

Расчет энергетических зон и поверхностей Ферми

Название этой главы гораздо лучше подошло бы для обстоятельного труда по зонной теории кристаллов, содержащего расчет и оценку главных энергетических членов в одноэлектронной теории и поправок к ним. В такой воображаемой монографии подробно излагались бы вычислительные методы и было бы проведено тщательное сравнение теоретических результатов, полученных разными способами, с имеющимися экспериментальными данными. Подобная монография была бы крайне полезной, но в настоящее время, даже если собрать для ее написания коллектив специалистов, работающих в данной области, она обладала бы рядом недостатков, и вот почему.

а) Влияние многочастичных эффектов на зонную структуру и их значение для интерпретации экспериментальных данных изучены весьма неполно.

б) В настоящее время очень сомнительной представляется возможность расчета электронных свойств переходных металлов.

в) Техника расчетов для других металлов быстро улучшается в связи с усовершенствованием метода модифицированных плоских волн и накоплением относящихся сюда экспериментальных данных. Вероятно, в течение ближайших лет в отношении простых металлов положение станет более благоприятным.

Итак, такой монографии пока нет. Есть, однако, ряд полезных обзорных статей, среди которых стоит отметить работы [1—9], а также неопубликованные отчеты группы Слэтера в Массачусетском технологическом институте.

Все, что мы сможем сделать в рамках одной главы, — это изложить принципиальные основы тех методов, которые обеспечивают возможность глубокого физического проникновения в природу волновых функций кристаллов, поддающихся исследованию подобными методами; мы можем также дать представление о точности этих методов. Мы собираемся подробно обсудить здесь метод Вигнера — Зейтца, применимый к щелочным металлам, и различные модификации метода плоских волн,

применимые к необычайно широкому классу кристаллов. Эта скромная программа никоим образом не исчерпывает всех тех методов, которые применяются на практике и дают отличные результаты; к таким методам относятся метод Куна и Ван Флека, обобщенный Бруксом (см. [1]), вариационный метод Кона, широко применявшийся Хэмом [6, 7]; метод присоединенных плоских волн, разработанный группой Массачусетского технологического института. Первые разумные расчеты зонной структуры выполнены Вигнером и Зейтцем для лития и натрия [10—14].

Метод Вигнера — Зейтца

Рассмотрим сначала состояние с $k=0$ в зоне проводимости $3s$ металлического натрия. При комнатной температуре кристалл имеет объемноцентрированную кубическую структуру с постоянной решетки, равной 4,28 Å. Расстояние между ближайшими

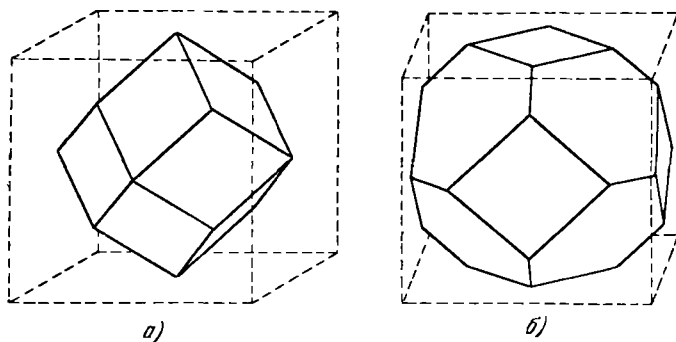


Рис. 13.1. Атомные многогранники, окружающие каждый атом в гранецентрированной кубической структуре (а) и объемноцентрированной кубической структуре (б).

соседними атомами составляет 3,71 Å. В объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решетках все пространство можно заполнить квазисферическими многогранниками, если провести плоскости, делящие пополам линии, которые соединяют каждый атом с его ближайшими соседями и (в случае объемноцентрированной решетки) со следующими соседями. Получающиеся при этом многогранники показаны на рис. 13.1. Каждый многогранник содержит один узел решетки и может быть выбран в качестве примитивной ячейки.

В центре каждого многогранника расположен ионный остов. Его размеры обычно малы по сравнению с половиной расстояния до ближайших соседей. В натрия эта половина составляет

1,85 Å, а радиус иона равен 0,95—0,98 Å; однако потенциал иона сказывается лишь на расстояниях, меньших 0,6 Å. Следовательно, потенциальная энергия мала почти во всем объеме атомного многогранника. Внутри ионного остова, где потенциал велик, он близок к сферическому. Поэтому внутри каждого многогранника потенциал $V(\mathbf{x})$ можно с хорошей точностью считать сферическим.

Точка $\mathbf{k}=0$ есть особая точка Γ ; если состояние φ_0 (в точке Γ) не вырождено и получается из атомных $3s$ -функций, то при всех операциях симметрии группы куба оно будет переходить само в себя. Это состояние будет также периодичным с периодом решетки. Грани многогранных ячеек получаются одна из другой путем отражения в плоскости, проходящей через центр; следовательно, на поверхностях многогранников производная по нормали от функции φ_0 должна обращаться в нуль, т. е.

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial \mathbf{n}} = 0. \quad (13.1)$$

Вигнер и Зейтц заменили при расчетах многогранники сферами того же объема. При этом граничное условие (13.1) принимает вид

$$\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial r} \right)_{r_s} = 0. \quad (13.2)$$

Эти сферы называются s -сферами. Для объемноцентрированной кубической решетки с ребром куба, равным a , радиус s -сферы (обозначаемый через r_s), определяется соотношением

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{2} a^3, \text{ или } r_s \approx 0,49a. \quad (13.3)$$

Как известно, в элементарном кубе объемноцентрированной решетки содержатся два узла. Функция u_0 служит решением уравнения

$$\left[-\frac{1}{2mr^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + V(r) \right] u_0(r) = \epsilon_0 u_0(r) \quad (13.4)$$

с граничным условием (13.2). Заметим, что это граничное условие отличается от граничного условия для свободного атома (решение $u(r)$ для свободного атома должно обращаться в нуль при $r = \infty$).

