

## Г л а в а 9. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ. I

---

Модель почти свободных электронов . . . . .	310
Происхождение энергетической щели (311).	
Волновое уравнение для электрона в периодическом потенциальном поле . . . . .	313
Функция Блоха (320). Импульс электрона в кристалле (321). Схема приведенных зон (322). Периодическая зонная схема (324).	
Приближенное решение вблизи границы зоны Бриллюэна . . . . .	326
Граница зоны Бриллюэна (326). Вблизи границы зоны Бриллюэна (327).	
Число уровней в зоне . . . . .	329
Металлы и диэлектрики (330).	
Резюме . . . . .	332
Задачи . . . . .	333
Литература . . . . .	778
<i>Приложение, относящееся к данной главе:</i>	
F. Приближение сильной связи для электронов в металлах . . . . .	732

---

Настоящая глава и следующая гл. 10 не относятся к числу наиболее легких в данной книге<sup>1)</sup>, но, несомненно, они самые важные. Здесь мы найдем все важнейшие новые понятия, относящиеся к квантовой теории твердых тел, а именно зоны разрешенных энергий, запрещенные зоны, поверхности Ферми, эффективные массы и дырки. Изложение базируется на основных экспериментах, используемых для нахождения формы *поверхности Ферми*, которая определяется как поверхность постоянной энергии  $\epsilon_F$  в  $k$ -пространстве.

Модель свободных электронов в металле, изложенная в предыдущих главах, дает нам возможность хорошо объяснить ряд электронных свойств металлов, однако есть и другие электронные свойства твердых тел, для объяснения которых модель свободных электронов оказывается бесполезной. Эта модель не может нам помочь понять, почему одни химические элементы в кристаллическом состоянии оказываются хорошими проводниками, другие — изоляторами или полупроводниками, электрические свойства которых резко зависят от температуры. Различные

---

<sup>1)</sup> Обстоятельное на полупопулярном уровне изложение теории энергетических зон см. в книге Макинтоша [1] и в статье Займана [2].

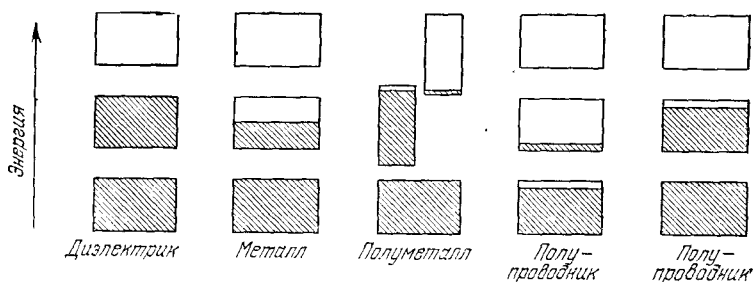


Рис. 9.1. Схема заполнения электронами разрешенных энергетических зон в диэлектрике (изоляторе), металле, полуметалле и двух типах полупроводников. Прямоугольщики вдоль вертикали изображают области разрешенных значений энергии. Штриховкой показаны области, заполненные электронами.

в значениях электросопротивления у нормальных металлов, с одной стороны, и у диэлектриков, с другой, — просто поразительно: при низких температурах сопротивление чистого металла может быть порядка  $10^{-10}$  Ом·см, а сопротивление хорошего изолятора может достигать огромной величины порядка  $10^{22}$  Ом·см. Мак-Миллан (E. M. McMillan) отметил, что наблюдаемый интервал значений сопротивления ( $10^{32}$ ), по-видимому, является самым широким, поскольку ни одна физическая величина, характеризующая свойства твердых тел, такого разброса значений не имеет.

Любое твердое тело содержит электроны; главным вопросом, относящимся к электрической проводимости, является вопрос о том, как электроны реагируют на приложение внешнего электрического поля. Мы узнаем, что электроны в кристалле распределены по энергетическим полосам (зонам) (см. рис. 9.1), разделенным областями значений энергии, в которых ни одно подобное волне электронное энергетическое состояние (орбиталь) не является разрешенным. Такие области «запрещенных» энергий называются *энергетическими щелями* или *запрещенными зонами*, и, как будет показано, они возникают в результате взаимодействия волн электронов проводимости с ионными остовами кристалла. Кристалл ведет себя как диэлектрик (изолятор), если число электронов проводимости в нем таково, что разрешенные энергетические зоны либо целиком заполнены, либо пусты, поскольку в этом случае электроны не могут перемещаться под действием электрического поля. Кристалл ведет себя как металл, если одна или две зоны заполнены частично, скажем, от 10 до 90%. Кристалл является полупроводником или полуметаллом<sup>1)</sup>, если одна или две зоны лишь в малой сте-

<sup>1)</sup> В полуметаллах (таких, как висмут) при абсолютном нуле одна зона почти целиком заполнена, а другая почти пуста, тогда как чистый полупроводник при абсолютном нуле становится изолятором (не проводит тока). См. гл. 11.

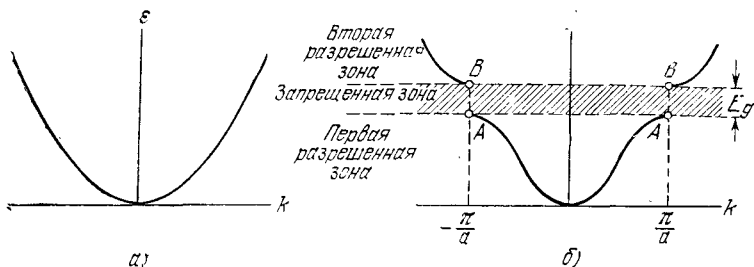


Рис. 9.2. а) График зависимости энергии  $\epsilon$  от волнового вектора  $k$  для свободных электронов. б) График зависимости энергии от волнового вектора электрона в монокристаллической линейной цепочке (одномерной решетке) с расстоянием между атомами (постоянной решетки), равным  $a$ . Показана энергетическая щель (запрещенная зона)  $E_g$ , обусловленная первым брэгговским отражением при  $k = \pm\pi/a$ . Другие энергетические щели образуются при  $k = \pm n\pi/a$  (здесь  $n$  — целые числа,  $n > 1$ ). Аналогичная схема для рентгеновских лучей дана в Приложении А (рис. А.1).

пени заняты электронами или, наоборот, заполнены почти целиком.

Чтобы уяснить различие между диэлектриками (изоляторами) и проводниками, необходимо дополнить модель свободных электронов учетом того обстоятельства, что твердые тела обычно обладают периодической атомной структурой (кристаллической решеткой). Наиболее важное обусловленное этим фактом новое свойство твердого тела есть возможность возникновения энергетической щели. Мы встретимся также и с другими весьма замечательными свойствами электронов в кристаллах. При воздействии на электроны внешних электрического или магнитного полей электроны ведут себя так, как если бы они обладали некоторой эффективной массой  $m^*$ , которая может оказаться как больше, так и меньше массы свободного электрона и даже быть отрицательной.

Согласно модели свободных электронов разрешенные значения энергии распределены непрерывно от нуля до бесконечности; энергетический спектр (см. гл. 7) описывается формулой

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (9.1)$$

Если наложить периодические граничные условия, считая блок периодичности кубом со стороной  $L$ , то, как и в случае (7.12), имеем для компонент волнового вектора  $k$  следующий набор значений:

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \quad (9.2)$$

Волновые функции свободных электронов имеют вид плоских волн;

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (9.3)$$

Это бегущие волны, несущие импульс  $p = \hbar k$ .

Мы знаем, что характерной особенностью распространения этих волн в кристалле является брэгговское отражение. Брэгговское отражение имеет место для электронных волн в кристаллах; оно приводит к появлению энергетических щелей<sup>1)</sup>, т. е. возможно появление определенных областей энергии, для которых не существует решений уравнения Шредингера, имеющих волновой характер (см. рис. 9.2). Эти энергетические щели играют решающую роль в вопросе о том, к какому типу твердых тел относится данный кристалл — к диэлектрикам или к металлам (проводникам).

## МОДЕЛЬ ПОЧТИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Зонная энергетическая структура кристалла в большинстве случаев может быть описана на основе модели почти свободных электронов, в которой на электроны в разрешенной зоне действует лишь возмущающее слабое поле периодического потенциала ионных остовов. На основе этой модели часто можно объяснить как общие черты зонной структуры, так и тонкие детали формы наблюдаемых поверхностей Ферми. Мы также укажем на те случаи, когда зонная трактовка неприменима. Но она качественно позволяет найти ответ почти на все вопросы, касающиеся поведения электронов в металле.

Причины применимости модели в этом случае обсуждаются в гл. 10 в связи с введением понятия псевдопотенциала. В педагогических целях часто описывают другую модель, это известная весьма изящная модель Кронига — Пенни, но она, увы, далека от реальности. (Она описана в гл. 11 второго издания настоящей книги.)

Попытаемся, например, понять физические причины наличия запрещенных зон, рассматривая для начала простую модель кристалла в виде линейной цепочки атомов (одномерной решетки), расположенных на расстоянии  $a$  один от другого ( $a$  — постоянная решетки). Участок зонной структуры, относящийся к области низких энергий, показан схематически на рис. 9.2 для полностью свободных электронов (рис. 9.2, а) и почти свободных (слабо связанных) электронов (рис. 9.2, б), для которых имеется энергетическая щель (запрещенная зона) при  $k = \pm \pi/a$ . Условие Брэгга для электронов имеет вид  $(k + G)^2 = k^2$  и описывает дифракцию электронных волн с волновым вектором  $k$ ; в одномерном случае условие Брэгга дает следующий набор значений  $k$ :

$$k = \pm \frac{1}{2}G = \pm \pi/a, \quad (9.4)$$

---

<sup>1)</sup> Энергетическая щель для электронов является прямым аналогом области запрещенных частот для рентгеновских лучей (см. Приложение А, рис. А.1).

