

Строение поверхности Ферми . . . . .	335
Электроны, дырки и открытые орбиты . . . . .	340
Дырки . . . . .	343
Эффективная масса электронов в кристалле . . . . .	349
Физическая интерпретация эффективной массы (350).	
Волновые функции при нулевом волновом векторе . . . . .	352
Влияние решетки на энергию связи в металлах (354).	
Псевдопотенциалы . . . . .	358
Экспериментальные методы исследования поверхности Ферми . . . . .	361
Циклотронный резонанс в металлах (361). Экстремальные орбиты (364). Эффект де Хааза—ван Альфена (366). Пример: поверхность Ферми металлического золота (372).	
Поверхность Ферми в металлах с гранецентрированной кубической структурой . . . . .	373
Резюме . . . . .	376
Задачи . . . . .	377
Литература . . . . .	778
<i>Приложения, относящиеся к данной главе:</i>	
G. Движение частицы в $r$ -пространстве и в $k$ -пространстве при наличии внешних электрического и магнитного полей . . . . .	737
H. Переходы Мотта . . . . .	740
I. Векторный потенциал с импульсом поля, калибровочное преобразование и квантование орбит . . . . .	743

«Интересно установить, какие (электронные) волны особенно подвержены влиянию тех аномалий, которые обусловлены появлением селективных брэгговских отражений. Мы построим обратную решетку кристалла...»

Л. Бриллюэн, 1930 г.

### СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ

В случае металлов мы уже встречались с поверхностью Ферми, как поверхностью постоянной энергии  $\epsilon_F$  в  $k$ -пространстве. Поверхность Ферми отделяет незаполненные состояния (орбитали) от заполненных при абсолютном нуле. Большинство электронных свойств металлов определяется именно формой поверхности Ферми, поскольку ток возникает при изменении числа занятых состояний вблизи поверхности Ферми. Форма поверхности

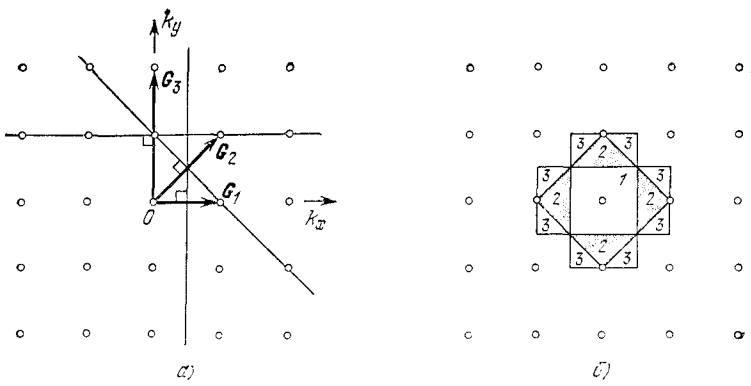


Рис. 10.1. а) Построение в  $k$ -пространстве первых трех зон Бриллюэна для случая плоской квадратной решетки. Три наименьших вектора обратной решетки обозначены через  $G_1$ ,  $G_2$  и  $G_3$ . Проведены прямые через середины векторов  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  перпендикулярно к ним. б) Проводя, кроме указанных в (а), все эквивалентные им по симметрии прямые линии, мы получим области  $k$ -пространства, образующие первые три зоны Бриллюэна. Числа 1, 2, 3 написаны на участках, относящихся к соответствующей по номеру зоне. Одновременно эти числа (в порядке возрастания) отвечают векторам  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  возрастающей длины, при помощи которых построены внешние границы областей.

Ферми может выглядеть очень сложной, но тем не менее, исходя из сферической поверхности Ферми и пользуясь схемой приведенной зоны, ей можно дать весьма простую интерпретацию.

На рис. 9.6 (стр. 323) приведена зависимость  $\epsilon$  от волнового вектора  $k$  для свободных электронов в одномерном случае в схеме приведенных зон. Результаты данного там рассмотрения мы распространим на случай двух измерений (рис. 10.1). Формула Брэгга (2.40), определяющая границы зон, имеет вид

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0.$$

Эта формула удовлетворяется значениями  $k$ , оканчивающимися на плоскости, нормальной к вектору  $G$  и проходящей через его середину. Первая зона Бриллюэна плоской квадратной решетки получается как область, заключенная между взаимно перпендикулярными прямыми, проходящими через середины кратчайших векторов обратной решетки  $G_1$  и еще трех векторов, эквивалентных  $G_1$  по симметрии; см. рис. 10.1, а.

Таким образом, для построения первой зоны Бриллюэна нужны четыре вектора обратной решетки; если постоянная решетки равна  $a$ , то эти четыре вектора суть  $\pm (2\pi/a)\hat{k}_x$  и  $\pm (2\pi/a)\hat{k}_y$ .

Вторая зона Бриллюэна строится при помощи вектора  $G_2$  и еще трех векторов, эквивалентных  $G_2$  по симметрии; аналогичным путем при помощи вектора  $G_3$  строится и третья зона. Вто-

рая и третья зоны, состоящие из одинаковых участков, изображены на рис. 10.1, б. Чтобы определить границы той или иной зоны, мы должны рассмотреть несколько неэквивалентных векторов обратной решетки. Например, границы крайнего справа верхнего участка третьей зоны ( $Z_a$ ) образованы перпендикулами через середины трех векторов  $\mathbf{G}$ , а именно  $(2\pi/a)\hat{k}_x$ ,  $(4\pi/a)\hat{k}_y$ ,  $(2\pi/a)(\hat{k}_x + \hat{k}_y)$ .

Поверхность Ферми для свободных электронов при некоторой произвольной концентрации электронов изображена на рис. 10.2 (случай плоской квадратной решетки). Тот факт, что части поверхности Ферми, относящиеся даже к одной и той же зоне (например, второй), оказываются отдаленными одна от другой, представляется несколько неудобным. Это можно поправить, перейдя к схеме приведенной зоны, описанной выше в связи с обсуждением выражений (9.38) — (9.41). Мысленно вырежем из рис. 10.2 треугольник, помеченный цифрой  $2_a$ , и передвинем его налево на вектор обратной решетки, в данном случае на вектор  $\mathbf{G} = -(2\pi/a)\hat{k}_x$ ; тогда он окажется внутри первой зоны Бриллюэна (см. рис. 10.3). Если сдвинуть подобным же образом в другие части первой зоны Бриллюэна на соответствующие векторы обратной решетки остальные треугольники, т. е.  $2_b$ ,  $2_c$ ,  $2_d$ , то в схеме приведенной зоны вторая зона окажется внутри первой. Части поверхности Ферми из второй зоны теперь соединятся, как показано на рис. 10.4. Переместив третью зону внутрь того же квадрата, мы придем к тому, что части поверхности Ферми из третьей зоны (заштрихованные участки) еще будут выглядеть разъединенными. Если взглянуть на эту картину с точки зрения периодической зонной схемы (рис. 10.5), поверхность Ферми образует розетку (или решетку розеток).

Как перейти от поверхности Ферми для свободных электронов к поверхности Ферми для почти свободных электронов? Мы без особого труда можем приближенно строить эти поверхности, используя следующие четыре факта:

а) Взаимодействие электрона с периодическим потенциалом кристалла приводит к появлению энергетических щелей на зонных границах.

б) Почти всегда поверхность Ферми будет пересекать границы зоны перпендикулярно.

в) Внутрикристаллический потенциал будет особенно сказываться в «острых углах» поверхности Ферми.

г) Полный объем, охватываемый поверхностью Ферми, зависит только от концентрации электронов и не зависит от деталей их взаимодействия с решеткой.

Мы не можем делать (без детальных расчетов) каких-либо количественных утверждений, но можно ожидать качественно, что части поверхности Ферми, относящиеся ко второй и третьей

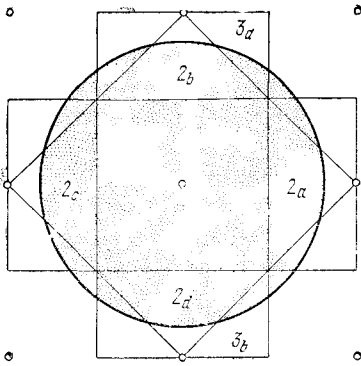
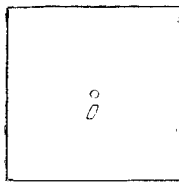
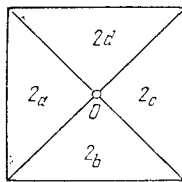


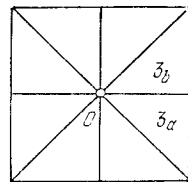
Рис. 10.2. Зоны Бриллюэна для плоской квадратной решетки (двумерный случай). Окружность описывает поверхность постоянной энергии (в двумерном случае) для свободных электронов. Для какого-то частного значения концентрации электронов эта окружность будет заштрихованной областью в  $k$ -пространстве зависит только от концентрации электронов и не зависит от взаимодействия электронов с решеткой. Форма поверхности Ферми зависит от взаимодействия с решеткой и, разумеется, не будет иметь форму окружности (в двумерном случае) для реальной решетки. Цифры (с буквами) внутри треугольников указывают номера зон Бриллюэна (второй и третьей) и использованы на рис. 10.3 для описания этих зон.



Первая зона

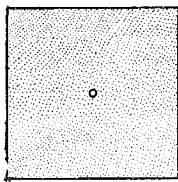


Вторая зона

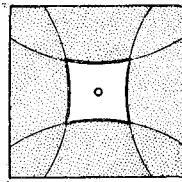


Третья зона

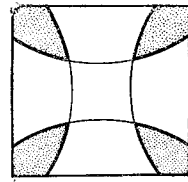
Рис. 10.3. Изображение первой, второй и третьей зон Бриллюэна или разрешенных энергетических зон в схеме приведенной зоны. Участки второй зоны на рис. 10.2, помеченные теми же цифрами, формируют совместно квадрат при использовании подходящих векторов обратной решетки. Для каждого «кусочка» зоны требуется «свой» вектор  $G$ .



Первая зона



Вторая зона



Третья зона

Рис. 10.4. Поверхность Ферми для свободных электронов, показанная на рис. 10.2 в схеме приведенной зоны. Заштрихованные участки изображают занятые электронами состояния. Отдельные части поверхности Ферми попадают также во вторую, третью и четвертую зоны (четвертая зона не показана). Первая зона показана занятой полностью,

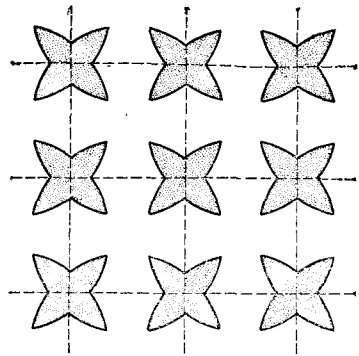
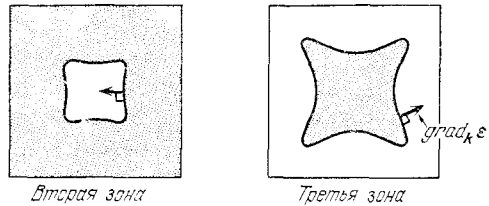


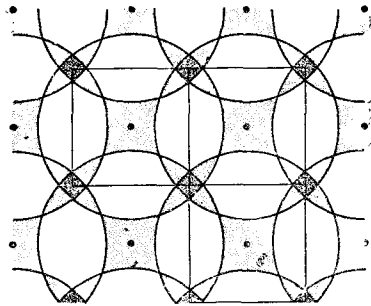
Рис. 10.5. Поверхность Ферми в третьей зоне Бриллюэна в периодической зонной схеме. Решетка розеток построена путем повторения третьей зоны, показанной на рис. 10.4 для приведенной зонной схемы.

Рис. 10.6. Качественная наглядная иллюстрация влияния слабого периодического внутрикристаллического потенциала на поверхность Ферми, показанную на рис. 10.4. В одной из точек поверхности Ферми изображен вектор  $\text{grad}_k \epsilon$ .



Во второй зоне энергия возрастает в направлении уменьшения  $k$  (внутри фигуры), в третьей зоне — в направлении больших  $k$  (наружу). Затененная область отвечает состояниям, занятым электронами, и соответствует энергиям меньшим, чем для незатененных областей. Далее выяснится, что поверхность Ферми, отвечающая третьей зоне, характерна именно для электронов, тогда как результат для второй зоны характерен для дырок.

Рис. 10.7. Построение Харрисона поверхности Ферми для свободных электронов во второй, третьей и четвертой зонах Бриллюэна в случае квадратной решетки. Поверхность Ферми не пересекается с первой зоной Бриллюэна, которая, следовательно, заполнена электронами. Чем плотнее штриховка, тем выше номер зоны.



зонам Бриллюэна (см. рис. 10.4), под влиянием слабого внутрикристаллического поля испытают изменения, характер которых можно усмотреть из рис. 10.6.

Приближенное построение поверхностей Ферми, исходя из поверхности для свободных электронов, весьма полезно. Построение поверхности Ферми для свободных электронов особенно легко выполнить, пользуясь процедурой, предложенной Харрисоном (рис. 10.7). Сначала определяются точки обратной решетки, затем радиус сферы для свободных электронов, который

соответствует данной концентрации электронов. Этим радиусом мы проводим окружности с центрами в точках обратной решетки. Каждая точка  $\mathbf{k}$ -пространства, которая лежит внутри по крайней мере одной из сфер, соответствует занятому состоянию в первой зоне Бриллюэна. Точки, лежащие по меньшей мере в двух сферах, соответствуют занятым состояниям во второй зоне; аналогично для точек, лежащих в трех и более сферах.

### ЭЛЕКТРОНЫ, ДЫРКИ И ОТКРЫТЫЕ ОРБИТЫ

Теперь выведем уравнение движения электрона в кристалле. Сначала рассмотрим движение волнового пакета в одномерном кристалле при наличии внешнего электрического поля. Предположим, что волновой пакет состоит из волновых функций одной энергетической зоны с волновыми векторами, близкими к некоторому вектору  $\mathbf{k}$ . Как и в волновой оптике, в данном случае общее выражение для групповой скорости имеет вид  $v_g = d\omega/dk$ . Частота, связанная с волновой функцией, отвечающей энергии  $\epsilon$ , равна  $\omega = \epsilon/\hbar$ , и поэтому

$$v_g = \hbar^{-1} \frac{d\epsilon}{dk}. \quad (10.1)$$

Влияние кристалла на движение электрона целиком заключено в дисперсионном законе  $\epsilon(\mathbf{k})$ . Работа  $\delta\epsilon$ , совершаемая полем  $E$  над электроном за время  $\delta t$ ,

$$\delta\epsilon = -eEv_g \delta t. \quad (10.2)$$

Заметим, что

$$\delta\epsilon = \frac{d\epsilon}{dk} \delta k = \hbar v_g \delta k; \quad (10.3)$$

здесь использовано определение (10.1). Сравнивая (10.2) с (10.3), получим:

$$\delta k = -\frac{eF}{\hbar} \delta t; \quad (10.4)$$

следовательно,  $\hbar(dk/dt) = -eE$ .

Введем для внешней силы обозначение  $F$ ; уравнение движения запишется в виде

$$\boxed{\hbar \frac{dk}{dt} = F.} \quad (10.5)$$

Это очень важный результат: в кристалле  $\hbar(dk/dt)$  равно внешней силе, действующей на электрон. В свободном пространстве сила равна  $d(mv)/dt$ . Второй закон движения Ньютона здесь вовсе не нарушается: на электрон в кристалле действуют силы как со стороны кристаллической решетки, так и со стороны внешних источников. Если мы предпочтем выразить результирующее движение электрона только в терминах внешних

сил, то не удивительно, если уравнение движения не будет иметь простого вида  $F = ma$ . Может быть более удивительно то, что из подхода, опирающегося лишь на понятие внешних сил, вообще возможно получить что-то полезное.

