

Таким образом, действительно, волновая функция электрона в кристалле представляет собой бегущую волну  $e^{i\vec{\kappa}\vec{r}}$ , модулированную периодической функцией  $U_{\vec{\kappa}}(\vec{r})$ , имеющей период решетки и зависящей от волнового вектора  $\vec{\kappa}$ . Функция  $\psi_{\vec{\kappa}}(\vec{r})$ , определяемая выражением (7.22), получила название *функции Блоха*. От волнового вектора  $\vec{\kappa}$  зависит также и энергия электрона. Конкретный вид этой зависимости может быть найден при решении уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\psi_{\vec{\kappa}}(\vec{r}) = E(\vec{\kappa})\psi_{\vec{\kappa}}(\vec{r}). \quad (7.32)$$

Нахождение зависимости  $E(\vec{\kappa})$  является одной из важнейших задач физики твердого тела.

### 7.5. СВОЙСТВА ВОЛНОВОГО ВЕКТОРА ЭЛЕКТРОНА В КРИСТАЛЛЕ. ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

Введенный при обсуждении функций Блоха волновой вектор играет в задаче о движении электрона в периодическом поле кристалла такую же роль, какую играет волновой вектор в задаче о движении свободного электрона. Состояние свободно движущегося электрона характеризуется энергией  $E$  и импульсом  $\vec{p}$ . При этом

$$E = \frac{p^2}{2m}. \quad (7.33)$$

Этому электрону соответствует волна де Бройля с длиной

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \quad (7.34)$$

где  $v$  — скорость электрона. Учитывая, что  $|\vec{\kappa}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ , перепишем (7.34) в виде

$$\vec{p} = \hbar \cdot \vec{\kappa}, \quad (7.35)$$

где  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ . Видим, что волновой вектор пропорционален импульсу электрона.

Энергия свободного электрона связана с  $\vec{\kappa}$  соотношением

$$E = \frac{\hbar^2 \cdot \kappa^2}{2m}. \quad (7.36)$$

Если на электрон никакие силы не действуют, то его энергия остается постоянной ( $E(\vec{k}) = \text{const}$ ). Это означает, что не меняется  $\vec{k}$  и остается постоянным импульс  $\vec{p}$ . По существу, это есть законы сохранения энергии и импульса.

На электрон, движущийся в кристалле, всегда действует периодическое поле решетки. Энергия этого взаимодействия является периодической функцией координат. Следовательно, энергия и импульс электрона в кристалле изменяются со временем под действием этого поля, т. е. не сохраняются.

Однако, пользуясь понятием волнового вектора  $\vec{k}$ , введенного для электрона в кристалле, т. е. входящего в функцию Блоха (7.22), можно ввести характеристику, аналогичную импульсу, но сохраняющуюся во времени:

$$\vec{P} = \hbar \vec{k}. \quad (7.37)$$

Чтобы подчеркнуть сходство и одновременно отметить отличие фигурирующей в (7.37) величины  $\hbar \vec{k}$  от истинного импульса, эту величину называют квазиимпульсом электрона.

Если какая-либо физическая величина сохраняется, то оператор этой величины коммутирует с оператором Гамильтона.

Таким образом, квазиимпульсу  $\vec{P}$  должен соответствовать некоторый оператор  $\hat{P}$ , коммутирующий с гамильтонианом кристаллической решетки:

$$\hat{P} \hat{H} - \hat{H} \hat{P} = 0. \quad (7.38)$$

Следовательно, можно утверждать, что при движении электрона в периодическом поле решетки собственные функции операторов

$\hat{P}$  и  $\hat{H}$  должны быть одинаковы, а между их собственными значениями должна быть определенная функциональная связь:

$$E = E(\vec{P}). \quad (7.39)$$

Это означает, что энергия электрона должна быть функцией квазиимпульса.

Ясно, что оператор  $\hat{P}$  не может иметь вид обычного оператора импульса  $\hat{p} = -i \hbar \nabla$ , поскольку он не коммутирует с гамильтонианом решетки  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r)$ :

$$\frac{d\hat{p}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}\hat{H} - \hat{H}\hat{p}] = \frac{1}{i\hbar} \left[ i\hbar \nabla \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V \right) + \right. \\ \left. + \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) i\hbar \nabla \right] = -(\nabla V). \quad (7.40)$$

С другой стороны, ясно и то, что между оператором квазиимпульса  $\hat{P}$  и оператором импульса должна быть связь. Предположим, что потенциальная энергия решетки становится некоторой константой, т. е.  $\nabla V \rightarrow 0$ . В этом случае квазиимпульс тождественно переходит в импульс.

Представим оператор квазиимпульса в виде

$$\hat{P} = -i\hbar \nabla + i\hbar \vec{g}(\vec{r}), \quad (7.41)$$

где  $\vec{g}(\vec{r})$  — некоторый оператор, обеспечивающий коммутацию  $\hat{H}$  и  $\hat{P}$ . Очевидно, что  $\vec{g}(\vec{r}) \rightarrow 0$  при  $\nabla V \rightarrow 0$ .

