличающимся от данного  $k$  на произвольный вектор обратной решетки. Сейчас



Ф и г. 35. Возможная орбита в реальном пространстве для почти свободного электрона в магнитном поле.

Брэгговские отражения возникают в точках  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$ . Параллельные линии изображают атомные плоскости, дающие вклад в дифракцию в точке  $d$ .

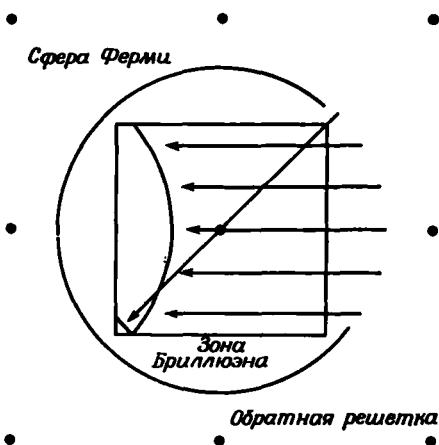
мы предположим, что энергии электронов равны  $\hbar^2 k^2 / 2m$ , но позволим волновым векторам выходить за пределы зоны Бриллюэна. Однако любое состояние, описываемое плоской волной с волновым вектором  $k$ , лежащим вне зоны Бриллюэна, можно отождествить с состоянием, волновой вектор которого отличается от  $k$  на некоторый вектор обратной решетки, но находится внутри зоны Бриллюэна. Таким образом, чтобы привести наши волновые векторы в зону Бриллюэна, нужно просто транслировать каждый из волновых векторов на такой вектор обратной решетки, чтобы в результате он попал в зону Бриллюэна. Соответственно каждый из сегментов нашей сферической ферми-поверхности также следует перенести внутрь зоны Бриллюэна, сместив его на подходящий вектор обратной решетки. В результате мы как раз получим ту ферми-поверхность, которая возникает при описании зонной структуры. Для двумерного случая аналогичная картина показана на фиг. 36.

Такое построение в случае трех измерений довольно сложно, однако есть простой выход. Дело в том, что любая сферическая поверхность с центром в  $k = 0$  после трансляции на некоторый вектор обратной решетки представляет собой сферическую поверхность с центром в соответствующем узле обратной решетки. Следо-

вательно, трансляция в нашем случае сегментов ферми-поверхности сводится к построению внутри зоны Бриллюэна сферических поверхностей с центрами в некоторых узлах обратной решетки. Значительно проще построить обратную решетку и ферми-сферы около всех узлов, чем отыскивать различные подходящие трансляции.

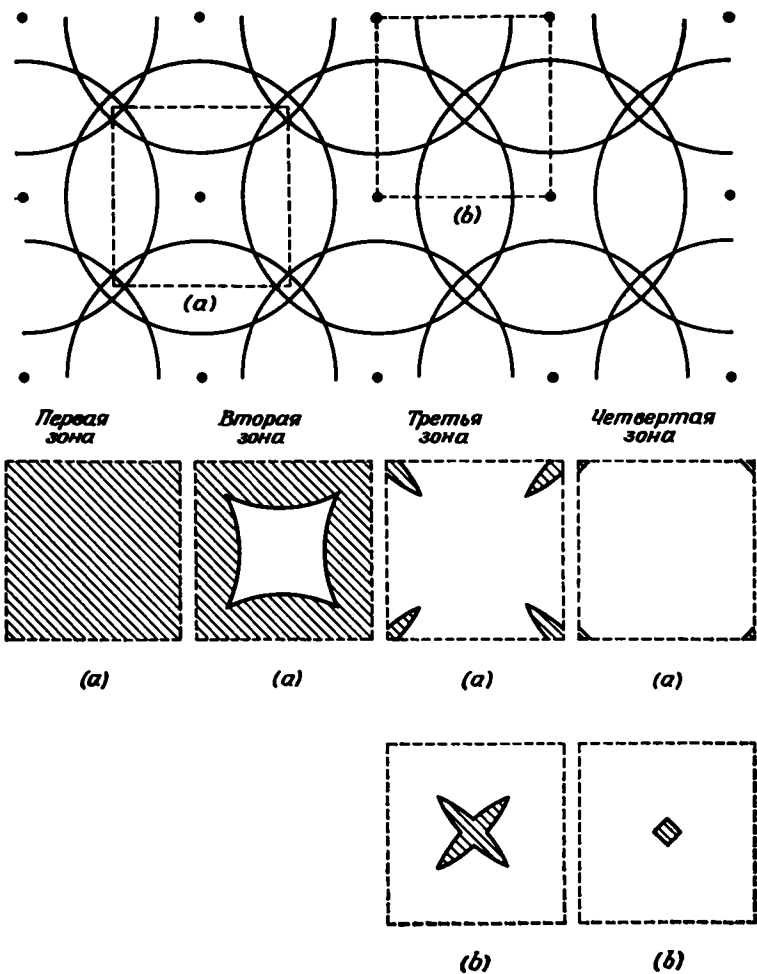
Закончив такое построение, мы получим внутри зоны Бриллюэна пересечение нескольких сферических поверхностей. Естественно теперь попытаться найти, к каким энергетическим зонам они относятся. Это также довольно нетрудно сделать. Заметим, что

Ф и г. 36. Трансляция участков ферми-сферы свободных электронов на целые векторы обратной решетки, которая позволяет целиком привести ферми-поверхность в первую зону Бриллюэна.



каждый сферический сегмент представляет собой в соответствующей зоне границу между занятыми и незанятыми состояниями, т. е. состояниями с энергиями выше и ниже энергии Ферми. Следовательно, некоторая точка зоны Бриллюэна, лежащая в созданной нами конструкции внутри трех сфер, должна отвечать заполнению при заданном волновом векторе первых трех зон. Проходя через одну из сферических поверхностей в область, где заполнены только две зоны, мы находим тем самым сегмент поверхности, разделяющий занятые и незанятые состояния в третьей зоне, т. е. мы находим участок ферми-поверхности в третьей зоне. Таким образом, просто пересчитывая сферы, можно узнать, к какой из зон относится каждый сегмент ферми-поверхности. Это иллюстрируется на фиг. 37.

Мы видим, что при нашем способе построения ферми-поверхность, соответствующая данной зоне, снова и снова повторяется в обратном пространстве с периодичностью обратной решетки. Разумеется, это непосредственно связано с неопределенностью выбора волнового вектора, описывающего трансляционную перио-



Ф и г. 37. Простейшее построение одноволновых ОРВ ферми-поверхностей для двумерной квадратной решетки.

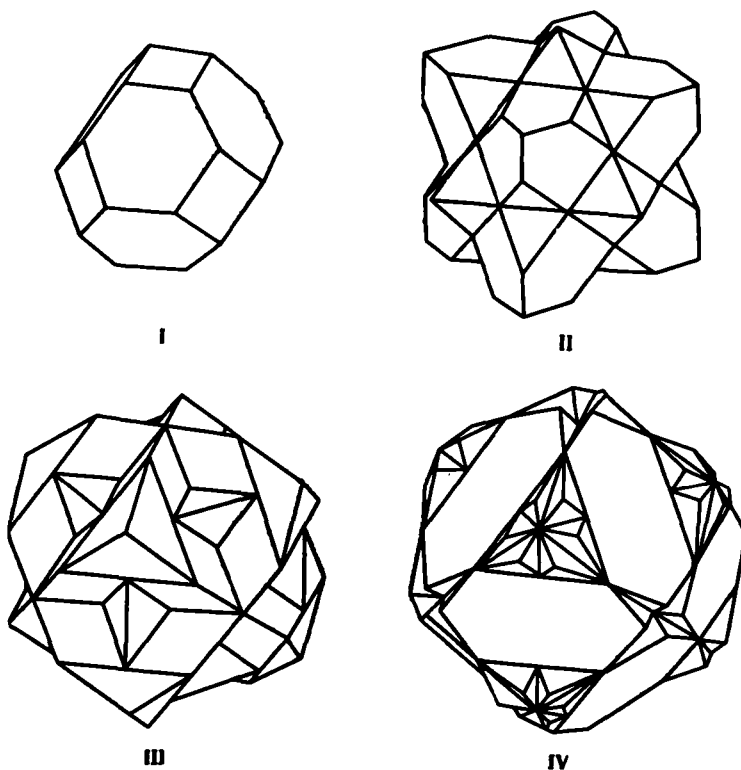
Вверху: ферми-сферы проведены вокруг каждого узла обратной решетки. Ферми-поверхности в первых четырех зонах идентифицируются путем подсчета сфер; они изображены в зоне Бриллюэна (а). Те же поверхности можно построить и в зоне Бриллюэна (b) с центром в точке  $\Gamma$ . Для третьей и четвертой энергетических зон такое построение упрощает вид соответствующих электронных орбит. Заштрихованные области отвечают занятым состояниям в энергетических зонах.

дичность волновой функции данного состояния. Мы можем, однако, совершенно однозначно определить ферми-поверхность, или энергетические зоны, рассматривая только единственную зону Бриллюэна с центром в точке  $k = 0$  (квадрат  $a$  на фиг. 37). Именно таким описанием мы и пользовались до сих пор.