Мы будем считать, что рассмотрение, в ходе которого мы получили соотношения (10.1)—(10.5), применимо также и к силе Лорентца, действующей на электрон, движущийся в магнитном поле. Трудоемкие расчеты подтвердили это предположение при обычных условиях, когда магнитное поле не настолько велико, чтобы разрушить энергетическую зонную структуру. Итак, уравнение движения электрона с групповой скоростью  $v$  в постоянном магнитном поле  $B$  запишется в виде

$$\text{(СГС)} \quad \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad (10.6)$$

$$\text{(СИ)} \quad \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B},$$

где в правой части стоит сила Лорентца, действующая на электрон. Если вспомнить, что групповая скорость  $\mathbf{v} = \hbar^{-1} \text{grad}_{\mathbf{k}} \varepsilon$ , т. е.  $\mathbf{v}$  есть быстрота изменения волнового вектора, то

$$\text{(СГС)} \quad \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar^2 c} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon \times \mathbf{B}, \quad (10.7)$$

$$\text{(СИ)} \quad \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon \times \mathbf{B},$$

где теперь и правая, и левая части уравнений выписаны для координат электрона в  $\mathbf{k}$ -пространстве.

Мы видим из векторного произведения в (10.7), что в магнитном поле электрон в  $\mathbf{k}$ -пространстве движется в направлении, перпендикулярном к направлению градиента энергии  $\varepsilon$ , т. е. *электрон движется по поверхности постоянной энергии*. Величина проекции  $\mathbf{k}_B$  вектора  $\mathbf{k}$  на направление вектора  $\mathbf{B}$  произвольна, но сохраняет свою величину при движении. Эта компонента — та же, что и исходная компонента импульса электрона в кристалле. Движение в  $\mathbf{k}$ -пространстве происходит на плоскости, перпендикулярной к направлению  $\mathbf{B}$ , и орбита электрона определяется пересечением этой плоскости с поверхностью постоянной энергии.

Три типа орбит <sup>1)</sup> в магнитном поле изображены на рис. 10.8. Замкнутые орбиты на рис. 10.8, а и б, проходятся в противоположных направлениях. Поскольку частицы противоположного

<sup>1)</sup> Здесь в тексте и в случае, изображенном на рис. 10.8, мы рассматриваем движение электрона, находящегося на поверхности Ферми, но точно тем же путем мы могли бы рассматривать движение электрона, находящегося на любой поверхности постоянной энергии. Большинство экспериментальных ситуаций анализируют во всех деталях, исходя лишь из свойств орбит электронов на поверхности Ферми, поскольку в экспериментах устанавливаются только изменения занятости состояний электронами (в  $\mathbf{k}$ -пространстве), а эти изменения происходят легче всего именно на поверхности Ферми.

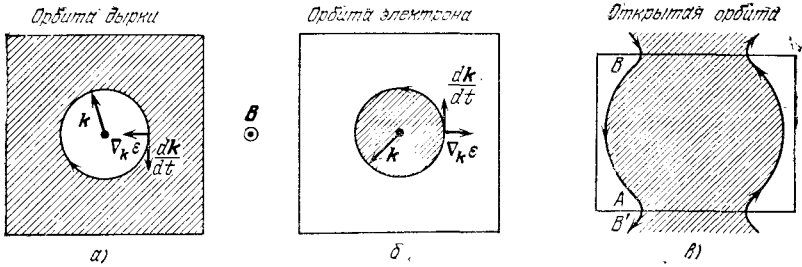


Рис. 10.8. Изменение волнового вектора электрона, лежащего на поверхности Ферми, при движении под действием магнитного поля. Схемы *a* и *б* для поверхности Ферми топологически эквивалентны показанным на рис. 10.6. Поле  $B$  направлено перпендикулярно к плоскости рисунка вверх. В случае *a* волновой вектор движется по орбите по часовой стрелке, в случае *б* — против часовой стрелки. Направление движения в случае *б* такое, какого можно ожидать для свободного электрона с зарядом  $-e$ . Из-за малых значений  $k$  энергии малы, и поэтому заполненные электронами состояния лежат внутри поверхности Ферми. Орбиты типа *б* будем называть *электроноподобными*. Поскольку характер движения в магнитном поле в случае *a* обратный по отношению к случаю *б*, то орбиты в случае *a* естественно назвать *дыркоподобными*. Дырки движутся как частицы с положительным электрическим зарядом  $+e$ . Случай *в* для прямоугольной зоны иллюстрирует движение по так называемой *открытой орбите*. Это случай, топологически промежуточный между орбитой электрона и орбитой дырки. Для наглядности открытая орбита показана в периодической зонной схеме.

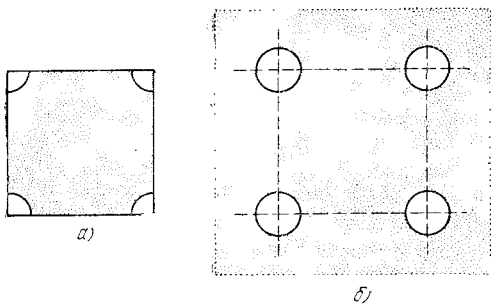


Рис. 10.9. *a*) Области вакантных состояний в углах почти заполненной зоны, изображенные в приведенной зонной схеме. *б*) В периодической зонной схеме различные участки поверхности Ферми оказываются связанными. Каждый кружок образует дыркоподобную орбиту. Различные кружки полностью эквивалентны один другому; одинакова и плотность состояний. (Орбиты не обязательно должны быть точно круговыми; в случае решетки, к которой относится данная схема, требуется лишь, чтобы расположение орбит обладало симметрией четвертого порядка.)

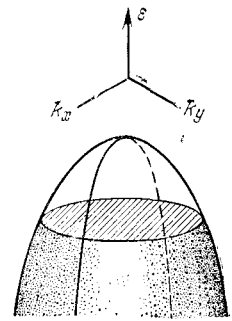


Рис. 10.10. Свободные состояния вблизи вершины заполненной зоны в двумерном кристалле. Этот рисунок эквивалентен рис. 10.8, *a*.



знака в магнитном поле вращаются в противоположных направлениях, естественно говорить об одной из орбит как характерной для электрона (*электроноподобная орбита*), а о другой — как характерной для дырки (*дыркоподобная орбита*). По орбитам, характерным для дырок, электроны движутся в магнитном поле так, как если бы они обладали положительным зарядом. Поэтому дырки приводят к положительным значениям коэффициента Холла. Этот вывод решает проблему, обсуждавшуюся в гл. 8. В случае, изображенном на рис. 10.8, *в*, орбита не замкнута. Частица, достигнув точки *A* на границе зоны, автоматически оказывается в точке *B* (перемещается) на противоположной границе. Точка *B* эквивалентна точке *B'*, поскольку расстояние между точками *B* и *B'* составляет как раз вектор обратной решетки. Такая орбита называется *открытой орбитой*. Открытые орбиты играют важную роль в явлении магнетосопротивления (см. книгу Киттеля [1]). Вакантные состояния (орбитали) вблизи вершины зоны, в остальной части заполненной, приводят к появлению орбит, характерных для дырок, как показано на рис. 10.9 и 10.10.

## ДЫРКИ

Существование дырок — одна из наиболее интересных особенностей зонной теории твердых тел. Эта особенность не только интересна, но и практически важна, потому что действие транзисторов непосредственно связано с сосуществованием в полупроводниковых кристаллах электронов и дырок.

Незанятые электронами (вакантные) состояния в разрешенной зоне обычно называют дырочными состояниями (дырочными орбиталями). Наиболее нагляден случай, когда вблизи потолка разрешенной энергетической зоны имеется одно вакантное состояние (а все остальные заняты); такая ситуация возникает чаще в полупроводниках, чем в металлах. Понятие *дырочной орбиты* также относится к числу хорошо определенных, даже если в зоне число вакантных состояний (орбиталей) превышает число занятых, хотя топологическая природа той или иной конкретной орбиты может зависеть от направления внешнего магнитного поля. Свойства самих дырок устанавливаются из более сложных соображений.

Эксперименты по циклотронному резонансу в полупроводниках при использовании циркулярно поляризованного электромагнитного излучения позволили установить (см. гл. 11), что дырки и электроны вращаются в магнитном поле в противоположных направлениях, как и следовало ожидать для зарядов противоположного знака. Кроме того, было установлено, что при одном направлении круговой поляризации электромагнитные волны поглощаются электронами, а при обратном — дырками.

Рассмотрим перемещение дырки во внешнем электрическом поле, используя схему, приведенную на рис. 10.11. В исходном состоянии зона заполнена целиком, за исключением одного состояния в вершине зоны, которое обозначено буквой  $F$ . Затем в положительном направлении оси  $x$  наложено электрическое поле  $E_x$ .

Уравнение, описывающее движение электронов в зоне, имеет обычный вид

$$\hbar \frac{dk_x}{dt} = -eE_x \quad (10.8)$$

и утверждает, что у каждого электрона  $x$ -компонента волнового вектора  $k_x$  изменит свою величину в один и тот же момент времени. Из схемы на рис. 10.11 видно, что приращение  $\Delta k_x$  будет отрицательным. Вакантное состояние, первоначально находившееся в точке  $F$ , сначала сместится на уровень  $E$ , а затем на уровень  $D$ . Это значит, что при перемещении электронов дырка будет перемещаться в направлении  $-k_x$ .

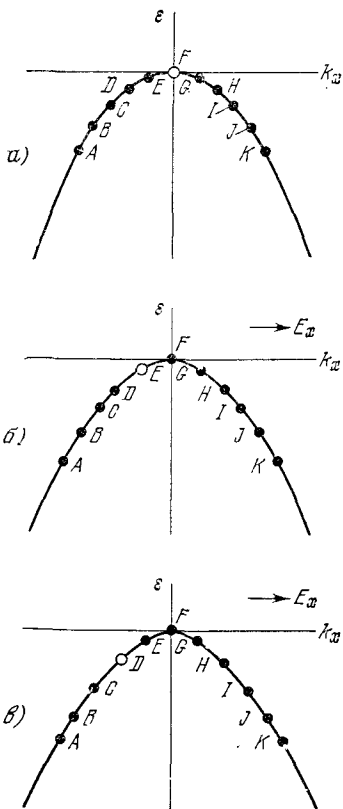


Рис. 10.11. а) В момент  $t = 0$  все состояния заняты, за исключением  $F$  в вершине зоны. В точке  $F$  скорость  $v_x$  равна нулю, поскольку  $d\epsilon/dk_x = 0$ . б) Электрическое поле  $E_x$  приложено вдоль положительного направления оси  $x$ . Сила, действующая на электрон со стороны поля, приложена в направлении  $-k_x$ , и электроны последовательно перемещаются по кривой, сдвигая дырку в положение  $E$ . в) Дальнейшее перемещение электронов в  $k$ -пространстве сдвигает дырку еще дальше, в  $D$ .

Суммарный волновой вектор электронов в заполненной энергетической зоне равен нулю:

$$\sum \mathbf{k} = 0. \quad (10.9)$$

Этот результат следует из геометрической симметрии зоны Бриллюэна. Каждому из основных типов решетки (см. гл. 1) свойственна инвариантность при операции инверсии:  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  относительно любой точки решетки. Из геометрического определения этой операции следует, что и зоны Бриллюэна для каждой такой решетки обладают инверсионной симметрией. Итак, если в энергетической зоне заполняются все пары состояний  $\mathbf{k}$ , то неизбежно заполняются и все пары  $-\mathbf{k}$  и, следовательно, полный волновой вектор равен нулю.

Даже для заполненной зоны каждый электрон изменяет свою величину  $\mathbf{k}$  с быстротой, определяемой, как было установлено выше, уравнением  $\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F}$ . Электроны, достигшие границы зоны, не блокируются границей, а «перебрасываются» на противоположную границу, чтобы «начать жизнь снова» (см. рис. 9.9). (Мы можем описать движение электрона также в периодической зонной схеме, где электроны непрерывно «поднимаются» к большим значениям  $k$  в одной энергетической зоне.)

Если зона заполнена целиком, за исключением одного состояния, скажем в точке  $E$  (см. рис. 10.11, б), говорят, что состояние  $E$  является дыркой. *Физические свойства дырки вытекают из факта заполненности электронами всех остальных состояний зоны.* Это утверждение есть ключ к пониманию понятия дырки. Прежде всего используем это утверждение для введения волнового вектора дырки. Если электрон удален из состояния, характеризваемого волновым вектором  $\mathbf{k}_e$ , то полный волновой вектор системы станет равным  $-\mathbf{k}_e$ , и, следовательно, дырке<sup>1)</sup> следует приписать волновой вектор

$$\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e. \quad (10.10)$$

Это несколько удивительно: ведь электрон удаляется из состояния  $\mathbf{k}_e$ , а образовавшуюся дырку считают локализованной именно в состоянии  $\mathbf{k}_e$ , как мы и изображали на схеме рис. 10.11. Однако истинный волновой вектор дырки равен  $-\mathbf{k}_e$ , который соответствует точке  $G$ , когда дырка — в точке  $E$ . Именно такой волновой вектор  $-\mathbf{k}_e$  фигурирует в правилах отбора, где участвует поглощение фотонов (рис. 10.12).

<sup>1)</sup> Было бы ошибкой для нахождения волнового вектора системы «заполненная зона и дырка» сложить  $-\mathbf{k}_e$  для дырки и  $-\mathbf{k}_e$  для электронов заполненной зоны и получить  $-2\mathbf{k}_e$ . Введение понятия дырки дает удобное описание энергетической зоны без одного электрона и приводит к альтернативе: либо мы говорим о дырке с волновым вектором  $-\mathbf{k}_e$ , либо об энергетической зоне (без одного электрона) с полным волновым вектором  $-\mathbf{k}_e$ .

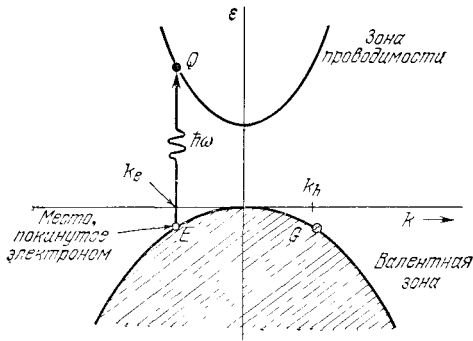


Рис. 10.12. После поглощения фотона (с энергией  $\hbar\omega$  и пренебрежимо малым волновым вектором) электрон покидает состояние  $E$  в заполненной валентной зоне и переходит в состояние  $Q$  в зоне проводимости. Если волновой вектор электрона в состоянии  $E$  был равен  $k_e$ , то в состоянии  $Q$  он остается тем же. Полный волновой вектор валентной зоны

после поглощения фотона равен  $-k_e$ , и именно такой волновой вектор мы должны приписать дырке, если мы рассматриваем валентную зону как зону, занятую одной дыркой. Таким образом,  $k_h = -k_e$ . Волновой вектор дырки такой же, как волновой вектор электрона, который остается в состоянии  $G$ . Для системы в целом полный волновой вектор после поглощения фотона равен  $k_e + k_h = 0$ , так что полный волновой вектор остается неизменным при поглощении фотона и образовании свободного электрона и свободной дырки.