где  $G = \pm 2n\pi/a$  — обратная длина (в общем случае — вектор обратной решетки),  $n$  — целое число. Первые отражения (и первая энергетическая щель) имеют место при  $k = \pm\pi/a$  ( $n = 1$ ); последующие энергетические щели отвечают другим значениям  $n$ , соответствующим  $n > 1$  в (9.4). Отражение при  $k = \pm\pi/a$  получается, когда электронная волна от данного атома линейной цепочки интерферирует с волной от атомов, являющихся его ближайшими соседями. Разность фаз между двумя волнами равна как раз  $\pm 2\pi$  для этих двух значений  $k$ . Интервал значений  $k$  между  $-\pi/a$  и  $\pi/a$  называется *первой зоной Бриллюэна* (для одномерной моноатомной решетки; см. гл. 2).

При  $k = \pm\pi/a$  волновые функции электрона уже не являются бегущими волнами вида  $e^{i\pi x/a}$  и  $e^{-i\pi x/a}$ , как это было в модели свободных электронов. Ниже будет показано, что решения при этих частных значениях  $k$  представляют собой совокупности *равного* числа волн, распространяющихся вправо и влево, т. е. являются стоячими волнами. А пока приведем лишь некоторые качественные соображения. Когда условия Брэгга удовлетворяются, можно сказать, что волна, бегущая в одном направлении, испытывает брэгговское отражение, распространяется затем в противоположном направлении. Каждое последующее брэгговское отражение вновь обращает направление распространения волны. Единственной независимой от времени картиной, отвечающей такой ситуации, является картина образования стоячих волн. Из бегущих волн  $e^{i\pi x/a}$  и  $e^{-i\pi x/a}$  мы можем сформировать две различные стоячие волны, а именно:

$$\begin{aligned}\psi(+)&= e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} = 2 \cos \frac{\pi x}{a}, \\ \psi(-)&= e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} = 2i \sin \frac{\pi x}{a}.\end{aligned}\tag{9.5}$$

Стоячие волны состоят из бегущих — правых и левых в равных долях. Индексы (+) и (—) у стоячих волн означают соответственно четную (не изменяющую знака) и нечетную (изменяющую знак) функции при замене  $x$  на  $-x$ . Мы не нормировали функции (9.5).

**Происхождение энергетической щели.** Две стоячие волны  $\psi(+)$  и  $\psi(-)$  отвечают группировке электронов в различных по отношению к ионам областях пространства, и, следовательно, эти две волны имеют различные значения потенциальной энергии. Это обстоятельство и является причиной существования энергетической щели. Напомним, что в квантовой механике плотность вероятности  $\rho(x)$  нахождения частицы в точке  $x$  равна  $|\psi(x)|^2$ . Для чисто бегущих волн функция  $\psi \sim e^{ikx}$  и, следовательно,  $\rho = e^{ikx} \cdot e^{-ikx} = 1$ , т. е. плотность заряда — постоянная величина. Но для линейной комбинации плоских волн плотность заряда уже не будет постоянной. Рассмотрим, например, стоячую

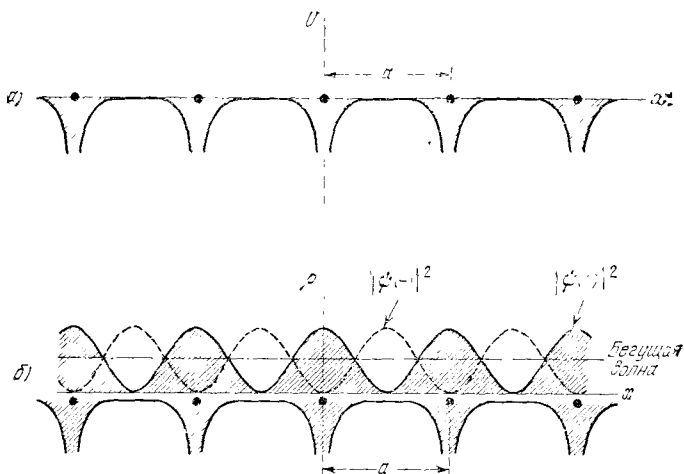


Рис. 9.3. а) Изменение потенциальной энергии электрона проводимости в поле ионных остовов в линейной цепочке. б) Распределение плотности вероятности  $\rho \sim |\Psi|^2$  для волновых функций  $\Psi(-)$  и  $\Psi(+)$  электрона в линейной цепочке;  $|\Psi(-)|^2 \sim \sin^2(\pi x/a)$ ,  $|\Psi(+)|^2 \sim \cos^2(\pi x/a)$ . Штрих-пунктирная горизонтальная прямая показана (постоянная) плотность вероятности, соответствующая бегущей волне ( $|\Psi|^2 \sim \text{const}$ ). Волновая функция  $\Psi(+)$  дает пучности плотности электрического заряда в точках, соответствующих центрам (положительных) ионов, понижая тем самым потенциальную энергию относительно уровня ее среднего значения, отвечающего бегущей волне. Волновая функция  $\Psi(-)$  дает пучности плотности заряда в областях между ионами, сдвигая их от центров ионов и повышая тем самым потенциальную энергию относительно уровня для бегущей волны. Описанная схема — ключ к пониманию происхождения энергетической щели.

волну  $\Psi(+)$  в (9.5); для плотности  $\rho$  в этом случае получим:

$$\rho(+)=|\Psi(+)|^2 \sim \cos^2 \frac{\pi x}{a}.$$

Эта функция описывает скопление отрицательного заряда на положительных ионах или вблизи них<sup>1)</sup>, т. е. в областях  $x=0, a, 2a, \dots$ , где потенциальная энергия — наименьшая. На рис. 9.3, а схематически изображен ход изменения электростатической потенциальной энергии электрона проводимости в периодическом поле положительных ионных остовов в моноатомной линейной цепочке. Ионные остовы несут положительный заряд, поскольку цепочка состоит из атомов металла, каждый из которых потерял один или более валентных электронов, которые занимают уровни зоны проводимости. Потенциальная энергия любого электрона в поле положительного иона отрицательна, т. е. соответствует притяжению. На рис. 9.3, б схематически

<sup>1)</sup> Начало координат для оси  $x$  считаем совпадающим с центром одного из ионов.

изображено распределение электронной плотности в стоячих волнах  $\psi(+)$  и  $\psi(-)$ ; для сравнения штрих-пунктирной горизонтальной линией показана электронная плотность для бегущей волны. В стоячей волне  $\psi(-)$  для плотности вероятности имеем:

$$\rho(-) = |\psi(-)|^2 \sim \sin^2 \frac{\pi x}{a}.$$

Эта функция описывает такое распределение электронов, при котором они располагаются преимущественно в областях, соответствующих серединам расстояний между ионами, т. е. вне ионных остовов. При расчете средней потенциальной энергии для каждого из описанных трех случаев распределения электронной плотности следует ожидать, что в случае  $\rho(+)$  средняя потенциальная энергия будет меньше, чем для бегущих волн, в то время как для  $\rho(-)$  она соответственно больше. Если средние значения потенциальной энергии для  $\rho(+)$  и  $\rho(-)$  различаются на величину  $E_g$ , то существует энергетическая щель шириной  $E_g$  (см. рис. 9.2). Волновая функция  $\psi(+)$  (ниже энергетической щели) отвечает на рис. 9.2 точкам  $A$ , а волновая функция  $\psi(-)$  (выше энергетической щели) — точкам  $B$ .

### ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНА В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПОЛЕ

Выше мы рассмотрели приближенный вид ожидаемого решения уравнения Шредингера в случае, когда волновой вектор отвечает границе зоны Бриллюэна, например такой, как  $k = \pi/a$ . Теперь рассмотрим детально волновое уравнение и его решение при произвольных значениях  $k$ .

Обозначим через  $U(x)$  функцию, описывающую потенциальную энергию электрона в линейной цепочке (одномерная решетка с постоянной  $a$ ). Известно, что потенциальная энергия является инвариантной при трансляции на расстояние, равное постоянной решетки кристалла, т. е.

$$U(x) = U(x + a). \quad (9.6)$$

В гл. 2 мы показали, что любая функция, инвариантная по отношению к операции трансляции кристаллической решетки, может быть представлена рядом Фурье по векторам обратной решетки  $G$ . Запишем ряд Фурье для потенциальной энергии в виде

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx}. \quad (9.7)$$

Значения коэффициентов  $U_G$  для истинного потенциала кристалла имеют тенденцию быстро уменьшаться с возрастанием величины  $G$ . Для чисто кулоновского потенциала коэффициенты  $U_G$  уменьшаются (см. книгу автора [3]) по закону  $1/G^2$ .

Мы исходим из того, что потенциальная энергия  $U(x)$  — вещественная функция, а это значит, что  $U(x)$  должна совпадать с комплексно сопряженной функцией  $U^*(x)$ . Следовательно, и ряды Фурье для  $U(x)$  и  $U^*(x)$  также должны совпадать:

$$\sum_G U_G e^{iGx} = \sum_G U_G^* e^{-iGx}. \quad (9.8)$$

Здесь мы, естественно, полагаем  $(\exp iGx)^* = \exp(-iGx)$ . Равенство (9.8) имеет место при условии равенства соответствующих коэффициентов:

$$U_{-G} = U_G^*. \quad (9.9)$$

Это есть требование, которому должно удовлетворять разложение в ряд Фурье функции  $U(x)$ .