Можно, конечно, выбрать зону Бриллюэна с центром в каком-нибудь другом узле обратной решетки; при этом энергетические зоны опять будут определены однозначно. Такой выбор оказывается более удобным, если ферми-поверхность в обычной зоне Бриллюэна многократно пересекает ее границы, поскольку состояния на противоположных гранях зоны полностью эквивалентны. Двигаясь по поверхности Ферми, мы должны будем в точках пересечения с гранью зоны Бриллюэна совершить скачок на противоположную грань и затем сможем продолжать движение вдоль соответствующей ферми-поверхности. Таким образом, нам не удалось совершенно избежать разрывности волнового вектора при движении в обратном пространстве. Если же выбрать зону Бриллюэна с центром не в нулевом узле обратной решетки, то иногда удастся ликвидировать и такие скачки волнового вектора. Подобная ситуация показана на фиг. 37 для третьей и четвертой зон. В качестве зоны Бриллюэна выбран квадрат  $b$ .

Посмотрим теперь, какова связь между построенной нами ферми-поверхностью и дифракционной картиной. Мы уже указывали, что брэгговские отражения возникают каждый раз, когда два состояния с одной и той же энергией отличаются на вектор обратной решетки. При нашем методе построения мы изображаем все состояния, отличающиеся на вектор обратной решетки, наложенными друг на друга в одной и той же зоне Бриллюэна, причем сферы отвечают состояниям с одной и той же энергией — энергией Ферми. Таким образом, пересечения сфер друг с другом соответствуют брэгговским отражениям. Волновой вектор электрона при каждом пересечении переходит на другой сегмент сферы, т. е. движется по ферми-поверхности, которая отвечает данной зоне (а именно ее мы и построили). Дифракционная и зонная картины — это существенно то же самое: они просто выражают одно и то же на разных языках.

Мы получили энергетические зоны, или ферми-поверхность, приведя волновые векторы всех состояний в одну зону с центром в начале координат, поэтому такая зона часто называется *приведенной зоной*, или *первой зоной Бриллюэна*. Коль скоро мы привели ферми-поверхность в одну зону и установили, к какой из энергетических зон относится каждый из сегментов, мы можем, если пожелаем, совершить обратную процедуру, т. е. протранслировать эти сегменты в обратном направлении, так, чтобы в результате опять получилась исходная сфера. Однако каждый из ее сегментов мы будем теперь приписывать определенной зоне; аналогично некоторой зоне можно приписать и каждую область обратного простран-



Ф и г. 38. Первые четыре зоны Бриллюэна в схеме расширенных зон для гранецентрированной кубической структуры.

Впервые построены Николасом [29].

ства, лежащую за пределами приведенной зоны. Так, область, в которой в соответствии с нашим построением окажутся сегменты ферми-поверхности, относящиеся ко второй энергетической зоне, называется *второй зоной Бриллюэна*. Подобным же образом можно построить третью, четвертую и пятую зоны Бриллюэна. Такая процедура получила название *схемы расширенных зон*. Одноволновая ОРВ модель описывает систему в схеме расширенных зон. В трехмерной системе зоны Бриллюэна в такой схеме столь сложны, что они вряд ли могут быть удобны для работы; в этом легко убедиться из фиг. 38, где показаны первые четыре зоны Бриллюэна гранецентрированной кубической структуры.

Иногда используется еще и третье представление зон. Оно состоит в том, что полная картина, построенная в первой зоне Бриллюэна, периодически повторяется в соответствии с симметрией обратной решетки во всем обратном пространстве. Такое представление для

третьей зоны Бриллюэна показано на фиг. 37. Эта схема оказывается полезной, если мы хотим проследить за орбитой в реальном пространстве, когда орбита в пространстве волновых векторов пересекает грани зоны. Такая схема называется схемой *повторяющихся зон*.

Построение ферми-поверхностей в трех измерениях представляет собой непосредственное обобщение той процедуры, которую мы проиллюстрировали с помощью фиг. 37 на примере двух измерений. Для данной валентности мы точно знаем число электронов на атом, а следовательно, и радиус ферми-сферы. Объем ферми-сферы равен половине произведения валентности на объем первой зоны Бриллюэна. Таким образом, все построения сводятся просто к упражнениям в геометрии и приводят к поверхностям типа показанных на фиг. 39 для гранецентрированной кубической структуры<sup>1)</sup>. Сечения таких поверхностей очень похожи на двумерные картинки, изображенные на фиг. 37, за исключением, разумеется, того, что окружности, отвечающие сферам с центрами в узлах обратной решетки, не лежащих в плоскости сечения, меньше. Отметим, что ферми-поверхности трех- и четырехвалентных металлов с гранецентрированной кубической решеткой совершенно аналогичны тем, которые показаны на примере двух измерений.

## 6. Экспериментальное изучение ферми-поверхностей<sup>2)</sup>

Чтобы продемонстрировать, сколь полезными для интерпретации экспериментов оказываются построения ферми-поверхностей, мы еще раз рассмотрим, как связаны электронные орбиты в реальном пространстве с формой ферми-поверхности. В § 2 мы уже получили большую часть относящихся к этому вопросу результатов для зонной структуры общего вида. Однако эти результаты станут еще понятнее, если мы обсудим их на примере простой модели.

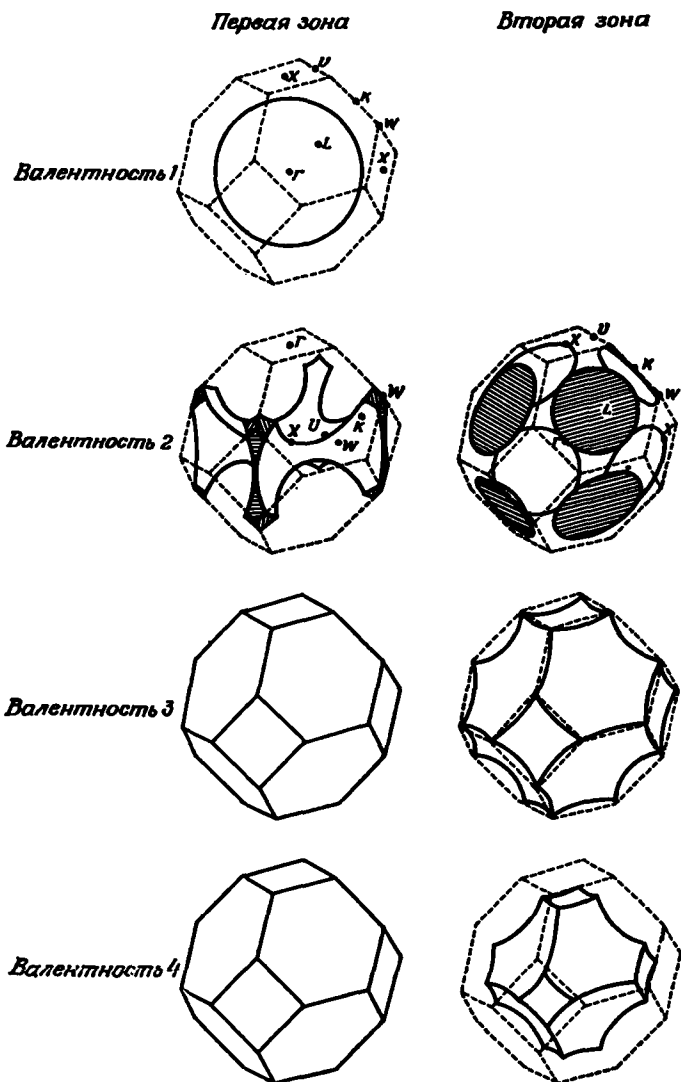
Пусть теперь скорость будет скоростью свободных электронов:  $v = \hbar k/m$ . Тогда уравнение движения для волнового вектора  $k$  в присутствии однородного магнитного поля имеет простой вид

$$\frac{dk}{dt} = -\frac{e}{mc} \mathbf{k} \times \mathbf{H}. \quad (2.27)$$

Таким образом, в промежутках между двумя актами дифракции электрон движется вдоль линии пересечения ферми-поверхности плоскостью постоянного  $k_z$  (вектор  $\mathbf{H}$  направлен вдоль оси  $z$ ) с постоянной угловой скоростью  $\omega_c = eH/mc$ . Если провести такую плоскость через перестроенные ферми-поверхности, то мы сможем

<sup>1)</sup> Соответствующие построения для объемноцентрированной и гексагональной плотно упакованной структур металлов можно найти в кинге [21].

<sup>2)</sup> Подробное обсуждение этих вопросов можно найти, например, в книгах [24, 25]. (См. также [67, 68].— *Прим. перев.*)

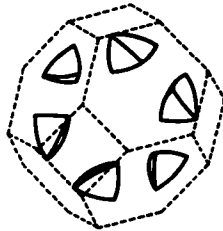
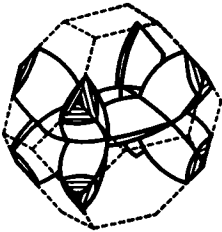
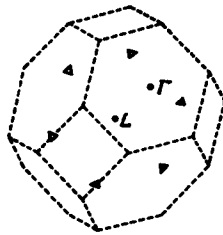
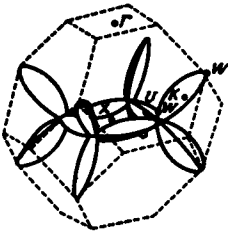


Ф и г. 39. Ферми-поверхности в одноволновом ОРВ приближении для металлов. Области с выпуклой поверхностью заполнены, с вогнутой поверхностью свободны. Образы для одновалентного металла и в точке X — для двухвалентного. Центры зон Бриллюэна первой — в точке L. Примерами одно-, двух-, трех- и четырехвалентных металлов могут



**Третья зона**

**Четвертая зона**



лов с валентностью 1—4 и гранецентрированными кубическими решетками.  
тите внимание: центр зоны Бриллюэна для первой энергетической зоны находится в точке  $\Gamma$   
для второй энергетической зоны находятся в точке  $\Gamma$ , для третьей — в точке  $X$ , для чет-  
служить соответственно медь, кальций, алюминий и свинец.