Уравнение движения электрона в кристалле имеет вид  $\hbar(dk_e/dt) = F_e$ , где  $F_e$  — сила, действующая на электрон. Поскольку  $k_h = -k_e$ , то

$$\hbar \frac{dk_h}{dt} = -\hbar \frac{dk_e}{dt} = -F_e, \quad (10.11)$$

и, следовательно,

$$(СГС) \quad \hbar \frac{dk_h}{dt} = e \left( E + \frac{1}{c} \mathbf{v}_e \times \mathbf{B} \right), \quad (10.12)$$

$$(СИ) \quad \hbar \frac{dk_h}{dt} = e (\mathbf{E} + \mathbf{v}_e \times \mathbf{B}).$$

Это уравнение движения *положительного* заряда в электрическом поле; оно описывает также движение положительного заряда в магнитном поле, при условии, что  $\mathbf{v}_h = \mathbf{v}_e$ . Доказательство этого равенства дается ниже. Причина того, что знак производной  $dk_h/dt$  противоположен знаку  $dk_e/dt$ , ясна из рис. 10.11: в  $k$ -пространстве вакантное состояние перемещается в последовательности  $E \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow \dots$ , как если бы оно было положительным электроном, однако в действительности перемещаются электроны  $E, D, \dots$ , не имеющие парных справа, т. е. соответствующие последовательности  $G \rightarrow H \rightarrow I \dots$

Здесь  $v_e$  — скорость «отсутствующего» электрона. Скорость же дырки  $v_h$  (групповая скорость) определяется из следующих соображений. Если какой-то электрон покидает состояние  $E$  (см. рис. 10.11, б), то суммарный электрический ток  $\mathbf{j}$ , создаваемый переносом зарядов в зоне, обусловлен реальным движением парного ему электрона в состоянии  $G$ :

$$\mathbf{j} = -e\mathbf{v}(G) = e[-\mathbf{v}(G)]. \quad (10.13)$$

Этот ток можно трактовать как следствие движения положительного заряда  $e$  со скоростью  $-\mathbf{v}(G)$ . Поскольку скорость  $-\mathbf{v}(G)$  равна скорости  $\mathbf{v}(E)$  в состоянии  $E$ , т. е. в состоянии, из которого переместился электрон, то тот же ток можно записать в виде

$$\mathbf{j} = e\mathbf{v}(E). \quad (10.14)$$

Итак, мы имеем:  $\mathbf{v}(E) = -\mathbf{v}(G)$ , поскольку производная  $d\varepsilon/d\mathbf{k}$  имеет противоположные по знаку значения в точках  $E$  и  $G$ . Ток можно описывать, приписывая дырке положительный заряд и скорость, равную скорости электрона, создающего вакантное состояние.

Пусть электрон покидает состояние, характеризуемое волновым вектором  $\mathbf{k}_e$ . Если  $\mathbf{v}_e$  — скорость электрона, которую он имел в состоянии  $\mathbf{k}_e$ , то

$$\mathbf{v}_h = \mathbf{v}_e = \hbar^{-1}\nabla\varepsilon(\mathbf{k}_e), \quad (10.15)$$

где через  $\varepsilon(\mathbf{k}_e)$  обозначена энергия электрона в состоянии  $\mathbf{k}_e$ .

Для удобства мы можем положить равной нулю энергию, соответствующую верхнему краю заполненной (или почти целиком заполненной) зоны; тогда  $\varepsilon(\mathbf{k}_e)$  будет отрицательной во всех точках зоны. Дырка, которая возникает, когда электрон покидает состояние  $\mathbf{k}_e$ , будет иметь положительную энергию  $\varepsilon_h$ , причем

$$\varepsilon_h = -\varepsilon(\mathbf{k}_e). \quad (10.16)$$

Если энергетическая зона обладает симметрией<sup>1)</sup>, при которой  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(-\mathbf{k})$ , энергию дырки  $\varepsilon_h$  можно интерпретировать как  $\varepsilon_h(\mathbf{k}_h)$ , поскольку  $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e$ , и, следовательно,

$$\varepsilon_h(\mathbf{k}_h) = -\varepsilon(\mathbf{k}_e). \quad (10.17)$$

Энергия дырки противоположна по знаку энергии покинувшего соответствующее состояние электрона; процесс удаления электрона из состояния с низкой энергией требует большей работы, чем из состояния с высокой энергией (внутри энергетической зоны). В случае симметричной зоны из (10.15) и (10.17) имеем:

$$\mathbf{v}_h = \hbar^{-1}\nabla\varepsilon_h(\mathbf{k}_h), \quad (10.18)$$

<sup>1)</sup> Энергетические зоны всегда обладают инверсионной симметрией  $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ , если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием. Однако даже при учете спин-орбитального взаимодействия энергетические зоны всегда обладают симметрией, если структура кристалла инвариантна по отношению к операции инверсии (в обычном пространстве). При отсутствии центра симметрии, но при наличии спин-орбитального взаимодействия зоны обладают особой симметрией, если сравнивать между собой подзоны, для которых направление спинов противоположно, т. е. имеет место соотношение:  $\varepsilon(\mathbf{k}, \uparrow) = \varepsilon(-\mathbf{k}, \downarrow)$ . См. об этом в гл. 9 книги Киттеля [1].

где оператор градиента относится к  $\mathbf{k}_h$ . Из (10.12) и (10.15) получим уравнение движения для дырки:

$$\text{(СГС)} \quad \hbar \frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = e \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_h \times \mathbf{B} \right) = \mathbf{F}_h, \quad (10.19)$$

$$\text{(СИ)} \quad \hbar \frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_h \times \mathbf{B}) = \mathbf{F}_h,$$

где  $\mathbf{v}_h$  можно определить из (10.15) или (10.18). Результат (10.19) есть уравнение движения для положительного заряда, которое сразу дает объяснение отлнчно в знаке постоянной Холла для дырок по сравнению с электронами или для полупроводников  $p$ -типа по сравнению с полупроводниками  $n$ -типа.

Эффективная масса дырки (см. следующий раздел) отрицательна, т. е. знак ее противоположен знаку массы электрона, уход которого и был причиной возникновения этой дырки. Эффективная масса электрона в состоянии  $\mathbf{k}_e$ , в котором он имел скорость  $\mathbf{v}_e$ , определяется из уравнения движения, записанного в форме второго закона Ньютона, а именно  $m_e(d\mathbf{v}_e/dt) = -e\mathbf{E}$ . Эффективная масса дырки определяется уравнением движения той же формы, но с положительным зарядом  $e$ , т. е.  $m_h(d\mathbf{v}_h/dt) = e\mathbf{E}$ . Согласно (10.15)  $\mathbf{v}_e = -\mathbf{v}_h$ , и, следовательно,  $d\mathbf{v}_e/dt = -d\mathbf{v}_h/dt$ . Сравнивая между собой уравнения движения для электрона и для дырки, сразу получаем:

$$\boxed{m_h = -m_e.} \quad (10.20)$$

Имеется существенное различие между поведением *одиночной* дырки вблизи потолка в остальном целиком заполненной зоне и *одиночного* электрона вблизи потолка пустой (в остальном) зоны. Одиночный электрон имеет отрицательный заряд, и, в соответствии с соображениями, приведенными в следующем разделе, его эффективная масса вблизи потолка зоны отрицательна. Дырка в аналогичном положении в зоне ведет себя так, как если бы она обладала положительным зарядом и положительной массой. Таким образом, отношение заряда к массе одно и то же как для одиночного электрона, так и для соответствующей одиночной дырки. Отсюда следует, что как электрон, так и дырка в электрическом поле будут приобретать ускорение в одном направлении, но в случае дырки поле будет затрачивать работу, тогда как в случае электрона — наоборот: электрон будет отдавать энергию, а поле — приобретать. В статическом магнитном поле направление вращения электрона и дырки будет одно и то же.

В таких эффектах, как электропроводность, которые зависят от отношения (заряд)<sup>2</sup>/масса, вклады электронов и дырок следует учитывать по отдельности. Проводимость, обусловленная дыркой, будет положительной ( $m_h > 0$ ), следствием чего будет поглощение энергии образом в электрическом поле. Проводимость, обусловленная изолированным электроном в состоянии с отрицательной массой ( $m_e < 0$ ), будет отрицательной<sup>1)</sup>, следствием чего будет генерация (а не поглощение) энергии образом, помещенным в электрическом поле.

Состояние электрона с  $m_e < 0$  является неустойчивым.

<sup>1)</sup> См. работы Кремера [2] и Киттеля [3].

Заметим, что электроны, обладающие большими энергиями  $\epsilon_k$ , обнаруживают стремление перейти в состояния более низких энергий, что отвечает стремлению системы к тепловому равновесию, тогда как дырки с малыми энергиями  $\epsilon_k$  стремятся, так сказать, «всплыть» вверх — к уровням, отвечающим большим энергиям.

### ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ

Возвращаясь к формуле (9.61) и схеме на рис. 9.8, мы видим, что электрон в состоянии, соответствующем уровням вблизи дна второй зоны, обладает энергией, которая может быть записана в виде:

$$\epsilon(\delta) = \epsilon_1(-) + \frac{\hbar^2}{2m^*} \delta^2, \quad (10.21)$$

где  $\delta$  — волновой вектор, отсчитываемый от границы зоны, а

$$m^* \equiv \frac{m}{1 - (2\lambda_1/U_1)}, \quad (10.22)$$

где  $\lambda_1 = \hbar^2 (1/2 G_1)^2 / 2m$ , а  $U_1$  выбирается так, чтобы  $U(x) = 2U_1 \cos G_1 x$ . Мы считаем  $U_1$  отрицательной величиной, чтобы при  $x = 0$   $U_1$  описывало притяжение. Малое отрицательное значение  $U_1$  приводит к малой эффективной массе вблизи энергетической щели.

Из вида формулы (10.21) следует, что электрон в кристалле может вести себя так, как если бы его масса отличалась от массы свободного электрона  $m$ . Имеются кристаллы, в которых эффективная масса носителей заряда значительно больше или значительно меньше, чем  $m$ . Более того, эффективная масса может быть анизотропной и даже отрицательной. Наблюдались эффективные массы меньше, чем  $0,01 m$  (см. гл. 11). Кристалл, в котором  $m^* < m$ , нисколько не теряет в весе; не нарушается также и второй закон Ньютона (для кристалла как целого). Главное здесь в том, что электрон, находящийся в периодическом потенциальном поле, при воздействии внешнего электрического или магнитного поля ускоряется относительно решетки так, как если бы его масса была равна эффективной массе, в том смысле, в каком мы ее выше определили.

Продифференцируем по времени выражение (10.1) для групповой скорости; получим:

$$\frac{dv_g}{dt} = \hbar^{-1} \frac{d^2 \epsilon}{dk dt} = \hbar^{-1} \left( \frac{d^2 \epsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt} \right). \quad (10.23)$$

Поскольку согласно (10.5)  $dk/dt = F/\hbar$ , то

$$\frac{dv_g}{dt} = \left( \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \epsilon}{dk^2} \right) F, \quad \text{или} \quad F = \frac{\hbar^2}{d^2 \epsilon / dk^2} \frac{dv_g}{dt}. \quad (10.24)$$

Если выражение  $\hbar^2 / (d^2 \epsilon / dk^2)$  идентифицировать с массой, то (10.24), как легко видеть, имеет вид второго закона Ньютона.

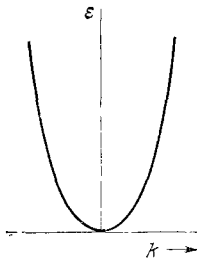


Рис. 10.13. График зависимости  $\epsilon(k)$  для части энергетической зоны (для малых  $k$ ), где эффективные массы малы.

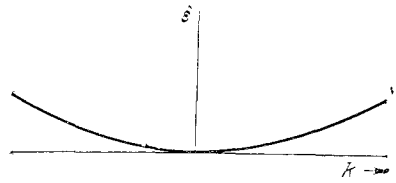


Рис. 10.14. График зависимости  $\epsilon(k)$  для части энергетической зоны (для малых  $k$ ), где эффективные массы велики.

Эффективную массу  $m^*$  мы определим выражением

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2\epsilon/dk^2}. \quad (10.25)$$

Если энергия является квадратичной функцией от  $k$ , то ее можно записать в виде  $\epsilon = (\hbar^2/2m^*)k^2$ . На рис. 10.13 и 10.14 схематически показаны участки энергетических зон, в которых эффективные массы (для малых  $k$ ) соответственно малы и велики.

Легко обобщить выражения (10.24) и (10.25) на случай анизотропной энергетической поверхности. Компоненты тензора обратных эффективных масс вводим соотношениями

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\epsilon_k}{dk_\mu dk_\nu}; \quad \frac{dv_\mu}{dt} = \left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} F_\nu, \quad (10.26)$$

где  $\mu$  и  $\nu$  — индексы для декартовых координат  $x, y, z$ .

**Физическая интерпретация эффективной массы.** Возникает естественный вопрос, почему электрон с массой  $m$ , оказавшись в кристалле, реагирует на воздействие внешних полей так, как если бы его масса была равна  $m^*$ . В связи с этим полезно вспомнить о явлении брэгговского отражения электронных волн от атомных плоскостей кристаллической решетки.

Рассмотрим знакомое нам приближение слабой связи, для которого энергетическая зонная структура изображена на рис. 9.8, б (стр. 328). Вблизи дна нижней зоны состояние электрона достаточно хорошо описывается плоской волной  $\sim \exp(ikx)$  с импульсом  $\hbar k$ ; составляющая  $\exp[i(k - G_1)x]$  с импульсом  $\hbar(k - G_1)$  мала и лишь медленно возрастает при увеличении  $k$ . В этой области значений  $k$  для эффективной массы имеем  $m^* \approx m$ . Возрастание отраженной составляющей  $\exp[i(k - G_1)x]$  при увеличении  $k$  характеризует перенос им-



пульса от решетки к электрону. Вблизи границы отраженная составляющая уже довольно велика; на самой границе она становится равной амплитуде плоской волны  $\exp(ikx)$ , а собственные функции описывают скорее стоячие, чем бегущие волны. Здесь компонента импульса  $\hbar(-1/2G_1)$  гасится компонентой  $\hbar(1/2G_1)$ .

Не удивительно, что непосредственно ниже границы мы получим отрицательные значения  $m^*$ . Отрицательная эффективная масса <sup>1)</sup> означает, что при переходе от состояния  $k$  к состоянию  $k + \Delta k$  импульс, переходящий от решетки к электрону, меняет знак и по величине оказывается больше, чем импульс, приобретаемый электроном от действующей на него внешней силы (внешнего поля). Хотя  $k$  возрастает на  $\Delta k$  за счет внешнего электрического поля, но вследствие брэгговского отражения имеет место результирующее уменьшение импульса электрона; если это так, то эффективную массу электрона можно считать отрицательной.

Поскольку, оказавшись во второй зоне, мы уже удаляемся от границы, амплитуда  $\exp[i(k - G_1)x]$  уменьшается и  $m^*$  становится малой положительной величиной. Здесь скорость электрона возрастает и при данном импульсе она окажется большей, чем (при том же импульсе) была бы скорость свободного электрона. Разность этих скоростей обусловлена отдачей, испытываемой решеткой, когда амплитуда  $\exp[i(k - G_1)x]$  уменьшается. Изложенные соображения наглядно поясняются на рис. 10.15. Отсюда видно, что небольшое изменение энергии электронного пучка может привести к очень существенным изменениям импульса электронов пучка. Эта ситуация соответствует малым эффективным массам. В описанном опыте эффективная масса может быть как положительной, так и отрицательной, в зависимости от того, какова величина начальной энергии: выше или ниже энергии, при которой имеет место брэгговское отражение. Сам кристалл, отражая электрон, испытывает обычную классическую отдачу.