Начало координат мы можем выбрать так, чтобы функция  $U(x)$  была четной функцией  $x$  и, следовательно, чтобы считать  $U(x) = U(-x)$ . Это приводит к дополнительному ограничению на коэффициенты  $U_G$ . Тогда (9.7) можно переписать в виде

$$U(-x) = \sum_G U_G e^{-iGx}. \quad (9.10)$$

Сопоставляя (9.10) и (9.7), мы увидим, что ряды для  $U(x)$  совпадают при условии

$$U_G = U_{-G}. \quad (9.11)$$

Условие (9.11), дополненное требованием вещественности (9.9), приводит к равенству  $U_G = U_G^*$ . Итак, мы установили, что сами коэффициенты  $U_G$  должны быть вещественными, если  $U(x)$  — вещественная и при этом четная функция  $x$ . Исходя из (9.11), получаем:

$$U(x) = \sum_{G>0} U_G (e^{iGx} + e^{-iGx}) = 2 \sum_{G>0} U_G \cos Gx. \quad (9.12)$$

Для удобства мы положим  $U_0 = 0$ .

Волновое уравнение для электронов в кристалле имеет обычный вид

$$\mathcal{H}\psi = \varepsilon\psi,$$

где  $\mathcal{H}$  — гамильтониан,  $\varepsilon$  — собственные значения энергии. Решения  $\psi$  этого уравнения называют собственными функциями или орбиталями. Запишем это уравнение в развернутой форме с учетом (9.7):

$$\left( \frac{1}{2m} p^2 + U(x) \right) \psi(x) = \left( \frac{1}{2m} p^2 + \sum_G U_G e^{iGx} \right) \psi(x) = \varepsilon\psi(x), \quad (9.13)$$

где мы воспользовались для потенциальной энергии ее представлением в виде ряда Фурье (9.7). Оператор импульса  $p$  имеет вид  $-i\hbar \frac{d}{dx}$ , так что  $p^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$ . Уравнение (9.13),



записано в одноэлектронном приближении, в котором волновая функция (орбиталь)  $\psi(x)$  описывает движение одного (любого) электрона в потенциальном поле ионных остовов и усредненном потенциальном поле всех остальных электронов.

Волновую функцию  $\psi(x)$  можно представить рядом Фурье<sup>1)</sup> в виде суммы по всем значениям волнового вектора, разрешенным граничными условиями, а именно в виде

$$\psi(x) = \sum_K C(K) e^{iKx}, \quad (9.14)$$

где  $K$  — вещественная величина;  $K$  принимает значения  $2\pi n/L$ ; при этих значениях  $K$  удовлетворяются граничные условия для цепочки в виде кольца длиной  $L$  (здесь  $n$  — произвольное целое число, положительное или отрицательное). Мы здесь не предполагаем, что  $\psi(x)$  — периодическая функция трансляций на постоянную решетку  $a$ . Однако это так, и позднее это выяснится [см. ниже формулу (9.34)].

Докажем теперь очень важный результат теории, согласно которому не все волновые векторы из набора  $2\pi n/L$  входят в разложение Фурье (9.14) для произвольного частного решения  $\psi$  задачи о периодическом потенциале. Пусть некоторый волновой вектор  $K_0$  относится к числу разрешенных, т. е. известно, что  $K_0$  содержится в разложении частного решения  $\psi$ ; тогда можно показать, что другие волновые векторы, содержащиеся в этом разложении, имеют вид  $K_0 + G$ , где  $G$  — произвольный вектор обратной решетки. Мы можем записать волновую функцию  $\psi$ , содержащую в разложении Фурье компоненту  $K_0$ , в виде  $\psi(K_0)$  или равным образом в виде  $\psi(K_0 + G)$ , поскольку, если  $K_0$  входит в ряд Фурье, то и  $K_0 + G$  входит тоже (как было установлено выше). Волновые векторы  $K_0 + G$ , пробегающие все значения  $G$ , являются весьма ограниченной подсистемой в наборе волновых векторов  $2\pi n/L$ , что наглядно иллюстрируется схемой на рис. 9.4.

Нашей задачей является определение коэффициентов  $C$  в разложении Фурье (9.14); чтобы сделать это, представим сначала волновое уравнение в виде системы линейных алгебраических уравнений для коэффициентов  $C$ . Подставим разложение Фурье (9.14) в уравнение (9.13). Для члена кинетической энергии получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} p^2 \psi(x) &= \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right)^2 \psi(x) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_K K^2 C(K) e^{iKx}; \quad (9.15a) \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Такой подход аналогичен примененному в Приложении А (в конце книги) для электромагнитных волн в кристалле. В Приложении F описан другой весьма полезный подход, известный как *приближение сильной связи*, который также приводит к энергетической зонной структуре.

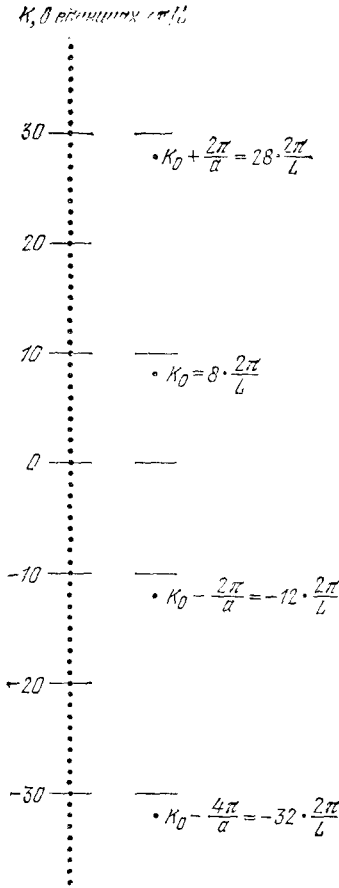


Рис. 9.4. Вертикальный ряд точек слева изображает значения волновых векторов  $K = 2\pi n/L$ , совместимых с периодическими граничными условиями, налагаемыми на волновую функцию для цепочки в виде кольца длиной  $L$ . Набор разрешенных значений в этом случае простирается от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Точки в правом столбце изображают несколько первых волновых векторов, которые могут входить в разложение Фурье (9.14) для функции  $\psi(x)$ , если в качестве частного случая для длины волнового вектора  $K_0$  взять значение  $8 \cdot (2\pi/L)$ . При нанесении точек правого столбца мы предположили, что кольцевая цепочка состоит из 20 элементарных ячеек с постоянной решетки  $a = L/20$  и, следовательно, самый короткий вектор обратной решетки имеет длину  $2\pi/a = 20 \cdot (2\pi/L)$ .

для члена потенциальной энергии имеем:

$$\left( \sum_G U_G e^{iGx} \right) \psi(x) = \sum_G \sum_K U_G e^{iGx} C(K) e^{iKx}. \quad (9.15б)$$

Теперь волновое уравнение получится в виде суммы (9.15а) и (9.15б):

$$\sum_K \frac{\hbar^2}{2m} K^2 C(K) e^{iKx} + \sum_G \sum_K U_G C(K) e^{i(K+G)x} = \varepsilon \sum_K C(K) e^{iKx}. \quad (9.15г)$$

Это уравнение станет более наглядным, если использовать свойство ортогональности различных фурье-компонент, а именно:

$$\int dx e^{-iK'x} e^{iKx} = \begin{cases} \frac{1}{i(K-K')} [e^{i(K-K')L} - 1] = 0, & \text{если } K' \neq K; \\ L, & \text{если } K' = K. \end{cases} \quad (9.15г)$$

Мы брали  $K$  и  $K'$  в форме  $K = 2\pi n/L$ ,  $K' = 2\pi n'/L$ , где  $n, n'$  — целые числа, и поэтому естественно, что  $\exp[i(K - K')L] = \exp[2\pi i(n - n')] = 1$ . Теперь умножим обе стороны (9.15в) на  $\exp(-iK'x)$  и проинтегрируем по  $dx$ ; в результате получим волновое уравнение в виде

$$\frac{\hbar^2}{2m} K'^2 C(K') + \sum_G U_G C(K' - G) = \varepsilon C(K'), \quad (9.16)$$

поскольку согласно (9.15г) остались лишь исчезающие члены в двойной сумме (9.15в), в которых  $K$  удовлетворяют условию  $K + G = K'$ , или  $K = K' - G$ .

Уравнение (9.16) является самым важным уравнением зонной теории твердого тела. Его можно переписать в более компактной форме, если заменить произвольный индекс  $K'$  на  $K$ , что мы можем теперь свободно и проделать, не испытывая каких-либо сомнений. При этом для членов кинетической энергии, отвечающих фурье-компонентам  $K$ , введем обозначение

$$\lambda_K \equiv \frac{\hbar^2}{2m} K^2. \quad (9.17)$$

Итак, для уравнения (9.16) получим:

$$(\lambda_K - \varepsilon) C(K) + \sum_G U_G C(K - G) = 0. \quad (9.18)$$

Это очень полезная форма волнового уравнения (9.13). Она выглядит несколько необычно<sup>1)</sup> только потому, что вместо привычного дифференциального уравнения мы имеем систему алгебраических уравнений. Однако в задачах, где функции потенциальной энергии являются периодическими (а этот случай нас и интересует), с физической и педагогической точек зрения трудно иметь дело с дифференциальным уравнением.