проследить за движением электрона вдоль каждой из дуг сечения. Когда электрон достигает точки пересечения с другой сферой, происходит дифракция, и электрон попадает уже на новую сферу, т. е. продолжает движение по ферми-поверхности, относящейся к данной зоне. При этом движение опять совершается по плоскости постоянного  $k_z$  — той же самой плоскости в нашей зоне Бриллюэна, поскольку, по условиям построения, два вектора, связанные актом дифракции, изображаются как одна и та же точка. Как мы установили ранее, в более общем случае, траектория электрона в зоне Бриллюэна представляет собой линию пересечения поверхности постоянной энергии (в данном случае ферми-поверхности) плоскостью постоянного  $k_z$ .

Мы можем также проследить и за траекторией электрона в реальном пространстве. Когда волновой вектор перемещается по данной дуге, проекция координаты электрона на плоскость, для которой  $z = \text{const}$ , движется по такой же дуге, только эта дуга повернута на  $90^\circ$  и масштаб изменен в  $eH/\hbar c$  раз. Если электрон дифрагирует, он меняет направление движения и опять следует по дуге, повернутой на  $90^\circ$  относительно своего двойника в обратном пространстве, а масштаб определяется тем же множителем. Таким образом, мы наглядно видим, что проекция электронной орбиты в реальном пространстве имеет в точности ту же форму, что и соответствующее сечение ферми-поверхности.

Масштабный множитель известен для каждого эксперимента. Следовательно, если мы уже выполнили простое геометрическое построение ферми-поверхности, то тем самым мы можем надежно предсказать форму и размер всех возможных орбит электронов в кристалле, когда приложено магнитное поле. До сих пор мы предполагали, что псевдопотенциал слабый и его воздействие на электрон проявляется только как простая дифракция. Мы уже видели на примере реальных зонных структур, что псевдопотенциал не бесконечно мал, и, следовательно, должны появиться соответствующие искажения ферми-поверхностей и орбит. Поэтому наши предсказания не могут абсолютно согласовываться с экспериментом, однако они совершенно определены и их легко точно проверить.

Разумеется, чтобы сравнивать наши результаты с экспериментом, мы должны подставить в формулы определенные числа, а это может оказаться довольно хлопотным занятием, особенно когда имеешь дело с магнитным полем. Поэтому, прежде чем идти дальше, быть может, полезно сказать об этом несколько слов. Заодно мы попробуем оценить значение таких величин, как размеры орбит, которые представляют физический интерес. Мы будем пользоваться системой единиц СГС. Напряженность магнитного поля  $H$  обычно задается в эрстедах. Если мы измеряем электронный заряд в электростатических единицах, а поле — в эрстедах, то произведение  $eH$  будет измеряться в динах. [Как видно, например, из выражения

(2.27),  $eH$  имеет размерность силы.) Таким образом, мы будем измерять  $H$  в эрстедах,  $e$  — в электростатических единицах, а все другие величины — в единицах СГС. Тогда основные фундаментальные константы будут равны

$$\hbar = 1,054 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с},$$

$$m = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г},$$

$$c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с},$$

$$e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ ед. СГС}.$$

Длина волны электрона с энергией Ферми будет порядка межатомного расстояния, т. е. порядка нескольких ангстрем. Следовательно,  $k_F$  будет примерно  $10^8 \text{ см}^{-1}$ ; например, для алюминия  $k_F = 1,75 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ . Множитель перехода, характеризующий размер орбит в реальном пространстве, есть  $\hbar c / eH$  и равен  $0,66 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$  для поля 1000 Э. Значит, при таком поле радиус орбиты свободного электрона на поверхности Ферми в алюминии равен  $1,15 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ , т. е. на много порядков больше, чем межатомное расстояние. Циклотронная частота для этого поля  $eH / mc = 17,6 \cdot 10^9 \text{ рад/с}$ , или 2,8 кМГц. Скорость электрона на поверхности Ферми в алюминии не зависит, конечно, от поля и равна  $2,03 \cdot 10^8 \text{ см/с}$ . Эта величина меньше скорости света, но гораздо больше скорости звука, которая в алюминии равна  $5,1 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ .

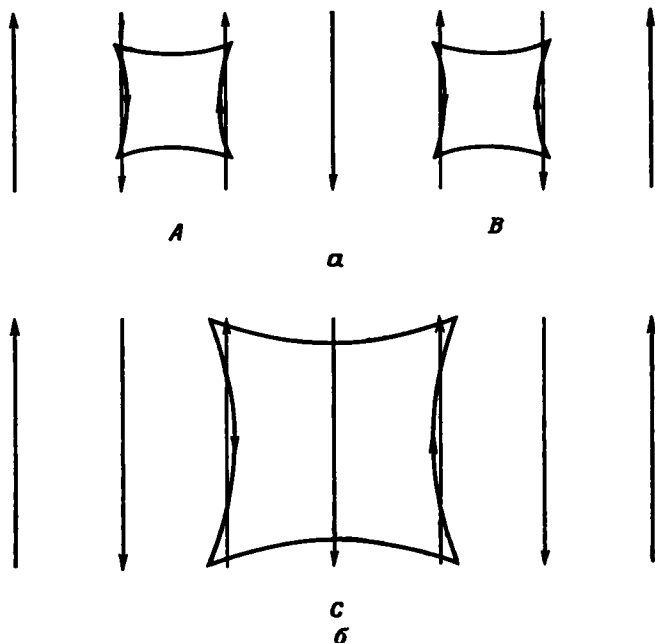
Энергии обычно измеряются в электронвольтах ( $1 \text{ эВ} = 1,602 \times 10^{-12} \text{ эрг}$ ). Для алюминия энергия Ферми равна 11,6 эВ; эта величина значительно больше энергии  $KT$  при комнатной температуре, которая составляет  $1/40 \text{ эВ}$ . В полупроводниках, где энергии электронов имеют, как правило, порядок  $KT$ , соответствующая скорость электронов равна при комнатной температуре  $94 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ , т. е. все еще значительно больше скорости звука. Теперь, после такой беглой экскурсии по единицам и величинам мы перейдем к обсуждению экспериментов.

Существует довольно много экспериментов, которые позволяют непосредственно измерить размеры и форму орбит электронов в магнитном поле. Зная их, мы в свою очередь можем сразу же проверить правильность нашей картины ферми-поверхности. Эти эксперименты достигают цели, только если электрон успевает завершить свое движение по орбите, прежде чем рассеется при столкновении с дефектом кристалла или атомом примеси. Таким образом, эффективные эксперименты возможны только при низких температурах, когда колебания кристалла сведены к минимуму, и только на очень чистых материалах.

Один из таких экспериментов, который особенно легко понять, состоит в измерении затухания ультразвука в магнитном поле. Пусть сквозь кристалл движется ультразвуковая волна. Для простоты мы будем считать эту волну поперечной, тогда в соответствии

с уравнениями Максвелла в кристалле возникнет также поперечное синусоидальное электрическое поле с той же периодичностью, с которой движутся ионы. Ионы движутся медленно по сравнению с электронами, поэтому мы можем считать поле постоянным во времени. Это показано на фиг. 40.

Предположим, что магнитное поле перпендикулярно направлению распространения волны, так что электроны движутся по орбитам типа *A* и *B*, показанным на фиг. 40. Точный размер этих орбит,



Ф и г. 40. Магнетоакустический эффект.

Поперечная звуковая волна, распространяющаяся направо, вызывает локальные электрические поля, изображенные стрелками. Если магнитное поле приложено перпендикулярно направлению распространения звука, то электроны движутся по орбитам, например *A* и *B*. Поскольку ускорения на обоих продольных участках каждой из орбит складываются, отклик электронов на электрическое поле волны велик. Если магнитное поле уменьшается вдвое, ускорения на продольных участках орбит вычитаются и отклик становится слабым. *a* — магнитное поле перпендикулярно плоскости фигуры и направлено вниз; *b* — магнитное поле уменьшено в 2 раза.