Выписывая уравнение (13.4), мы предполагали, что решением с наименьшей энергией при $\mathbf{k}=0$ служит функция s -типа. Следующим решением, которое преобразуется по представлению Γ_1 , является функция g -типа ($l=4$) с угловой зависимостью вида

$$(x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2) - \frac{1}{3}(x^4 + y^4 + z^4). \quad (13.5)$$

Эта функция, являющаяся третьей гармоникой, была протабулирована в работе [15]. В свободном атоме натрия наименьшим возможным состоянием g -типа является состояние $5g$, которое энергетически выше состояния $3s$ (разность энергий этих двух состояний равна примерно 5 эв). Поэтому в кристалле натрия вполне разумно пренебречь возможной примесью $5g$ -состояния к $3s$ -состоянию. Волновые функции $3p$ -состояний преобразуются

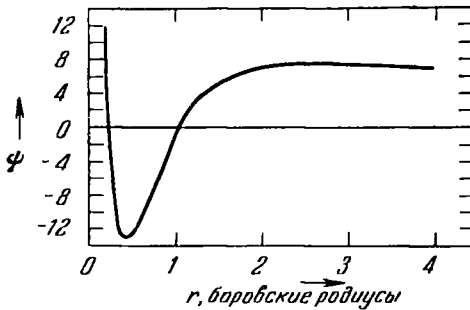


Рис. 13.2. Волновая функция основного состояния металлического натрия.

по представлению Γ_{15} ; в кристалле таким состояниям соответствует энергия, на 2 эв большая, чем в свободном атоме. В поле с кубической симметрией энергия этих состояний (в первом порядке) не расщепляется, и поэтому нет причины, по которой в кристалле при $k=0$ энергия p -состояния могла бы оказаться меньше энергии s -состояния.

Потенциал $V(r)$ рассчитывался в предположении, что ферми-фон практически не экранирует взаимодействие электрона проводимости с ионным остовом, когда они находятся в одной и той же ячейке; в противном случае предполагается полное экранирование. Другими словами, допускается, что в каждой ячейке находится только один электрон проводимости. Это лишь грубая модель эффектов корреляции между электронами проводимости, но она не так уж плоха. В такой модели потенциал внутри каждой s -сферы оказывается точно таким же, как и в случае свободного иона. Правильное выражение для потенциала свободного иона должно содержать обменные члены, однако их влияние можно приближенно учесть, подбирая вид потенциала $V(r)$ так, чтобы результаты расчета хорошо согласовывались с величинами спектральных термов для свободного атома. Волновая функция основного состояния изображена на рис. 13.2. В большей части атомного объема (составляющей примерно 90%) эта функция остается постоянной. Во внешних областях s -сферы потенциал не постоянен и изменяется по закону $-e^2/r$; однако благодаря граничному условию (13.2) функция, являющаяся решением задачи, оказывается довольно гладкой.

Энергия электрона в состоянии u_0 обычно ниже, чем в свободном атоме. Это обусловлено различием в граничных усло-

виях и может быть проиллюстрировано на конкретном примере. Рассмотрим волновое уравнение для гармонического осциллятора в виде

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2) u = 0. \quad (13.6)$$

При обычном граничном условии $u(\xi) \rightarrow 0$ при $|\xi| \rightarrow \infty$ основному состоянию соответствует собственное значение $\lambda=1$ и собственная функция $u(\xi) = \exp(-\xi^2/2)$. Посмотрим теперь, каким будет основное состояние, если взять граничное условие Вигнера — Зейтца, т. е. $du/d\xi=0$ при $\xi = \pm \xi_0$. Пусть

$$u(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \xi^n. \quad (13.7)$$

Дифференциальное уравнение удовлетворяется, если

$$(n+1)(n+2)c_{n+2} + \lambda c_n - c_{n-2} = 0. \quad (13.8)$$

Для решения, четного по ξ , примем $c_0=1$; тогда, полагая $n=0$ и $n=2$, получим

$$c_2 = -\frac{1}{2}\lambda, \quad c_4 = \frac{1}{24}\lambda^2 + \frac{1}{12}. \quad (13.9)$$

Таким образом,

$$\left. \begin{aligned} u(\xi) &= 1 - \frac{\lambda}{2}\xi^2 + \frac{1}{12}\left(1 + \frac{1}{2}\lambda^2\right)\xi^4 + \dots, \\ \frac{du}{d\xi} &= -\lambda\xi + \frac{1}{3}\left(1 + \frac{1}{2}\lambda^2\right)\xi^3 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (13.10)$$

Если потребовать $du/d\xi=0$ при $\xi = \xi_0$ и ограничиться членами, выписанными в (13.10), то получим

$$\frac{3\lambda}{1 + \frac{1}{2}\lambda^2} \approx \xi_0^2. \quad (13.11)$$

Например, при $\xi_0=1$ собственное значение λ приблизительно равно 0,353, т. е. величине, гораздо меньшей собственного значения $\lambda=1$, соответствующего случаю неограниченного гармонического осциллятора. Член с c_6 при $\xi_0=1$ дает лишь пренебрежимо малую поправку. Таким образом, граничное условие Вигнера — Зейтца приводит к значительному занижению оценки энергии основного состояния.

Энергия основного состояния атома натрия, вычисленная при условии $du_0/dr=0$, при $r_s=3,96$ атомной единицы примерно равна $-8,3$ эв; сравнивая ее с экспериментально найденным значением этой энергии, равным $-5,16$ эв, мы видим, что в металле энергия $3s$ -состояния при $k=0$ на $3,1$ эв ниже, чем в свобод-

ном атоме. Однако при конечных значениях k электроны проводимости в металле обладают дополнительной кинетической энергией; для средней энергии ферми-газа, приходящейся на один электрон, имеем

$$\langle \epsilon_F \rangle = \frac{3}{5} \frac{1}{2m^*} k_F^2 = \frac{1,10}{r_s^2} \frac{e^2}{a_H} \left(\frac{m}{m^*} \right). \quad (13.12)$$

Если положить $m^* = m$, то для натрия получим $\langle \epsilon_F \rangle \approx 2,0$ эв. Отсюда энергия связи, или энергия, необходимая для удаления электрона из кристалла, равна $-8,3 + 2,0 = -6,3$ эв, тогда как энергия свободного атома равна $-5,16$ эв. Величина их разности $-6,3 - (-5,16) \approx -1,1$ эв находится в хорошем согласии с наблюдаемым значением энергии сцепления, равным $-1,13$ эв.

Для других щелочных металлов приближение $m^* = m$ не столь удачно; однако можно получить удовлетворительное значение эффективной массы, пользуясь $k \cdot p$ -теорией возмущений, изложенной в гл. 9.

В сделанных выше оценках не учитывались кулоновские, обменные и корреляционные поправки. Сами по себе эти поправки довольно велики, но, как видно из (6.80), они почти целиком погашают друг друга. Это не так уж удивительно: в приведенных здесь расчетах уже учтена электронная корреляция, поскольку считалось, что в каждой ячейке находится один электрон. Если использованная нами модель достаточно хорошо соответствует действительности (а мы надеемся на это), то сумма всех других поправок не должна быть слишком велика.