Для нахождения коэффициентов  $C$  из системы (9.18) будем считать, что волновые функции имеют вид

$$\psi_K(x) = \sum_G C(K - G) e^{i(K-G)x}. \quad (9.19)$$

Уравнения (9.18) связывают коэффициенты Фурье  $C(K_0)$  компонент плоской волны  $\exp[iK_0x]$  какой-либо конкретной орбитали с системой коэффициентов  $C(K_0 + G)$  для всех других плоских волн  $\exp[i(K_0 + G)x]$ , которые входят в ряд Фурье этой орбитали. Не существует жесткого правила, которое указывало бы нам путь классификации для орбиталей  $\psi_K(x)$ , т. е. какие

<sup>1)</sup> Волновое уравнение в этой форме впервые было получено Бете [4] в его работе по дифракции электронов в кристалле. Мы назовем его основным уравнением.

$K \mp G$  отвечают данному  $K$ . Полезно, однако, ввести такой угол: пользоваться в качестве характеристики тем волновым вектором  $K_0$  компоненты  $\psi$ , который лежит внутри первой зоны Бриллюэна данной решетки. В одномерном случае таким волновым вектором будет лежащий в интервале между  $-\pi/a$  и  $\pi/a$ . Правило построения зон будет тогда обеспечено тем, что каждая другая компонента  $K_0 + G$  будет лежать вне первой зоны. (Индекс нуль в  $K_0$  будет «временной опорой» для того, чтобы пометить данный конкретный волновой вектор из рассматриваемого набора.)

Для любого фиксированного  $K_0$  из большого набора значений  $2\pi n/L$ , допускаемого периодическими граничными условиями для одномерной решетки длиной  $L$ , мы всегда можем найти волновую функцию (орбиталь), удовлетворяющую уравнению Шредингера, решая систему уравнений (9.18). Действительно, поскольку это система из бесконечного числа уравнений, то будет существовать бесконечно много различных значений энергии для любого данного  $K_0$ . Наиболее интересными для нас будут решения, отвечающие наименьшей энергии.

Все эти соображения станут ясными, если выписать уравнения для конкретной задачи. Обозначим через  $g$  наименьший из векторов обратной решетки  $G$  и предположим, что выражение для потенциальной энергии содержит лишь один член, т. е. лишь одну компоненту Фурье  $U_g = U_{-g}$ , которую обозначим через  $U$ . Тогда система (9.18) будет содержать следующие три уравнения:

$$(\lambda_{K_0} - \epsilon) C(K_0) + U [C(K_0 + g) + C(K_0 - g)] = 0, \quad (9.20)$$

$$(\lambda_{K_0+g} - \epsilon) C(K_0 + g) + U [C(K_0 + 2g) + C(K_0)] = 0, \quad (9.21a)$$

$$(\lambda_{K_0-g} - \epsilon) C(K_0 - g) + U [C(K_0) + C(K_0 - 2g)] = 0. \quad (9.21b)$$

Легко видеть, что второе и третье уравнения получаются из первого заменой  $K_0$  на  $K_0 \pm g$ . Заметим, что в данной задаче коэффициенты  $C(K_0 + 2g)$  и  $C(K_0 - 2g)$  становятся связанными между собой и следует выписать из системы (9.18) еще два уравнения:

$$(\lambda_{K_0+2g} - \epsilon) C(K_0 + 2g) + U [C(K_0 + 3g) + C(K_0 + g)] = 0, \quad (9.22)$$

$$(\lambda_{K_0-2g} - \epsilon) C(K_0 - 2g) + U [C(K_0 - g) + C(K_0 - 3g)] = 0. \quad (9.23)$$

Далее мы можем выписать уравнения для  $C(K_0 \pm 3g)$ , и т. д. до бесконечности. Во всех этих уравнениях энергия  $\epsilon$  будет одной и той же, и она-то и подлежит определению, а через  $\lambda_{K_0+sg}$  обозначена величина  $\hbar^2(K_0 + sg)^2/2m$ , где  $s$  — целое число. Мы видим, что система из бесконечного числа уравнений получается даже для задачи, в которой потенциал решетки имеет лишь одну компоненту Фурье  $g$ .

Итак, система уравнений (9.18) связывает данный коэффициент Фурье  $C(K)$  с бесконечным числом других коэффициентов

Фурье, которые отличаются от  $K$  на вектор обратной решетки. Таким образом, мы получаем систему из бесконечного числа независимых уравнений одинаковой формы, вычитая из вектора  $K$  последовательно возрастающие векторы обратной решетки, как только выпишем уравнение для данного  $K$ . Например, вычитая из  $K$  вектор  $G'$ , получим:

$$(\lambda_{K-G'} - \varepsilon) C(K - G') + \sum_G U_G C(K - G' - G) = 0. \quad (9.24)$$

К счастью, на практике мы часто приближенно вместо бесконечного числа уравнений можем с успехом ограничиться одним или двумя уравнениями или (что даже более важно) одним или двумя членами в разложении потенциальной энергии (одним-двумя коэффициентами  $U_G$ ). В этом и состоит объяснение секрета практической полезности развитого здесь метода. Например, в случае двух уравнений детерминант из коэффициентов  $C$  будет типа  $2 \times 2$ , и соответствующее уравнение, полученное приравниванием этого детерминанта нулю, сразу дает два корня — собственные значения энергии  $\varepsilon$ . Зная эти два корня, легко далее найти решение для отношения двух коэффициентов  $C$ .

Приведем теперь одно соображение в пользу предположения о том, что возможны обстоятельства, когда в волновой функции  $\psi$  две компоненты оказываются доминирующими.

Полезно переписать (9.18) в иной форме:

$$C(K) = \frac{\sum_G U_G C(K - G)}{\varepsilon - (\hbar^2 K^2 / 2m)}, \quad (9.25)$$

где  $\lambda_K$  мы выписали в явном виде:  $\lambda_K = \hbar^2 K^2 / 2m$ . Запись (9.25) подчеркивает, что коэффициент  $C(K)$  может оказаться большим, если кинетическая энергия  $\hbar^2 K^2 / 2m$  плоской волны  $\exp(iKx)$  почти равна энергии, соответствующей состоянию, описываемому рассматриваемой волновой функцией  $\psi_K(x)$ . Ситуация становится особенно интересной, если  $C(K)$  велико, но при этом существует другой коэффициент  $C(K - G')$ , который отвечает плоской волне  $\exp[i(K - G')x]$  с почти той же кинетической энергией:

$$\frac{\hbar^2 (K - G')^2}{2m} \cong \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \approx \varepsilon. \quad (9.26)$$

Это значит, что может быть велик также и сам коэффициент  $C(K - G')$ , поскольку новый знаменатель в (9.25) тоже мал, и тогда (9.25) можно переписать, заменив  $K$  на  $K - G'$ , в виде

$$C(K - G') = \frac{\sum_G U_G C(K - G' - G)}{\varepsilon - \hbar^2 (K - G')^2 / 2m}. \quad (9.27)$$

Следовательно, условие того, что в этом сильно смешанном состоянии доминирующий вклад дают компоненты  $K$  и  $K - G'$ , можно записать в виде

$$(K - G')^2 = K^2. \quad (9.28)$$

А это условие точно совпадает со знакомым из гл. 2 условием брэгговского отражения рентгеновских лучей или электронов или нейтронов от плоскостей кристаллической решетки. Благодаря сильному смешиванию мы должны считать, что обе плоские волны  $\exp[iKx]$  и  $\exp[i(K - G')x]$  являются важными компонентами волновой функции (орбитали)  $\psi_K(x)$ .

**Функции Блоха.** Исходя из основной системы уравнений (9.18), мы можем получить чрезвычайно важный и полезный результат, а именно вид волновых функций (орбиталей) задачи о системе с периодическим потенциалом. Но сначала нам нужно выбрать способ описания каждой конкретной волновой функции (орбитали). Итак, выберем *какой-либо* волновой вектор из имеющих в ряде Фурье (9.14) для функции  $\psi$  и обозначим его через  $k$ . Запишем разложение в виде

$$\psi_k(x) = \sum_K C(K) e^{iKx}. \quad (9.29)$$

То, что этот выбор не единственен, в данном случае несущественно. Раньше мы брали  $K_0$ , а теперь нам удобно взять  $k$ . Из представления (9.19) следует, что

$$\psi_k(x) = \sum_G C(k - G) e^{i(k - G)x}; \quad (9.30)$$

эту запись можно преобразовать к виду

$$\psi_k(x) = \left( \sum_G C(k - G) e^{-iGx} \right) e^{ikx} = e^{ikx} u_k(x), \quad (9.31)$$

где мы ввели функцию

$$u_k(x) \equiv \sum_G C(k - G) e^{-iGx}. \quad (9.32)$$

Поскольку функция  $u_k(x)$  есть ряд Фурье по векторам обратной решетки, она инвариантна<sup>1)</sup> по отношению к трансляциям  $T$  кристаллической решетки, т. е.

$$u_k(x) = u_k(x + T). \quad (9.33)$$

В этом можно убедиться и непосредственно, рассматривая функции  $u_k(x + T)$ :

$$u_k(x + T) = \sum C(k - G) e^{-iG(x+T)} = e^{-iGT} \left[ \sum C(k - G) e^{-iGx} \right]. \quad (9.33a)$$

<sup>1)</sup> Аналогичные соображения мы развивали в гл. 2.

Очевидно,  $\exp(-iGT) = 1$ , и, следовательно,  $u_k(x+T) = u_k(x)$ ; тем самым периодичность функции  $u_k(x)$  можно считать установленной.

