

## Зоны Бриллюэна и симметрия кристалла

Мы уже видели, что собственные значения энергии электрона, находящегося в периодическом поле, периодичны в обратной решетке, т. е.

$$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}.$$

Поэтому для однозначной нумерации этих собственных значений следует ограничить область изменения  $\mathbf{k}$  пределами примитивной ячейки обратной решетки. Примитивную ячейку можно

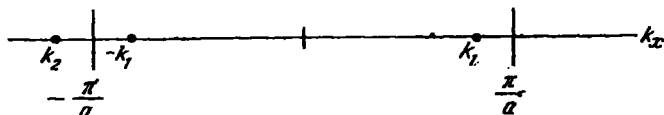


Рис. 10.1. Зона Бриллюэна одномерной решетки.

выбрать различными способами, но обычно в качестве граней этой ячейки берут плоскости, которые делят пополам линии, соединяющие точку  $\mathbf{k}=0$  с ближайшими узлами обратной решетки. Такая ячейка называется первой зоной Бриллюэна, или просто зоной Бриллюэна. В дальнейшем мы будем считать, что векторы  $\mathbf{k}$  приведены к этой зоне (если не оговорено обратное). Зона Бриллюэна одномерной решетки показана на рис. 10.1, квадратной решетки — на рис. 10.2, простой кубической решетки — на рис. 10.3, объемноцентрированной кубической — на рис. 10.5, гранецентрированной кубической — на рис. 10.7. Построение этих зон описано в книге [1].

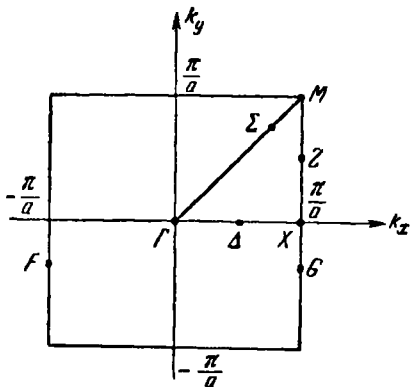


Рис. 10.2. Зона Бриллюэна квадратной решетки.

Точечная группа симметрии  $4mm$ .

Гамильтониан периодического поля кристалла обладает определенными свойствами симметрии, которые легче всего рассматривать методами элементарной теории групп. Читатель, не

знакомый с теорией групп, может почерпнуть необходимые сведения из книги Ландау и Лифшица [2]. Скромная цель настоящей главы — дать возможность читателю, вооруженному знанием теории точечных групп симметрии и их представлений, применить свои познания для изучения важных свойств сим-

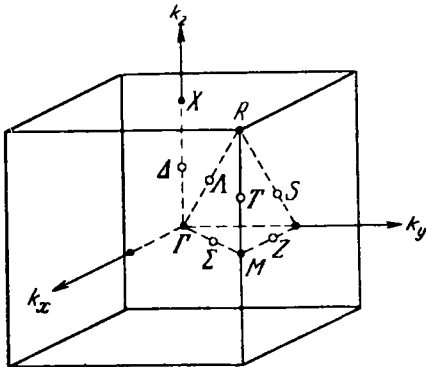


Рис. 10.3. Зона Бриллюэна простой кубической решетки.

Показаны особые точки.

метрии зоны Бриллюэна. Мы приведем также (в виде таблиц) некоторые часто используемые результаты. При обсуждении свойств симметрии спин сначала не учитывается, а затем вводится в рассмотрение.

Группа  $G$  гамильтониана кристалла состоит из пространственной группы структуры кристалла и операции обращения времени. Напомним, что решетка и, следовательно, гамильтониан кристалла инвариантны относительно всех трансляций вида

$$T\mathbf{x} = \mathbf{x} + \mathbf{t}, \quad (10.1)$$

где  $\mathbf{t}$  — вектор прямой решетки, т. е.

$$\mathbf{t} = l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c} \quad (l, m, n — \text{целые числа}); \quad (10.2)$$

$\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  — базисные векторы примитивной ячейки. Тогда для блоховской функции имеем

$$T\varphi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}} \varphi_{\mathbf{k}}, \quad (10.3)$$

т. е. функции  $\varphi_{\mathbf{k}}$  преобразуются по одномерным представлениям группы трансляций и им соответствуют собственные значения  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}}$ . Сначала ограничимся лишь теми кристаллическими структурами, которые отвечают решеткам Браве. Другими словами, исключим из рассмотрения пространственные группы, содержащие винтовые оси или плоскости скольжения<sup>1)</sup>. Кристаллографическая классификация структур приведена в книге [1].

Сейчас мы рассмотрим операции точечной группы  $R$ . Пусть  $P_R$  — один из операторов этой группы. Результат его действия

<sup>1)</sup> Детальное рассмотрение этих пространственных групп проведено в [3—5].

на функцию  $f(\mathbf{x})$  определяется следующим образом:

$$P_R f(\mathbf{x}) \equiv f(R^{-1}\mathbf{x}), \quad (10.4)$$

где  $R$  — какое-то вещественное ортогональное преобразование.

Вращение  $R$  преобразует блоховскую функцию  $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  в новую функцию  $\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x})$ , где  $\mathbf{k}'$  получается из  $\mathbf{k}$  операцией вращения  $R$ , произведенной в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Этот результат становится интуитивно очевидным, если заметить, что  $\mathbf{k} \cdot R^{-1}\mathbf{x} = \mathbf{x} \cdot R\mathbf{k}$ .

**Теорема.** Если  $\varphi_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x})$  есть решение волнового уравнения, то  $\varphi_{R[\mathbf{k}]}(\mathbf{x})$  служит решением, соответствующим той же энергии, при условии, что  $R$  есть один из элементов группы симметрии уравнения Шредингера.