Обзор расчетов для щелочных металлов приведен в работах Хэма [6, 7]. Физические свойства щелочных металлов и изменение этих свойств при переходе от одного металла к другому известны нам достаточно хорошо, хотя состояние эксперимента в этой области хуже, чем для химически менее активных металлов. В натрии и калии поверхности Ферми, по-видимому, имеют почти сферическую форму, тогда как в литии и цезии они резко анизотропны. Теория неплохо описывает энергии сцепления и некоторые другие свойства таких металлов.

Приближение почти свободных электронов (обобщенный метод ортогонализированных плоских волн)

Давно уже известно, что даже в сложных многовалентных металлах полная ширина заполненных зон не очень сильно отличается от той ширины, которой следовало бы ожидать в случае идеального электронного газа той же концентрации. Этот результат должен получаться в том случае, когда кинетическая энергия ферми-газа, приходящаяся на один электрон, того же

порядка (или больше), что и разность потенциальных энергий отдельных электронов. В 1958 г. Голд [16], анализируя результаты своих измерений эффекта де Гааза — Ван Альфена в свинце, пришел к чрезвычайно важному выводу, а именно, он установил, что полученные им данные можно объяснить в рамках модели почти свободных электронов. Другими словами, он предположил, что электроны проводимости в свинце ведут себя как свободные, но из-за слабого периодического потенциала претерпевают брэгговское отражение на границах зоны Бриллюэна. В свинце вне заполненной оболочки $5d^{10}$ имеется 4 валентных электрона; заряд ядра равен 82, и, таким образом, ионный остов содержит 78 электронов. Поэтому свинец, казалось бы, должен вести себя как неперегородный металл со сложной поверхностью Ферми; однако простая модель почти свободных электронов позволяет хорошо объяснить форму поверхности Ферми.

Последующие работы [17—19] убедительно показали, что целый ряд особенностей зонной структуры многовалентных металлов можно рассчитать простым способом, воспользовавшись моделью свободных электронов, слабо возмущенных кристаллической решеткой. Это обстоятельство имеет огромное значение для теории металлов. В данном разделе мы покажем, как, опираясь на эту идею, можно описать поверхности Ферми, а затем изложим теоретические основы метода расчета. Такой метод лучше всего применим к кристаллам, ионные остовы которых можно считать не соприкасающимися друг с другом, следовательно, он менее полезен при изучении благородных металлов, в которых ионные остовы считают соприкасающимися. Указанные выше соображения вовсе не означают, что действительные волновые функции имеют сходство с плоскими волнами.

Прежде всего рассмотрим (в одномерном случае) возмущение почти свободных электронов вещественным периодическим потенциалом вида

$$V = V_1 (e^{iG_1 x} + e^{-iG_1 x}), \quad (13.13)$$

где $G_1 = 2\pi/a$ — первый (т. е. наименьший по величине) вектор обратной решетки; постоянная прямой решетки равна a . В представлении плоских волн матричные элементы потенциала V имеют вид

$$\begin{aligned} \langle k' | V | k \rangle &= V_1 \int_0^1 dx \exp [i(k - k') x] (\exp (iG_1 x) + \exp (-iG_1 x)) = \\ &= V_1 [\Delta(k - k' + G_1) + \Delta(k - k' - G_1)]. \end{aligned} \quad (13.14)$$

Таким образом, в результате возмущения смешиваются состояния, различающиеся на вектор обратной решетки G_1 . Такие состояния вырождены по энергии на границе зоны Бриллюэна

$k = \pm \pi/a$, и именно здесь возмущение оказывает наибольшее влияние на энергию электрона. Вдали от границы возмущение не меняет энергии сколько-нибудь значительно, если потенциал V_1 мал по сравнению с разностью кинетических энергий, обычно равной по порядку величины $G_1^2/2m$.

Найдем энергию электрона на границе зоны Бриллюэна π/a , используя теорию возмущений для вырожденных состояний, т. е. состояний с волновыми векторами k и $k - G_1$.

Секулярное уравнение имеет вид

$$\begin{vmatrix} \langle k | H | k \rangle - \varepsilon & \langle k | H | k - G_1 \rangle \\ \langle k - G_1 | H | k \rangle & \langle k - G_1 | H | k - G_1 \rangle - \varepsilon \end{vmatrix} = \\ = \begin{vmatrix} \frac{k^2}{2m} - \varepsilon & V_1 \\ V_1 & \frac{(k - G_1)^2}{2m} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (13.15)$$

Для точки k , расположенной точно на границе зоны Бриллюэна, $k^2 = (k - G_1)^2$, и уравнение (13.15) принимает вид

$$\left(\varepsilon - \frac{\pi^2}{2a^2m} \right)^2 = V_1^2, \quad \varepsilon = \frac{\pi^2}{2a^2m} \pm V_1. \quad (13.16)$$

Таким образом, на границе зоны Бриллюэна существует энергетическая щель (запрещенная энергетическая зона) шириной $E_g = 2V_1$ (рис. 13.3). Отметим некоторые характерные особенности полученных нами результатов:

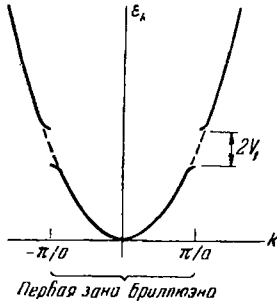


Рис. 13.3. Зонная структура одномерной решетки, рассчитанная в приближении почти свободных электронов.

1) Зависимость ε от k почти по всей зоне Бриллюэна имеет такой же вид, как и для свободного электрона с эффективной массой $m^* \approx m$.

2) Вблизи границ зоны энергия претерпевает возмущение; при этом эффективная масса $m^* = (\partial^2 \varepsilon / \partial k^2)^{-1}$ значительно отличается от массы свободного электрона m и может быть намного меньше последней.

3) Ширина запрещенной энергетической зоны связана простым соотношением с матричным элементом потенциала внутрикристаллического поля

$$V_1 = \left\langle \frac{\pi}{a} - G_1 | V | \frac{\pi}{a} \right\rangle.$$

4) Собственные функции вблизи запрещенной зоны либо четны по отношению к x , либо нечетны.

В трехмерном случае приближение с одной плоской волной, ортогонализованной должным образом по отношению к волно-

вым функциям электронов ионного остова, дает хорошие результаты всюду, за исключением граничной зоны Бриллюэна, где требуются две волны, ребер зоны, где требуются три волны, и вершин зоны, где нужны четыре волны.