конечно, меняется с изменением магнитного поля; размер же ферми-поверхности не зависит от магнитного поля, а наш масштабный фактор обратно пропорционален величине этого поля. Следовательно, с увеличением поля орбиты сжимаются. Поэтому и степень искажения данной орбиты из-за взаимодействия электрона с полем звуковой волны также будет зависеть от магнитного поля. Мы видим, что электрон может, как в случае (*A*), изображенном на фиг. 40, двигаться в направлении электрического поля на обоих продоль-

ных участках своей орбиты. Возможен и другой случай (*B*), когда на аналогичных участках орбиты электрон движется против поля. В обоих случаях электроны испытывают сильное взаимодействие с приложенным полем. Если уменьшить магнитное поле вдвое, электронная орбита продеформируется таким образом, что на одном ее продольном отрезке электрон будет двигаться вдоль поля волны, а на другом — против поля. Эти два эффекта стремятся скомпенсировать друг друга, и в результате суммарное воздействие оказывается существенно ослабленным. Следовательно, когда мы меняем магнитное поле, звуковая волна последовательно «чувствует» то сильно, то слабо проводящую среду. Затухание волны непосредственно зависит от эффективной проводимости среды: оно оказывается наибольшим, когда среда, так сказать, более податлива. Таким образом, осцилляция затухания ультразвука как функция магнитного поля дает нам непосредственную информацию о размерах важных электронных орбит в металле, или соответственно о важных сечениях ферми-поверхности. Используя метод стационарной фазы при вычислении коэффициента поглощения, можно убедиться, что эти сечения являются экстремальными. Если мы производим измерения при различных напряженностях магнитного поля, периодически меняя его направление, мы получаем последовательные сечения ферми-поверхности. Соответствующие результаты для ферми-поверхности алюминия приведены на фиг. 41. Несколько иной масштаб по сравнению с ферми-поверхностью для свободных электронов связан с геометрией эксперимента. Подобные эксперименты служат хорошим подтверждением правильности той картины, которую мы нарисовали.

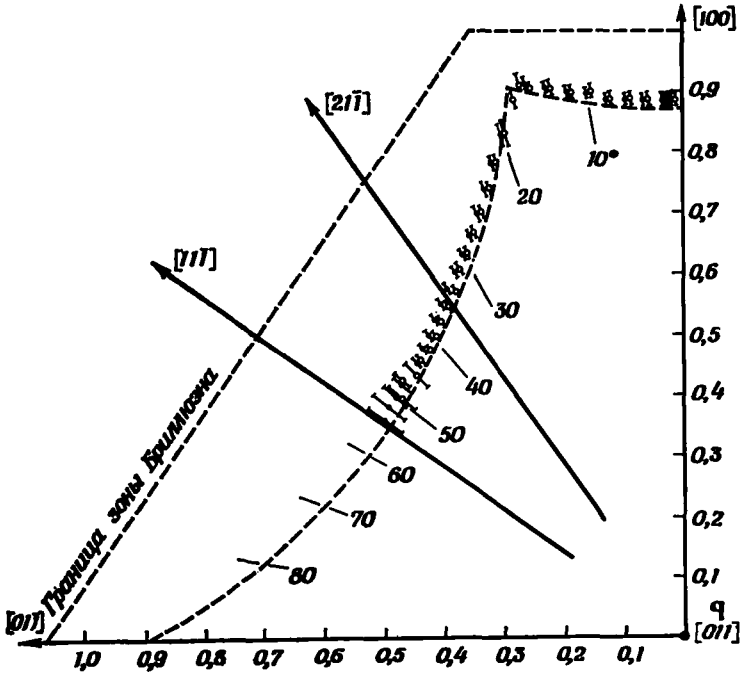
По-видимому, наиболее точные измерения ферми-поверхности были выполнены с помощью эффекта де Гааза — ван Альфена. Этот эффект — появление периодических осцилляций магнитной восприимчивости при изменении магнитного поля — является чисто квантовым и возникает из-за квантования электронных орбит в магнитном поле. Мы можем получить это квантование на основании интуитивного полуклассического рассмотрения, проведенного в § 2. Тогда мы нашли, что классическая частота движения электрона по орбите определяется формулой

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

где  $A$  — площадь в пространстве волновых векторов, ограниченная данной орбитой, а производная  $\partial A/\partial E$  вычисляется при постоянном  $k_z$ . Мы знаем, что при заданном  $k_z$  и вблизи некоторой заданной изоэнергетической поверхности квантовомеханические состояния должны иметь энергии

$$\hbar\omega_c(n + \gamma),$$

где  $\gamma$  — некоторая константа, а  $n$  — целое число. Это следует из принципа соответствия, который в данном случае утверждает, что мы можем построить из таких состояний пакеты, совершающие



Ф и г. 41. Результаты магнетоакустических измерений ферми-поверхности в алюминии [30].

По обеим осям отложен вектор  $k$  в единицах  $k_a$ , причем  $k_a$  несколько превышает  $k_p$ . Внутренняя пунктирная линия изображает центральное сечение в плоскости (110) одно-волновой OPW ферми-поверхности во второй энергетической зоне.

классическое движение. Тогда разность площадей между соседними орбитами в пространстве волновых векторов будет определяться выражением

$$\Delta A = \frac{\partial A}{\partial E} \hbar \omega_c = \frac{2\pi e H}{\hbar c}.$$

Следовательно, разрешенные орбиты отделены друг от друга пространством одинаковой площади.

Совершенно строго вывести этот результат довольно трудно, но мы можем его получить, воспользовавшись правилом квантования Бора — Зоммерфельда:

$$\int \tilde{p} \cdot d\tilde{r} = \int \mathbf{r} \cdot d\tilde{\mathbf{p}} = (n + \gamma) h, \quad (2.28)$$

где  $\tilde{\mathbf{p}}$  — канонический импульс,  $n$  — целое число, а  $\gamma$  — опять некоторая константа, равная для свободного электрона в магнитном поле  $1/2$ . Не нужно путать канонический и кинетический импульсы; в противном случае, как мы увидим в дальнейшем, мы можем ошибиться в 2 раза. Оказывается, что  $\hbar \mathbf{k}$  соответствует кинетическому импульсу. С помощью второго интеграла (2.28) мы выразим результат через орбиты в реальном пространстве, а затем перейдем к пространству волновых векторов.

Мы уже видели, что динамику электрона в кристалле можно описать в терминах гамильтониана  $\mathcal{H}(\mathbf{p})$ , соответствующего данной зонной структуре. При этом легко учесть и магнитное поле: нужно только заменить в гамильтониане  $\mathbf{p}$  на  $\tilde{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}/c$  (заряд электрона равен  $-e$ ). Для однородного магнитного поля  $\mathbf{H}$  векторный потенциал можно записать как

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{H}.$$

Таким образом, теперь гамильтониан

$$\mathcal{H} = \mathcal{H} \left( \tilde{\mathbf{p}} - e\mathbf{r} \times \frac{\mathbf{H}}{2c} \right)$$

и уравнения Гамильтона принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}}{dt} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \tilde{\mathbf{p}}}, \\ \frac{d\tilde{\mathbf{p}}}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{e}{2c} \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \tilde{\mathbf{p}}} \times \mathbf{H} \right) = -\frac{e}{2c} \left( \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{H} \right). \end{aligned} \quad (2.29)$$

В правильности преобразования уравнения (2.29) можно убедиться, если расписать все векторы в компонентах. Обратите внимание на множитель  $1/2$  в этом уравнении: в соответствующем выражении для кинетического импульса он бы отсутствовал. Из уравнения (2.29) следует, что

$$d\tilde{\mathbf{p}} = -e d\mathbf{r} \times \frac{\mathbf{H}}{2c}.$$

Подставляя это выражение в (2.28) и используя векторное тождество

$$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{C} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}),$$

получаем

$$\int \mathbf{r} \cdot d\tilde{\mathbf{p}} = \frac{-e}{2c} \int \mathbf{r} \cdot (d\mathbf{r} \times \mathbf{H}) = -\frac{e\mathbf{H}}{c} \cdot \int \frac{\mathbf{r} \times d\mathbf{r}}{2} = (n + \gamma) h.$$

Благодаря тому что под интегралом стоит смешанное произведение, вклад в интеграл дают только компоненты  $\mathbf{r}$ , перпендикулярные  $\mathbf{H}$ , т. е. интеграл просто равен площади, ограниченной проекцией

орбиты на плоскость, перпендикулярную  $\mathbf{H}$ . Этот результат удобно переписать в виде площади сечения ферми-поверхности, воспользовавшись нашим масштабным множителем  $eH/\hbar c$ . Обозначая соответствующую площадь сечения ферми-поверхности через  $A$ , находим

$$A = \frac{2\pi eH}{\hbar c} (n + \gamma), \quad (2.30)$$

что согласуется с формулой, полученной ранее.