В результате (9.31) содержится утверждение, составляющее *теорему Блоха*. Теорема Блоха утверждает, что *собственные функции волнового уравнения с периодическим потенциалом имеют вид произведения функции плоской волны  $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$  на функцию  $u_k(\mathbf{r})$ , которая является периодической функцией в кристаллической решетке:*

$$\boxed{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})}. \quad (9.34)$$

Индекс  $\mathbf{k}$  в  $u_k(\mathbf{r})$  указывает, что эта функция зависит от волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Волновую функцию (орбиталь) в виде (9.34) называют *функцией Блоха*. Решения уравнения Шредингера такого вида состоят из бегущих волн; из таких решений можно составить волновой пакет, который будет представлять электрон, свободно распространяющийся в периодическом потенциальном поле, созданном ионными остовами.

**Импульс электрона в кристалле.** Выясним смысл вектора  $\mathbf{k}$ , которым мы воспользовались в качестве индекса функции Блоха. Он обладает следующими свойствами:

а) При трансляции на вектор  $\mathbf{T}$ , равный произвольному вектору кристаллической решетки, т. е. при замене  $\mathbf{r}$  на  $\mathbf{r} + \mathbf{T}$  в аргументе  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , имеем:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (9.35)$$

поскольку в силу (9.33)  $u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_k(\mathbf{r})$ . Таким образом, величина  $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T})$  представляет собой фазовый множитель<sup>1)</sup>, на который умножается функция Блоха при трансляции аргумента на вектор решетки  $\mathbf{T}$ .

б) Если потенциал решетки исчезает (т. е.  $U(x)$  обращается в нуль), то уравнение (9.18) принимает вид

$$(\lambda_{\mathbf{k}} - \epsilon) C(\mathbf{k}) = 0,$$

---

<sup>1)</sup> Можно также сказать, что  $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T})$  есть собственное значение оператора трансляции  $\mathcal{F}$ , а  $\psi_{\mathbf{k}}$  — его собственная функция. В самом деле, если подействовать оператором  $\mathcal{F}$  на  $\psi_{\mathbf{k}}(x)$ , то получим:

$$\mathcal{F}\psi_{\mathbf{k}}(x) = \psi_{\mathbf{k}}(x + T) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \psi_{\mathbf{k}}(x).$$

Отсюда видно, что  $\mathbf{k}$  — действительно подходящий индекс для собственных значений оператора  $\mathcal{F}$ . Здесь очевидным образом использована теорема Блоха.

т. е. все коэффициенты  $C(\mathbf{k} - \mathbf{G})$  обращаются в нуль, за исключением  $C(\mathbf{k})$ , и, следовательно, функция  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  становится константой. Тогда волновая функция

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (9.36)$$

имеет точно тот же вид, что и для свободного электрона. (Этот результат кстати показывает, сколь предусмотрительны мы были и сколь «правильно» выбрали  $\mathbf{k}$  в качестве индекса состояния. Заметим, однако, что для многих целей, как мы увидим ниже, более удобен иной выбор  $\mathbf{k}$ .)

в) Величина  $\mathbf{k}$  фигурирует в законах сохранения, действующих в процессах столкновений электронов в кристалле. По этой причине  $\hbar\mathbf{k}$  называют *импульсом электрона в кристалле*. Когда электрон, обладающий волновым вектором  $\mathbf{k}$ , сталкивается с фононом, имеющим волновой вектор  $\mathbf{K}$ , то правило отбора имеет вид

$$\mathbf{k} + \mathbf{K} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}, \quad (9.37)$$

если фонон при столкновении поглощается. Столкновение приводит к рассеянию, при котором электрон из состояния  $\mathbf{k}$  переходит в состояние  $\mathbf{k}'$ ; вектор  $\mathbf{G}$  — произвольный вектор обратной решетки<sup>1)</sup>.

**Схема приведенных зон.** Всегда возможно, а часто и удобно, выбрать волновой вектор  $\mathbf{k}$ , стоящий в индексе функции Блоха, так, чтобы конец его оказывался лежащим внутри первой зоны Бриллюэна. Процедура приведения произвольного вектора  $\mathbf{k}$  к первой зоне Бриллюэна и получила название *схемы приведенных зон*. Если мы имеем функцию Блоха в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}), \quad (9.38)$$

где  $\mathbf{k}'$  лежит вне первой зоны Бриллюэна (см. рис. 9.5), то всегда можно подобрать такой вектор обратной решетки  $\mathbf{G}'$ , чтобы вектор

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{G}' \quad (9.39)$$

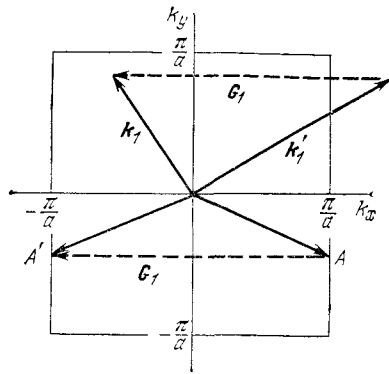
<sup>1)</sup> Выражение для вероятности столкновения, при котором имеет место переход  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$ , содержит в простейшем случае матричный элемент вида

$$\int d^3x \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d^3x u_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{K} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}].$$

Произведение  $u_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}}$  является периодической функцией в кристаллической решетке и поэтому может быть записано в виде ряда Фурье по векторам обратной решетки  $\mathbf{G}$ . Интеграл обращается в нуль для всех значений  $\mathbf{k} + \mathbf{K} - \mathbf{k}'$ , не равных какому-либо вектору обратной решетки  $\mathbf{G}$ , поскольку интеграл по всему пространству от функции  $\exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})$  равен нулю для всех  $\mathbf{Q} \neq 0$ . Наличие  $\mathbf{G}$  обеспечивает возможность произвола в выборе  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ , о которой выше шла речь.



Рис. 9.5. Первая зона Бриллюэна для квадратной плоской решетки (постоянная решетки равна  $a$ ). Волновой вектор  $\mathbf{k}'$  можно перенести внутрь первой зоны, образовав вектор  $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}' + \mathbf{G}_1$ . Волновой вектор точки  $A$  на границе зоны можно добавлением вектора  $\mathbf{G}_1$  перенести в точку  $A'$  на противоположной границе той же зоны. Может возникнуть вопрос: можно ли считать обе точки  $A$  и  $A'$  принадлежащими первой зоне? Ответ: мы считаем их идентичными и рассматриваем как одну точку в зоне.



лежал внутри первой зоны Бриллюэна. Тогда для функции (9.38) получим:

$$\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} (e^{i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})) \equiv e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (9.40)$$

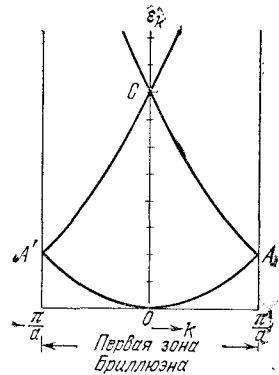
где введено определение

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv e^{i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}). \quad (9.41)$$

Как  $\exp(i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r})$ , так и  $u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$  являются периодическими функциями в кристаллической решетке, а, следовательно, и  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  является таковой, поскольку  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  имеет вид функции Блоха. Схемой приведенных зон удобно пользоваться даже в случае свободных электронов (см. рис. 9.6).

Из всех этих соображений следует также, что энергия  $\epsilon_{\mathbf{k}'}$ , соответствующая импульсу  $\mathbf{k}'$  вне первой зоны Бриллюэна, равна значению энергии  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  для  $\mathbf{k}$  внутри первой зоны Бриллюэна,

Рис. 9.6. Зависимость энергии от волнового вектора  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$  для свободных электронов, изображенная в схеме приведенной зоны. Такое построение позволяет пояснить общим образом возникновение зонной энергетической структуры кристалла. Ветвь  $AC$  представляет собой зеркальное отражение относительно вертикали  $k = \pi/a$  отрезка кривой  $\epsilon(k)$  для свободных электронов в интервале положительных значений  $k$  от  $k = +\pi/a$  до  $k = 2\pi/a$ . Ветвь  $A'C$  — соответствующее отражение относительно вертикали  $k = -\pi/a$  отрезка кривой для отрицательных значений  $k$  (от  $k = -\pi/a$  до  $k = -2\pi/a$ ). Внутрикристаллический потенциал  $U(x)$  будет создавать энергетические щели на границах зон Бриллюэна (например, в точках  $A$  и  $A'$  между первой и второй зонами и в точке  $C$  между второй и третьей зонами). При этом ширина разрешенных зон и общие характеристики зонной структуры таковы, что в схеме приведенной зоны о них часто говорят просто как о «зонах свободных электронов».



если  $\mathbf{k}$  связано с  $\mathbf{k}'$  соотношением (9.39). Отсюда следует, наконец, что решение задачи об энергии электрона в любой разрешенной зоне сводится к задаче нахождения разрешенных значений энергии, соответствующих волновым векторам, лежащим в первой зоне Бриллюэна. Данная энергетическая зона есть одна из ветвей  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  как функции  $\mathbf{k}$  (это, разумеется, поверхность в  $\mathbf{k}$ -пространстве).