Построение поверхностей Ферми. В дву- и трехмерном случаях поверхность Ферми может оказаться весьма сложной, даже если энергия всюду пропорциональна k^2 . На рис. 13.4, *a* изображены первые три зоны Бриллюэна простой квадратной решетки (двумерный случай). Центр показанной на нем окружности находится в начале координат обратной решетки. Эта окружность является аналогом поверхности постоянной энергии для свободного электронного газа. Если это значение энергии совпадает с энергией Ферми, то отдельные части поверхности Ферми будут лежать во второй, третьей и четвертой зонах. Вся первая зона лежит внутри поверхности Ферми, и при абсолютном нуле она будет целиком заполнена электронами. Вообще говоря, в реальном кристалле около всех границ зон Бриллюэна находятся запрещенные энергетические зоны, и поэтому электрон, движущийся по поверхности постоянной энергии, будет оставаться в пределах одной зоны Бриллюэна.

Интересно рассмотреть показанные на рис. 13.4 отдельные участки поверхности Ферми, пользуясь схемой приведенных зон (рис. 13.5 и 13.6). Глядя на любую из показанных поверхностей, взятую в отдельности, мы не смогли бы догадаться, что она относится к свободным электронам. Эти поверхности оказываются сильно измененными из-за наличия кристаллической структуры.

Поверхности на рис. 13.5 и 13.6, отвечающие свободным электронам, построены путем переноса отдельных частей поверхности Ферми, показанной на рис. 13.4, на соответствующие векторы обратной решетки. Харрисон [19] предложил следующий простой способ построения поверхностей Ферми, исходя из модели почти свободных электронов [см. также [29] — *прим. перев.*]. Строятся обратная решетка, и вокруг *каждого* ее узла описывается сфера, представляющая собой поверхность Ферми для свободных электронов (рис. 13.7). Каждая точка k -пространства, лежащая внутри хотя бы одной сферы, соответствует заполненному состоянию в первой зоне Бриллюэна; точки, принадлежащие одновременно хотя бы двум сферам, — заполненным состояниям во второй зоне и т. д.

На рис. 13.7 мы построили окружности, эквивалентные окружности, изображенной на рис. 13.4. В левом верхнем квадрате на рис. 13.7 мы ограничили жирной линией область, вне которой лежат точки, принадлежащие двум или более кругам; у правого верхнего квадрата аналогичным образом показана

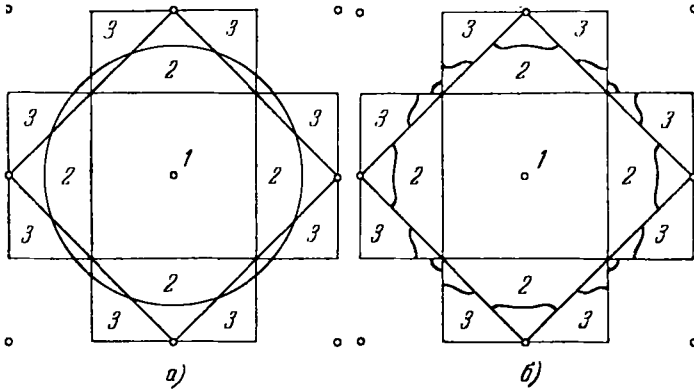


Рис. 13.4. Первые три зоны Бриллюэна для простой квадратной решетки.

а) Узлы обратной решетки показаны точками. Границы зон образуются прямыми, делящими пополам линии, соединяющие узлы обратной решетки; эти границы показаны на рисунке. Цифры на рисунке указывают номер зоны (в порядке возрастания энергии, пропорциональной k^2), к которой принадлежит данный сегмент; все сегменты могут быть сведены в первую зону путем переноса на вектор обратной решетки. Окружность на рисунке представляет поверхность Ферми, проходящую через зоны 2 и 3, а также через не показанную на рисунке зону 4.

б) Искажение поверхности Ферми слабым потенциалом внутрикристаллического поля. Поверхность Ферми пересекает границы зон Бриллюэна под прямыми углами.

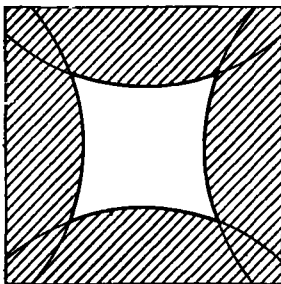


Рис. 13.5. Поверхность Ферми во второй (приведенной) зоне Бриллюэна (см. рис. 13.4).

Дырочные орбиты.

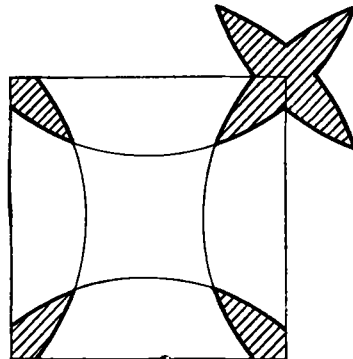


Рис. 13.6. Поверхность Ферми в третьей зоне.

Электронные орбиты. Если соединить несколько смежных третьих зон Бриллюэна, то электронные состояния образуют розетки.

область, внутри которой лежат точки, принадлежащие трем или более кругам; в правом верхнем углу нижнего квадрата ограни-

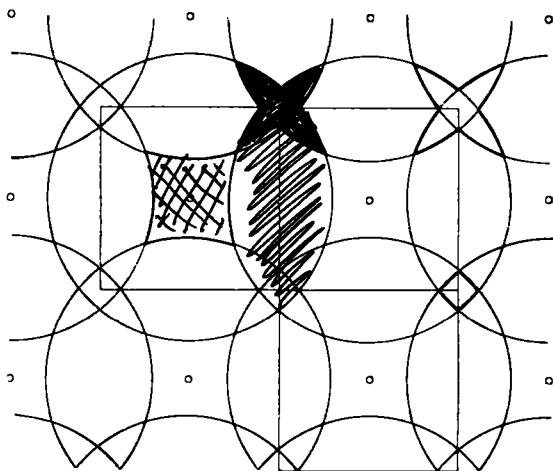


Рис. 13.7. Построение Харрисона для поверхностей Ферми во второй, третьей и четвертой зонах (см. рис. 13.4).

чена область, точки которой принадлежат одновременно четырём кругам. Границы этих областей представляют собой поверхности Ферми во второй, третьей и четвертой зонах Бриллюэна в приближении свободных электронов.