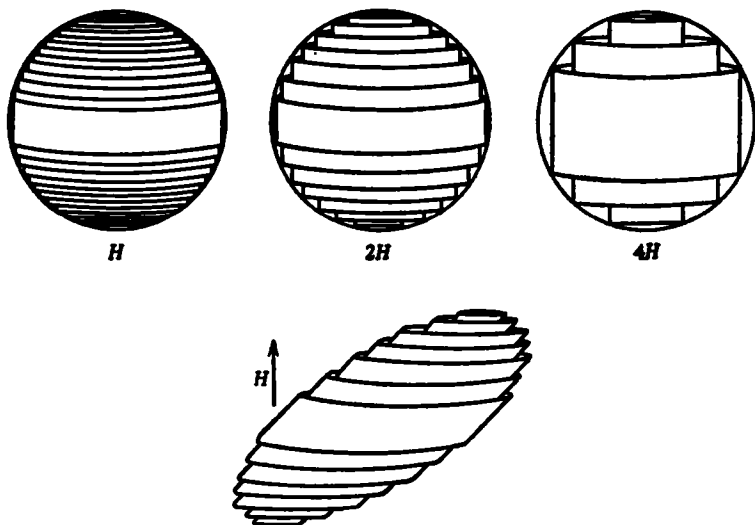
Выражение (2.30) — главный результат расчета. Мы видим, что условия квантования допускают существование только некоторой совокупности орбит, которым отвечают площади в обратном пространстве, образующие дискретную последовательность. Разность площадей соседних орбит в этой последовательности прямо пропорциональна магнитному полю. Если бы условий квантования не было, то любое сечение поверхности постоянной энергии плоскостью, перпендикулярной  $\mathbf{H}$ , соответствовало бы разрешенной орбите в обратном пространстве. Благодаря же этим условиям для данной плоскости, перпендикулярной  $\mathbf{H}$ , разрешенные состояния появляются при пересечении лишь некоторых изоэнергетических поверхностей. Таким образом, разрешенные состояния лежат в обратном пространстве на цилиндрах, каждый из которых имеет постоянную площадь сечения в плоскости, перпендикулярной направлению магнитного поля. Такие совокупности цилиндров показаны на фиг. 42. Мы обрезали каждый из цилиндров на изоэнергетической поверхности, соответствующей энергии Ферми. Состояния на таких цилиндрах сильно вырождены (в конечном итоге вырождение связано с тем, что орбиты одного и того же размера могут находиться в разных точках кристалла), поэтому полное число состояний внутри, например, ферми-сферы лишь незначительно меняется при включении магнитного поля. Если мы подставим в выражение соответствующие числа, мы увидим, что для обычного металла в полях порядка килоэрстед число цилиндров внутри поверхности Ферми достигает многих тысяч. Однако качественно ситуация остается такой же, как показано на фиг. 42.

При увеличении магнитного поля сечение каждого из цилиндров постепенно увеличивается и в конце концов проходит через ферми-сферу, которая при этом остается почти неизменной. В то же время степень вырождения, отвечающая каждому из цилиндров внутри сферы, конечно, увеличивается, так что полное число состояний внутри сферы остается постоянным. Давайте теперь посмотрим, каким образом это обстоятельство влияет на свойства металла и приводит к эффекту де Гааза — ван Альфена.

Многие свойства, в том числе магнитная восприимчивость, зависят от плотности состояний на поверхности Ферми, которая пропорциональна числу состояний, лежащих между двумя близко расположенными поверхностями постоянной энергии, равной (или



почти равной) энергии Ферми. Это число состояний в свою очередь непосредственно связано с величиной сечений соответствующих цилиндров, находящихся между двумя изоэнергетическими поверхностями. Отметим, что, когда один из цилиндров становится почти тангенциальным экватору ферми-поверхности, соответствующее сечение очень быстро возрастает; но это же сечение затем резко уменьшается, когда цилиндр выскакивает за пределы ферми-поверхности. Таким образом, каждый раз, когда очередной цилиндр



Ф и г. 42. Квантование орбит в магнитном поле.

Разрешенные состояния лежат на цилиндрах в обратном пространстве, причем являются заполненными только в пределах ферми-сферы. Это иллюстрируется для свободного электронного газа для трех различных значений магнитного поля. Показано также квантование для эллипсоидальной ферми-поверхности (поле по-прежнему направлено вертикально).

выскакивает из-под ферми-поверхности, плотность состояний испытывает резкий скачок. В свою очередь магнитная восприимчивость как функция магнитного поля также претерпевает резкие осцилляции.

Из-за того, что цилиндры расположены очень близко друг к другу, поле, налагаемое на образец при эксперименте, должно быть довольно однородным и часто очень большим. Удобно поставить эксперимент следующим образом: поместить в магнитное поле тонкую полоску материала (ее нужно поддерживать при очень низкой температуре), причем этот образец должен находиться внутри соленоида, с которого будет сниматься выходной сигнал. Тогда осциллирующую компоненту магнитного поля, возникающую из-за осцилляции магнитной восприимчивости, можно непосредственно зафиксировать и измерить.

Из выражения (2.30) сразу видно, что осцилляции повторяются периодически относительно величины  $1/H$ , и этот период является непосредственной мерой площади сечения ферми-поверхности.

Такого рода измерения сечений ферми-поверхности можно сделать исключительно точными, и они служат довольно хорошими тестами для проверки теоретических моделей ферми-поверхностей. Например, очень полную проверку теории выполнили для цинка Джозеф и Гордон [31]. Сравнение их результатов с сечением ферми-поверхности, полученным в одноволновом ОРВ приближении, показано в табл. 1. При обработке результатов экспериментов всегда

Таблица 1  
Площади сечений ферми-поверхности  
цинка (в  $\text{Å}^{-2}$ )

Сечение	Одноволновое приближение	Наблюдаемое значение
<i>a</i>	0,00030	0,00015
<i>б</i>	0,0046	0,0025
<i>в</i>	0,045	0,0043
<i>г</i>	0,06	0,0426
<i>д</i>	0,079	0,061
<i>е</i>	0,25	0,22

возникает некоторая двусмысленность, когда нужно связать данные осцилляции с каким-то определенным сечением ферми-поверхности. Однако зная ориентировку поля относительно кристалла и определенный характер изменения сечения при изменении направления поля, можно в значительной мере преодолеть эту трудность. В частности, результаты для цинка можно считать вполне надежными.

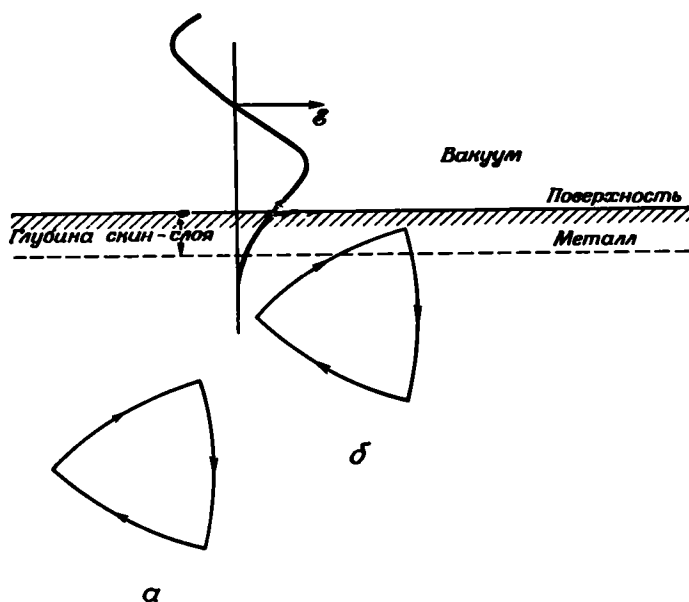
Отметим, что согласие с экспериментом оказывается очень хорошим для больших сечений ферми-поверхности, и в то же время для меньших сечений ошибки довольно велики. Такая ситуация возникает главным образом из-за того, что мы считаем дифракцию бесконечно слабой. Мы вскоре увидим, каким образом можно исправить этот недостаток.

Существует еще много других экспериментов, которые дают непосредственную информацию о геометрии ферми-поверхности. Среди них следует отметить резонанс Гантмахера<sup>1)</sup>, который наблюдается на тонких образцах, когда магнитное поле таково,

<sup>1)</sup> См. оригинальную статью [74], а также [68]; в отечественной литературе резонанс Гантмахера известен как размерный эффект.— *Прим. ред.*

что орбиты электронов только-только умещаются внутри образца. Эксперименты по измерению магнетосопротивления и аномального скин-эффекта также дают информацию о геометрии ферми-поверхности. Подробнее мы будем говорить об этих эффектах при обсуждении явлений переноса и оптических свойств.

Эксперименты другого типа позволяют получить информацию также и о скорости электронов на поверхности Ферми. В качестве



Ф и г. 43. Циклотронный резонанс в металлах.

Внешнее СВЧ поле  $\mathcal{H}$  проникает в металл лишь на небольшую глубину. Когда магнитное поле направлено параллельно поверхности (в данном случае от читателя), большая часть электронов (а) совсем не чувствует СВЧ поля. Однако некоторые из электронов (б) на одном из участков своей орбиты ускоряются. Если частота движения по орбите синхронна частоте СВЧ поля, возникает резонанс.

примера можно привести эффект Азбеля — Канера, или циклотронный резонанс в металлах. В такого рода экспериментах СВЧ поле прикладывается параллельно поверхности металла. При достаточно высокой частоте поле проникает в металл лишь на очень небольшую глубину. Это явление известно как скин-эффект; как раз благодаря ему свет отражается от металлической поверхности. Каким именно образом поле проникает в металл, будет обсуждаться в п. 1 § 5 гл. III; здесь эти детали нам не понадобятся. Проникновение электромагнитной волны на глубину скин-слоя показано на фиг. 43. Приложим теперь к образцу однородное магнитное поле таким образом, чтобы оно было направлено параллельно поверхно-

сти, но перпендикулярно вектору электрического поля СВЧ волны. При небольших магнитных полях электронные орбиты будут слишком большими по сравнению с толщиной скин-слоя. Большинство электронов, движущихся по орбитам внутри металла, никогда не почувствует СВЧ поля. Однако некоторые из них при своем движении на короткое время «ныряют» в область поля, а затем вновь вырываются на свободу, в глубь металла. На следующем обороте эти электроны опять быстро войдут и выйдут из скин-слоя. Если движение электронов на орбитах синхронизовать с СВЧ полем, то возникнет резонансное взаимодействие электронов с полем. Если многие электроны при некоторой величине магнитного поля вращаются по орбитам с частотой поля, то металл становится высокопроводящим. В эксперименте это проявляется как резкое падение поглощения СВЧ поля на поверхности металла. Таким образом, меняя магнитное поле и наблюдая при этом поглощение СВЧ волн, мы можем измерить важные частоты движения по орбитам в металле. Чтобы интерпретировать эту информацию, мы должны будем вернуться к нашим одноволновым OPW ферми-поверхностям.