*Доказательство.* Мы имеем

$$\varphi_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot R^{-1}\mathbf{x}) u_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x}) = \exp(iR[\mathbf{k}] \cdot \mathbf{x}) u_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x}). \quad (10.5)$$

Функция  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  служит решением уравнения

$$\left\{ \frac{1}{2m} (p^2 + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + k^2) + V(\mathbf{x}) \right\} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \lambda_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (10.6)$$

а  $u_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x})$  — решением уравнения

$$\left\{ \frac{1}{2m} (p^2 + 2\mathbf{k} \cdot R^{-1}\mathbf{p} + k^2) + V(\mathbf{x}) \right\} u_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x}) = \lambda_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x}). \quad (10.7)$$

Мы воспользовались здесь соотношениями

$$V(R^{-1}\mathbf{x}) = V(\mathbf{x}) \quad (10.8)$$

и

$$R^{-1}\mathbf{p} \cdot R^{-1}\mathbf{p} = p^2. \quad (10.9)$$

Замечая, что

$$R[\mathbf{k}] \cdot \mathbf{p} = \mathbf{k} \cdot R^{-1}[\mathbf{p}] \quad (10.10)$$

и

$$R[\mathbf{k}] \cdot R[\mathbf{k}] = k^2, \quad (10.11)$$

приходим к выводу, что  $\varphi_{R[\mathbf{k}]}(\mathbf{x})$  и  $\varphi_{\mathbf{k}}(R^{-1}\mathbf{x})$  суть решения одного и того же уравнения и что они соответствуют одной и той же энергии. Отметим, что  $\varphi_{R[\mathbf{k}]}(\mathbf{x})$  является собственной функцией оператора  $T$  трансляции решетки; соответствующее собственное значение равно  $\exp(iR[\mathbf{k}] \cdot \mathbf{t})$ .

Мы можем, следовательно, получить представление группы  $R$ , действуя оператором  $R$  на векторы  $\mathbf{k}$  в  $\mathbf{k}$ -пространстве или оператором  $R^{-1}$  на векторы  $\mathbf{x}$  в реальном пространстве. Если

каждому  $\mathbf{k}$  соответствует только одна функция  $\varphi_{\mathbf{k}}$ , то (10.4) можно заменить соотношением

$$P_R \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \varphi_{R|\mathbf{k}|}(\mathbf{x}). \quad (10.12)$$

Если точечная группа  $R$  состоит из  $n$  элементов, то набор функций  $\varphi_{\mathbf{k}}$ , описывающих одно и то же вырожденное состояние, определяет (для неособых значений  $\mathbf{k}$ )  $n$ -мерное представление группы симметрии уравнения Шредингера.

Если некоторый вектор  $\mathbf{k}_0$  инвариантен относительно некоторых операций  $R'$ , образующих подгруппу группы  $R$ , т. е.  $\mathbf{k}_0 = R' \mathbf{k}_0$ , то эти операции составляют группу симметрии вектора  $\mathbf{k}_0$ . Другими словами, если существуют элементы симметрии, оставляющие выбранный волновой вектор неизменным, то эти элементы симметрии образуют группу, которая называется *группой* данного волнового вектора. Ввиду периодичности обратной решетки мы считаем  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  (где  $\mathbf{G}$  — вектор обратной решетки) *одним и тем же* волновым вектором, а не просто эквивалентными векторами. Это утверждение находится в согласии со способом подсчета числа состояний (см. гл. 1). Предположим, что состояния  $\varphi_{\mathbf{k}\mu}$  с заданным  $\mathbf{k}$  вырождены по энергии. Тогда операции группы вектора  $\mathbf{k}$  преобразуют функции  $\varphi_{\mathbf{k}\mu}$  в функции  $\varphi_{\mathbf{k}\lambda}$  с тем же  $\mathbf{k}$ ; в таком случае говорят, что функции  $\varphi$  осуществляют представление группы вектора  $\mathbf{k}$ . Такое представление называют *малым представлением*.

Рассмотрим сначала тривиальный пример одномерной решетки с постоянной  $a$ ; соответствующая зона Бриллюэна показана на рис. 10.1. Первая зона Бриллюэна ограничена точками  $-\pi/a$  и  $\pi/a$ . Если потенциал  $V(x)$  четен, т. е.  $V(-x) = V(x)$ , то группа симметрии гамильтониана содержит операцию отражения в плоскости, проходящей через начало координат, и векторы  $\mathbf{k}_1$  и  $-\mathbf{k}_1$  соответствуют одной и той же энергии. Операцию отражения в плоскости, перпендикулярной к оси  $x$ , мы будем обозначать символом  $m_x$ .

В данном примере особыми точками в  $\mathbf{k}$ -пространстве будут точки  $-\pi/a$  и  $\pi/a$ . Они отличаются друг от друга на вектор обратной решетки  $2\pi/a$  и, следовательно, *тождественны* во всех отношениях. Отсюда следует, что

$$m_x \left[ \frac{\pi}{a} \right] = -\frac{\pi}{a} \equiv \frac{\pi}{a}, \quad (10.13)$$

т. е. точка  $(\pi/a)$  инвариантна относительно  $m_x$ . Операции  $E$  и  $m_x$  ( $E$  есть тождественное преобразование) образуют группу волнового вектора  $(\pi/a)$ . Представления этой группы одномерны и тривиальны; они либо четны, либо нечетны относительно  $m_x$ ,

т. е.  $\varphi_{\pi/a} = \pm \varphi_{-\pi/a}$ ; они имеют вид либо

$$\varphi_{\pi/a} = \sin(\pi x/a) u_{\pi/a}(x), \quad (10.14)$$

либо

$$\varphi_{\pi/a} = \cos(\pi x/a) u_{\pi/a}(x). \quad (10.15)$$

Мы видим, что на границах зоны Бриллюэна бловские функции описывают стоячие волны. Функции  $u$  в (10.14) и (10.15) не обязательно одинаковы, поскольку они принадлежат разным представлениям и соответствуют различным значениям энергии.

Отметим другую особенность границы зоны Бриллюэна. Точка  $k_2 = k_1 - (2\pi/a)$  совпадает с точкой  $k_1$ , поскольку они различаются лишь на вектор обратной решетки. Напомним также, что значения  $\pm k_1$  соответствуют одной и той же энергии. Поэтому для энергий выполняется равенство

$$\varepsilon(k_1) = \varepsilon(k_2) = \varepsilon(-k_1). \quad (10.16)$$

Если мы устремим  $k_1$  к  $(\pi/a)$ , то  $k_2$  будет стремиться к  $-(\pi/a)$ , так что

$$\lim_{\delta \rightarrow +0} \varepsilon\left(\frac{\pi}{a} - \delta\right) = \lim_{\delta \rightarrow +0} \varepsilon\left(-\frac{\pi}{a} - \delta\right) = \lim_{\delta \rightarrow +0} \varepsilon\left(-\frac{\pi}{a} + \delta\right). \quad (10.17)$$

Это означает, что энергия — четная функция в окрестности точек  $\pm(\pi/a)$ , откуда следует, что в точках  $\pm(\pi/a)$

$$\frac{\partial}{\partial k} \varepsilon(k) = 0. \quad (10.18)$$

**Квадратная решетка.** Зона Бриллюэна для квадратной решетки показана на рис. 10.2. Точечная группа симметрии этой решетки обозначается символом  $4mm$  и содержит ось симметрии четвертого порядка, через которую проходят две совокупности плоскостей зеркальной симметрии: одна совокупность образована плоскостями симметрии  $m_x$  и  $m_y$ , другая — двумя диагональными плоскостями, обозначаемыми символами  $m_d$ ,  $m_{d'}$ . Элементы симметрии такого плоского кристалла рассмотрены в книге [1].