Сразу же становится очевидным, что наложение слабого периодического потенциала изменит эти поверхности вблизи границ зон (ср. рис. 13.4, а и 13.4, б). В квадратной решетке наличие плоскостей зеркальной симметрии m_x , m_y накладывает дополнительное условие: на границе каждой зоны должно выполняться условие

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{n}} = 0, \quad (13.16a)$$

где \mathbf{n} — нормаль к границе. Следовательно, в случае реального кристалла линии постоянной энергии на рис. 13.4, 13.6 и 13.7

должны пересекаться с границей зоны под прямым углом. Возможный вид «угла» третьей зоны показан на рис. 13.8.

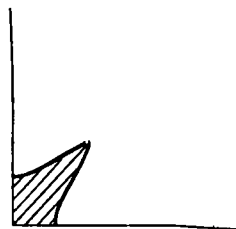


Рис. 13.8. Один из углов третьей зоны Бриллюэна (см. рис. 13.6), искаженный слабым потенциалом внутрикристаллического поля.

Линия постоянной энергии пересекает границу зоны под прямым углом.

Заметим, что возмущение поверхности Ферми, вызванное потенциалом решетки, приводит к уменьшению площади поверхности Ферми. Относительно слабое возмущение может вдвое

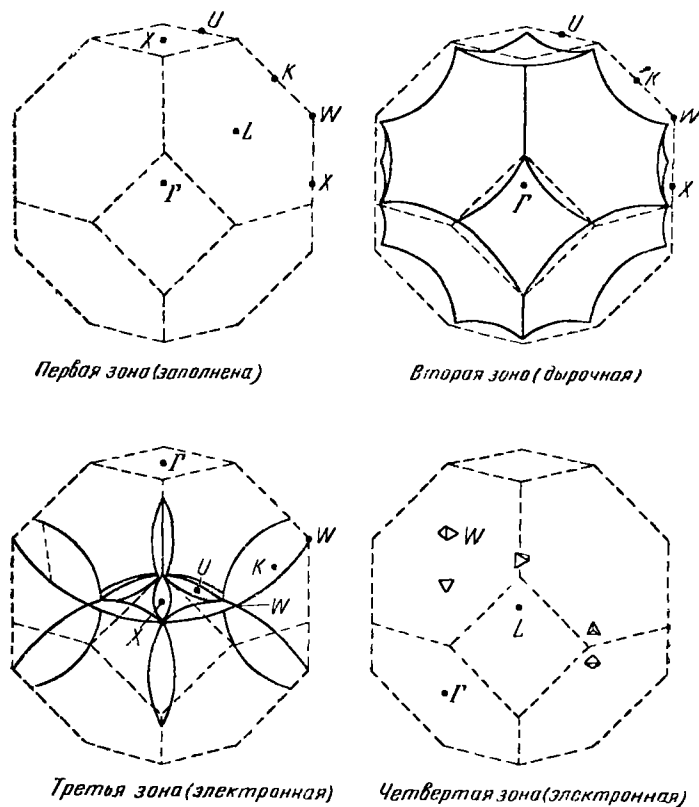


Рис. 13.9. Поверхность Ферми для алюминия в приближении свободных электронов (по Харрисону).
Используется схема приведенных зон Бриллюэна.

уменьшить эту площадь, но почти не повлияет на среднюю энергию на поверхности Ферми.

Строение поверхности Ферми для алюминия в приближении свободных электронов показано на рис. 13.9 [19]. Кристалл алюминия имеет гранецентрированную кубическую структуру. Число валентных электронов равно трем; радиус сферы Ферми выбирается так, чтобы на один атомный объем приходилось три электрона. Первая зона Бриллюэна заполнена целиком. Вторая зона содержит дырочные состояния и им соответствует большая

площадь поверхности Ферми. Часть поверхности Ферми, оказавшаяся в третьей зоне, называют «монстром»; этот «монстр» имеет восемь «щупалец». В той же зоне находятся еще два «монстра», симметричные показанному. Данные, полученные

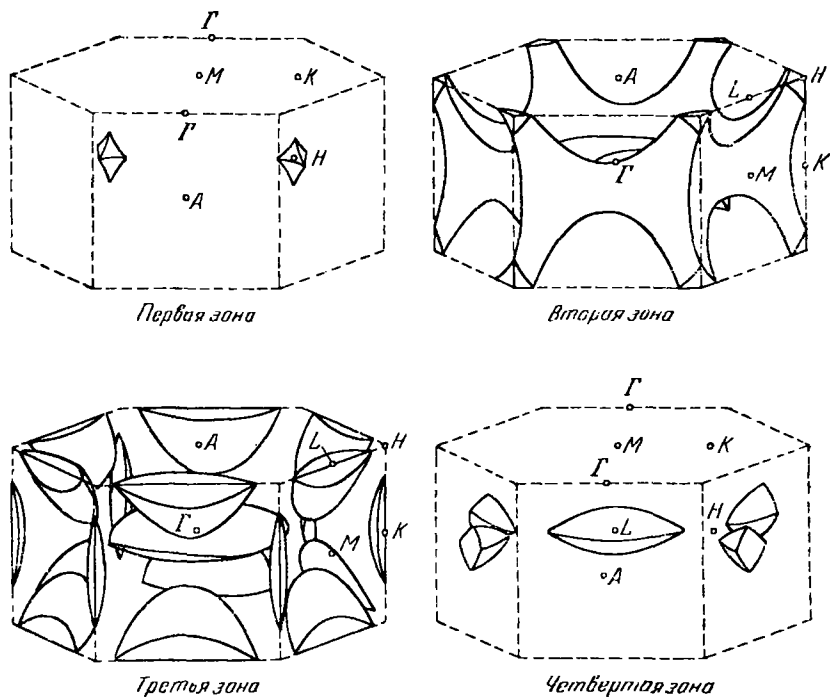


Рис. 13.10. Поверхность Ферми для двухвалентного металла с гексагональной плотной упаковкой и идеальным значением отношения c/a в приближении почти свободных электронов (по Харрисону).

Учитывается спин-орбитальное расщепление. Двойные зоны приведены к первой зоне Бриллюэна.

путем изучения эффекта де Гааза — Ван Альфена, согласуются с такой формой этой части поверхности Ферми. В четвертой зоне поверхность Ферми содержит электронные состояния и образует лишь маленькие «карманы». Если при расчете учесть периодический потенциал, то «карманы» оказываются пустыми, поскольку наличие потенциала приводит к значительному повышению энергии, соответствующей этим «карманам». Аналогичное построение для двухвалентного металла с гексагональной плотной упаковкой показано на рис. 13.10.