Имея дело со схемой приведенных зон, не следует удивляться тому, что одному и тому же волновому вектору будут отвечать различные значения энергии. Каждое из этих различных значений энергии отвечает одной из зон. Две волновые функции с одним и тем же  $\mathbf{k}$ , но соответствующие различным энергиям будут независимыми; каждая из них составлена различным образом из компонент плоских волн  $\exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]$ . Поскольку коэффициенты  $C(\mathbf{k} - \mathbf{G})$  для разных зон различны, следует добавить к  $C$  какой-то индекс (скажем,  $\mu$ ), указывающий номер зоны, т. е. писать  $C_{\mu}(\mathbf{k} - \mathbf{G})$ . Тогда функцию Блоха для состояния электрона с вектором  $\mathbf{k}$  в зоне  $\mu$  будем записывать так:

$$\psi_{\mu, \mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mu, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mu}(\mathbf{k} - \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}.$$

**Периодическая зонная схема.** Есть задачи, для которых полезно представить себе, что мы периодически повторили зону Бриллюэна во всем  $\mathbf{k}$ -пространстве. Для осуществления этой процедуры произведем трансляцию зоны Бриллюэна на вектор обратной решетки. Если мы можем произвести трансляцию энергетической зоны (т. е. энергетической поверхности) из какой-либо зоны Бриллюэна в первую зону Бриллюэна, то, следовательно, и наоборот: мы можем произвести трансляцию энергетической зоны, находящейся в первой зоне Бриллюэна, в любую другую зону Бриллюэна. В такой схеме энергия  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  есть периодическая функция в обратной решетке:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}. \quad (9.42)$$

Здесь имеется в виду, что  $\epsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}$  относится к той же энергетической зоне, что и  $\epsilon_{\mathbf{k}}$ . Результат такого построения известен как *периодическая зонная схема*; она будет особенно полезной в гл. 10, ибо позволит продемонстрировать связность электронных орбит в магнитном поле. Периодические свойства энергии можно легко установить также из основной системы уравнений (9.18).

Рассмотрим, например, энергетическую зону в случае простой кубической решетки в том виде, как она получается в приближении сильной связи (см. Приложение F, формула (F.9)):

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = E_0 - \alpha - 2\gamma (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a), \quad (9.43)$$

где  $E_0$ ,  $\alpha$  и  $\gamma$  — константы. Вектор обратной решетки в случае простой кубической решетки равен  $\mathbf{G} = (2\pi/a)\hat{\mathbf{x}}$ ; если его прибавить к вектору  $\mathbf{k}$ , то в (9.43) изменится лишь вид члена с

$\cos k_x a$ :

$$\cos k_x a \rightarrow \cos \left( k_x + \frac{2\pi}{a} \right) a = \cos (k_x a + 2\pi), \quad (9.44)$$

но последнее выражение тождественно равно  $\cos k_x a$ . Мы видим, что энергия, когда к волновому вектору добавляется вектор обратной решетки, остается неизменной. Таким образом, в периодической зонной схеме энергия есть периодическая функция волнового вектора.

Полезными могут быть все три зонные схемы:

а) *Расширенная зонная схема*, в которой различные энергетические зоны размещены в  $k$ -пространстве в различных зонах Бриллюэна.

б) *Схема приведенных зон*, в которой все энергетические зоны размещены в первой зоне Бриллюэна.

в) *Периодическая зонная схема*, в которой каждая энергетическая зона периодически повторяется во всех зонах Бриллюэна.

Эти зонные схемы изображены на рис. 9.7. Периодическая зонная схема иллюстрируется также рисунками 9.8 и 10.5.

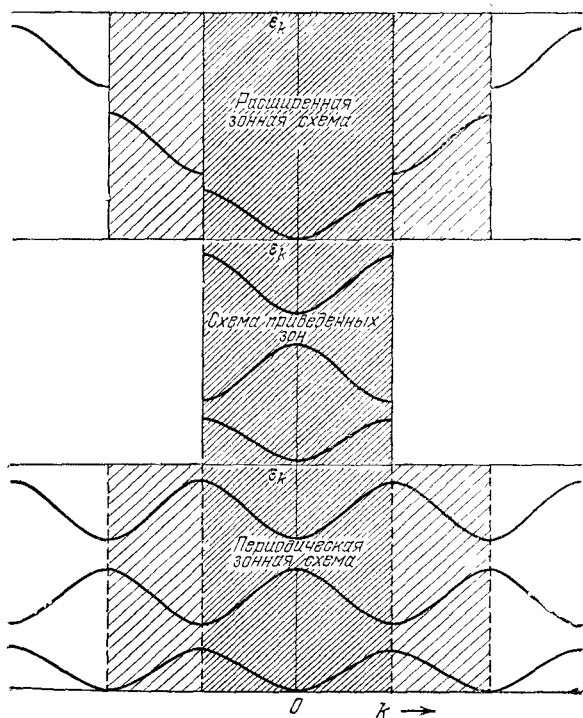


Рис. 9.7. Три первые энергетические зоны для линейной цепочки, изображенные по-разному, чтобы проиллюстрировать различие между схемами зон.

## ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

Теперь мы достаточно подготовлены, чтобы понять, откуда берутся энергетические щели, эффективные массы, меньшие  $m$ , и какова роль дырок как носителей заряда. Предположим, что значения компонент Фурье  $U_G$  потенциальной энергии малы по сравнению с кинетической энергией  $\hbar^2 k_F^2/2m$  свободного электрона на поверхности сферы Ферми. Это предположение позволит нам ограничить рассмотрение случаем простых волновых функций, приближенно описываемых линейной комбинацией двух плоских волн.

**Граница зоны Бриллюэна.** Сначала рассмотрим волновую функцию в случае, когда волновой вектор «упирается» точно в границу зоны Бриллюэна  $1/2 G_1$ , т. е. равен  $\pi/a$ . В этом случае

$$k^2 = (1/2 G_1)^2; \quad (k - G_1)^2 = (1/2 G_1 - G_1)^2 = (1/2 G_1)^2. \quad (9.45)$$

Тогда на границе зоны кинетическая энергия компонент волны  $\exp[ikx]$  и  $\exp[i(k - G_1)x]$  одинакова:

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k - G_1)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{2} G_1\right)^2. \quad (9.46)$$

Если  $C(1/2 G_1)$  — важный коэффициент в разложении волновой функции (9.19) на границе зоны Бриллюэна, то коэффициент  $C(-1/2 G_1)$  столь же важен. Этот результат является следствием обсуждения формулы (9.25).

Мы сохраним лишь те уравнения основной системы (9.18), которые содержат коэффициенты  $C(1/2 G_1)$  и  $C(-1/2 G_1)$ , и пренебрежем всеми остальными коэффициентами. Тогда одно из сохраняющихся уравнений (9.18) для случая  $K = 1/2 G_1$  и  $\lambda_1 \equiv \hbar^2 (1/2 G_1)^2/2m$  примет вид:

$$(\lambda_1 - \varepsilon) C(1/2 G_1) - U_1 C(-1/2 G_1) = 0. \quad (9.47)$$

Здесь через  $U_1$  обозначены  $U_G$  и  $U_{-G_1}$ . Этот результат имеет тот же вид, что и уравнение (9.20). При  $K = -1/2 G_1$  получим другое уравнение из системы (9.18):

$$(\lambda_{-1} - \varepsilon) C(-1/2 G_1) + U_1 C(1/2 G_1) = 0, \quad (9.48)$$

которое имеет вид (9.21б).

Система из этих двух уравнений имеет нетривиальные решения для коэффициентов  $C(1/2 G_1)$  и  $C(-1/2 G_1)$  при равном нулю детерминанте системы, т. е. когда энергия  $\varepsilon$  удовлетворяет уравнению

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 - \varepsilon & U_1 \\ U_1 & \lambda_{-1} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (9.49)$$

При  $\lambda_1 = \lambda_{-1}$  имеем:

$$(\lambda_1 - \varepsilon)^2 = U_1^2; \quad \varepsilon = \lambda_1 \pm U_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{2} G_1 \right)^2 \pm U_1. \quad (9.50)$$

Уравнение имеет два корня: один — отвечающий энергии, меньшей кинетической энергии свободного электрона на  $U_1$ ; второй — больший на  $U_1$ . Таким образом, потенциальная энергия  $2U_1 \cos G_1 x$  создает энергетическую щель шириной  $2U_1$  как раз на границе зоны Бриллюэна.

Отношение коэффициентов  $C$  можно получить либо из (9.47), либо из (9.48):

$$\frac{C(-1/2 G_1)}{C(1/2 G_1)} = \frac{\varepsilon - \lambda_1}{U_1} = \pm 1, \quad (9.51)$$

где мы использовали результат (9.50). Итак, разложение Фурье для  $\psi(x)$  получим (с точностью до нормирующих констант) в двух видах:

$$\psi(x) = \exp\left(i \frac{1}{2} G_1 x\right) \pm \exp\left(-i \frac{1}{2} G_1 x\right). \quad (9.52)$$

Эти функции идентичны функциям (9.5). Одно решение есть волновая функция для нижнего края энергетической щели, другое — для верхнего края. Какое именно решение отвечает меньшей энергии — зависит от знака  $U_1$  в выражении для потенциальной энергии.