В зоне Бриллюэна квадратной решетки существует шесть типов особых точек и линий — это точки  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $X$  и линии  $\Delta$ ,  $Z$ ,  $\Sigma$ . Точка  $\Gamma$ , которой соответствует  $k=0$ , при всех операциях точечной группы преобразуется в самое себя. Точка  $M$  при этих операциях либо остается на месте, либо переходит в другие вершины квадрата. Вершины соединены друг с другом векторами обратной решетки и, следовательно, все четыре вершины представляют *одну* точку. Это означает, что точка  $M$  преобразуется в самое себя. Точка  $X$  инвариантна относительно операций  $2_z$ ,  $m_x$ ,  $m_y$ , поскольку отражение  $m_x$  и

поворот  $2_z$  переводят точку  $(\pi/a)$  в тождественную ей точку  $(-\pi/a)$ .

Особые линии  $\Sigma$ ,  $\Delta$  и  $Z$  инвариантны по отношению к отражениям  $m_d$ ,  $m_y$  и  $m_x$ . Инвариантность линии  $Z$  относительно  $m_x$  следует из того, что эта операция переводит каждую точку прямой  $Z$  в точку, соединенную с ней вектором обратной решетки. Так, точки  $G$  и  $F$ , переходящие одна в другую при зеркальном отражении  $m_x$ , отличаются на вектор обратной решетки  $(2\pi/a, 0, 0)$ . Легко видеть, что в случае квадратной решетки к каждой точке границы зоны Бриллюэна применимы соотношения (10.17), так что всюду на границе зоны справедливо соотношение  $\text{grad}_k \epsilon = 0$ . Это поведение энергии однозначно вытекает из наличия плоскости зеркальной симметрии; указанное соотношение не выполняется, например, для граней (111) границиентрированного кубического кристалла (см. ниже рис. 10.7), поскольку в нем отсутствует плоскость симметрии, перпендикулярная направлению [111].

Таблица 10.1

Характеры малых представлений особых точек и линий квадратной решетки

$\Gamma, M$	$E$	$2_z$	$4_z, 4_z^3$	$m_x, m_y$	$m_d, m_d'$	$\Gamma, M$	$E$	$2_z$	$4_z, 4_z^3$	$m_x, m_y$	$m_d, m_d'$
$\Gamma_1, M_1$	1	1	1	1	1	$\Gamma_4, M_4$	1	1	-1	-1	1
$\Gamma_2, M_2$	1	1	1	-1	-1	$\Gamma_5, M_5$	2	-2	0	0	0
$\Gamma_3, M_3$	1	1	-1	1	-1						

$X$	$E$	$2_z$	$m_x$	$m_y$
$X_1$	1	1	1	1
$X_2$	1	1	-1	-1
$X_3$	1	-1	1	-1
$X_4$	1	-1	-1	1

$\Delta$	$E$	$m_y$
$\Sigma$	$E$	$m_d$
$Z$	$E$	$m_x$
$\Delta_1, \Sigma_1, Z_1$	1	1
$\Delta_2, \Sigma_2, Z_2$	1	-1

В табл. 10.1 приведены характеры представлений для особых точек и линий квадратной решетки. Оказывается удобным описывать энергетическую зону, указывая соответствующие ей неприводимые представления в особых точках, например  $\Gamma_5 \Delta_1 X_4 Z_2 M_5 \Sigma_1$ .

**Соотношения совместности.** В пределах одной энергетической зоны представления в особых точках и линиях не являются полностью независимыми. Эти представления должны быть со-

вместными. Предположим, что линии  $Z$  соответствует представление  $Z_2$ , так что состояния на линии  $Z$  будут нечетными относительно операции отражения  $m_x$ . Указанное представление в точке  $X$ , лежащей на линии  $Z$ , несовместно с представлениями  $X_1, X_3$ , которые четны относительно  $m_x$ ;  $Z_2$  несовместно также с представлениями  $M_1$  и  $M_3$ , поскольку они тоже четны по отношению к  $m_x$ . Заслуживает внимания представление  $M_5$ : оно приводимо относительно группы  $E, m_x$  и распадается на  $Z_1$  и  $Z_2$ , поэтому  $M_5$  совместно с  $Z_1$  и  $Z_2$ . Легко получить все соотношения совместности для квадратной решетки; они приведены в табл. 10.2.

Т а б л и ц а 10.2

Соотношения совместности  
для квадратной решетки

Представление	Совместно с представлениями
$\Delta_1$ $\Delta_2$	$\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_5; X_1, X_4$ $\Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5; X_2, X_3$
$\Sigma_1$ $\Sigma_2$	$\Gamma_1, \Gamma_4, \Gamma_5; M_1, M_4, M_5$ $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_5; M_2, M_3, M_5$
$Z_1$ $Z_2$	$X_1, X_3; M_1, M_3, M_5$ $X_2, X_4; M_2, M_4, M_5$

**Простая кубическая решетка.** Полная точечная группа симметрии куба записывается в виде  $4/m\bar{3}2/m$ . В кубе имеются четыре особые точки  $R, M, X, \Gamma$  и пять особых линий  $\Delta, S, T, \Sigma, Z$  (рис. 10.3).

**Точки  $\Gamma$  и  $R$ .** Точка  $\Gamma$  находится в центре зоны Бриллюэна и, очевидно, преобразуется в самое себя при всех операциях группы куба. Точка  $R$ , находящаяся в вершине куба, соединена с другими вершинами векторами обратной решетки, и, следовательно, все восемь вершин представляют одну точку. При преобразованиях группы куба эти восемь вершин переходят друг в друга. Поэтому точкам  $R$  и  $\Gamma$  соответствуют одни и те же представления, приведенные в табл. 10.3 (эта таблица имеется в любом учебнике по теории групп). Об упоминаемой в этой таблице точке  $H$  будет сказано при рассмотрении объемноцентрированной решетки.