В § 2 мы установили связь между циклотронными частотами и геометрией ферми-поверхности. Как видно из соотношения (2.10), она выражается через производную по энергии от площади, заключенной внутри орбиты в обратном пространстве. В одноволновой OPW модели дело обстоит еще проще: волновой вектор свободных электронов вращается с частотой, равной циклотронной частоте для свободного электронного газа:

$$\omega_c^0 = \frac{eH}{mc}$$

В этом случае мы получаем резонанс, когда магнитное поле становится таким, что циклотронная частота оказывается равной частоте СВЧ поля. Легко видеть, что резонанс возникает также, если частота СВЧ поля равна целому кратному от циклотронной частоты.

Рассмотрим теперь периодический потенциал, на котором электрон претерпевает дифракцию. Орбита электрона, конечно, несколько исказится, однако на каждом из продольных участков орбиты в обратном пространстве угловое движение вектора  $k$  останется тем же самым. Таким образом, мы можем найти полный угол, на который поворачивается волновой вектор при движении электрона по орбите, и вычислить частоту движения; она просто равна произведению  $2\pi$  на циклотронную частоту свободных электронов, деленному на полный угол, проходимый электроном (фиг. 44).

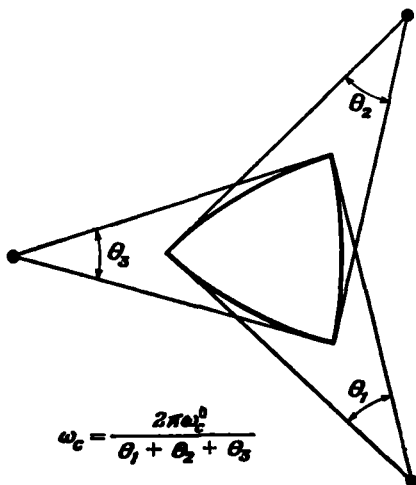
Таким путем мы можем непосредственно сравнить наблюдаемую циклотронную частоту с той, которая получается в нашей модели электронных состояний. Обычно в качестве критерия при таком сравнении используется величина  $m_c$  — циклотронная

масса, определяемая соотношением

$$\frac{m_c}{m} = \frac{\omega_c^0}{\omega_c}.$$

Согласно с экспериментом в этих случаях оказывается не очень хорошим. Во многих металлах наблюдаемая циклотронная масса, как правило, больше рассчитанной примерно в 2 раза. На первый взгляд может показаться, что это расхождение связано с небесечно слабой дифракцией, т. е. с эффектами зонной структуры.

Ф и г. 44. Определение циклотронных частот для орбит на одноволновой ОРВ ферми-поверхности.



Легко, однако, видеть, что влияние этих эффектов на циклотронную частоту значительно более слабое, чем на геометрию ферми-поверхности. Расхождение с экспериментом здесь носит более фундаментальный характер.

При вычислении циклотронной частоты мы использовали одно приближение, которое нам не было нужно при обсуждении геометрии ферми-поверхности. Именно, мы считали, что скорость равна  $(1/\hbar)\nabla_{\mathbf{k}}E$ . Для свободных электронов эта величина есть просто  $\hbar\mathbf{k}/m$ , однако любое воздействие, приводящее к искажению энергетической зоны, изменяет этот результат. Кроме эффектов, которые могут возникнуть благодаря периодическому потенциалу, необходимо также учитывать и электрон-электронное взаимодействие, которое мы рассматривали лишь приближенно. Обычно считают, что его роль в металлах мала. Кроме того, возможно изменение скорости из-за динамического взаимодействия между данным электроном и ионами кристаллической решетки, т. е. электрон-фононное взаимодействие. Мы подробнее обсудим этот вопрос несколько позже; сейчас же мы только отметим, что электрон, двигаясь сквозь

кристалл и «расталкивая» ионы, как бы «увязает» в них и это отражается на его скорости. В настоящее время обычно считают, что именно такого рода эффекты, по-видимому, ответственны за основные расхождения между наблюдаемыми и вычисленными значениями циклотронной частоты.

Тот же сдвиг величины  $\partial E/\partial k$  приводит и к изменению плотности состояний на поверхности Ферми, а следовательно, электронной теплоемкости (которая будет рассматриваться в п. 1 § 1 гл. III). Этот сдвиг, очевидно, неодинаков во всех точках ферми-поверхности, и плотность состояний будет характеризовать некоторую среднюю величину по всей ферми-поверхности. Мерой этого среднего сдвига может служить отношение наблюдаемой электронной теплоемкости к теплоемкости свободных электронов. Ту же величину можно характеризовать также некоторой эффективной массой  $m^*$ , которая, будучи подставлена в формулу для теплоемкости свободных электронов, давала бы наблюдаемое значение. Для некоторых металлов такие эффективные массы приведены в табл. 2. Частично

Таблица 2

Значения  $m^*/m$  для ряда металлов

Данные для Li, Na и Au взяты из работы [32],  
для остальных металлов — из работы [33].

Li	2,4	Be	0,46				
Na	1,3	Mg	1,33	Al	1,6		
K	1,1	Ca	0,8				
Cu	1,5	Zn	0,9	Ga	0,4		
Ag	1,0	Cd	0,75	In	1,3	Sn	1,2
Au	1,0	Hg	2	Tl	1,15	Pb	2,1

отклонения этого отношения от единицы возникают из-за периодического потенциала, но главная причина все-таки связана с электрон-фононным взаимодействием.

На экспериментальные эффекты, которые зависят только от геометрии ферми-поверхности и от волновых векторов, непосредственно не оказывает влияния ни электрон-электронное, ни электрон-фононное взаимодействия. Они проявляются лишь косвенным образом — в той мере, в какой они отражаются на псевдопотенциале, который в любом случае все равно известен недостаточно точно. С другой стороны, эффекты, зависящие непосредственно от скорости электрона или от плотности состояний на поверхности Ферми, весьма чувствительны к этим взаимодействиям, что мы уже могли видеть на примере определения циклотронных частот и электронной теплоемкости. В некоторых же случаях совсем не легко сразу сказать, должны влиять указанные взаимодействия на результат или нет.

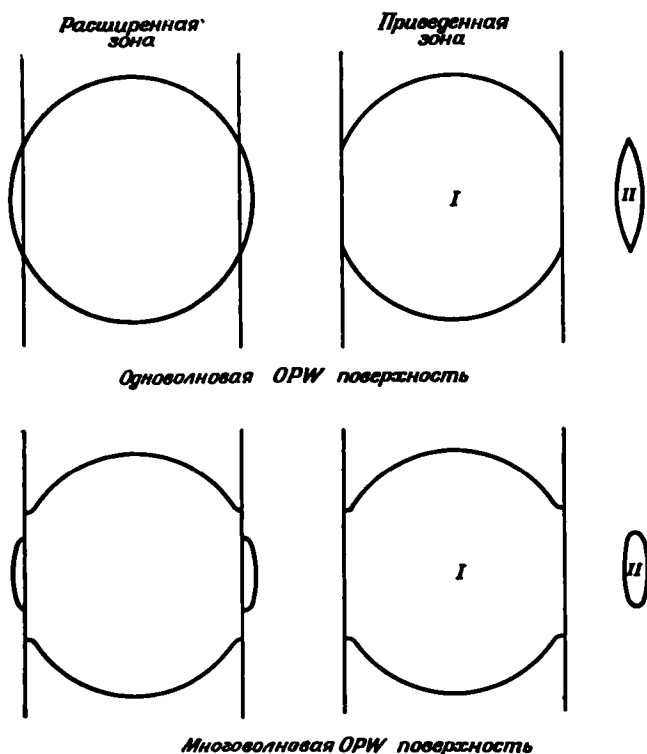
Например, в теории электропроводности, основанной на модели свободных электронов, проводимость пропорциональна, как мы увидим, произведению времени релаксации электрона при рассеянии на скорость электрона. Если мы предположим, с одной стороны, что время релаксации не зависит от электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействий, и одновременно будем считать, что при учете дополнительного взаимодействия скорость все же должна меняться, то изменится и проводимость. С другой стороны, заметим, что произведение времени релаксации на скорость есть просто средняя длина свободного пробега. Если предположить независимость этой величины от дополнительных взаимодействий, то мы приходим к выводу, что эти взаимодействия не должны сказываться и на проводимости. Последний вывод действительно оказывается правильным: проводимость не зависит ни от электрон-электронного [34], ни от электрон-фононного [35] взаимодействий.

Изменения скорости электрона из-за этих взаимодействий можно в принципе рассчитать, однако в настоящее время надежная теория существует лишь для электрон-фононного взаимодействия. В дальнейшем мы, как правило, будем пренебрегать указанными осложнениями теории.