Если энергия в зоне лишь слабо зависит от  $k$ , то эффективная масса может быть очень велика, т. е.  $m^*/m \gg 1$ , потому что вторая производная  $d^2\varepsilon/dk^2$  очень мала. В приближении сильной связи (см. Приложение F) кратко затрагивается вопрос об образовании узких зон. Если волновые функции, связанные с центрами соседних атомов, очень мало перекрываются между собой, то интеграл перекрытия  $\gamma$ , введенный выражением (F. 6), будет мал и ширина зоны (F. 9) невелика, а эффективная масса

<sup>1)</sup> *Одиночный электрон* в энергетической зоне может обладать как положительной, так и отрицательной эффективной массой. Состояния, отвечающие положительной эффективной массе, сосредоточены вблизи дна зоны, поскольку положительная эффективная масса означает, что график зависимости  $\varepsilon(k)$  имеет положительную кривизну ( $d^2\varepsilon/dk^2 > 0$ ). Состояния с отрицательной эффективной массой сосредоточены вблизи потолка зоны.

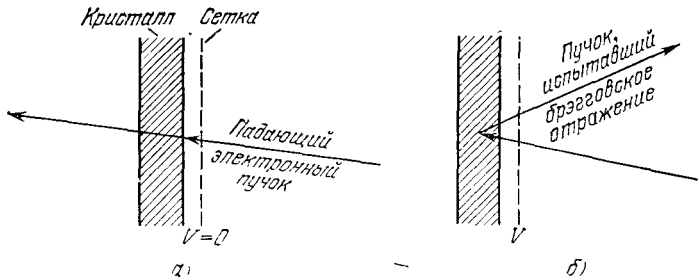


Рис. 10.15. Объяснение причин того, что эффективные массы электронов малы вблизи границы зоны Бриллюэна. В случае *a* энергия электронов электронного пучка, падающего на тонкую кристаллическую пластинку, немножко меньше того значения, которое отвечает выполнению условия брэгговского отражения. Поэтому пучок электронов проходит сквозь кристалл. Перед плоской поверхностью кристалла помещена сетка. Если подать на сетку небольшое напряжение, то можно, как показано на схеме *б*, добиться того, что условия брэгговского отражения окажутся выполненными и электронный пучок будет отражаться от соответствующей системы атомных плоскостей кристалла.

(F.11) будет большой. Перекрытие волновых функций соседних атомов мало для электронов внутренних оболочек атома. Например, у редкоземельных металлов волновые функции электронов  $4f$ -оболочки почти не перекрываются. Интеграл перекрытия определяет быстроту квантового туннелирования электрона от одного иона к другому. Если эффективная масса электрона велика, то он туннелирует медленно от данного иона к соседнему. Очень узкие зоны, связанные с  $1s$ -,  $2s$ - и  $2p$ -уровнями натрия, описаны в обзоре Слэтера [4].

### ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ ПРИ НУЛЕВОМ ВОЛНОВОМ ВЕКТОРЕ

Не существует никакого противоречия между фактом сложности вида волновой функции электрона в свободном атоме и бесспорной полезностью схемы полной зонной энергетической структуры кристалла, основанной на очевидно много более сложной модели почти свободных электронов в кристалле. Для большей части энергетической зоны зависимость энергии от волнового вектора может быть приближенно получена тем же способом, что и для случая свободного электрона. При этом, однако, волновая функция может быть вовсе не похожей на плоскую волну, и мы можем ее строить, исходя из того, что заряды сосредоточены на положительных ионных остовах, почти так же, как в изолированном атоме.

Функции Блоха (9.19) должны удовлетворять волновому уравнению:

$$\left\{ \frac{1}{2m} p^2 + U(\mathbf{r}) \right\} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (10.27)$$

Поскольку импульс  $\mathbf{p}$  есть дифференциальный оператор,  $\hat{\mathbf{p}} \equiv -i\hbar \text{grad}_r$ , то имеем:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) &= \hbar\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{p} u_k(\mathbf{r}), \\ \hat{\mathbf{p}}^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) &= (\hbar\mathbf{k})^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) + \\ &+ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (2\hbar\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}) u_k(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{p}^2 u_k(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (10.28)$$

и, следовательно, (10.27) можно переписать в виде

$$\left( \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k})^2 + U(\mathbf{r}) \right) u_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k u_k(\mathbf{r}). \quad (10.29)$$

При  $\mathbf{k} = 0$  получим:  $\psi_0 = u_0(\mathbf{r})$ , где функция  $u_0(\mathbf{r})$  имеет периодичность решетки и вблизи иона будет сходной с волновой функцией свободного атома.

Обычно найти хорошее решение при  $\mathbf{k} = 0$  много легче, чем в общем случае при произвольном значении  $\mathbf{k}$ . Решением  $u_0(\mathbf{r})$  можно воспользоваться для построения функции

$$\psi = u_0(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (10.30)$$

Эта функция имеет форму функции Блоха, но не является точным решением уравнения (10.29), поскольку мы исключили зависимость  $u$  от  $\mathbf{k}$ . Она будет решением, если пренебречь членом  $\mathbf{p}\cdot\mathbf{k}$ . Поскольку такое решение частично учитывает наличие ионных остовов, то в качестве отправной точки для поиска правильной волновой функции она, вероятно, будет значительно лучшим нулевым приближением, чем плоская волна. В этом случае нулевым приближением для энергии будет зависимость от  $\mathbf{k}$  вида  $(\hbar\mathbf{k})^2/2m$ , точно такая же, что и для плоской волны, даже если модуляция, задаваемая множителем  $u_0(\mathbf{r})$ , будет очень сильной. Поскольку функция  $u_0$  является решением уравнения

$$\left[ \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + U(\mathbf{r}) \right] u_0(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 u_0(\mathbf{r}), \quad (10.31)$$

то функции (10.30) отвечает энергия  $\varepsilon_0 + (\hbar k)^2/2m$ .

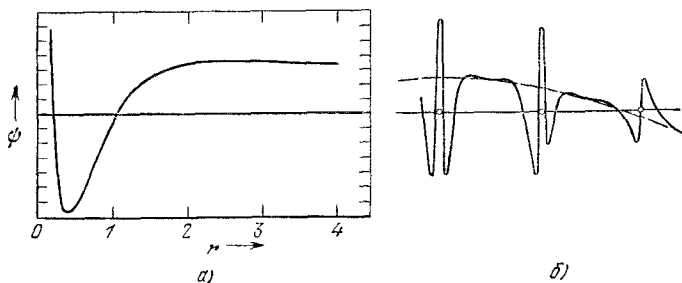


Рис. 10.16. а) Волновая функция  $u_0(\mathbf{r})$  (при  $k = 0$ ) для металлического натрия (по расчетам Вигнера и Зейтца). В качестве единицы длины для  $r$  взят борковский радиус, равный  $0,529 \cdot 10^{-8}$  см. б) Схематический график волновой функции  $\psi_k$  натрия при конечном волновом векторе ( $k \neq 0$ ).

Тщательный расчет функции  $u_0(\mathbf{r})$  представляет значительный интерес, так как эта функция часто дает хорошее описание распределения заряда в элементарной ячейке. Вигнер и Зейтц разработали простой и в высшей степени точный метод расчета функции  $u_0(\mathbf{r})$ . На рис. 10.16, *a* показан график вычисленной Вигнером и Зейтцем волновой функции (при  $\mathbf{k} = 0$ ) наинизшего состояния, произошедшей из 3s-уровней атомов натрия. Эта функция практически постоянна в области, занимающей более 90% атомного объема. Это решение можно приближенно считать годным и для больших  $\mathbf{k}$  [хотя  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_0(\mathbf{r})$  имеет вид (10.30)], и это точно, в том смысле, что в зоне проводимости оно подобно плоской волне в большей части атомного объема, но при этом осциллирует со значительной амплитудой в области ионного остова.

**Влияние решетки на энергию связи в металлах.** Теперь мы займемся изучением энергии связи в простых металлах. Стабильность атомов в простых металлах по сравнению с теми же атомами в свободном состоянии обусловлена тем, что энергия, отвечающая функции Блоха при  $\mathbf{k} = 0$ , в металле много ниже, чем энергия основного электронного состояния свободного атома. Этот эффект иллюстрируется кривой на рис. 10.17 для натрия и рис. 10.18 для модели линейного периодического потенциала в виде цепочки прямоугольных потенциальных ям (притягивающие потенциалы). Энергия основного состояния атома в решетке (когда атомы находятся друг от друга на расстояниях, которые отвечают реальному кристаллу) оказывается много ниже, чем для изолированных атомов.

Уменьшение энергии основного состояния атома в кристалле соответствует возрастанию энергии связи. Это уменьшение, обусловленное периодическим расположением атомов в решетке, есть следствие изменения граничных условий для волновой функции, а именно: в случае свободного атома граничными условиями для волновой функции служит условие  $\psi(\mathbf{r}) \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$  и непрерывность производной  $d\psi/dr$ . В периодической структуре кристалла требование непрерывности также должно соблюдаться, но при  $\mathbf{k} = 0$  волновая функция  $u_0(\mathbf{r})$  имеет симметрию решетки, и единственный способ обеспечить эту непрерывность — потребовать, чтобы нормальная производная  $\psi$  обращалась в нуль на плоскостях в кристалле, проходящих через середины расстояний между соседними атомами. В приближении Вигнера — Зейтца для наименьшей сферической ячейки мы должны потребовать выполнения условия

$$\left( \frac{d\psi}{dr} \right)_{r_0} = 0, \quad (10.32)$$

где  $r_0$  — радиус сферы, объем которой равен объему элементарной ячейки данной решетки. Для натрия  $r_0 = 3,95$  боровского

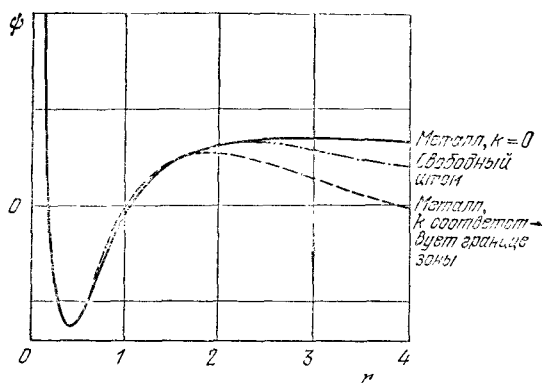


Рис. 10.17. Радиальная часть волновой функции для 3s-состояния (3s-орбитали) свободного атома натрия (штрих-пунктирная кривая) и для электрона в зоне проводимости металлического натрия, произошедшей из 3s-состояния атома натрия ( $r$  отложено в борзовских единицах). Волновые функции электрона в зоне проводимости можно найти, проинтегрировав уравнение Шредингера для электрона в потенциальной яме, образуемой ионным остовом  $\text{Na}^+$ . Для свободного атома волновая функция находится из того же уравнения, но с учетом выполнения шредингеровских граничных условий ( $\psi(r) \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ ). В этом случае собственное значение энергии равно  $-5,15$  эВ. Волновая функция электрона в металле при  $k=0$  подчиняется граничным условиям Вигнера — Зейтца, а именно:  $d\psi/dr = 0$  при  $r$ , отвечающем среднему расстоянию между соседними атомами. Энергия состояния, описываемого этой волновой функцией (орбиталью), равна  $-8,2$  эВ, т. е. она значительно меньше, чем для свободного атома. Состояния у границы зоны в натрия не заполнены; их энергия равна  $+2,7$  эВ. (Из работы Вигнера и Зейтца [5].)

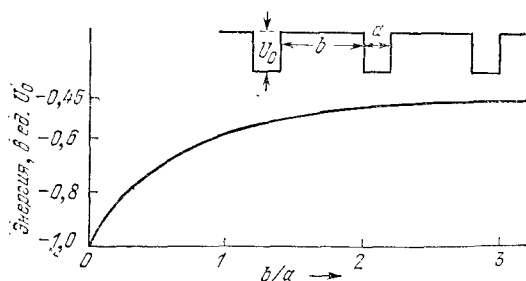


Рис. 10.18. Энергия электрона в основном состоянии (при  $k=0$ ), когда потенциал описывается периодической цепочкой прямоугольных потенциальных ям глубиной  $|U_0| = 2\hbar^2/ma^2$  (энергия отсчитывается вниз от верхнего края ямы). Эта энергия уменьшается по мере сближения ям между собой. Здесь ширина ям  $a$  считается постоянной, а расстояние между ними  $b$  изменяется. Большое значение отношения  $b/a$  соответствует разделенным атомам. (С. Y. Fong.)

радиуса, т. е.  $2,08 \text{ \AA}$ ; половина расстояния между соседними атомами равна  $1,86 \text{ \AA}$ . Такое приближение оказывается весьма неплохим для ГЦК и ОЦК структур.

Граничное условие (10.32) для волновой функции основного состояния называется *граничным условием Вигнера — Зейтца*. Это условие весьма существенно для волновой функции. Оно позволяет волновой функции основного состояния иметь значительно меньшую «кривизну», чем граничные условия для свободного атома. Значительно меньшая «кривизна» означает значительно меньшую кинетическую энергию  $-(\hbar^2/2m)\nabla^2\psi$ . Роль новых граничных условий иллюстрируется рисунком 10.19. Строго говоря, они применимы лишь для состояний с  $k = 0$ .

Другие заполненные состояния в зоне проводимости металлического натрия можно грубо приближенно описать волновыми функциями вида (10.30):

$$\psi_k = e^{ik \cdot r} u_0(r), \quad \epsilon_k = \epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (10.33)$$

Энергия Ферми в этом случае равна  $3,1 \text{ эВ}$  (см. табл. 7.1). Средняя кинетическая энергия (на один электрон) составляет  $0,6$  от энергии Ферми, т. е. равна  $1,9 \text{ эВ}$ . Поскольку для решения на рис. 10.17 имеем  $\epsilon_0 = -8,2 \text{ эВ}$ , то средняя энергия электрона

$$\langle \epsilon_k \rangle = -8,2 + 1,9 = -6,3 \text{ эВ}; \quad (10.34)$$

для сравнения следует привести значение энергии валентного электрона в свободном атоме натрия: она равна  $-5,15 \text{ эВ}$ . Введенное выше понятие стабильности для атома в металле можно

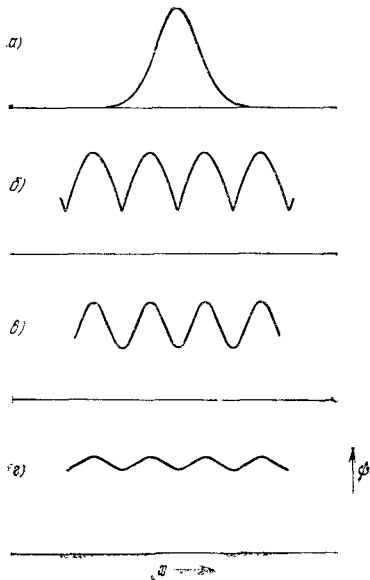


Рис. 10.19. Графики волновой функции в различных случаях: *a* — волновая функция частицы в поле параболической потенциальной ямы; *b*, *c*, *d* — волновые функции частицы, которая движется вдоль линейной цепочки параболических потенциалов. Случай *b* получается при непосредственной «стыковке» функций вида *a*, однако этот случай должен быть исключен, поскольку производная  $d\psi/dx$  терпит разрыв. В случае *c* мы избегаем разрыва непрерывности первой производной, но при этом вторая производная ( $d^2\psi/dx^2$ ) вблизи места стыковки оказывается чрезмерно большой и, по-видимому, приведет к такому возрастанию кинетической энергии, которое не позволяет функции *c* быть решением волнового уравнения с постоянной энергией. Фактически реализующееся решение наименьшей энергии, по-видимому, будет близко к случаю *d*.