В табл. 10.4 приведены различные обозначения для представлений группы куба, а также базисные функции наинизшего

Таблица 10.3

Характеры малых представлений точек  $\Gamma$ ,  $R$ ,  $H$ 

	$E$	$4^2$	$4$	$2$	$3$	$I$	$I4^2$	$I4$	$I2$	$I3$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
$\Gamma_{12}$	2	2	0	0	-1	2	2	0	0	-1
$\Gamma'_{15}$	3	-1	1	-1	0	3	-1	1	-1	0
$\Gamma'_{25}$	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0
$\Gamma'_1$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma'_2$	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
$\Gamma'_{12}$	2	2	0	0	-1	-2	-2	0	0	1
$\Gamma'_{15}$	3	-1	1	-1	0	-3	1	-1	1	0
$\Gamma'_{25}$	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0

Таблица 10.4

Типы симметрии в точках  $\Gamma$ ,  $R$ ,  $H$  кубических решеток

Обозначения *)			Базисные функции
БСВ	ЛБ	Хим.	
$\Gamma_1$	$\alpha$	$A_{1g}$	1
$\Gamma_2$	$\beta'$	$A_{2g}$	$x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)$
$\Gamma_{12}$	$\gamma$	$E_g$	$\left\{ z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2), (x^2 - y^2) \right\}$
$\Gamma'_{15}$	$\delta'$	$T_{1g}$	$\{xy(x^2 - y^2), yz(y^2 - z^2), zx(z^2 - x^2)\}$
$\Gamma'_{25}$	$\epsilon$	$T_{2g}$	$\{xy, yz, zx\}$
$\Gamma'_1$	$\alpha'$	$A_{1u}$	$xyz[x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)]$
$\Gamma'_2$	$\beta$	$A_{2u}$	$xyz$
$\Gamma'_{12}$	$\gamma'$	$E_u$	$\left\{ xyz \left[ z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2) \right], xyz(x^2 - y^2) \right\}$
$\Gamma'_{15}$	$\delta$	$T_{1u}$	$\{x, y, z\}$
$\Gamma'_{25}$	$\epsilon'$	$T_{2u}$	$\{z(x^2 - y^2), x(y^2 - z^2), y(z^2 - x^2)\}$

\*) Принятые сокращения: БСВ — обозначения, составленные из первых букв фамилий авторов работы [7]; ЛБ — обозначения, составленные из первых букв фамилий авторов работы [6]; Хим. — обозначения, принятые в большинстве работ по химии, а также в книге Хейне [4].



порядка, которые преобразуются согласно этим представлениям. Вместо  $x, y, z$  мы с тем же успехом можем писать  $k_x, k_y, k_z$ . Базисные функции более высокого порядка можно найти в статье [6].

*Точки X и M.* Точка, эквивалентная точке X, лежит на пересечении оси  $k_z$  с нижней гранью куба. Точке M эквивалентны три точки, расположенные на пересечениях плоскости  $k_x k_y$  с вертикальными ребрами куба; точки X и M имеют одни и те же элементы симметрии,  $4/m\bar{3}m$ . Соответствующие представления и типы симметрии приведены в табл. 10.5. Таблицы характеров можно найти в [3, 7].

Таблица 10.5

Типы симметрии точек X и M кубических решеток (отнесенные к оси z)

Представления	Базисные функции	Представления	Базисные функции
$X_1, M_1$	1	$X'_1, M'_1$	$xyz(x^2 - y^2)$
$X_2, M_2$	$x^2 - y^2$	$X'_2, M'_2$	$xyz$
$X_3, M_3$	$xy$	$X'_3, M'_3$	$z(x^2 - y^2)$
$X_4, M_4$	$xy(x^2 - y^2)$	$X'_4, M'_4$	$z$
$X_5, M_5$	$\{yz, zx\}$	$X'_5, M'_5$	$\{x, y\}$

*Точки на линиях Δ и T.* Точка на линии T эквивалентна трем другим точкам, расположенным на вертикальных ребрах куба. Соответствующая точечная группа симметрии записывается в виде  $4mt$ ; такая же группа соответствует и точке на линии Δ. Ниже приведены базисные функции, отнесенные к оси z:

$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\Delta'_2$	$\Delta'_1$	$\Delta_5$
1	$x^2 - y^2$	$xy$	$xy(x^2 - y^2)$	$\{x, y\}$

*Точка на линии Λ.* Соответствующая точечная группа симметрии записывается в виде  $3m$ . Базисные функции, отнесенные к оси [111], имеют следующий вид:

$\Lambda_1$	$\Lambda_2$	$\Lambda_3$
1	$xy(x - y) + yz(y - z) + zx(z - x)$	$\{(x - z), (y - z)\}$

Точке на линии  $F$  соответствует та же группа, что и точке на  $\Lambda$ .

Точки на линиях  $\Sigma$  и  $S$ . Соответствующие группы голоморфны группе  $2m$ . Базисные функции, отнесенные к прямой  $k_x = k_y$ ,  $k_z = 0$ , имеют вид

$\Sigma_1$	$\Sigma_2$	$\Sigma_3$	$\Sigma_4$
1	$z(x-y)$	$z$	$x-y$

Точка на линии  $Z$ . Элементами симметрии соответствующего вектора являются две плоскости симметрии и одна ось симметрии второго порядка.

Базисные функции, отнесенные к оси  $z$ , имеют вид

$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$
1	$yz$	$y$	$z$

Представления, соответствующие точкам  $G$ ,  $K$ ,  $U$  и  $D$ , такие же, как и у точки на линии  $Z$ .

Соотношения совместности для простой кубической решетки приведены в табл. 10.6.

Таблица 10.6

Соотношения совместности для простой кубической решетки

$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_{12}$	$\Gamma'_{15}$	$\Gamma'_{25}$	$\Gamma'_1$	$\Gamma'_2$	$\Gamma'_{12}$	$\Gamma_{15}$	$\Gamma_{25}$
$\Delta_1$ $\Lambda_1$ $\Sigma_1$	$\Delta_2$ $\Lambda_2$ $\Sigma_4$	$\Delta_1\Delta_2$ $\Lambda_3$ $\Sigma_1\Sigma_4$	$\Delta'_1\Delta_5$ $\Lambda_2\Lambda_3$ $\Sigma_2\Sigma_3\Sigma_4$	$\Delta'_2\Delta_5$ $\Lambda_1\Lambda_3$ $\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_3$	$\Delta'_1$ $\Lambda_2$ $\Sigma_2$	$\Delta'_2$ $\Lambda_1$ $\Sigma_3$	$\Delta'_1\Delta'_2$ $\Lambda_3$ $\Sigma_2\Sigma_3$	$\Delta_1\Delta_5$ $\Lambda_1\Lambda_3$ $\Sigma_1\Sigma_3\Sigma_4$	$\Delta_2\Delta_5$ $\Lambda_2\Lambda_3$ $\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_4$