## 7. Многоволновые OPW ферми-поверхности

Одноволновая OPW модель зонной структуры, безусловно, является приближенной. Мы смогли перейти от уравнения Шредингера к уравнению с псевдопотенциалом без всяких аппроксимаций, но затем предположили, что псевдопотенциал исключительно слаб. Это допущение позволило нам получить довольно разумное описание зонной структуры простых металлов. Если мы сохраним в нашем рассмотрении конечный псевдопотенциал и будем учитывать его эффекты точно, мы получим истинную зонную структуру типа тех, которые описывались в § 4. Иногда бывает удобно, особенно при изучении ферми-поверхностей, занять промежуточную позицию, а именно: учитывать псевдопотенциал в более высоком порядке теории возмущения, чем при одноволновой OPW аппроксимации, но по-прежнему считать его малым.

Физически не бесконечная малость псевдопотенциала означает, что электрон начинает испытывать дифракцию еще до того, как он точно достигнет брэгговской плоскости отражения. Следовательно, его орбиты как в обратном, так и в реальном пространствах несколько искажаются, и острые углы, которые мы получаем на одноволновой OPW ферми-поверхности, сглаживаются. Для пары дифракционных плоскостей это иллюстрируется на фиг. 45. Мы видим, что на самом деле ферми-поверхность приближается к брэгговской плоскости отражения (или грани зоны Бриллюэна) под прямым углом. Искажения идеальной ферми-поверхности оказываются наиболь-



Ф и г. 45. Ферми-поверхность в присутствии двух дифракционных плоскостей. В верхней половине фигуры изображена одноволновая ОРВ поверхность в схеме расширенных зон слева и в схеме приведенных зон (I и II — энергетические зоны) справа. Внизу показано влияние на поверхность Ферми конечного псевдопотенциала.

шими на самой брэгговской плоскости и уменьшаются при удалении от нее. Вторую картину можно получить, если описывать состояния вблизи брэгговской плоскости как линейные комбинации двух ОРВ (или двух обыкновенных псевдодолговых функций). Такую аппроксимацию можно назвать *двухволновой ОРВ аппроксимацией*. Поскольку искажения ферми-поверхности велики лишь в непосредственной близости от отражающей плоскости, можно уловить существенные черты поведения поверхности, ограничиваясь в разложении волновой функции таким небольшим числом ОРВ. Этот результат связан с тем фактом, что матричный элемент  $\langle k + q | w | k \rangle$  становится при больших  $q$  очень малым. К сожалению, если мы будем приближенно рассматривать ферми-поверхность, ограничиваясь в разложении небольшим числом плоских волн, причем пользуясь в разных точках поверхности разными волнами, мы обнаружим, что ферми-поверхность не описывается доста-



точно хорошо в промежуточных точках. Поэтому, чтобы получить очень точную картину всей ферми-поверхности, необходимо провести полный расчет зонной структуры, учитывающий много плоских волн.

Рассмотрим, однако, зонную структуру в непосредственной близости от брэгговской плоскости отражения, которая делит пополам вектор обратной решетки  $q$ . Выберем систему координат таким образом, чтобы вектор  $q$  лежал в направлении оси  $z$ . Мы будем интересоваться состояниями, для которых компонента  $k_z$  почти равна  $q/2$ . Обе OPW, необходимые нам для дальнейшего описания, характеризуются волновыми векторами  $k$  и  $k - q$ , отвечающими состояниям, между которыми может произойти дифракция. Пусть матричный элемент псевдопотенциала, связывающий эти состояния, есть

$$w = \langle k - q | w | k \rangle.$$

Выберем начало отсчета энергии таким образом, чтобы исключить среднее значение псевдопотенциала  $\langle k | w | k \rangle$ . Тогда субматрица гамильтониана, построенная на двух указанных состояниях, будет

$$\mathcal{H} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} k^2 & w \\ w^* & \frac{1}{2} (k - q)^2 \end{vmatrix}.$$

Здесь все величины выражены в атомных единицах, т. е. мы приняли за единицу длины боровский радиус, за единицу массы — массу электрона и за единицу времени — секунды. В этих единицах  $\hbar = m = e = 1$ , и энергии измеряются в атомных единицах (ат. ед.) (1 ат. ед. = 27,2 эВ). Удобно за начало отсчета в обратном пространстве принять точку  $q/2$  (как показано на фиг. 46). Тогда матрица гамильтониана принимает вид

$$\mathcal{H} = \begin{vmatrix} \mu + \frac{q\kappa_z}{2} & w \\ w^* & \mu - \frac{q\kappa_z}{2} \end{vmatrix},$$

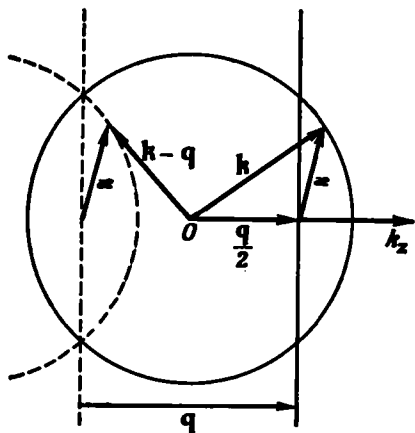
где  $\mu = \frac{1}{2} [(q/2)^2 + \kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2]$ . Собственные значения этой матрицы можно определить из секулярного уравнения

$$\left(\mu - E + \frac{q\kappa_z}{2}\right) \left(\mu - E - \frac{q\kappa_z}{2}\right) - w w^* = 0.$$

Это решение легко найти:

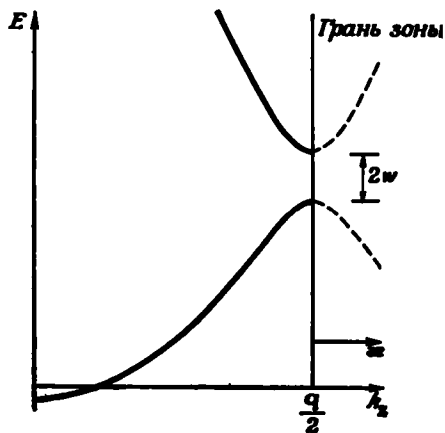
$$E = \mu \pm \sqrt{\left(\frac{q\kappa_z}{2}\right)^2 + w w^*},$$

где мы записали  $\omega\omega^*$  как  $\omega^2$  и не обозначили явно зависимость от  $k$ . Мы могли бы теперь непосредственно вычислить  $E$  как функцию  $k$  и изобразить ее графически для небольших и отрицательных  $k_z$  (чтобы вектор  $k$  находился вблизи грани зоны Бриллюэна и внутри ее). Как видно из фиг. 47, в зоне Бриллюэна имеются два решения, соответствующие двум энергетическим зонам. Значительно нагляднее, однако, зафиксировать энергию и выразить длину поперечного волнового вектора  $\sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  через  $k_z$ . Это непосредственно дает



Ф и г. 46. Система координат, используемая при расчете в двухволновом ОРВ приближении для состояний с  $k_z \approx q/2$ .

$k$  — волновой вектор, измеряемый от центра плоскости с координатой  $q/2$ . Волновой вектор второй ОРВ лежит на окружности, изображенной пунктиром.



Ф и г. 47. Энергетические зоны вблизи грани зоны Бриллюэна, рассчитанные в двухволновом ОРВ приближении. Матричный элемент  $\langle k-q | w | k \rangle$  считался не зависящим от  $k$ .

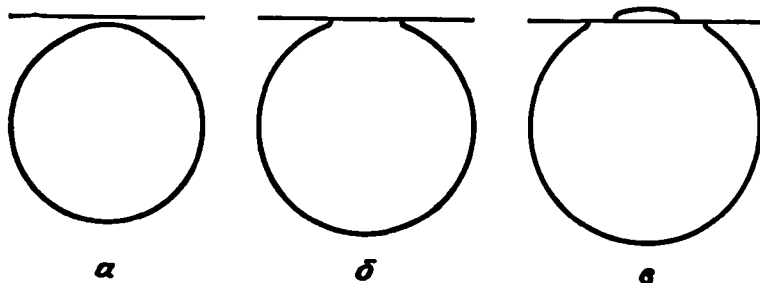
нам сечение поверхности постоянной энергии. Если мы снова будем рассматривать только отрицательные значения  $k_z$ , мы получим два сечения ферми-поверхности в зоне Бриллюэна. Быть может, удобнее все-таки изобразить одну из этих поверхностей для положительного значения  $k_z$ , а другую — для отрицательного. Тогда обе поверхности будут приближаться к сфере свободных электронов, когда  $w$  стремится к нулю. Это, очевидно, схема расширенных зон. Выражая длину поперечного волнового вектора через энергию и  $k_z$ , получаем

$$\sqrt{k_x^2 + k_y^2} = \sqrt{2E - \left(\frac{q}{2}\right)^2 - k_z^2} \mp \sqrt{(qk_z)^2 + 4w^2}. \quad (2.31)$$

Поверхности, описываемые выражением (2.31), показаны на фиг. 48 для трех разных значений энергии. Если бы мы положили энер-

гию равной энергии Ферми, то подобная фигура демонстрировала бы нам искажение ферми-поверхности вблизи брэгговской плоскости отражения.

В реальном кристалле будет существовать, конечно, несколько брэгговских плоскостей отражения. В некоторых случаях можно рассматривать каждую из них независимо, как мы это только что делали. Когда же две плоскости пересекают ферми-поверхность близко друг от друга, необходимо рассматривать уже матрицу



Фиг. 48. Рассчитанные изоэнергетические поверхности в двухволновом ОРВ приближении.