Таблица 13.1
Вычисленные значения энергии (для A1)
в нескольких точках симметрий
в различных зонах *)

Точки	Энергия, гу		
	приближе- ние свобод- ных элект- ронов	Расчеты Хейне	
Первая зона {	X	0,89	0,81
	W	1,09	1,01
Вторая зона {	L	0,69	0,72
	X	0,89	0,93
Третья зона W	W	1,09	1,01
	W	1,09	1,06
Четвертая зона W	W	1,09	1,18
Уровень Ферми		1,11	1,09

*) Энергия отсчитывается от дна энергетической зоны.

В табл. 13.1 приведены для сравнения энергии, полученные в приближении свободных электронов, и результаты проделанного Хейне расчета зонной структуры алюминия. Совпадение оказывается весьма хорошим.

Теоретическое обоснование модели почти свободных электронов. С первого взгляда не ясно, как можно теоретически обосновать модель почти свободных электронов. Среднее значение потенциальной энергии электрона проводимости в твердом теле обычно не мало по сравнению с энергией Ферми; если потенциал V_1 в (13.13) не мал, то становятся необоснованными предположения, при которых получена формула (13.16).

Заметим, однако, что внутри элементарной ячейки можно выделить две области: область вне ионного остова и область внутри него. Вне ионного остова потенциальная энергия мала, и волновая функция будет гладкой; внутри же ионного остова волновая функция быстро осциллирует, так что кинетическая энергия оказывается достаточной для приблизительной компенсации большой потенциальной энергии остова. Потенциал остова фактически слабо влияет на собственные значения энергии, однако его учет сильно затрудняет решение задачи.

Исследования Херринга [20], Филлипса и Клейнмана [17, 18], Козна и Хейне [21], а также других авторов [22, 23] показали, что гамильтониан можно преобразовать к такому виду, чтобы

соответствующие ему собственные функции изменялись плавно и имели сходство с плоскими волнами. Херринг пришел к выводу, что волновая функция электрона проводимости в твердом теле в области между ионными остовами весьма близка к плоской волне и что осцилляции волновой функции вблизи атомного ядра можно получить путем вычитания из волновых функций типа плоских волн волновых функций электронов остова. Такое вычитание обеспечивает ортогональность полученной волновой функции к волновым функциям электронов остова. Этот метод называется методом ортогонализированных плоских волн (ОПВ). Таким образом, состояние электрона проводимости в натрии, образующееся из атомного $3s$ -состояния, можно представить разностью между плоской волной и вкладами от $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -состояний. Подчеркнем, что истинные собственные функции не похожи на плоские волны, однако собственные значения энергии близки к собственным значениям энергии в модели свободных электронов.

Обозначим через φ_c волновые функции, соответствующие заполненным состояниям остова. Тогда

$$\psi_{\text{ОПВ}}(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} - \sum_c \langle \varphi_c | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \rangle \varphi_c(\mathbf{x}) \quad (13.17)$$

есть ортогонализованная плоская волна (суммирование ведется по всем состояниям остова φ_c).

Состояния остова обычно берутся в приближении сильной связи, так что $\varphi_c(\mathbf{x})$ есть сокращенная запись суммы

$$\sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \varphi_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j).$$

Заметим, что функция $\psi_{\text{ОПВ}}$ ортогональна к любому состоянию остова $\varphi_{c'}$, т. е.

$$\langle \varphi_{c'} | \psi_{\text{ОПВ}} \rangle = \langle \varphi_{c'} | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \rangle - \langle \varphi_{c'} | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \rangle \langle \varphi_{c'} | \varphi_{c'} \rangle = 0. \quad (13.18)$$

Решение $\psi_{\text{ОПВ}}(\mathbf{k})$, определяемое равенством (13.17), можно улучшить, добавляя члены с $\mathbf{k} + \mathbf{G}$, где \mathbf{G} — вектор обратной решетки. Тогда

$$\psi_{\text{ОПВ}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} [\exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{x}] - \sum_c \langle \varphi_c | \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{x}] \rangle \varphi_c(\mathbf{x})], \quad (13.19)$$

где $C_{\mathbf{G}}$ — постоянная, которую нужно определить из решения секулярного уравнения.

Вводя обозначение $|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{x}]$, получим

$$H\psi_{\text{ОПВ}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \left\{ \left[\frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \right] |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle - \sum_c \langle \varphi_c | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \varepsilon_c \varphi_c(\mathbf{x}) \right\}, \quad (13.20)$$

где $H\varphi_c = \varepsilon_c \varphi_c$, и предполагается, что ε_c не зависит от \mathbf{k} , что соответствует очень узкой энергетической зоне электронов остова. Секулярное уравнение получается, если скалярно умножить это уравнение на какую-то волновую функцию типа плоской волны, скажем на $|\mathbf{k} + \mathbf{G}'\rangle$; при этом имеем

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \left[\frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \langle \mathbf{G}' | V | \mathbf{G} \rangle - \sum_c \varepsilon_c \langle \varphi_c | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \varphi_c \rangle \right] = \\ = \lambda \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \left[\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \sum_c \langle \varphi_c | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' | \varphi_c \rangle \right]. \quad (13.21) \end{aligned}$$

Корни λ этой системы уравнений будут собственными значениями задачи.

Подытожим сказанное выше об этапах расчета зонной структуры методом ОПВ. Берем потенциал ионного остова для каждого узла решетки в виде потенциала Хартри или Хартри—Фока. Далее предполагаем, что точную волновую функцию можно разложить в ряд по ортогонализированным плоским волнам, как в (13.19), и составляем секулярное уравнение вида (13.21). Мы в силах решить лишь не слишком громоздкое секулярное уравнение, и поэтому для облегчения решения мы пишем уравнение для точки \mathbf{k} -пространства, обладающей определенной симметрией. Можно также записать секулярное уравнение в приближенной форме, ограничиваясь лишь двумя-тремя значениями \mathbf{G} в специально выбранной области \mathbf{k} -пространства. В уравнении (13.21) члены, соответствующие ионному остову, вычитаются из матричных элементов кристаллического потенциала с функциями типа плоских волн. Хейне [24, 25] произвел подробный расчет для алюминия и нашел, что при этом потенциал остова компенсируется с точностью до 5%.

Метод ОПВ можно изложить также иным путем, вводя эффективное волновое уравнение.