$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X'_1$	$X'_2$	$X'_3$	$X'_4$	$X'_5$
$\Delta_1$ $Z_1$ $S_1$	$\Delta_2$ $Z_1$ $S_4$	$\Delta'_2$ $Z_4$ $S_1$	$\Delta'_1$ $Z_4$ $S_4$	$\Delta_5$ $Z_2Z_3$ $S_2S_3$	$\Delta'_1$ $Z_2$ $S_2$	$\Delta'_2$ $Z_2$ $S_3$	$\Delta_2$ $Z_3$ $S_2$	$\Delta_1$ $Z_3$ $S_3$	$\Delta_5$ $Z_1Z_4$ $S_1S_4$

Продолжение табл.

$M_1$	$M_2$	$M_3$	$M_4$	$M_5$	$M'_1$	$M'_2$	$M'_3$	$M'_4$	$M'_5$
$\Sigma_1$	$\Sigma_4$	$\Sigma_1$	$\Sigma_4$	$\Sigma_2\Sigma_3$	$\Sigma_2$	$\Sigma_3$	$\Sigma_2$	$\Sigma_3$	$\Sigma_1\Sigma_4$
$Z_1$	$Z_1$	$Z_3$	$Z_3$	$Z_2Z_4$	$Z_2$	$Z_2$	$Z_4$	$Z_4$	$Z_1Z_3$
$T_1$	$T_2$	$T_2$	$T_1$	$T_5$	$T_1$	$T_2$	$T_2$	$T_1$	$T_5$

**Классификация состояний типа плоских волн в пустой решетке.** В гл. 13, посвященной расчету энергетических зон, мы установим причины, по которым последовательность зон в кристалле часто напоминает последовательность состояний типа плоских волн, причем кристаллическое поле рассматривается как потенциал, снимающий случайное вырождение таких состояний. Это позволяет с успехом изучать зонную структуру, рассматривая возмущенные плоские волны.

Плоскую волну с произвольным волновым вектором  $k'$

$$\varphi_{k'} = e^{ik' \cdot x}, \quad \epsilon_{k'} = \frac{1}{2m} k'^2 \tag{10.19}$$

можно представить в таком виде, чтобы волновой вектор оказался приведенным к первой зоне Бриллюэна. Мы всегда можем найти такой вектор обратной решетки  $G$ , что волновой вектор

$$k = k' - G \tag{10.20}$$

будет лежать в первой зоне Бриллюэна. Введем обозначение

$$\varphi_k \equiv \varphi_{k'} = e^{ik \cdot x} u_k(x), \tag{10.21}$$

где

$$u_k(x) = e^{iG \cdot x}, \quad \epsilon_k = \frac{1}{2m} (k + G)^2 = \epsilon_{k'}. \tag{10.22}$$

Здесь функция  $e^{iG \cdot x}$ , как и требуется, имеет периодичность прямой решетки.

*Зависимость энергии от приведенного волнового вектора  $k$  (случай простой кубической решетки).* Рассмотрим теперь вид энергетических зон в первой зоне Бриллюэна и их вырождение для случая пустой простой кубической решетки, полагая при этом постоянную решетки равной единице ( $a=1$ ), а потенциал внутрикристаллического поля равным нулю ( $V(x) \equiv 0$ ). Наинижайшая энергия получается при  $G=0$ ; ей соответствует энергетическая зона  $A$ , изображенная на рис. 10.4, т. е.

$$\epsilon_{Ak} = \frac{1}{2m} k^2. \tag{10.23}$$

Зоной  $B$  назовем энергетическую зону, соответствующую вектору  $\mathbf{G}=2\pi(100)$ ; тогда, согласно (10.22), получим

$$\varepsilon_{B\mathbf{k}} = \frac{1}{2m} \{ (k_x - 2\pi)^2 + k_y^2 + k_z^2 \}. \quad (10.24)$$

При  $\mathbf{k}=0$   $\varepsilon_{B0} = (1/2m)(2\pi)^2$ ; по мере того как мы уходим от этой точки в направлении  $[100]$ , энергия  $\varepsilon_{B\mathbf{k}}$  убывает, и в точке  $X$

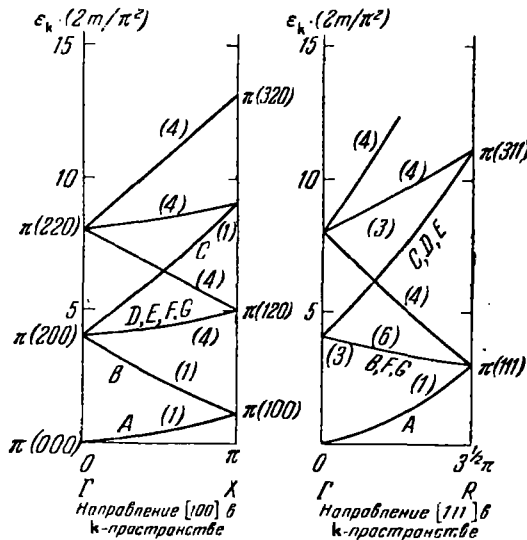


Рис. 10.4. Схема приведенных зон для свободных электронов в пустой простой кубической решетке для  $a = 1$ .

Цифры в скобках около кривых указывают кратность вырождения.

( $\mathbf{k}=\pi 00$ ) зона  $B$  соприкасается с зоной  $A$ . Зона  $C$  соответствует значению  $\mathbf{G}=2\pi(100)$ , а зоны  $D, E, F, G$  — соответственно значениям  $\mathbf{G}/2\pi$ , равным  $(010)$ ,  $(0\bar{1}0)$ ,  $(001)$ ,  $(00\bar{1})$ . Следующий набор содержит 12 энергетических зон, соответствующих вектору  $\mathbf{G}=2\pi(110)$  и векторам, эквивалентным ему.