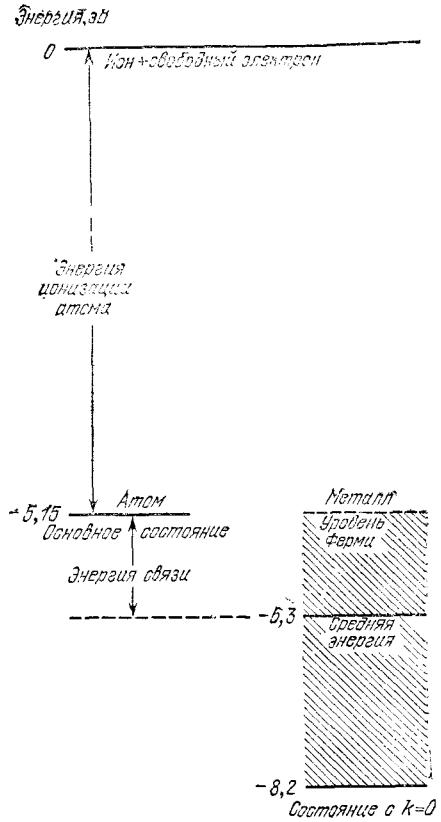


Рис. 10.20. Схема, иллюстрирующая происхождение энергии связи в кристалле металлического натрия. Видно, что энергия связи равна разности между средней энергией электрона в металле ( $-6,3$  эВ) и энергией основного состояния валентного  $3s$ -электрона в свободном атоме ( $-5,15$  эВ).

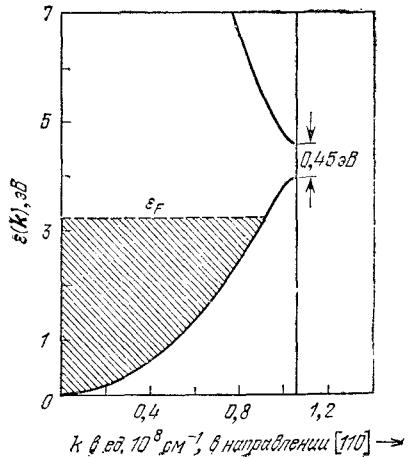


Рис. 10.21. Зонная энергетическая структура кристалла натрия в направлении  $[110]$  (по расчетам Оверхаузера [6]).

теперь оценить количественно для натрия; оно характеризуется величиной 1,1 эВ. Этот результат вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением, равным 1,13 эВ (см. табл. 3.1). Графическое сопоставление некоторых относящихся сюда энергий схематически представлено на рис. 10.20. В приведенном рассмотрении мы пренебрегли некоторыми возможными коррекциями, общий эффект которых для натрия можно считать малым.

Структура двух верхних энергетических зон натрия показана на рис. 10.21; кривые построены на основе расчетов, выполненных в приближении почти свободных электронов. Значения требуемых для этого фурье-компонент потенциала решетки были взяты из экспериментов, выполненных при изучении эффекта де Хааза — ван Альфсна, который будет рассмотрен ниже. Эти эксперименты дают результаты, весьма чувствительные к отклонениям формы поверхности Ферми от сферы, и позволяют точно определять коэффициенты  $U_G$ .

### ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЫ <sup>1)</sup>

Волновые функции электронов проводимости в металле являются простыми и достаточно гладкими в области между ионными остовами, однако, как уже отмечалось выше при рассмотрении основного состояния электрона в натрии в связи с рис. 10.17, структура этой функции в узлах решетки, где находятся ионные остовы, становится сложной. Большую часть объема большинства металлических кристаллов занимают именно межионные области (см. рис. 10.22). В этой внешней по отношению к ионам области объема потенциальная энергия электрона проводимости относительно мала: это кулоновский потенциал положительных зарядов ионов, уменьшенный электростатическим экранированием, обусловленным другими электронами проводимости. Во внешней области волновые функции несколько похожи на плоские волны; здесь отсутствует влияние как сильных и резких изменений потенциала вблизи атомных ядер, так и влияние требования ортогональности <sup>2)</sup> волновых функций электронов самих ионных остовов. Существование узлов (нулей) волновой функции в области ионного остова связано с требованием ортогональности; например, волновые функции 3s-зоны натрия имеют два узла и в силу этого не могут быть

<sup>1)</sup> Чтобы усвоить содержание этого раздела, требуется некоторое знакомство с квантовой теорией твердых тел.

<sup>2)</sup> Волновые функции  $\psi(\mathbf{r})$  и  $\psi_c(\mathbf{r})$  называются ортогональными при равенстве нулю интеграла от их произведения:

$$\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi_c(\mathbf{r}) d^3x = 0.$$



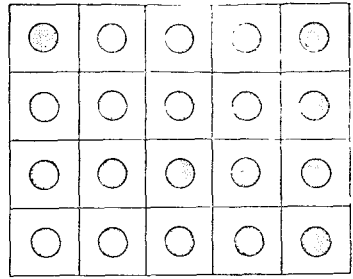


Рис. 10.22. Во многих металлах суммарный объем ионных остовов составляет лишь небольшую часть объема металла. Например, в натрии объем, занимаемый одним ионным остовом, равен приблизительно  $4,0 \text{ \AA}^3$ , а объем атома равен  $38 \text{ \AA}^3$ . Потенциал вне ионного остова более слабый и плавный, чем внутри него, и волновые функции электронов проводимости вне остова являются более гладкими.

ортогональны волновым функциям  $1s$ - и  $2s$ -электронов ионного остова, а волновые функции электронов  $4s$ -зоны калия имеют три узла.

Если волновые функции электронов проводимости во внешней области можно приближенно считать имеющими форму плоских волн, то зависимость их энергии от волнового вектора должна приближенно иметь вид выражения для свободных электронов, а именно  $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ . Небольшое воздействие на электроны со стороны потенциала во внешней области можно трактовать как возмущение, которое сильно «смешивает» плоские волны с компонентами  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  лишь вблизи границ зон Бриллюэна. Но как описывать волновые функции в области самих ионных остовов, где волновые функции не похожи на плоские волны, а потенциал достаточно велик? Отметим прежде всего, что этот вопрос в значительной мере не имеет отношения к зависимости  $\epsilon$  от  $\mathbf{k}$ . Действительно, мы можем воздействовать гамильтонианом на волновую функцию в любой точке пространства, помня при этом, что во внешней области эта операция приведет нас к энергии свободных электронов.

Если так, то истинный потенциал в области ионного остова можно заменить эффективным потенциалом, так называемым *псевдопотенциалом*, который вне ионного остова приводит к тем же волновым функциям, что и истинный потенциал<sup>1)</sup>. Исходным фактом для введения понятия псевдопотенциала является то, что в области ионного остова псевдопотенциал можно считать почти равным нулю. Это утверждение основано на множестве экспериментов по изучению псевдопотенциалов, а также на теоретических соображениях, иногда обобщенно именуемых теоремой компенсации (гашения)<sup>2)</sup>. Если мы сделаем смелый

<sup>1)</sup> См. работы Филиппса и Клейнмана [7] и Антончика [8]. Общая теория псевдопотенциалов рассмотрена в статье Остина, Хейне и Шама [9].

<sup>2)</sup> Обстоятельный обзор опыта использования и изучения различных псевдопотенциалов и модельных расчетов имеется в обзоре Козна и Хейне [10]. Полезность модели «пустых» ионных остовов была известна давно. (См., например, работы Гельмана [11], Гельмана и Касаточкина [12], которые писали: «Поскольку поле иона, определенное этим путем, практически мало изменяется, в первом приближении волновые функции валентных электронов в решетке можно вполне считать плоскими волнами».)

шаг, положив незэкранированный псевдопотенциал равным нулю вне сферы с некоторым радиусом  $R_e$ , то придем к модели, именуемой моделью «пустых» остовов, в которой потенциальная яма имеет следующую несколько неожиданную форму:

$$U(r) = \begin{cases} 0 & \text{при } r < R_e, \\ -e^2/r & \text{при } r > R_e. \end{cases} \quad (10.35)$$

Этот потенциал должен быть экранированным. Иначе говоря, каждую фурье-компоненту  $U(\mathbf{K})$  потенциала  $U(r)$  следует разделить на диэлектрическую функцию электронного газа  $\epsilon(\mathbf{K})$ . Если мы воспользуемся (просто для иллюстрации) диэлектрической функцией (D.13), то получим псевдопотенциал, изображенный на рис. 10.23. Этот псевдопотенциал много меньше истинного, однако волновые функции, полученные с его помощью, для области вне ионного остова оказываются почти одинаковыми для обоих потенциалов.

Расчет энергетической зонной структуры кристалла требует знания лишь величин коэффициентов Фурье  $U(\mathbf{G})$  потенциала в точках обратной решетки. Для определения энергетической

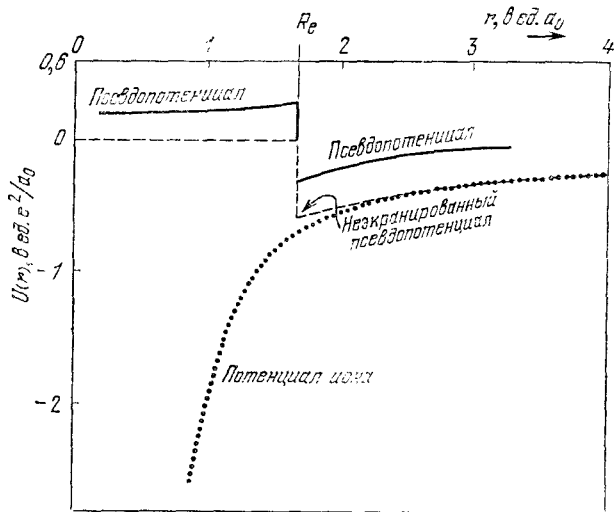


Рис. 10.23. График псевдопотенциала для металлического натрия, построенный на основе модели «пустых» ионных остовов, с учетом экранирования потенциала при помощи диэлектрической функции (D.13). Расчеты проведены, исходя из того, что радиус «пустых» ионных остовов  $R_e = 1,66a_0$  ( $a_0$  — борковский радиус), а параметр экранирования  $\lambda a_0 = 0,79$  [согласно (8.23)]. Штриховая кривая изображает предполагаемый ход незэкранированного потенциала, согласно (10.35). Точечная кривая изображает действительный ход изменения потенциала ионного остова. Значения  $U(r)$  (вне графика) —50,4; —11,6; —4,6 соответствуют  $r = 0,15$ ; 0,4; 0,7. Таким образом, истинный потенциал иона (выбранный так, чтобы он отвечал энергетическим уровням свободного атома) значительно больше, чем псевдопотенциал (при  $r = 0,15$  — в 200 раз).

зонной структуры с хорошей точностью часто оказывается достаточным знать лишь несколько коэффициентов. Иногда эти коэффициенты вычисляют, исходя из какой-либо модели потенциала, а иногда заимствуют из экспериментальных данных. Величины  $U(\mathbf{G})$  для ряда химических элементов в виде таблиц и графиков приведены в обзоре Козна и Хейне [10].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ

Для изучения поверхности Ферми в металлах разработан целый ряд мощных экспериментальных методов<sup>1)</sup>. Эти методы используют:

- а) аномальный скин-эффект;
- б) циклотронный резонанс;
- в) эффект магнетосопротивления;
- г) эффект де Хааза — ван Альфена;
- д) распространение ультразвуковой волны при наличии магнитного поля;
- е) отражение света от поверхности металла.

Мы рассмотрим методы, основанные на явлениях (б) и (г), с точки зрения изучения общих свойств поверхности Ферми; метод (в) мы уже рассматривали выше, но только для модели свободных электронов.

**Циклотронный резонанс в металлах.** Расположение внешних полей относительно плоского образца (обычно используемая геометрия опыта по циклотронному резонансу в металле) схематически показано на рис. 10.24. Радиус орбиты электрона в магнитном поле напряженностью 10 кГс (1 тесла) составляет примерно  $10^{-3}$  см и, таким образом, много больше толщины скин-слоя при микроволновых частотах переменного электрического поля для чистых металлов при низких температурах. Электроны при вращении по орбитам, как изображено справа на рис. 10.24, будут взаимодействовать с переменным электрическим полем лишь на небольшом участке каждого оборота. Электроны получают результирующее ускорение, если при последовательных прохождении скин-слоя они оказываются каждый раз в фазе высокочастотного поля. Условие резонанса состоит в том, что период  $T$  обращения электрона по орбите должен быть целым кратным периода  $2\pi/\omega$  переменного поля, т. е.

$$T = n \frac{2\pi}{\omega}, \quad n - \text{целое число.} \quad (10.36)$$

---

<sup>1)</sup> Обстоятельное обсуждение некоторых из этих методов дано в книге Пилларда [13] и в сборнике «Поверхность Ферми» [14]; см. также книгу Киттеля [1].

Поскольку

$$T = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{2\pi m_c c}{eB},$$

где  $m_c$  — эффективная масса для циклотронного резонанса, то резонанс для электронов будет иметь место при напряженности магнитного поля, определяемой равенством  $\frac{2\pi m_c c}{eB} = \frac{2\pi n}{\omega}$ , а именно при

$$(СГС) \quad B = \omega m_c c / en, \quad (10.37)$$

$$(СИ) \quad B = \omega m_c / en.$$

Экспериментально наблюдается много субгармоник ( $n > 1$ ), что, например, можно видеть на рис. 10.25 для чистой меди при гелиевых температурах. Эти результаты для меди подтвердили модель поверхности Ферми (см. рис. 10.26), найденную первоначально Пиппардом другим путем.

Поверхность Ферми меди сильно отличается от сферической: на гексагональных гранях зоны Бриллюэна ГЦК решетки имеются «шейки» (их восемь), соединяющие идентичные участки поверхности Ферми с соседними.

Концентрация электронов в одновалентном металле с ГЦК структурой равна  $n = 4/a^3$ ; на объем  $a^3$  куба со стороной  $a$  приходится в этом случае четыре электрона. Для радиуса  $k_F$  сферы Ферми для свободных электронов имеем:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = \left(\frac{12\pi^2}{a^3}\right)^{1/3} \approx \frac{4,90}{a} \quad (10.38)$$

(соответственно диаметр равен  $9,8/a$ ). Из (2.55) можно видеть, что кратчайшее расстояние между гранями зоны Бриллюэна

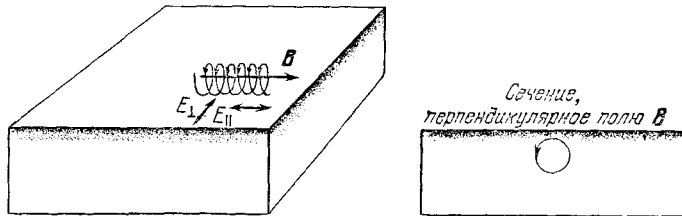


Рис. 10.24. Схема, поясняющая геометрию эффекта Азбеля — Канера (циклотронный резонанс в металле), часто используемая при описании этого явления. Радиочастотное электрическое поле  $E$  может быть перпендикулярным или параллельным направлению статического магнитного поля  $B$ ; при этом поля  $E$  и  $B$  лежат в плоскости поверхности образца. Глубина проникновения радиочастотного поля (скин-слой) показана на схеме затенением. На правом рисунке показана орбита электрона. На верхнем участке орбиты электрон при каждом обороте движется в скин-слое и подвергается действию радиочастотного электрического поля; при этом электрон либо приобретает энергию от этого поля, либо отдает свою энергию полю.

Рис. 10.25. Циклотронный резонанс в меди при частоте переменного электрического поля 24 ГГц.  $R$  — активная составляющая полного поверхностного сопротивления. Сопоставлены результаты расчета  $dR/dB$  (теоретическая кривая) и соответствующие экспериментальные данные [15]. Величина  $B_c$  — поле (10.37) для  $n = 1$ . Результаты для частоты 400 ГГц приведены в [16].