**Вблизи границы зоны Бриллюэна.** Решим теперь задачу для случая, когда волновой вектор близок к границе зоны Бриллюэна  $1/2 G_1$ . Для этого воспользуемся тем же двухкомпонентным приближением, однако волновую функцию запишем в виде

$$\psi(x) = C(k) e^{ikx} + C(k - G_1) e^{i(k - G_1)x}. \quad (9.53)$$

Согласно основной системе уравнений (9.18) будем решать систему следующих двух уравнений:

$$\begin{aligned} (\lambda_k - \varepsilon) C(k) + U_1 C(k - G_1) &= 0, \\ (\lambda_{k - G_1} - \varepsilon) C(k - G_1) + U_1 C(k) &= 0, \end{aligned} \quad (9.54)$$

где опять-таки введено обозначение

$$\lambda_k = \hbar^2 k^2 / 2m.$$

Эти уравнения имеют нетривиальные решения, если энергия  $\varepsilon$  удовлетворяет уравнению

$$\begin{vmatrix} \lambda_k - \varepsilon & U_1 \\ U_1 & \lambda_{k - G_1} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (9.55)$$

или

$$\varepsilon^2 - \varepsilon(\lambda_{k - G_1} + \lambda_k) + \lambda_{k - G_1} \lambda_k - U_1^2 = 0. \quad (9.56)$$

Корни этого уравнения:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} (\lambda_{k-G_1} + \lambda_k) \pm \left[ \frac{1}{4} (\lambda_{k-G_1} - \lambda_k)^2 + U_1^2 \right]^{1/2}, \quad (9.57)$$

причем каждый из корней описывает какую-то энергетическую зону. Эти корни, т. е. зависимость энергии от  $k$ , приведены на рис. 9.8, а для случая периодической зонной схемы. В расширенной зонной схеме первую энергетическую зону следовало бы изображать лишь в пределах первой зоны Бриллюэна

$$-1/2 G_1 \leq k \leq 1/2 G_1,$$

а вторую энергетическую зону — в пределах второй зоны Бриллюэна, которая соответствует отрезкам  $k$ -оси

$$-G_1 \leq k \leq -1/2 G_1 \quad \text{и} \quad 1/2 G_1 \leq k \leq G_1.$$

Энергию (9.57) удобно представить в виде разложения в ряд по степеням некоторой величины  $\delta$ , которая равна разности

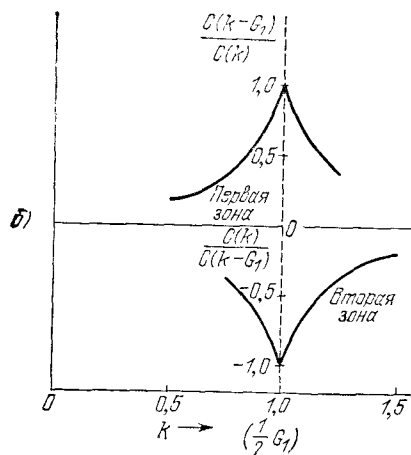
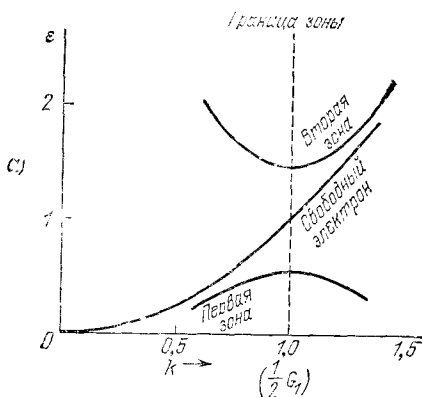


Рис. 9.8. а) Решения уравнения (9.57), изображенные в периодической зонной схеме, в областиблизи границы первой зоны Бриллюэна. Для построения кривых приняты в подходящих единицах значения:  $U_1 = -0,45$ ,  $G_1 = 2$ ,  $\hbar^2/m = 1$ . Кривая для случая свободного электрона приведена для сравнения. Ширина энергетической щели на границе зоны Бриллюэна равна 0,90. Значение  $U_1$  выбрано умышленно большим, чтобы сделать график более наглядным; при этом, однако, оно настолько велико, что двухкомпонентное приближение уже не является достаточно точным.

б) Зависимость от  $k$  отношения коэффициентов  $C(k - G_1)$  и  $C(k)$  в разложении волновой функции вида (9.53) в случае, когда  $k$  близко к границе первой зоны Бриллюэна.

$k$  и  $1/2G_1$  и служит мерой близости  $k$  к границе зоны Бриллюэна:

$$\delta \equiv 1/2G_1 - k; \quad k = 1/2G_1 - \delta. \quad (9.58)$$

Тогда (9.57) в области энергий  $\hbar^2G_1\delta/2m \ll |U_1|$  можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \epsilon_k &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{4} G_1^2 + \delta^2 \right) \pm \left( 4\lambda_1 \frac{\hbar^2\delta^2}{2m} + U_1^2 \right)^{1/2} \approx \\ &\approx \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{4} G_1^2 + \delta^2 \right) \pm U_1 \left[ 1 + 2 \frac{\lambda_1}{U_1^2} \left( \frac{\hbar^2\delta^2}{2m} \right) \right]. \end{aligned} \quad (9.59)$$

Это справедливо лишь для очень малых  $\delta$ , поскольку разложение основано на предположении, что  $\hbar^2G_1^2/2m \gg |U_1|$ . Обозначив два корня (9.50) через  $\epsilon_1(+)$  и  $\epsilon_1(-)$ , получим из (9.59):

$$\epsilon_k(+) = \epsilon_1(+) + \frac{\hbar^2\delta^2}{2m} \left( 1 + \frac{2\lambda_1}{U_1} \right), \quad (9.60)$$

$$\epsilon_k(-) = \epsilon_1(-) + \frac{\hbar^2\delta^2}{2m} \left( 1 - \frac{2\lambda_1}{U_1} \right). \quad (9.61)$$

Такой вид имеют энергии, как корни детерминантного уравнения, в случае, когда волновой вектор близок к границе зоны Бриллюэна  $1/2G_1$ . Обратим внимание на то, что энергия зависит от квадрата волнового вектора  $\delta$ . Если  $U_1$  отрицательно, то решение  $\epsilon_k(-)$  соответствует верхнему краю двух энергетических зон, а решение  $\epsilon_k(+)$  — нижнему краю двух энергетических зон; не следует при этом еще забывать о сделанном нами предположении:  $\lambda_1 \gg |U_1|$ .

### ЧИСЛО УРОВНЕЙ В ЗОНЕ

Рассмотрим одномерный (линейный) кристалл с постоянной решеткой, равной  $a$ ; такой кристалл построен из  $N$  элементарных ячеек длиной  $a$ . Чтобы подсчитать число возможных состояний, введем периодические граничные условия для волновых функций, а именно, длину блока периодичности будем считать равной длине цепочки. Разрешенные значения волнового вектора электрона в первой зоне Бриллюэна определяются аналогично (9.2):

$$k = 0; \quad \pm \frac{2\pi}{L}; \quad \pm \frac{4\pi}{L}; \quad \dots; \quad \frac{N\pi}{L}. \quad (9.62)$$

Мы ограничили этот ряд значением  $k = N\pi/L \equiv \pi/a$ , поскольку  $k = \pi/a$  служит границей зоны Бриллюэна. Значение  $-\pi/L = -\pi/a$  надо исключить, так как оно не является независимым, будучи кратным вектору обратной решетки  $\pi/a$ . Тогда полное

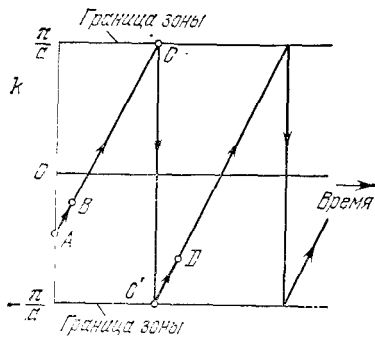


Рис. 9.9. Изменение со временем величины волнового вектора электрона (в  $k$ -пространстве) в одномерном кристалле под действием постоянной силы (внешнего электрического поля) и в пренебрежении всеми процессами столкновений. В начальный момент волновой вектор электрона отвечает точке  $A$ ; под действием поля электрон ускоряется и его волновой вектор достигает значения, отвечающего точке  $B$ , и т. д. и, наконец, доходит до точки  $C$ , в которой значение  $k$  совпадает с границей зоны. Но точка  $C$  в

обратной решетке эквивалентна точке  $C'$  на противоположной границе зоны. Далее электрон, двигаясь из точки  $C'$ , достигает точки  $D$ , затем опять доходит до границы зоны, и процесс повторяется. Имеются некоторые сомнения насчет такой теоретической возможности, т. е. возможности колебаний электрона внутри энергетической зоны, поскольку согласно оценкам Рабиновича и Зака (А. Rabinovitch, J. Zak) существует возможность межзонных переходов под действием электрического поля.

число значений  $k$ , задаваемое (9.62), точно равно  $N$  — числу элементарных ячеек. Отсюда следует, что каждая элементарная ячейка в каждой энергетической зоне дает точно одно независимое значение  $k$ . Это утверждение переносится и на случай трех измерений. Если еще учесть, что каждый электрон может независимо иметь одну из двух спиновых ориентаций, то общее число независимых состояний (орбиталей) в каждой энергетической зоне окажется равным  $2N$ .

Если, например, на каждую элементарную ячейку приходится один атом одновалентного элемента, то в энергетической зоне будет занято электронами ровно половина возможных состояний (уровней). Если кристалл состоит из атомов двухвалентного элемента и каждый атом может «отдать» в энергетическую зону два электрона, то эта зона может быть заполнена целиком, т. е. точно все ее уровни будут заняты электронами. Если на элементарную ячейку приходится по два атома и это атомы одновалентного элемента, то энергетическая зона также может быть заполнена целиком.

**Металлы и диэлектрики.** Если валентные электроны заполняют целиком одну или более верхних разрешенных зон, то кристалл является диэлектриком. В таком кристалле наложение внешнего электрического поля не приводит к появлению электрического тока<sup>1)</sup>. Если целиком заполненная зона отделена от следующей более высокой зоны энергетической щелью, то нет

<sup>1)</sup> Предполагается, что электрическое поле не столь велико, чтобы вызвать разрушение электронной структуры, как, например, при пробое в полупроводнике (эффект Зинера); см. книгу Займана [5].