Рассмотрим влияние слабого кристаллического потенциала с кубической симметрией на снятие случайного вырождения, наличие которого очевидно из схемы зон на рис. 10.4. В пустой решетке в точке  $\Gamma$  имеет место шестикратное вырождение при  $\mathbf{G}=2\pi(100)$  и эквивалентных значениях  $\mathbf{G}$ . Невозмущенные волновые функции в точке  $\Gamma$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= e^{2\pi i x}, & \varphi_2 &= e^{-2\pi i x}, & \varphi_3 &= e^{2\pi i y}, \\ \varphi_4 &= e^{-2\pi i y}, & \varphi_5 &= e^{2\pi i z}, & \varphi_6 &= e^{-2\pi i z}. \end{aligned} \quad (10.25)$$

В точке  $\Gamma$  группой волнового вектора является вся точечная группа куба. Можно построить неприводимые представления этой группы из функций  $\varphi_i$ , определяя характеры функций  $\varphi_i$  и осуществляя приведение представлений или же (что, вероятно, проще) разлагая функции  $\varphi_i$  в ряд для малых значений аргументов и пользуясь табл. 10.4. Так, ограничиваясь членами, квадратичными по координатам, имеем

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &\approx 1 + 2\pi i x - 2\pi^2 x^2, & \varphi_2 &\approx 1 - 2\pi i x - 2\pi^2 x^2, \\ \varphi_3 &\approx 1 + 2\pi i y - 2\pi^2 y^2, & \varphi_4 &\approx 1 - 2\pi i y - 2\pi^2 y^2, \\ \varphi_5 &\approx 1 + 2\pi i z - 2\pi^2 z^2, & \varphi_6 &\approx 1 - 2\pi i z - 2\pi^2 z^2. \end{aligned} \right\} \quad (10.26)$$

Напомним, что элементы  $R'$  группы волнового вектора действуют на координаты. Из функций (10.26) можно построить несколько представлений, а именно:

$$\Gamma_1 : \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6; \quad (10.27)$$

$$\Gamma_{15} : \varphi_1 - \varphi_2 \sim x, \quad \varphi_3 - \varphi_4 \sim y, \quad \varphi_5 - \varphi_6 \sim z; \quad (10.28)$$

$$\Gamma_{12} : \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 \sim x^2 - y^2, \\ \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2\varphi_5 - 2\varphi_6 \sim x^2 + y^2 - 2z^2. \quad (10.29)$$

Таким образом, для  $\mathbf{G} = 2\pi(100)$  мы приводим шестикратно вырожденное представление  $\Gamma$  к виду

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_{15} + \Gamma_{12} \sim s + p + d \quad (10.30)$$

(по аналогии с атомными орбитами). Шестикратно вырожденное состояние расщепляется на одно-, двух- и трехкратно вырожденные состояния.

В наиминимизированной точке  $X$  состояния имеют вид

$$\varphi_1 = e^{\pi i x}, \quad \varphi_2 = e^{-\pi i x}. \quad (10.31)$$

Из этих функций можно построить комбинации

$$X_1 \sim \cos \pi x, \quad X'_4 \sim \sin \pi x. \quad (10.32)$$

Если потенциал ионного остова соответствует притяжению, то состояние  $X_1$  будет лежать энергетически ниже, чем  $X'_4$ , поскольку косинусоидальной функции соответствует большее накопление заряда вблизи ионного остова, расположенного в точке  $x=0$ , чем синусоидальной.

**Объемноцентрированная кубическая решетка.** Первая зона Бриллюэна объемноцентрированной кубической решетки представляет собой ромбододекаэдр, изображенный на рис. 10.5 (ее форма определяется в книге [1]). Элементы симметрии, соответствующие точке  $\Gamma$  и точкам на линиях  $\Delta$ ,  $\Lambda$  и  $\Sigma$ , совпадают

с этими элементами в простой кубической решетке. Точка  $H$ , как и  $\Gamma$ , обладает полной кубической симметрией. Характеры и типы симметрии, соответствующие точкам  $N$  и  $P$ , приводятся в книге Джонса [3]. Классификация представлений энергетических зон в пустой решетке показана на рис. 10.6.

**Гранецентрированная кубическая решетка.** Форма зоны Бриллюэна показана на рис. 10.7; она имеет вид усеченного октаэдра. Наиболее интересны следующие особые точки — центры  $L$  шестиугольных граней, центры  $X$

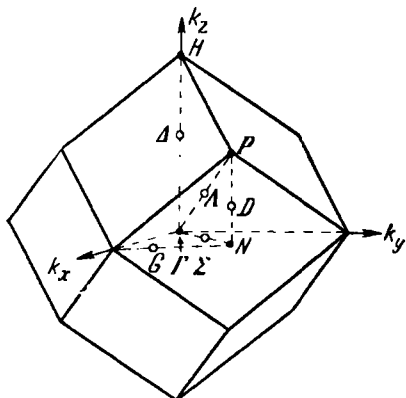


Рис. 10.5. Зона Бриллюэна объемноцентрированной кубической решетки. Показаны точки и линии, соответствующие элементам симметрии.

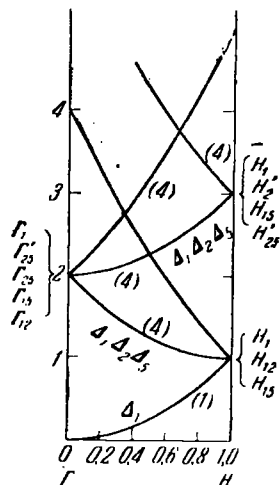


Рис. 10.6. Энергетические зоны для свободной частицы в объемноцентрированной кубической решетке.

квадратных граней и вершины  $W$ , образованные пересечением двух шестиугольников и одного квадрата. Если взять за единицу длины ребро  $a$  элементарного куба прямой решетки, то координаты этих точек будут иметь вид

$$\left. \begin{aligned} X &= \frac{2\pi}{a} (001), \\ L &= \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right), \\ W &= \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{2} 01 \right), \\ K &= \frac{2\pi}{a} \left( \frac{3}{4} \frac{3}{4} 0 \right). \end{aligned} \right\} \quad (10.33)$$

Классификация представлений энергетических зон приведена на

рис. 10.8. Заметим, что в гранецентрированной кубической решетке нет плоскости симметрии, перпендикулярной направлению [111], в связи с чем на шестиугольных гранях грядке не должен равняться нулю. Подробности, касающиеся поведения этого градиента на шестиугольных гранях, см. в книге Джонса [3].

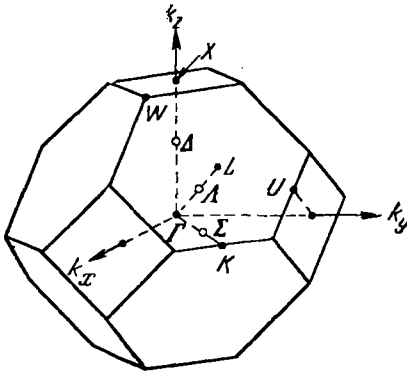


Рис. 10.7. Зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки. Показаны точки и линии, соответствующие элементам симметрии.