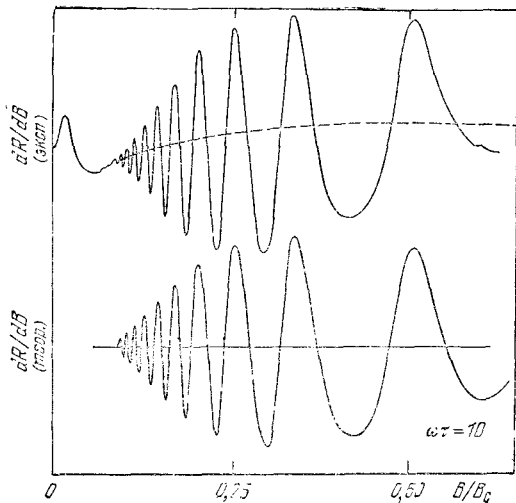
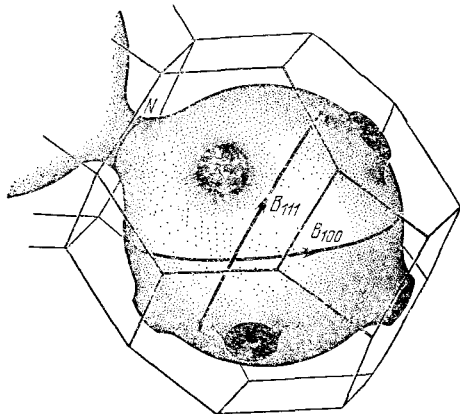


Рис. 10.26. Вид участка поверхности Ферми меди (по данным Пиппарда). Зона Бриллюэна гранецентрированной кубической структуры представляет собой центрированный многогранник (см. гл. 2), изображенный здесь тонкими прямыми линиями. Поверхность Ферми состоит из «шаров» с остросоками (точнее — с перемычками), проходящими через середины грани зоны, имеющих форму правильных шестиугольников, нормали к которым расположены в  $k$ -пространстве в направлениях типа [111]. Жирными линиями, обозначенными  $B_{111}$  и  $B_{100}$ , показаны две экстремальные орбиты, охватывающие «шар» по сечению максимальной площади; еще одна экстремальная орбита, обозначенная через  $N$ , охватывает сечение «шейки» перемычки (это сечение имеет минимальную площадь).



(вдоль прямой, перпендикулярной к гексагональным граням) равно  $(2\pi/a)\sqrt{3} = 10,90/a$ , т. е. несколько больше, чем  $9,8/a$ . Сфера Ферми для свободных электронов не касается грани зоны Бриллюэна, но из гл. 9 мы знаем, что наличие этих грани ведет к понижению грани энергетической зоны вблизи границы зоны Бриллюэна. Поэтому вполне правдоподобным оказывается, что поверхность Ферми у меди имеет шейки у гексагональных граней зоны Бриллюэна (см. рис. 10.26). Квадратные грани зоны расположены на некотором расстоянии от поверхности Ферми, равном  $12,57/a$ .

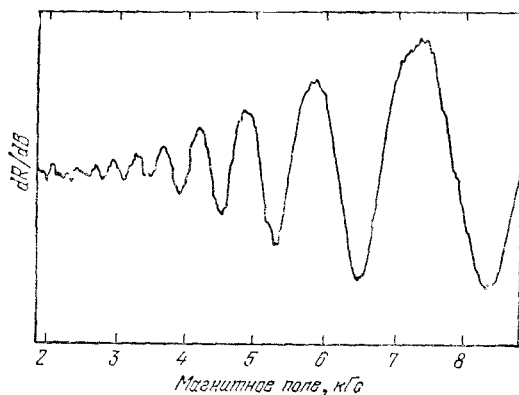


Рис. 10.27. Экспериментальная кривая циклотронного резонансного поглощения в калии при частоте переменного поля 68 ГГц. Статическое магнитное поле  $\mathbf{B}$  лежит в плоскости (110). Для всех других направлений  $\mathbf{B}$  в этой плоскости кривые имеют очень похожий вид. (Из работы Граймса и Кипа [17].)

Резонансная кривая для калия приведена на рис. 10.27; измерения показывают, что поверхность Ферми в этом случае очень близка к сферической (анизотропия составляет менее 1%). Экспериментально определенное значение эффективной массы  $m_c = (1,24 \pm 0,02)m$ .

Каков период  $T$  для поверхности Ферми? Воспользуемся уравнениями (10.7) в виде

$$(СГС) \quad \frac{dk}{dt} = -\frac{eB}{\hbar^2 c} (\nabla \epsilon_k)_\perp, \quad (10.39)$$

где  $\hbar^{-1}(\nabla \epsilon_k)_\perp$  — компонента скорости в обычном пространстве в плоскости, перпендикулярной к полю  $\mathbf{B}$ . Период  $T$  получаем интегрированием (10.39) по одной замкнутой орбите:

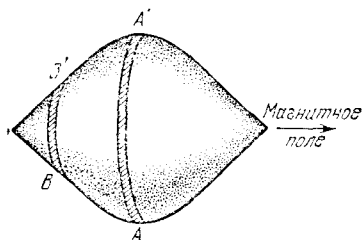
$$(СГС) \quad T = \oint dt = \frac{\hbar^2 c}{eB} \oint \frac{dk}{(\nabla \epsilon_k)_\perp}. \quad (10.40)$$

Иногда, используя (10.40), можно выяснить основные особенности поверхности Ферми.

Чтобы получить (10.40) в системе СИ, достаточно  $c$  заменить единицей.

**Экстремальные орбиты.** В интерпретации явления циклотронного резонанса в металлах имеется один довольно тонкий и при этом важный пункт. Если поверхность Ферми имеет форму сферы или эллипсоида, легко можно показать, что орбиты на поверхности Ферми в любой плоскости, перпендикулярной к направлению поля  $\mathbf{B}$ , имеют один и тот же период независимо от

Рис. 10.28. Пример поверхности Ферми, для которой экстремальные орбиты лежат в «пояске»  $AA'$ ; для орбит этого «пояска» циклотронный период приближенно постоянный. Другие орбиты, такие как в «пояске»  $BB'$ , дают изменение периода при смещении плоскости сечения.



величины проекции  $k_B$  вектора  $k$  на направление поля  $B$ . Однако в общем случае поверхность Ферми достаточно сложна, значения  $k_B$  на разных ее сечениях различны и, следовательно, будут давать разные периоды. Наблюдаемая величина мощности поглощения представляет собой в этом случае сумму вкладов от всех сечений поверхности Ферми (или, что то же, сумму от всех орбит). Однако доминирующими в реакции системы оказываются те орбиты, периоды которых сохраняются (стационарны) при малых изменениях величины  $k_B$ . Такие орбиты называют экстремальными орбитами.

Например, для поверхности Ферми, изображенной на рис. 10.28, наблюдаемые циклотронные орбиты отвечают преимущественно сечению  $AA'$ .

Этому утверждению можно придать математическую форму, но доказывать это мы не будем. В сущности мы имеем здесь дело с фазовой компенсацией: вклады от различных неэкстремальных орбит взаимно компенсируют друг друга, но вблизи экстремума фазы изменяются относительно медленно и от соответствующих орбит наблюдается результирующий сигнал. И из эксперимента, и из теории следует, что даже в случае сложных поверхностей Ферми острые резонансы всегда связаны с наличием экстремальных орбит.

Выражению (10.40) для циклотронного периода можно придать такую форму, в которой явно устанавливается связь с площадью  $S$  (в  $k$ -пространстве) сечения поверхности Ферми, охватываемого замкнутой орбитой. Пусть  $\Delta S$  есть площадь сечения между двумя орбитами с одним и тем же значением  $k_B$ , но различающимися по энергии на  $\Delta\varepsilon$  (см. рис. 10.29). Поскольку

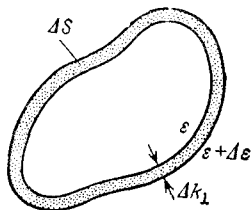


Рис. 10.29. Орбиты в  $k$ -пространстве при постоянном значении проекции  $k_B$ . Одна орбита отвечает энергии  $\varepsilon$ , другая — энергии  $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ , где  $\Delta\varepsilon$  — постоянная величина. Интервал значений  $\Delta k_{\perp}$  для этих двух орбит может изменяться вдоль орбиты. Площадь между орбитами (заштрихованная область) равна  $\Delta S$ .

$(\nabla \epsilon_{\mathbf{k}})_{\perp} = (\Delta \epsilon) / (\Delta k)_{\perp}$ , то интеграл в (10.40) можно переписать следующим образом:

$$\oint \frac{dk}{(\nabla \epsilon_{\mathbf{k}})_{\perp}} = \frac{1}{\Delta \epsilon} \oint (\Delta k)_{\perp} dk. \quad (10.41)$$

Здесь величина

$$\oint (\Delta k)_{\perp} dk = \Delta S, \quad (10.42)$$

т. е. равна как раз площади сечения между двумя орбитами, и, таким образом, формула (10.40) для периода  $T$  и циклотронной частоты  $\omega_c$  дает:

$$(\text{СГС}) \quad T = \frac{\hbar^2 c}{eB} \frac{\partial S}{\partial \epsilon}; \quad \omega_c = \frac{2\pi eB}{\hbar^2 c} \frac{\partial \epsilon}{\partial S} \equiv \frac{eB}{m_c c}; \quad m_c \equiv \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \epsilon}. \quad (10.43)$$

Мы получили выражение для *циклотронной эффективной массы*  $m_c$  через площадь экстремальной орбиты (в  $\mathbf{k}$ -пространстве), расположенной в сечении поверхности Ферми.

**Эффект де Хааза — ван Альфена.** Когда свободный электронный газ помещен в сильное магнитное поле<sup>1)</sup>, его состояния уже не описываются плоскими волнами, а его энергию уже нельзя считать простой функцией волнового числа типа  $\epsilon_{\mathbf{k}} = (\hbar^2/2m) k^2$ . Ряд физических свойств металла заметно изменяется при помещении его в сильное магнитное поле. Одним из проявлений влияния сильного магнитного поля является *эффект де Хааза — ван Альфена*, который состоит в том, что магнитный момент металла становится периодической функцией магнитного поля.

Этот эффект много проще рассматривать для случая двух, а не трех измерений. Двумерная модель во многих отношениях является неплохой аппроксимацией реальных условий, так как для реальных поверхностей Ферми экстремальные сечения играют столь же доминирующую роль, что и в явлениях циклотронного резонанса.

Причина эффекта де Хааза — ван Альфена состоит в том, что полная энергия электронов изменяется периодически при изменении величины статического магнитного поля. Экспериментально изменения энергии проявляются в периодическом изменении магнитного момента металла. Наличием у электронов

<sup>1)</sup> Под сильными магнитными полями мы понимаем такие поля, в которых электроны до очередного столкновения успевают завершить более чем один виток, двигаясь по спиральной траектории; условие этого имеет вид  $\omega_c \tau \gg 1$ , где  $\omega_c$  — циклотронная частота. На практике, чтобы удовлетворить этому условию, располагая обычными лабораторными полями, нужны еще низкие температуры и достаточно чистые образцы. Эффект де Хааза — ван Альфена не удается наблюдать при комнатных температурах. Необходимо также выполнение условия  $k_B T \ll \hbar \omega_c$ , так как иначе осцилляции населенностей смазываются. Наш анализ относится к абсолютному нулю.



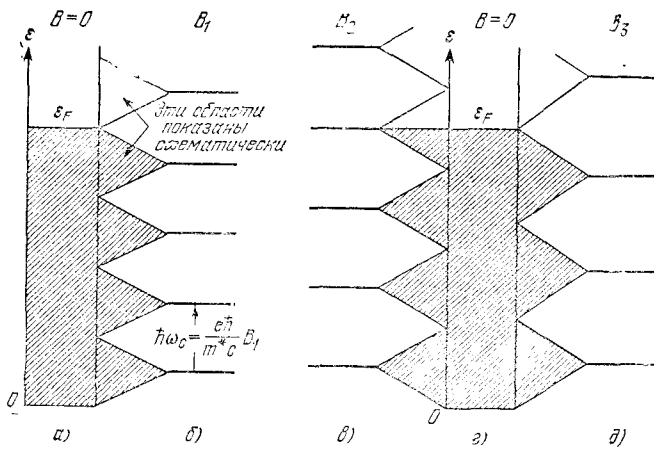


Рис. 10.30. Объяснение эффекта де Хааза—ван Альфена для свободного электронного газа в магнитном поле (двумерный случай). Спином у электронов для простоты пренебрегаем. Области занятых состояний (орбиталей) в ферми-жидкости при отсутствии магнитного поля показаны штриховкой в столбцах *a* и *г*. Энергетические уровни в магнитном поле показаны в столбцах *б*, *в* и *д*. Столбец *б* отвечает магнитному полю величины  $B_1$ ; в этом случае полная энергия электронов та же, что и в отсутствие магнитного поля, поскольку орбитальное квантование в магнитном поле  $B_1$  приведет к повышению энергии у стольких же электронов, у скольких она понизится. Когда мы увеличим поле до  $B_2$ , полная энергия электронов возрастет, потому что возрастет энергия электронов на самых верхних занятых уровнях. При поле  $B_3$  (столбец *д*) энергия вновь та же, что и при  $B = 0$ . Полная энергия достигает минимума при значениях поля вблизи  $B_1, B_3, B_5, \dots$ , а максимума — вблизи  $B_2, B_4, \dots$ .

спина мы будем ниже пренебрегать. Простое объяснение эффекта легко понять из схемы на рис. 10.30.

Энергетические уровни свободного электрона в магнитном поле  $B$  в случае двумерной модели (магнитное поле направлено перпендикулярно к плоскости  $xy$ ) выражаются соотношением

$$\epsilon_l = \frac{e\hbar B}{2m^*c} (2l + 1), \tag{10.44}$$

где  $l$  — квантовое число (которое мы считаем целым числом). Этот результат есть точное решение стандартной задачи элементарной квантовой механики. Мы не проводим вывод соотношения (10.44) еще и потому, что если учесть в нем правило отбора  $\Delta l = \pm 1$  для переходов, индуцируемых однородным электрическим полем, мы получим стандартный результат для частоты циклотронного резонанса:

$$(СГС) \quad \hbar\omega_c = \epsilon_{l+1} - \epsilon_l = \frac{e\hbar B}{m^*c}; \tag{10.45}$$

$$(СИ) \quad \hbar\omega_c = \frac{e\hbar B}{m^*}.$$

Предположим теперь, что энергии электронов на произвольной поверхности Ферми в случае двух измерений можно выразить в виде

$$\varepsilon_l = \frac{e\hbar B}{m_c c} \left( l + \frac{1}{2} \right). \quad (10.46)$$

В общем случае фазовый множитель в (10.46) не обязательно равен 1/2, но для конкретности мы примем его равным 1/2, что, кстати, согласуется с формулой (10.44) для свободных электронов.

Формула (10.43) для циклотронной эффективной массы

$$m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \quad (10.47)$$

справедлива, если

$$\varepsilon_l = \frac{\hbar^2}{2\pi m_c} S_l, \quad (10.48)$$

где  $S_l$  — площадь орбиты  $l$  в  $k$ -пространстве. Сравнивая этот результат с (10.46), получим:

$$(СГС) \quad \boxed{S_l = \frac{2\pi e B}{\hbar c} \left( l + \frac{1}{2} \right)}. \quad (10.49)$$

Итак, в магнитном поле площадь орбиты в  $k$ -пространстве квантуется. Полученное выражение для  $S$  имеет общее значение, и его применимость не ограничивается случаем свободных электронов или лишь сферическими энергетическими поверхностями. Это утверждение доказывается в Приложении I [см. (I. 34) — (I. 48)]. Величина  $2\pi\hbar c/e$  называется *квантом потока*; она равна  $4,14 \cdot 10^{-7}$  Гс·см<sup>2</sup>.