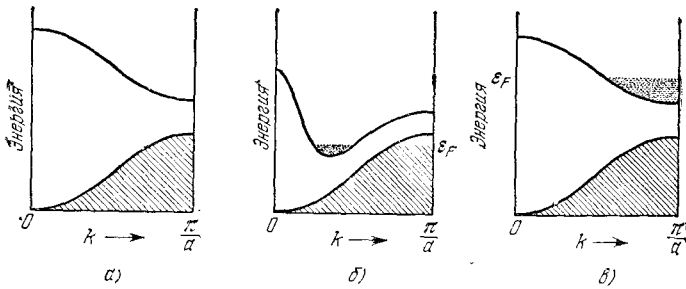


Рис. 9.10. Занятые состояния (заштрихованные области) в различных зонных структурах: *а* — изолятор (диэлектрик); *б* — металл с перекрытием зон; *в* — металл, в котором зоны не перекрываются, но в верхней зоне электроны занимают лишь часть нижних уровней. В случае *б* перекрытие не обязательно имеет место вдоль одного и того же направления в зоне Бриллюэна. Если перекрытие мало и в нем участвует относительно небольшое число состояний, то считают, что это случай полуметалла.

никакого способа непрерывным образом изменить суммарный импульс электронов кристалла. Все разрешенные состояния заняты, и наложение поля ничего не может изменить. Ситуация совсем иная, чем в случае свободных электронов (см. рис. 7.10).

Другой подход к анализу этой ситуации состоит в использовании вводимого в гл. 10 уравнения движения:

$$\hbar \frac{dk}{dt} = F. \quad (9.63)$$

Под действием постоянной силы волновой вектор электрона будет непрерывно увеличиваться с течением времени. Но когда  $k(t)$ , возрастая, достигнет границы зоны, волновой вектор испытает «переброс» (см. рис. 9.9) на противоположную границу. Это движение будет происходить вновь и вновь, но не приведет к какому-либо результирующему ускорению, в чем легко убедиться, если провести усреднение по всем состояниям зоны<sup>1)</sup>.

Любой кристалл может быть диэлектриком при четном числе валентных электронов в элементарной ячейке кристалла. Исключение должно быть сделано иногда для сильно связанных электронов внутренних оболочек, которые нельзя описывать на

<sup>1)</sup> Из приведенных соображений, казалось бы, следует, что суммарный ток не возникнет и в том случае, если зона заполнена не целиком. Однако это соображение неприменимо, если имеют место интенсивные процессы рассеяния, характерные для реальных твердых тел. Процессы рассеяния возвращают электроны в состояние теплового равновесия до того, как волновой вектор сколько-нибудь заметно увеличится. При равновесии занятых состояний высокой энергии в зоне проводимости металла значительно меньше, чем занятых состояний низкой энергии, и поэтому электропроводность можно вычислять тем же способом, который был применен выше в главах 7 и 8. Поэтому для реальных условий в металлах утверждение о стремлении к нулю суммарного тока не имеет никакого отношения к делу.

основе зонной теории.) Если в кристалле число валентных электронов на элементарную ячейку четное, то необходимо отдельно рассматривать случаи перекрывающихся и неперекрывающихся энергетических зон. Если зоны перекрываются, то вместо одной заполненной зоны, характерной для диэлектрика, мы можем иметь две или более частично заполненных зон, приводящих к тому, что кристалл обнаруживает свойства металла (рис. 9.10).

В щелочных и благородных металлах на элементарную ячейку приходится один валентный электрон; именно поэтому они и являются металлами. Редкоземельные металлы имеют два валентных электрона на элементарную ячейку и могли бы быть диэлектриками, но энергетические зоны у них перекрываются и поэтому они металлы, хотя и не очень хорошие металлы<sup>1)</sup>. Кристаллы алмаза, кремния и германия имеют по два четырехвалентных атома (т. е. по восемь валентных электронов) на элементарную ячейку. Энергетические зоны в них не перекрываются, и поэтому чистые кристаллы при абсолютном нуле являются диэлектриками.

## РЕЗЮМЕ

1. Решения волнового уравнения в случае периодической решетки имеют форму функций Блоха

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

где  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  — функция, инвариантная по отношению к трансляциям, кратным постоянной кристаллической решетки. Волновые векторы  $\mathbf{K}$ , фигурирующие в разложениях в ряды Фурье, например в разложении

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} C(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}},$$

имеют все вид  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ , где  $\mathbf{G}$  пробегает все векторы обратной решетки.

2. Имеются такие области значений энергии, для которых решения волнового уравнения в виде функций Блоха не существуют. Эти значения образуют запрещенную область; при этих значениях энергии волновые функции затухают в пространстве, а соответствующие значения  $\mathbf{K}$  являются комплексными (как показано на рис. 9.11). Существование диэлектриков, например, обусловлено именно наличием у них запрещенных областей энергии.

3. Энергетические зоны часто могут быть получены приближенно, путем введения для описания поведения электронов одной или двух плоских волн. Например, вблизи границы зоны Бриллюэна  $1/2G$  волновую функцию можно приближенно

<sup>1)</sup> Значения электросопротивления приведены в табл. 7.3.

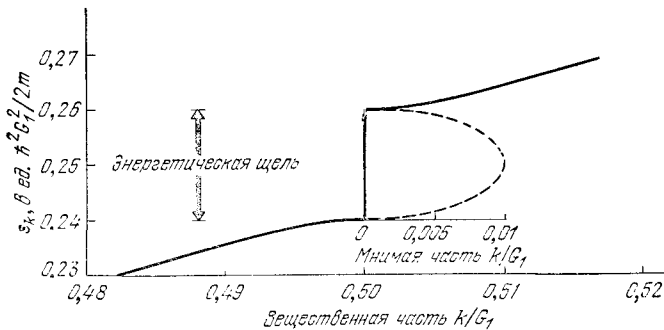


Рис. 9.11. Интервалу энергетической щели отвечают решения волнового уравнения, соответствующие комплексным волновым векторам. На границе первой зоны Бриллюэна вещественная часть волнового вектора равна  $\frac{1}{2}G_1$ . Мнимая часть показана на рисунке пунктиром в приближении двух плоских волн для случая  $U_1 = 0,01\hbar^2 G_1^2 / 2m$ . (R. Cahh.)

записать в виде

$$\psi_k(x) \approx C(k) e^{ikx} + C(k - G) e^{i(k-G)x}.$$

Энергетические зоны можно описывать на основе любой из трех зонных схем: расширенной (по Бриллюэну), приведенной и периодической.

4. Число состояний (орбиталей) в энергетической зоне равно  $2N$ , где  $N$  — число элементарных ячеек в образце.

### ЗАДАЧИ

9.1. Квадратная решетка; энергии свободных электронов. а) Показать для простой кубической решетки (в случае двух измерений), что кинетическая энергия свободного электрона в углу первой зоны вдвое больше, чем в середине бокового ребра зоны Бриллюэна.

б) Определить соответствующее различие кинетических энергий в случае трехмерной простой кубической решетки (т. е. для угла зоны и центра грани).

в) Как отразится результат (б) на величине проводимости двухвалентного металла?

9.2. Число состояний. Имеем кристалл в форме куба, структура решетки — простая кубическая, число элементарных ячеек равно  $N^3$ . При помощи аккуратного расчета показать, что число независимых значений волнового вектора  $\mathbf{k}$  в зоне Бриллюэна равно точно  $N^3$ . Указание: Если одну точку зоны Бриллюэна можно соединить с  $p$  другими точками векторами обратной решетки, то все эти  $p + 1$  точки можно считать одной.

9.3. Комплексные волновые векторы запрещенной энергетической зоны (энергетической щели). Найти выражение для мнимой части волнового вектора в запрещенной зоне на границе первой зоны Бриллюэна, воспользовавшись приближением, которое привело нас к уравнению (9.49). Представить результат в виде зависимости функции  $\text{Im}(k)$  от  $\sigma$ , где  $\sigma$  — энергия, отсчитываемая от центра энергетической щели. Для малых  $\sigma$  и малых  $\text{Im}(k)$

результат имеет следующий вид:

$$\frac{\hbar^2}{2m} [\text{Im}(k)]^2 \approx \frac{U_1^2 - \sigma^2}{\hbar^2 G^2 / 2m}.$$

Эта зависимость графически изображена на рис. 9.11. Такая запись важна в теории туннелирования Зинера при описании переходов электронов из одной энергетической зоны в другую при наличии сильного электрического поля (см. книгу Займана [5]). Экспериментальное подтверждение правильности предсказаний, вытекающих из вычисленного выражения для  $\text{Im}(k)$ , имеется в работе Паркера и Мида [6]; см. также работу Кертина и др. [7].

**9.4. Потенциальная энергия в решетке со структурой алмаза.** а) Показать, что в случае структуры алмаза компонента Фурье  $U_{\mathbf{G}}$  потенциала кристалла, воспринимаемая электроном, равна нулю при  $\mathbf{G} = 2\mathbf{A}$ , где  $\mathbf{A}$  — базисный вектор обратной решетки, отнесенный к какой-либо подходящей кубической ячейке.

б) Показать, что обычное решение волнового уравнения для электрона в периодической решетке в первом приближении приводит к отсутствию энергетической щели на границе зоны Бриллюэна в виде плоскости, перпендикулярной к вектору  $\mathbf{A}$  (причем конец вектора  $\mathbf{A}$  лежит на этой плоскости). Показать также, что во втором и более высоких приближениях имеется энергетическая щель.