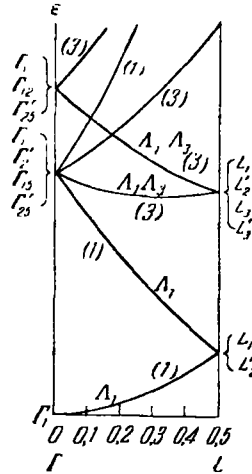


Рис. 10.8. Энергетические зоны для свободной частицы в гранецентрированной кубической решетке.

**Гексагональная структура с плотной упаковкой и структура алмаза.** Пространственные группы этих структур содержат плоскости зеркального скольжения или винтовые оси — элементы симметрии, которыми не обладает решетка, получающаяся простым переносом примитивной ячейки. Неприводимые представления групп волновых векторов, лежащих внутри зоны Бриллюэна, не изменятся сколько-нибудь значительно при добавлении этих элементов; что же касается точек на поверхности зоны, то соответствующие им представления претерпевают существенное изменение. Ввиду наличия новых элементов симметрии может оказаться, что в некоторой особой точке или вдоль целой линии, или даже на целой грани поверхности зоны неприводимые представления будут *только* двумерными. Можно сказать, что присутствие плоскостей зеркального скольжения и винтовых осей приводит к *слиянию* энергетических зон на особых линиях и плоскостях. Напомним, что наш анализ симметрии зон Бриллюэна пока что проводится так, как если бы у электрона не было спина.

Проиллюстрируем сказанное простым примером для двумерного кристалла. Рассмотрим прямоугольную зону Бриллюэна

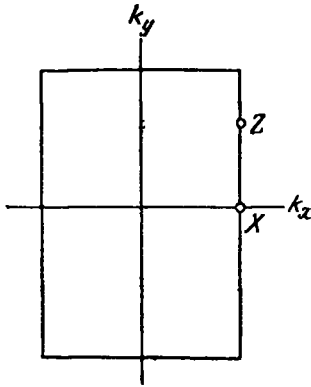


Рис. 10.9. Зона Бриллюэна простой прямоугольной решетки.

(рис. 10.9). Пусть пространственная группа кристалла содержит плоскости симметрии  $m$ , перпендикулярные к оси  $a$  в точках  $x=a/4$  и  $x=3a/4$ , и плоскость зеркального скольжения  $g$ , параллельную оси  $a$ . Эта пространственная группа обозначается символом  $p2mg$ . Предположим, что  $X(x, y)$  есть решение волнового уравнения при  $\mathbf{k} = \pi/a(10)$ . Наличие плоскости зеркального скольжения означает, что

$$gX(x, y) = X\left(x + \frac{1}{2}a; -y\right). \quad (10.34)$$

Указанная пространственная группа должна содержать преобразование инверсии  $I$  и, следовательно,

$$IX(x, y) = X(-x; -y). \quad (10.35)$$

Наличие плоскости симметрии, проходящей через точку  $x=a/4$ , означает, что

$$mX(x, y) = X\left(-x + \frac{1}{2}a; y\right). \quad (10.36)$$

Сравнивая (10.34), (10.35) и (10.36), получаем

$$gX(x, y) = mIX(x, y). \quad (10.37)$$

Предположим, что представление  $X$  одномерно; тогда из  $I^2X(x, y) = X(x, y)$  следует, что  $IX(x, y) = \pm X(x, y)$ , а из  $m^2X(x, y) = X(x, y)$  вытекает, что

$$mX(x, y) = \pm X(x, y).$$

Согласно (10.37) получаем

$$g^2X(x, y) = mImIX(x, y) = (\pm 1)^2(\pm 1)^2X(x, y) = X(x, y). \quad (10.38)$$

Однако

$$\begin{aligned} g^2X(x, y) &= gX\left(x + \frac{1}{2}a; -y\right) = X(x + a; y) = \\ &= e^{ik_x a}X(x, y) = e^{i\pi}X(x, y) = -X(x, y), \end{aligned} \quad (10.39)$$

что противоречит соотношению (10.38). Следовательно, представление  $X$  не может быть одномерным, и в  $\mathbf{k}$ -пространстве энергетические зоны должны сливаться в точке  $X$ .

Используя инвариантность относительно обращения времени, можно показать, что зоны сливаются на пограничной ли-



нии, проходящей через точки  $X$  и  $Z$ . Обозначим оператор обращения времени через  $K$ . Из гл. 9 нам известно, что в отсутствие спина

$$K\varphi_{\mathbf{k}}(x, y) = \varphi_{-\mathbf{k}}(x, y). \quad (10.40)$$

Но на границе  $\mathbf{k} = (\pi/a, k_y)$  мы имеем

$$-\mathbf{k} = \left(-\frac{\pi}{a}, -k_y\right) \equiv \left(\frac{\pi}{a}, -k_y\right). \quad (10.41)$$

Таким образом, если состояние с волновым вектором  $\mathbf{k}$  не вырождено, то из (10.37) следует, что

$$gK\varphi_{\mathbf{k}}(x, y) = m\varphi_{-\mathbf{k}}(x, y) = m\varphi_{\mathbf{k}}(x, y) = \varphi_{\mathbf{k}}(x, y). \quad (10.42)$$

Для получения последнего равенства мы вместо того, чтобы действовать оператором  $m_x$  на координаты, воспользовались соотношением

$$m_x^{-1} \left[ \left( \frac{\pi}{a}, k_y \right) \right] = \left( \frac{\pi}{a}, k_y \right).$$

Однако

$$gKgK\varphi_{\mathbf{k}}(x, y) = g^2\varphi_{\mathbf{k}}(x, y),$$

и с помощью (10.39) получаем

$$g^2\varphi_{\mathbf{k}}(x, y) = \varphi_{\mathbf{k}}(x + a, y) = -\varphi_{\mathbf{k}}(x, y), \quad (10.43)$$

что несовместимо с (10.42). Следовательно, функции  $\varphi_{\mathbf{k}}$  и  $gK\varphi_{\mathbf{k}}$  должны быть независимыми. Поскольку гамильтониан инвариантен относительно операций  $g$  и  $K$ , обеим этим функциям должна соответствовать одна и та же энергия. Энергетические зоны сливаются на пограничной линии, проходящей через точки  $X$  и  $Z$ , и никакой энергетической щели здесь быть не может.