Пусть $\psi_{\mathbf{k}}$ — точная собственная функция уравнения $H_0\psi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}$ в рассматриваемой энергетической зоне. Мы хотим представить $\psi_{\mathbf{k}}$ в виде суммы некоторой плавно меняющейся функции $\chi_{\mathbf{k}}$ и линейной комбинации волновых функций φ_c , соответ-

ствующих заполненным состояниям остова. Точное решение $\psi_{\mathbf{k}}$ нельзя записать в виде одной-единственной плоской волны. Пусть

$$\psi_{\mathbf{k}} = \chi_{\mathbf{k}} - \sum_c \varphi_c \langle \varphi_c | \chi_{\mathbf{k}} \rangle; \quad (13.22)$$

такая запись автоматически обеспечивает ортогональность функции $\psi_{\mathbf{k}}$ к волновым функциям электронов ионного остова. Рассмотрим волновое уравнение для $\chi_{\mathbf{k}}$ в виде

$$\begin{aligned} H_0 \psi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} = H_0 \chi_{\mathbf{k}} - \sum_c \varepsilon_c \varphi_c \langle \varphi_c | \chi_{\mathbf{k}} \rangle = \\ = \varepsilon_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}} - \sum_c \varepsilon_c \varphi_c \langle \varphi_c | \chi_{\mathbf{k}} \rangle; \end{aligned} \quad (13.23)$$

здесь $H_0 \varphi_c = \varepsilon_c \varphi_c$.

Введем теперь оператор V_R , определив его следующим образом:

$$V_R \chi_{\mathbf{k}} = \sum_c (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_c) \varphi_c \langle \varphi_c | \chi_{\mathbf{k}} \rangle. \quad (13.24)$$

Отсюда видно, что V_R является таким интегральным оператором, или нелокальным потенциалом, что

$$V_R f(\mathbf{x}) = \int d^3x' V_R(\mathbf{x}, \mathbf{x}') f(\mathbf{x}'), \quad (13.25)$$

где $f(\mathbf{x})$ — произвольная функция, а

$$V_R(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_c (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_c) \varphi_c^*(\mathbf{x}') \varphi_c(\mathbf{x}). \quad (13.26)$$

Поскольку $\varepsilon_{\mathbf{k}} > \varepsilon_c$, этот потенциал при значениях \mathbf{x}' , близких к \mathbf{x} , соответствует отталкиванию. Можно представить потенциал V_R в виде суммы членов, соответствующих вкладу s -функций, p -функций, d -функций и т. д.

Используя оператор V_R , определенный равенством (13.24), получим волновое уравнение для $\chi_{\mathbf{k}}$ в виде

$$(H_0 + V_R) \chi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}; \quad (13.27)$$

здесь потенциал V_R , соответствующий отталкиванию, компенсирует часть потенциала внутрикристаллического поля, соответствующего притяжению.

Можно прибавить к $\chi_{\mathbf{k}}$ любую линейную комбинацию волновых функций электронов ионного остова, и функция $\psi_{\mathbf{k}}$ при этом не изменится, поскольку то, что мы добавим, в точности скомпенсируется изменением суммы $\sum_c \varphi_c \langle \varphi_c | \chi_{\mathbf{k}} \rangle$. Поэтому мы вправе наложить на $\chi_{\mathbf{k}}$ дополнительное условие. Можно, например, потребовать, чтобы функция $\chi_{\mathbf{k}}$ минимизировала среднее

значение кинетической энергии

$$\bar{T} = \frac{\langle \chi_{\mathbf{k}} | T | \chi_{\mathbf{k}} \rangle}{\langle \chi_{\mathbf{k}} | \chi_{\mathbf{k}} \rangle}. \quad (13.28)$$

При таком условии функция $\chi_{\mathbf{k}}$ будет иметь наиболее гладкий вид. Уравнение для вариации имеет вид

$$\langle \delta\chi | T | \chi \rangle - \bar{T} \langle \delta\chi | \chi \rangle = 0. \quad (13.29)$$

Если записать вариацию функции χ в форме

$$\delta\chi = \sum \alpha_c \varphi_c, \quad (13.30)$$

то

$$\langle \varphi_c | T | \chi \rangle - \bar{T} \langle \varphi_c | \chi \rangle = 0. \quad (13.31)$$

Из уравнения $(V + V_R)\chi = (\epsilon - T)\chi$ следует, что

$$\langle \varphi_c | V + V_R | \chi \rangle = (\epsilon - \bar{T}) \langle \varphi_c | \chi \rangle. \quad (13.32)$$

Используя (13.24), получим

$$(V + V_R)\chi_{\mathbf{k}} = \left[V\chi_{\mathbf{k}} - \sum_c \langle \varphi_c | V | \chi_{\mathbf{k}} \rangle \varphi_c \right] + \\ + [(\epsilon_{\mathbf{k}} - \bar{T}) \sum_c \langle \varphi_c | \chi_{\mathbf{k}} \rangle]. \quad (13.33)$$

Если скалярно умножить это уравнение на вектор $|\chi_{\mathbf{k}}\rangle$, то член во вторых квадратных скобках в правой части будет содержать величину $\sum |\langle \varphi_c | \chi_{\mathbf{k}} \rangle|^2$, равную по порядку величины 0,1. Тогда можно считать, что

$$(V + V_R)\chi_{\mathbf{k}} \approx V\chi_{\mathbf{k}} - \sum_c \langle \varphi_c | V | \chi_{\mathbf{k}} \rangle \varphi_c. \quad (13.34)$$

Ниже мы покажем, что если функции φ_c образуют полную систему, то скалярное произведение любой из этих функций на правую часть последнего уравнения равно нулю; другими словами, потенциалы V и V_R полностью компенсируют друг друга. Но функции φ_c для одних лишь заполненных состояний ионного остова составляют набор, вполне пригодный для того, чтобы служить базисом для вычисления матричных элементов оператора V во всем объеме ионного остова. Следовательно, указанная компенсация одного потенциала V другим V_R будет достаточно полной. Эта компенсация и лежит в основе применимости приближения почти свободных электронов. Для расчетных целей Харрисон [26] предложил несколько иной вариант использования разложения (13.22).

Предположим теперь, что мы можем написать

$$V(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = \sum_c f_{c\mathbf{k}} \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_l} \varphi_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l), \quad (13.35)$$

где $\varphi_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$ — атомные функции остова. Тогда можно искать решение волнового уравнения в виде

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \sum_c d_{c\mathbf{k}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} j\varphi_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j), \quad (13.36)$$

причем $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2/2m$. Это следует из равенства

$$\begin{aligned} H\Psi_{\mathbf{k}} &= \varepsilon_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \sum_c f_{c\mathbf{k}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} j\varphi_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) + \\ &+ \sum_c \varepsilon_c d_{c\mathbf{k}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} j\varphi_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) = \\ &= \varepsilon_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \sum_c \varepsilon_c d_{c\mathbf{k}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} j\varphi_c(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j), \end{aligned} \quad (13.37)$$

где

$$d_{c\mathbf{k}} = \frac{f_{c\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_c}. \quad (13.38)$$

Следовательно, если потенциал $V(\mathbf{x})$ можно представить в виде разложения (13.35), то запрещенные зоны отсутствуют!