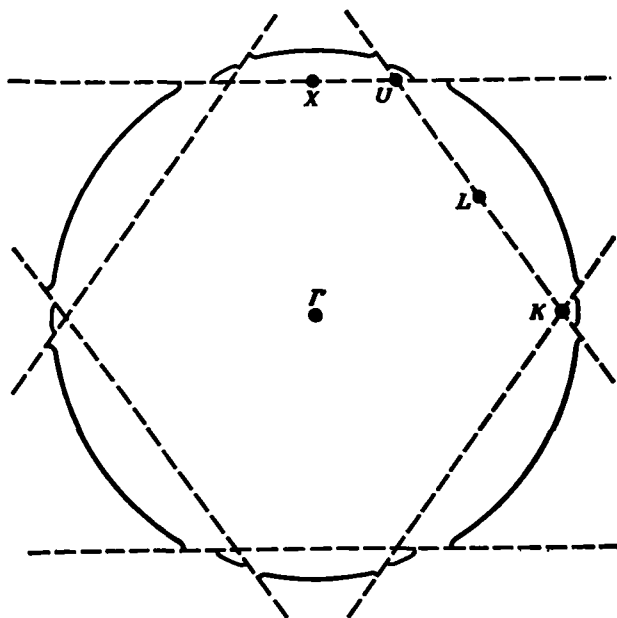
Случаи *a* — *в* отвечают соответственно энергии, равной произведению 0,8, 1,0 и 1,2 на  $\hbar^2 (q/2)^2/2m$ . Матричный элемент  $w$  для всех трех случаев принимался равным  $0,1 \hbar^2 (q/2)^2/2m$ .

гамильтониана  $3 \times 3$ . Построенная подобным способом ферми-поверхность алюминия показана на фиг. 49.

Такие фигуры, разумеется, очень близки к тем, которые мы получили бы, если бы выполнили полный расчет энергетической зонной структуры. Учет указанных искажений ферми-поверхности — одномерных и двумерных — должен быть нашим следующим шагом, если мы хотим сравнивать рассчитанную ферми-поверхность с экспериментально наблюдаемой. Из этого сравнения мы смогли бы также выяснить, насколько справедливы наши представления о величине псевдопотенциала. Конечно, если мы хотим детально изучать ферми-поверхность, лучше опять вернуться к схеме приведенных зон. На фиг. 50 для иллюстрации сравниваются изоэнергетические поверхности в Al, рассчитанные в трех- и одноволновом ОРВ приближениях.

Показанные сечения ферми-поверхности во второй и третьей энергетических зонах можно легко опознать и на фиг. 39, где изображены ферми-поверхности трехвалентного металла с гранецентрированной кубической структурой. На фиг. 39 видны также крошечные сегменты в четвертой зоне. Если учесть истинный псевдопотенциал, то оказывается, что четвертая зона целиком лежит выше энергии Ферми, поэтому сегменты отсутствуют; если же включать псевдопотенциал медленно, то сегменты начинают сжиматься

вокруг точки  $W$  и в конце концов исчезают. Четвертая энергетическая зона расположена выше энергии Ферми — это видно также и из зонной структуры алюминия, показанной на фиг. 28. Исчезновение небольших сегментов на ферми-поверхностях, обязанных своим появлением одноволновому приближению, происходит в металлах довольно часто. Оказывается, например, что даже значительно

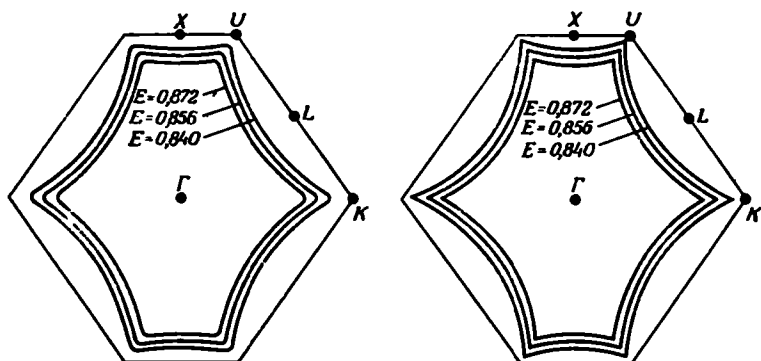


Ф и г. 49. Сечение плоскостью (110) ферми-поверхности алюминия в схеме расширенных зон.

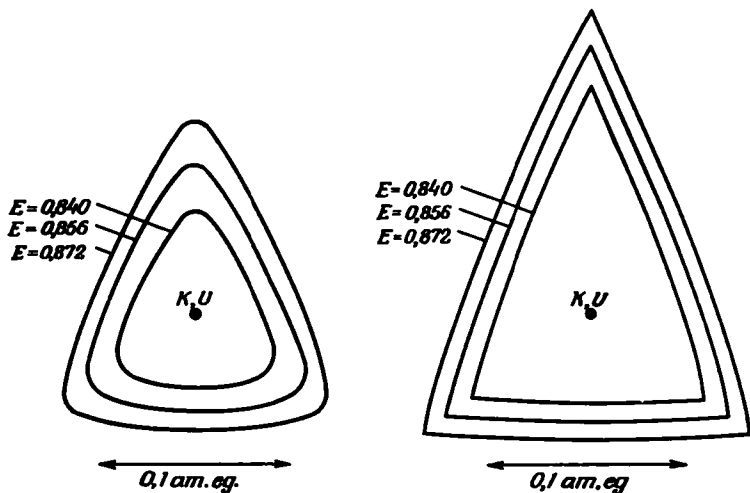
Пунктирные линии изображают брэгговские плоскости отражения. Расчет проводился в трехволновом ОРВ приближении.

большой сегмент, который присутствует в четвертой зоне четырехвалентного металла с гранецентрированной кубической структурой (фиг. 39), в свинце исчезает. Аналогично *контакт* с гранью зоны Бриллюэна двухволновой ОРВ поверхности, показанный на фиг. 45, приводит к уменьшению полной площади поверхности Ферми. В предельном случае, когда *все* ферми-поверхности исчезают, сливаясь с гранями зоны Бриллюэна, мы имеем полупроводник. Металлические свойства связаны с существованием ферми-поверхности; следовательно, полупроводники можно рассматривать как простые металлы, у которых все ферми-поверхности исчезли.

Многоволновой ОРВ расчет улучшил согласие между теоретическими и экспериментальными ферми-поверхностями. Кроме того,



*a*



*b*

Ф и г. 50. *a* — сечение изоэнергетических поверхностей во второй зоне в алюминии плоскостью (110), проходящей через точку  $\Gamma$ ; *b* — сечение изоэнергетических поверхностей в третьей зоне в алюминии плоскостью (110), проходящей через точку  $K$ .

В обоих случаях энергии измеряются в ридбергах; для сравнения укажем, что энергия Ферми в одноволновом ОРВ приближении равна 0,86 ридберга. Сечения слева рассчитаны в трехволновом, справа — в одноволновом ОРВ приближении. Масштаб в случае *b* увеличен по сравнению с масштабом в случае *a*.

в ряде случаев оказалось возможным решить обратную задачу и на основании экспериментальных данных о ферми-поверхностях оценить значения  $OPW$  формфакторов.

Заметим, что форма поверхности, которую мы получили в двух-волновом  $OPW$  приближении, не зависит от знака  $w$ . Однако если учесть три или более  $OPW$ , то отдельные детали ферми-поверхности становятся чувствительными к знаку матричных элементов. Таким образом, анализируя экспериментальные данные, можно установить и знак псевдопотенциала. Однако в любом случае общий вид псевдопотенциала, изображенный на фиг. 33, хорошо известен, поэтому, зная величину двух или трех матричных элементов, обычно легко догадаться и об их знаках.

Когда мы перейдем к расчетам других свойств простых металлов, мы увидим, что, как правило, наиболее удобно начинать эти расчеты с матрицы гамильтониана и включать эффекты зонной структуры тогда, когда рассматривается само свойство. Знание истинной зонной структуры часто не очень нужно для расчета данного свойства. Обычно бывает трудно начать расчет и получить разумные результаты, когда стол завален огромной массой протабулированной информации. Исключениями, вероятно, являются такие специальные случаи, как расчет самой ферми-поверхности.

## § 6. ЗОННАЯ СТРУКТУРА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ПОЛУМЕТАЛЛОВ <sup>1)</sup>

В п. 6 § 4 мы отмечали, что для полупроводников характерно наличие полностью заполненных зон, называемых *валентными зонами*, и совершенно пустых зон, называемых *зонами проводимости*. Такое полное заполнение существует лишь при нулевой температуре, когда система находится в основном состоянии. При конечной же температуре некоторые из состояний зоны проводимости окажутся занятыми и соответственно некоторые из состояний валентной зоны — пустыми. Поэтому при конечной температуре некоторые электроны смогут принять участие в процессе проводимости — отсюда и название *полупроводник*. Мы увидим, каким образом примеси приводят к появлению электрической проводимости.

В рамках представленного здесь изложения мы можем рассматривать полуметаллы просто как полупроводники, край зоны проводимости которых лежит несколько ниже края валентной зоны. Поэтому некоторые из состояний зоны проводимости окажутся занятыми, а некоторые состояния валентной зоны — пустыми даже

---

<sup>1)</sup> Дополнительно с изложением этого вопроса на том же уровне можно ознакомиться в книге [5].