Подобные рассуждения, проведенные для гексагональной структуры с плотной упаковкой [8, 9], показывают, что шестиугольным граням зоны Бриллюэна (рис. 10.10) могут соответствовать лишь дважды вырожденные состояния. Этот результат чрезвычайно важен, поскольку он означает, что энергия не претерпевает разрыва на шестиугольной грани. Было показано, однако [10], что спин-орбитальное взаимодействие снимает вырождение. Случай структуры алмаза рассмотрен в статье Эллиота [11], случай структуры цинковой обманки — в работе Дрессельхауза [12].

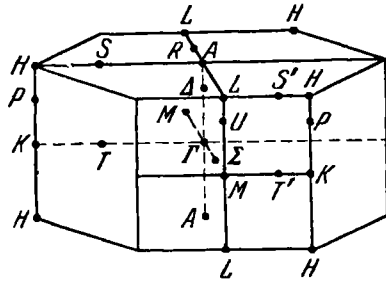


Рис. 10.10. Зона Бриллюэна гексагональной структуры с плотной упаковкой.

**Спин-орбитальное взаимодействие**<sup>1)</sup>. Теперь учтем спин электрона в задаче о расчете зон Бриллюэна. Простое добавление спина без учета спин-орбитального взаимодействия лишь удваивает вырождение каждого состояния. Спин-орбитальное взаимодействие частично снимает вырождение; однако вырождение остается для тех значений  $\mathbf{k}$ , для которых состояния вырождены при наличии спина лишь двукратно, поскольку теорема Крамерса о симметрии относительно обращения времени требует по крайней мере двукратного вырождения. Состояние  $p$ -типа (например,  $\Gamma_{15}$  в кубическом кристалле, см. табл. 10.4) в отсутствие спина трижды вырождено; при наличии спина вырождение становится шестикратным; при учете спин-орбитального взаимодействия это состояние ведет себя как набор состояний  $p_{3/2}$ ,  $p_{1/2}$  в атомной спектроскопии: шестикратный уровень расщепляется на четырехкратный уровень типа  $p_{3/2}$  и двукратный уровень типа  $p_{1/2}$ .

Спин-орбитальное взаимодействие видоизменяет малые представления. Для группы, соответствующей точке  $\Gamma$  (табл. 10.4), представления при наличии спина выражаются через представления, получающиеся в отсутствие спина.

$\Gamma_i$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_{12}$	$\Gamma'_{15}$	$\Gamma'_{25}$	$\Gamma'_1$	$\Gamma'_2 \dots$
$\Gamma_i \times D_{1/2}$	$\Gamma_6$	$\Gamma_7$	$\Gamma_8$	$\Gamma_6 + \Gamma_8$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$	$\Gamma'_6$	$\Gamma'_7 \dots$

Представления  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_8$  соответственно дву-, дву- и четырехмерны. Таблицы характеров для особых точек приведены в статье Эллиота [11]; для точки  $\Gamma$  характеры представлений приведены в табл. 10.7.

Таблица 10.7

Таблица характеров дополнительных представлений двойной группы в точке  $\Gamma$

(Операции, помеченные черточками сверху, изоморфны соответствующим операциям без черточек)

	$E$	$\bar{E}$	$4^2$	$\bar{4}^2$	$4$	$\bar{4}$	$2$	$\bar{2}$	$3$	$\bar{3}$	$I \times Z$
$\Gamma_6, \Gamma'_6$	2	-2	0	0	$2^{1/2}$	$-2^{1/2}$	0	0	1	-1	$\pm \chi(Z)$
$\Gamma_7, \Gamma'_7$	2	-2	0	0	$-2^{1/2}$	$2^{1/2}$	0	0	1	1	$\pm \chi(Z)$
$\Gamma_8, \Gamma'_8$	4	-4	0	0	0	0	0	0	-1	1	$\pm \chi(Z)$

<sup>1)</sup> См. работы Эллиота [11] и Дрессельхауза [12].

Более подробно влияние спин-орбитального взаимодействия на зонную структуру лучше всего рассматривать на особо важных конкретных примерах. Некоторые из них будут разобраны ниже, в гл. 14, при рассмотрении зонной структуры полупроводников.

**Фононы.** Свойства симметрии фононов в кристаллах можно описать тем же способом, что и свойства симметрии электронов. Правила отбора для процессов, в которых участвуют как фононы, так и электроны, можно найти в статьях [13, 14].

### ЗАДАЧИ

10.1. Показать, что для квадратной решетки

$$\begin{aligned} \Gamma_5 &= \Delta_1 + \Delta_2, & \Gamma_5 &= \Sigma_1 + \Sigma_2, \\ M_5 &= \Sigma_1 + \Sigma_2, & M_5 &= Z_1 + Z_2. \end{aligned}$$

10.2. Показать, что энергетические зоны  $D$ ,  $E$ ,  $F$ ,  $G$  (см. рис. 10.4) на линии  $\Delta$  приводятся к представлениям  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_5$ .

10.3. Показать, что в отсутствие спина неособым точкам шестиугольных граней зоны Бриллюэна для гексагональной структуры с плотной упаковкой могут соответствовать лишь дважды вырожденные состояния.

10.4. Проверить правильность классификации всех энергетических зон для гранецентрированной кубической решетки на рис. 10.8.

### Литература

1. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1963.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
3. Jones H., Theory of Brillouin Zones and Electron States in Crystals, Amsterdam, 1962. (Готовится русский перевод в изд-ве «Мир».)
4. Хейне В., Теория групп в квантовой механике, ИЛ, 1963.
5. Koster G. F., в сб. «Solid State Physics», vol. 5, N. Y., 1957, p. 174.
6. Lige F. C., Bethe H. A., Phys. Rev. 71, 612 (1947).
7. Bouckaert L., Smoluchowski R., Wigner E., Phys. Rev. 50, 58 (1936).
8. Herring C., Phys. Rev. 52, 361 (1937).
9. Herring C., J. Franklin Inst. 223, 525 (1942).
10. Cohen M. H., Falicov L. M., Phys. Rev. Letts 5, 544 (1960).
11. Elliott R. J., Phys. Rev. 96, 280 (1954).
12. Dresselhaus G., Phys. Rev. 100, 580 (1955).
13. Elliott R. J., Loudon R., Phys. Chem. Solids 15, 146 (1960).
14. Lax M., Hopfield J. J., Phys. Rev. 124, 115 (1961).