В действительности функции φ_c , конечно, не образуют полного набора и при разложении по ним потенциала $V(\mathbf{x})$ всегда будет возникать некоторый остаток $\delta V(\mathbf{x})$. В задаче о рассеянии электрона или в задаче о зонной структуре этот остаток (определенный, вообще говоря, не однозначно) играет роль эффективного потенциала. Мы надеемся, что в большинстве случаев величину δV можно сделать малой по сравнению с V . Тогда сечение рассеяния на примеси в диэлектрике окажется значительно меньше геометрического сечения примесного атома. Даже если мы имеем дело с идеальным кристаллом или с жидкостью, всегда можно выбрать такие функции φ_c , которые подходят для данной локальной области в рассматриваемой среде. Известно, что при рассмотрении электронных явлений неупорядоченные конденсированные фазы часто проявляют гораздо меньшую разупорядоченность, чем можно было бы ожидать.

ЗАДАЧИ

13.1. Вычислить $u_0(r)$ и ε_0 для металлического натрия при $r_s = 4$ атомным единицам методом численного интегрирования (для этого целесообразно использовать счетную машину). При этом надлежит пользоваться выражением для потенциала, предложенным Прокофьевым и улучшенным Вигнером и Зейтцем [27].

13.2. Пусть решение в приближении ОПВ имеет вид

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} - \sum_c \varphi_c(c|\mathbf{k}). \quad (13.39)$$

где $|\mathbf{k}\rangle$ означает функцию $\Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$, нормированную на объем ячейки Ω .

Предполагая, что все волновые функции электронов остова $\{c\}$ обращаются в нуль вне объема ионного остова Δ , показать, что

$$\sum_c |\langle c | \mathbf{k} \rangle|^2 \leq \frac{\Delta}{\Omega}. \quad (13.40)$$

Это неравенство указывает на то, что когда ион занимает лишь малую часть всего объема ячейки, вклад состояний остова мал.

13.3. Определим функцию $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ так, чтобы блоховскую функцию можно было представить в виде

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = u_0(\mathbf{x}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (13.41)$$

где $u_0(\mathbf{x})$ — собственная функция для $\mathbf{k}=0$.

а) Построить волновое уравнение, которому удовлетворяет функция $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$.

б) Рассмотреть s -состояние в точке N зоны Бриллюэна для объемно-центрированной кубической решетки (см. рис. 10.5) и показать, что в точке N функция $\Psi_N(\mathbf{x})$ удовлетворяет уравнению

$$u_0(\mathbf{x}) \left[\frac{1}{2m} p^2 + (\epsilon_0 - \epsilon_N) \right] \Psi_N(\mathbf{x}) = \frac{1}{m} (\mathbf{p} u_0) (\mathbf{p} \Psi_N). \quad (13.42)$$

Вектор $\mathbf{p} u_0(\mathbf{x})$ мал во внешней области ячейки. Почему?

в) Показать, что внутри ячейки вектор $\mathbf{p} \Psi_N$ приближенно равен нулю и, следовательно,

$$\epsilon_N \approx \epsilon_0 + \frac{1}{2m} k_N^2. \quad (13.43)$$

Этот результат был получен Козном и Хейне [28].

13.4. Пусть в точке ξ_0 выполняется граничное условие Вигнера — Зейтца. Показать, что точное уравнение для собственных значений энергии гармонического осциллятора имеет вид (П. Фарбер)

$$F\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4}\lambda \left| \frac{1}{2} \left| \xi_0^2 \right| \right. - (1-\lambda) F\left(\frac{5}{4} - \frac{1}{4}\lambda \left| \frac{3}{2} \left| \xi_0^2 \right| \right. \right) = 0, \quad (13.44)$$

где F есть гипергеометрическая функция вида

$$F(a | c | z) = 1 + \frac{a}{c} z + \frac{a(a+1)}{2! c(c+1)} z^2 + \frac{a(a+1)(a+2)}{3! c(c+1)(c+2)} z^3 + \dots$$

Литература

1. Ham F. S., в сб. «Solid State Physics», vol. 1, N. Y., 1955, p. 127.
2. Reitz J. R., в сб. «Solid State Physics», vol. 1, N. Y., 1955, p. 1.
3. Woodruff T. O., в сб. «Solid State Physics», vol. 4, N. Y., 1957, p. 357.
4. Callaway J., в сб. «Solid State Physics», vol. 7, N. Y., 1958, p. 100.
5. Brooks H., Nuovo Cimento Suppl. 7, 165 (1958).
6. Ham F. S., Phys. Rev. 128, 82 (1962).
7. Ham F. S., Phys. Rev. 128, 2524 (1962).
8. Harrison W. A., Phys. Rev. 118, 1190 (1960).
9. Pincherle L., Rep. Progr. Phys. 23, 355 (1959).
10. Seitz F., Phys. Rev. 47, 400 (1935).
11. Bardeen J., J. Chem. Phys., 6, 367 (1938).
12. Wigner E., Seitz F., Phys. Rev. 43, 804 (1933).

13. Wigner E., Seitz F., Phys. Rev. **46**, 509 (1934).
14. Wigner E., Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
15. Lage F. C., Bethe H. A., Phys. Rev. **71**, 612 (1947).
16. Gold A. V., Phil. Trans. Roy. Soc. **A251**, 85 (1958).
17. Phillips J. C., Kleinman L., Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
18. Phillips J. C., Kleinman L., Phys. Rev. **116**, 880 (1959).
19. Harrison W. A., Phys. Rev. **118**, 1190 (1960).
20. Herring C., Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
21. Cohen M. N., Heine V., Phys. Rev. **122**, 1821 (1961).
22. Brown E., Phys. Rev. **126**, 421 (1962).
23. Austin B. J., Heine V., Sham L. J., Phys. Rev. **127**, 276 (1962).
24. Heine V., Proc. Roy. Soc. **A240**, 354 (1957).
25. Heine V., Proc. Roy. Soc. **A240**, 361 (1957).
26. Harrison W. A., Phys. Rev. **126**, 497 (1962).
27. Wigner E., Seitz F., Phys. Rev. **43**, 807 (1933).
28. Cohen M. N., Heine V., Adv. Phys. **7**, 395 (1958).
29. Harrison W. A., Quasipotentials in Theory of Metals, N. Y., 1966 (готовится русский перевод в изд-ве «Мир»).