Что происходит с распределением электронов по состояниям в  $k$ -пространстве при включении магнитного поля? Состояния (орбитали) уже не описываются, как на рис. 10.31, а, значениями  $k_x$  и  $k_y$ ; они описываются квантовыми числами  $l$ , как показано на рис. 10.31, б. Число состояний, отвечающих данному значению  $l$ <sup>1)</sup>, может быть довольно большим; каждому разрешенному состоянию, изображенному точкой на рис. 10.31, а (в отсутствие поля), отвечает при включении поля определенное число состояний на схеме рис. 10.31, б. Нетрудно показать, что для образца в виде квадрата со стороной  $L$  каждому значению квантового числа  $l$  соответствует  $BL^2/(2\pi\hbar c/e)$  состояний<sup>2)</sup>. Это

<sup>1)</sup> Эта величина называется кратностью вырождения. При  $B = 0$  плотность состояний для свободного электронного газа в случае двух измерений легко определить, используя результаты гл. 7, а именно  $\mathcal{D}(\varepsilon) = L^2 m / 2\pi\hbar^2$  (если пренебречь спином). Число состояний в энергетическом интервале шириной  $\hbar\omega_c$  равно  $\mathcal{D}(\varepsilon)\hbar\omega_c = L^2 e B / 2\pi\hbar c$ , что согласуется с формулой (10.50). Таким образом, включение магнитного поля «собирает» весь набор состояний, лежащих в энергетическом интервале шириной  $\hbar\omega_c$ .

<sup>2)</sup> См. гл. 11 в книге Киттеля [1].

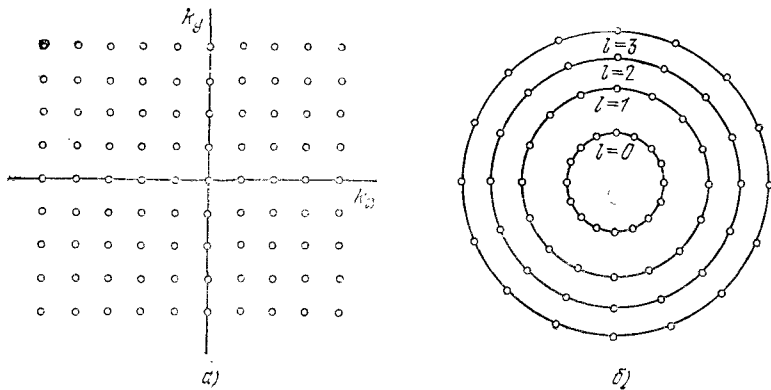


Рис. 10.31. а) Двумерное  $k$ -пространство; плоскость  $k_x k_y$ . Магнитное поле отсутствует. Точками показаны разрешенные состояния (орбитали) электронов. б) В достаточно сильном магнитном поле точки, представляющие состояния свободных электронов, можно изобразить в той же плоскости  $k_x k_y$  расположенными на окружностях. Каждая следующая окружность соответствует возрастанию на единицу квантового числа  $l$ , задающего набор значений энергии  $(l + 1/2)\hbar\omega_c$ . Площадь между соседними окружностями

$$(СГС) \quad \pi \Delta(k^2) = 2\pi k \Delta k = \frac{2\pi m}{\hbar^2} \Delta \varepsilon = \frac{2\pi m \omega_c}{\hbar} = \frac{2\pi e B}{\hbar c}.$$

Угловое распределение точек не имеет значения. Число точек (состояний) на какой-либо окружности есть величина постоянная, равная произведению площади между соседними окружностями на число состояний на единичной площадке плоскости  $k_x k_y$  на схеме а. Если не учитывать наличие спина у электрона, то это число равно  $\frac{2\pi e B}{\hbar c} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 = \frac{L^2 e B}{2\pi \hbar c}$ . Предполагается, что в достаточно сильных полях электрон успевает сделать несколько витков, прежде чем испытает столкновение с дефектом решетки, или с фононом, или с поверхностью образца.

именно то количество состояний, какого и следовало ожидать, если каждая окружность на рис. 10.31, б охватывает состояния в  $k$ -пространстве, лежащие между данной и соседней окружностями. Кратность вырождения уровня с номером  $l$  выражается следующей формулой:

$$\text{Кратность вырождения} \equiv \xi B = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \frac{2\pi e}{\hbar c} B, \quad (10.50)$$

где смысл коэффициента  $\xi$  при  $B$  ясен из вида правой части формулы. Кратность вырождения, грубо говоря, равна отношению полного потока  $BL^2$  через образец к величине кванта потока  $2\pi \hbar c/e$ . Чтобы перейти к единицам СИ, следует с заменить на единицу.

А где расположен уровень Ферми? Для системы, содержащей  $N$  электронов (спином опять-таки пренебрегаем), при абсолютном нуле все нижние уровни заполнены вплоть до некоторого с квантовым числом  $\lambda$ . Состояния уровня  $(\lambda \pm 1)$  будут

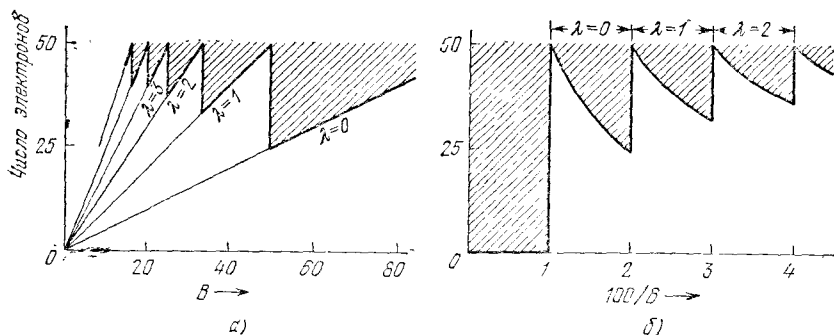


Рис. 10.32. Результаты расчетов для гипотетической двумерной системы в магнитном поле  $B$ , содержащей  $N = 50$  электронов; для  $\xi$  взято значение 0,5. а) Жирные прямые дают число электронов на уровнях, заполненных целиком при данной величине магнитного поля  $B$ . Заштрихованные области дают число электронов на уровнях, занятых частично. Приведенные значения  $\lambda$  — это значения квантового числа для высшего целиком заполненного уровня. Таким образом, при  $B = 40$  мы имеем  $\lambda = 1$ ; это означает, что уровни  $l = 0$  и  $l = 1$  заполнены целиком, а на следующем уровне  $l = 2$  имеется 10 электронов (этот уровень занят частично). При  $B = 50$  на уровне  $l = 2$  электронов нет, он пуст. б) То же, что и на схеме а, но по оси абсцисс отложена величина, пропорциональная обратному полю ( $1/B$ ); тогда периодичность по  $1/B$  очевидна.

заполнены не целиком, а до состояний, которые уже могут принимать электроны<sup>1)</sup>. Поскольку кратность вырождения пропорциональна полю  $B$ , то чем выше напряженность поля, тем ниже величина  $\lambda$ . Распределение электронов показано на рис. 10.32. По мере роста поля  $B$  мы достигнем таких значений  $B$ , при которых  $\lambda$  скачком уменьшается до 1 (см. рис. 10.32). При тех значениях  $B$ , при которых нет уже ни одного, даже частично занятого уровня, имеем:

$$\xi B_\lambda (\lambda + 1) = N. \quad (10.51)$$

Это соотношение означает, что произведение кратности вырождения уровня  $\xi B_\lambda$  на число заполненных уровней  $\lambda + 1$  равно числу частиц  $N$ . Напомним, что  $l = 0$  — разрешенный уровень, который отвечает значению  $+1$  в наборе  $\lambda + 1$ . Соотношение (10.51) можно представить в виде

$$\frac{1}{B_\lambda} = \frac{\xi (\lambda + 1)}{N}. \quad (10.52)$$

Теперь не удивительно, что некоторые свойства системы могут оказаться периодически зависящими от  $1/B$ , как показано на рис. 10.32, б, причем период равен  $\xi/N$ .

<sup>1)</sup> Иначе говоря, квантовое число  $\lambda$  определяется как максимальное в наборе (10.46) значение  $l$ , для которого все состояния заполнены электронами.

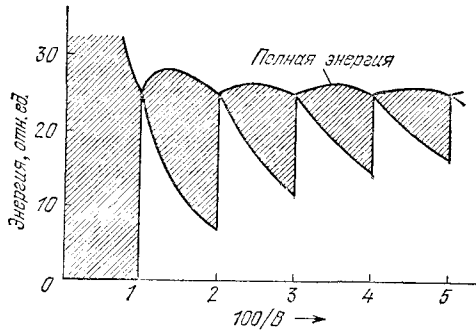


Рис. 10.33. Верхняя кривая — график зависимости полной энергии электронов от  $1/B$ . Осцилляции энергии  $E$  можно определить, измеряя магнитный момент, по определению равный  $-\partial E/\partial B$ . Тепловые и кинетические свойства также осциллируют при изменении  $B$ , поскольку с ростом  $B$  орбитальные уровни последовательно «пересекают» уровень Ферми. Заштрихованные области характеризуют вклад в энергию от уровней, заполненных лишь частично. Параметры системы, на основе которых построен график, те же, что и для графиков на рис. 10.32. Для магнитного поля в качестве единицы взято значение  $B = \hbar\omega_c$ .

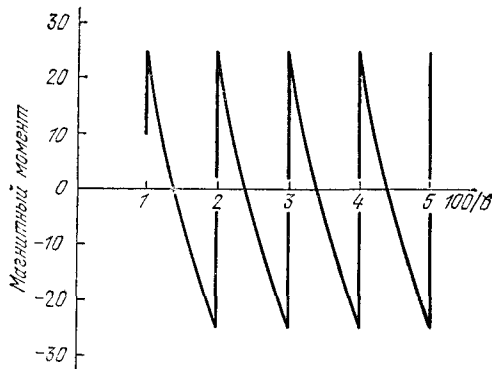


Рис. 10.34. Зависимость магнитного момента от  $1/B$  при абсолютном нуле. Магнитный момент по определению равен  $-\partial E/\partial B$ . Для энергии, описываемой графиком на рис. 10.33, получим для магнитного момента показанную здесь зависимость, которая представляет собой осциллирующую функцию  $1/B$ . Положительные значения магнитного момента отвечают парамагнетизму (см. гл. 15), отрицательные — диамагнетизму. Наличие у электронов спина не учитывается. В образцах с примесями или при конечных температурах амплитуда осцилляций уменьшается, картина частично расплывается, поскольку энергетические уровни становятся уже не так четко выраженными.

Энергия электронов на *целиком занятых* уровнях описывается формулой

$$E_1 = \sum_{l=0}^{\lambda} (\xi B) (\hbar\omega_c) \left( l + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} (\xi B) (\hbar\omega_c) (\lambda + 1)^2, \quad (10.53)$$

где  $\xi B$  — число электронов на любом из уровней, как и в (10.50). Энергия электронов на уровне  $(\lambda + 1)$ , *заполненном частично*, есть

$$E_2 = (\hbar\omega_c) \left( \lambda + \frac{3}{2} \right) [N - (\xi B) (\lambda + 1)], \quad (10.54)$$

где  $\xi B (\lambda + 1)$  — число электронов в нижних занятых состояниях. Полная энергия системы  $N$  электронов равна сумме  $E_1$  и  $E_2$ :

$$E = E_1 + E_2.$$

Отдельные вклады в полную энергию для одного частного случая иллюстрируются графиком на рис. 10.33.

Магнитный момент  $\mu$  системы при абсолютном нуле дается известным термодинамическим соотношением  $\mu = -\partial E / \partial B$ . Магнитный момент системы в частном случае, описываемом рис. 10.33, представляет собой осциллирующую функцию  $1/B$ ; ее график показан на рис. 10.34. Осцилляции магнитного момента газа Ферми при низких температурах как раз и являются эффектом де Хааза — ван Альфена. Из формулы (10.49) видно, что осцилляции отделены одна от другой одинаковыми интервалами значений  $1/B$ , равными  $\Delta(1/B)$ :

$$\Delta(1/B) = \frac{2\pi e}{\hbar c S}, \quad (10.55)$$

где  $S$  — площадь экстремального сечения поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной к направлению поля  $\mathbf{B}$ . «Период»  $\Delta(1/B)$  совпадает с правой частью (10.52) при  $\xi = L^2 e / 2\pi \hbar c$  и  $N = (L/2\pi)^2 S$ . Измеряя величины  $\Delta(1/B)$  для различных направлений поля  $\mathbf{B}$ , можно вычислить площади соответствующих экстремальных сечений  $S$ ; тем самым можно извлечь некоторые сведения относительно формы и размеров поверхности Ферми<sup>1)</sup>.

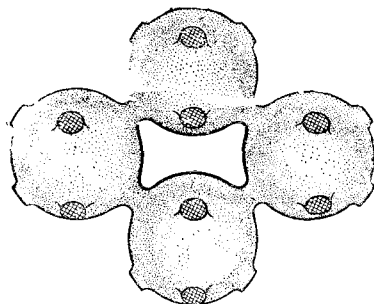
*Пример:* Поверхность Ферми металлического золота. Шенберг установил, что в золоте в весьма широком интервале направлений поля магнитный момент имеет период  $2 \cdot 10^{-9}$  Гс<sup>-1</sup>. Из формулы (10.55) видно, что этот период соответствует экстремальной орбите, имеющей площадь

$$S = \frac{2\pi e}{\hbar c} \frac{1}{\Delta(1/B)} \approx \frac{9,55 \cdot 10^7}{2 \cdot 10^{-9}} \approx 4,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}.$$

Из табл. 7.1 следует, что для золота величина волнового вектора сферы Ферми  $k_F = 1,2 \cdot 10^8$  см<sup>-1</sup>; площадь соответствующего экстремального сечения равна  $4,5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, что в общем согласуется с экспериментальным значением.

<sup>1)</sup> Обсуждение экспериментальных методов и библиографию работ по этому вопросу можно найти в статье Шенберга [18].

Рис. 10.35. Участок поверхности Ферми (такой же, как на рис. 10.26) для металла типа меди или золота. Рисунок иллюстрирует форму орбиты электрона при наличии магнитного поля, известную под названием «собачья кость». Это дыркоподобная орбита: энергия возрастает при переходе к внутренней части орбиты.



Для истинных периодов Шенберг дает следующие величины:  $2,05 \cdot 10^{-9}$  Гс $^{-1}$  для орбиты  $B_{111}$  и  $1,95 \cdot 10^{-9}$  Гс $^{-1}$  для орбиты  $B_{100}$  (схема поверхности Ферми для Au и Cu изображена на рис. 10.35). В направлении [111] в золоте обнаружен также большой период, равный  $6 \cdot 10^{-8}$  Гс $^{-1}$ ; соответствующая ему площадь орбиты равна  $1,6 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$ . Это площадь сечения «шейки», перемычки; орбита вокруг «шейки», обозначенная буквой  $N$ , показана на рис. 10.26. Другая экстремальная орбита, прозванная «собачьей костью», показана на рис. 10.35; площадь ее в случае Au составляет примерно 0,4 от наибольшей площади сечения (через центр «шара»).

Экспериментальные результаты по эффекту де Хааза — ван Альфсна на золоте приведены на рис. 10.36 и 10.37.

К системе СИ в этом примере легко перейти, если опустить  $c$  в выражении для  $S$  и считать период равным  $2 \cdot 10^{-5}$  тесла $^{-1}$ .

#### ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ В МЕТАЛЛАХ С ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

На рис. 10.38 показаны для иллюстрации поверхности Ферми для свободных электронов, построенные для трех металлов, имеющих ГЦК структуру: меди (с одним валентным электроном), кальция (с двумя валентными электронами) и алюминия (с тремя). Поверхности Ферми изображены для случая приведенной зонной схемы. Поверхность Ферми для свободных электронов образуется из сфер радиуса  $k_F$ , который имеет следующие значения:

$$4,90/a \text{ для Cu, } 6,2/a \text{ для Ca, } 7,1/a \text{ для Al;}$$

здесь  $a$  — параметр решетки для кубической ячейки. Эти значения можно получить из формулы (10.38), если учесть валентности этих металлов.

Значение  $k_F$ , для которого сфера почти касается грани первой зоны Бриллюэна, для случая ГЦК решетки равно  $5,45/a$ . Нормаль, проведенная из начала координат к гексагональной грани первой зоны Бриллюэна, есть  $(\pi/a)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$  и по абсолютной величине равна  $\sqrt{3}\pi/a$ . Таким образом, сферы Ферми для свободных электронов для кальция и алюминия выходят за пределы первой зоны Бриллюэна. Из экспериментов по измерению эффекта магнетосопротивления на кальции известно, что электроны действительно «располагаются» и во второй зоне

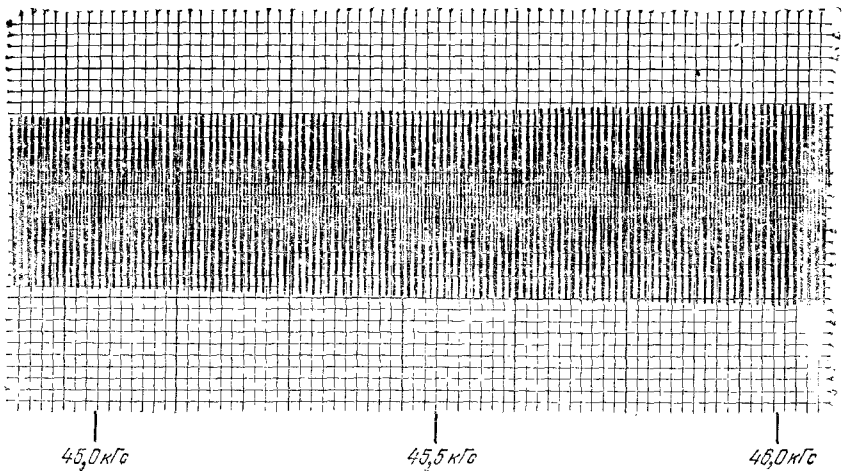


Рис. 10.36. Эффект де Хааза — ван Альфена в золоте при магнитном поле  $B \parallel [110]$ . Осцилляции связаны с движением электронов по замкнутым орбитам типа «собачей кости» (см. рис. 10.35). Регистрируемый сигнал пропорционален второй производной магнитного момента по полю. Приведенная кривая получена при  $T = 1,2^\circ\text{K}$  методом модуляции поля в сверхпроводящем соленоиде с высокой степенью однородности поля. (I. M. Templeton.)

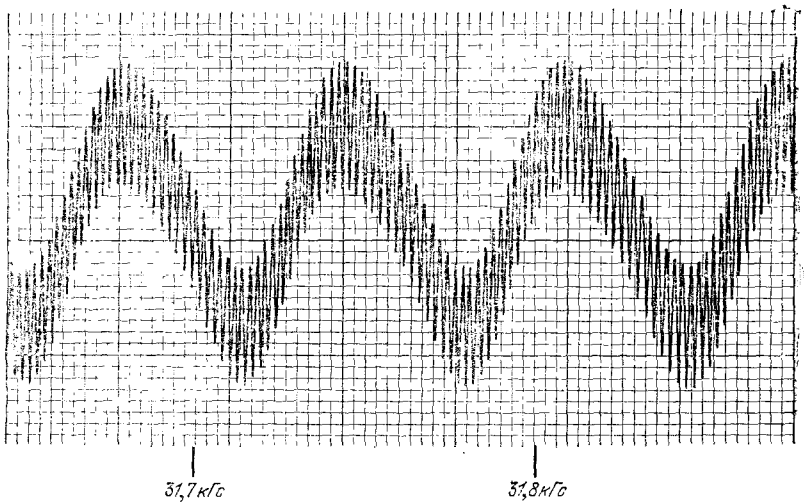


Рис. 10.37. Эффект де Хааза — ван Альфена в золоте при магнитном поле  $B \parallel [111]$ . Кривая показывает осцилляции, обусловленные движением по орбитам максимального сечения (через центр «шара»), — тонкая структура с малым периодом. На эту картину накладываются осцилляции с большим периодом, обусловленные движением по орбитам сечения «шейки» перемычки. Эти орбиты обозначены на рис. 10.26 буквами  $B$  и  $N$  соответственно. (I. M. Templeton.)



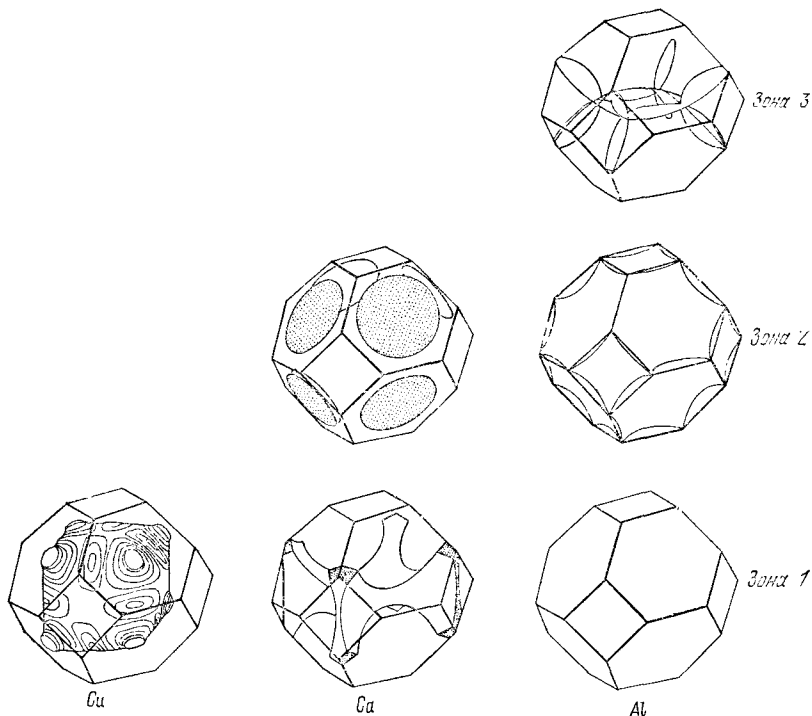


Рис. 10.38. Поверхности Ферми для металлов с ГЦК структурой (случай свободных электронов), когда на элементарную ячейку приходится один (Cu), два (Ca) и три (Al) валентных электрона. Показано, что поверхность Ферми для Cu для согласования с экспериментальными данными получилась в результате деформации сферы. Вторая зона Бриллюэна для Ca содержит лишь малые полости с электронами («пузырьки»), а вторая зона для Al почти целиком заполнена электронами. Сложная структура поверхности Ферми в первой зоне для Ca и в третьей зоне для Al показана лишь частично. Для обоих случаев показано, что в одной и той же зоне характер поверхностей одинаков и они ориентированы так, что все три поверхности имеют кубическую симметрию. (Из статьи Макинтоша [19].)

Бриллюэна, оставляя соответствующее число дырок в первой зоне.

Сфера Ферми для свободных электронов в алюминии содержит в себе всю первую зону Бриллюэна и перекрывается со второй и третьей зонами Бриллюэна. В третьей зоне поверхность Ферми имеет довольно сложный вид, хотя построена она из частей сферы Ферми для свободных электронов. Модель свободных электронов также дает небольшие «карманы» дырок в третьей зоне, но если потенциал решетки берется так, чтобы учесть эти «пустоты», то электроны добавляются в третью зону. Общие свойства предсказываемой поверхности Ферми для алюминия вполне хорошо подтверждаются опытом [20].

## РЕЗЮМЕ <sup>1)</sup>

1. Любая поверхность Ферми есть поверхность постоянной энергии  $\epsilon_F$  в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Поверхность Ферми при абсолютном нуле отделяет заполненные электронами состояния от незанятых состояний. Обычно строить поверхность Ферми лучше всего в схеме приведенных зон, однако характер связности поверхности нагляднее виден в периодической зонной схеме.

2. Движение волнового пакета, связанного с волновым вектором  $\mathbf{k}$ , описывается уравнением движения

$$\mathbf{F} = \hbar (d\mathbf{k}/dt), \text{ где } \mathbf{F} \text{ — внешняя сила.}$$

Движение в обычном пространстве можно описывать при помощи групповой скорости

$$\mathbf{v}_g = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k}).$$

Рассмотрение движения в  $\mathbf{k}$ -пространстве при наличии магнитного поля приводит к необходимости различать орбиты трех типов: электронные, дырочные и открытые орбиты. Эффективная масса  $m^*$  электрона с данным  $\mathbf{k}$  определяется выражением

$$\left( \frac{1}{m^*} \right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_\mu \partial k_\nu}.$$

Чем меньше энергетическая щель (чем уже запрещенная зона), тем меньше  $|m^*|$  вблизи щели.

3. Если в кристалле имеется одна дырка, это значит, что он имеет одно свободное (незанятое) электронное состояние в заполненной (если не учитывать это единственное исключение) энергетической зоне. Свойства дырки те же, что и системы из  $(N-1)$  электронов:

а) Если электрон покинул состояние, где он имел волновой вектор  $\mathbf{k}_e$ , то образовавшаяся дырка имеет волновой вектор

$$\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e.$$

б) Скорость изменения вектора  $\mathbf{k}_h$  во внешнем поле требует, чтобы дырке был приписан положительный заряд:  $e_h = e = -e_e$ , и, следовательно движение дырки описывается уравнением

$$\frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = e \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_h \times \mathbf{B} \right).$$

в) Если  $\mathbf{v}_e$  — скорость электрона, которую он имел в состоянии  $\mathbf{k}_e$ , то скорость, которую следует приписать дырке с волновым вектором  $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e$ , равна

$$\mathbf{v}_h = \mathbf{v}_e.$$

<sup>1)</sup> Все выражения даются в единицах СГС.

г) Энергия дырки, отсчитываемая от начала энергетической шкалы, для заполненной зоны положительна и равна

$$\epsilon_h(\mathbf{k}_h) = -\epsilon(\mathbf{k}_e).$$

д) Эффективная масса дырки противоположна по знаку эффективной массе электрона для той же точки энергетической зоны:

$$m_h = -m_e.$$

4. Наличие связи в простых металлах объясняется понижением энергии состояния  $\mathbf{k} = 0$  зоны проводимости, когда накладываемые на волновую функцию граничные условия изменяются от шредингеровских (для свободного атома) до вигнер-зейтцевских (в кристалле).

5. Мерой периодичности по  $1/B$  в эффекте де Хааза — ван Альфена является площадь сечения поверхности Ферми  $S$  в  $\mathbf{k}$ -пространстве; это сечение берется перпендикулярно к направлению магнитного поля  $\mathbf{B}$ :

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c S}.$$

## ЗАДАЧИ

**10.1. Зоны Бриллюэна прямоугольной решетки.** Построить первую и вторую зоны Бриллюэна для простой прямоугольной решетки (в случае двух измерений); считать постоянные решетки равными  $a$  и  $b = 3a$ .

**10.2. Зоны Бриллюэна плоской квадратной решетки.** а) Построить четвертую зону Бриллюэна плоской квадратной решетки.

б) Для поверхности Ферми, изображенной на рис. 10.2, приближенно найти в приведенной зоне вид той части поверхности Ферми, которая лежит в четвертой зоне. Указать область, заполненную электронами.

**10.3. Гексагональная плотноупакованная структура.** Рассмотрим первую зону Бриллюэна кристалла с простой гексагональной решеткой (для случая трех измерений); постоянные решетки пусть равны  $a$  и  $c$  (см. задачу 2.2). Обозначим через  $\mathbf{G}_c$  наименьший вектор обратной решетки, параллельный оси  $c$  кристаллической решетки.

а) Показать, что для гексагональной плотноупакованной структуры фурье-компонента  $U(\mathbf{G}_c)$  кристаллического потенциала  $U(\mathbf{r})$  равна нулю.

б) Выяснить, равна ли нулю также компонента  $U(2\mathbf{G}_c)$ .

в) Установить, возможен ли в принципе диэлектрик из двухвалентных атомов, размещенных в узлах простой гексагональной решетки.

г) Почему невозможен диэлектрик из одновалентных атомов, размещенных в гексагональной плотноупакованной кристаллической решетке?

**10.4. Зоны Бриллюэна двумерного металла из двухвалентных атомов.** Двумерный металл в виде квадратной решетки имеет по два электрона проводимости на атом. В приближении почти свободных электронов определить (сколь возможно аккуратно) энергетические «поверхности» для электронов и дырок. Выбрать для электронов такую зонную схему, в которой поверхность Ферми оказывается замкнутой.

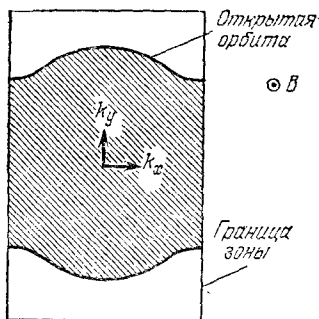


Рис. 10.39. Открытая орбита в зоне Бриллюэна тетрагональной решетки.

**10.5. Свойства дырок.** Энергия вблизи верхнего края валентной зоны дается соотношением  $\epsilon_k = -1 \cdot 10^{-20} k^2$  эрг. Один из электронов покидает состояние  $k = 1 \cdot 10^7 \hat{k}_x$  см<sup>-1</sup>. Пусть все остальные состояния остаются занятыми.

- Определить знак заряда и величину эффективной массы дырки.
- Определить направление и величину волнового вектора дырки.
- Каков импульс дырки в кристалле?
- Какова скорость дырки?
- Оценить энергию дырки, отсчитывая ее от потолка валентной зоны.
- Какова величина электрического тока, связанного с движением дырки?

**10.6. Открытые орбиты.** Открытая орбита в одновалентном тетрагональном металле соединяет противоположные граничные поверхности зоны Бриллюэна (рис. 10.39). Эти поверхности находятся на расстоянии  $G = 2 \cdot 10^8$  см<sup>-1</sup>. Магнитное поле  $B = 10^3$  Гс  $= 10^{-1}$  тесла перпендикулярно к плоскости открытой орбиты.

- Каков порядок величины периода вращения в  $k$ -пространстве? Положить  $v \approx 10^8$  см/сек.
- Описать в обычном (координатном) пространстве движение электрона по этой орбите при наличии магнитного поля.

**10.7. Энергия связи в случае прямоугольной потенциальной ямы.** а) Найти выражение для энергии связи электрона в одиночной прямоугольной потенциальной яме глубиной  $U_0$  и шириной  $a$ . (Это одна из простейших стандартных задач элементарной квантовой механики.) Сделать предположение о том, что решение обладает симметрией относительно середины ямы.

б) Найти численное значение энергии связи, выразив результат через  $U_0$ , для частного случая  $|U_0| = 2\hbar^2/ma^2$  и сравнить с соответствующим предельным значением для модели, показанной на рис. 10.18.

**10.8. Циклотронный резонанс в случае сферической поверхности Ферми.** Исходя из результата (10.40), показать, что период циклотронного резонанса для частицы на сферической поверхности Ферми не зависит от величины  $k_B$  (проекция вектора  $k$  на направление магнитного поля  $B$ ).

**10.9. Период осцилляций эффекта де Хааза — ван Альфена у калия.** а) Вычислить период  $\Delta(1/B)$ , ожидаемый для калия согласно модели свободных электронов.

б) Какова в обычном (координатном) пространстве площадь экстремальной орбиты для  $B = 10$  кГс  $= 1$  тесла?