Для отыскания оператора  $\vec{g}(\vec{r})$  запишем уравнение:

$$\hat{P} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = P \psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (7.42)$$

в которое подставим  $\hat{P}$  в виде (7.41), а волновую функцию в виде функции Блоха.

$$\hat{P} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = -i\hbar i \vec{k} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[ -i\hbar \nabla U_{\vec{k}}(\vec{r}) + i\hbar \vec{g} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \right] = \\ = \hbar \vec{k} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) + i\hbar [ \vec{g} - \nabla \ln U_{\vec{k}}(\vec{r}) ] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = P \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (7.43)$$

Отсюда можно записать:

$$\vec{P} = \hbar \vec{k}; \quad \vec{g} \equiv (\nabla \ln U_{\vec{k}}(\vec{r})). \quad (7.44)$$

Если  $\nabla V(\vec{r}) \rightarrow 0$ , то  $U_{\vec{k}}(\vec{r})$  в функции Блоха (7.22) будет

стремиться к некоторой константе. При этом  $\vec{g} \rightarrow 0$  и квазиимпульс тождественно обращается в обычный импульс.

Обратим теперь внимание на то, что волновой вектор электрона в кристалле, в отличие от волнового вектора свободного электрона, неоднозначен. Чтобы показать это, рассмотрим трансляционное условие (7.29), накладываемое на волновую функцию электрона, движущегося в периодическом поле решетки:

$$\psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}} \psi(\vec{r}).$$

Это условие не нарушится, если волновой вектор  $\vec{k}$  заменить на вектор  $\vec{k} + 2\pi\vec{N}$ , где  $\vec{N} = \vec{n}a^* + \vec{m}b^* + \vec{l}c^*$  — вектор обратной решетки. Действительно,

$$e^{i(\vec{k} + 2\pi\vec{N})\vec{r}_n} = e^{i\vec{k}\vec{r}_n} e^{i2\pi(\vec{N}\vec{r}_n)} = e^{i\vec{k}\vec{r}_n}, \quad (7.45)$$

в силу того, что  $(\vec{N}\vec{r}_n) = m$  и  $e^{i2\pi m} = 1$ . Таким образом, мы приходим к выводу, что состояния, характеризуемые волновым вектором  $\vec{k}$  и волновым вектором  $\vec{k} + 2\pi\vec{N}$ , физически эквивалентны. Следовательно, энергия электронов, находящихся в этих двух состояниях, одинакова. Другими словами, и волновая функция, и энергия электрона в кристалле являются периодическими функциями волнового вектора  $\vec{k}$  с периодом  $2\pi\vec{N}$  (или квазиимпульса  $\vec{P}$  с периодом  $2\pi\hbar\vec{N}$ ).

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + 2\pi\vec{N}), \quad (7.46)$$

$$E(\vec{P}) = E(\vec{P} + 2\pi\hbar\vec{N}). \quad (7.47)$$

Если в  $\vec{k}$ -пространстве (или в  $\vec{P}$ -пространстве) построить обратную решетку, растянутую в  $2\pi$  раз, т. е. решетку с векторами  $2\pi\vec{a}^*$ ,  $2\pi\vec{b}^*$ ,  $2\pi\vec{c}^*$  (или  $2\pi\hbar\vec{a}^*$ ,  $2\pi\hbar\vec{b}^*$ ,  $2\pi\hbar\vec{c}^*$ ), то все  $\vec{k}$  (или  $\vec{P}$ )-пространство можно разделить на области, в которых имеются физически эквивалентные состояния. Эти области называются *зонами Бриллюэна*. Многогранник минимального объема, построенный вокруг начала координат в  $\vec{k}$  (или  $\vec{P}$ )-пространстве, содержащий все возможные различные состояния, называется *первой*, или *основной*, *зоной Бриллюэна*.

С помощью векторов обратной решетки любую точку  $\vec{k}$  (или  $\vec{P}$ )-пространства можно перевести в первую зону Бриллюэна.

Первая зона Бриллюэна представляет собой элементарную ячейку Вигнера — Зейтца для обратной решетки, растянутой в  $2\pi$  раз. Для определения вида первой зоны Бриллюэна нужно построить обратную решетку с параметрами ячейки  $2\pi\vec{a}^*$ ,  $2\pi\vec{b}^*$ ,  $2\pi\vec{c}^*$  и построить в ней ячейку Вигнера — Зейтца, пользуясь правилами, описанными в главе 1.

Вторая зона Бриллюэна строится аналогичным образом. В обратной решетке, параметры которой увеличены в  $2\pi$  раз, выбранный при построении первой зоны Бриллюэна за начало отсчета узел соединяют прямыми линиями с ближайшими эк-

вивалентными узлами, но уже лежащими на поверхности второй координационной сферы. Затем, как и при построении первой зоны, строят плоскости, перпендикулярные этим прямым и проходящие через их середину. В результате получают вторую зону Бриллюэна в виде замкнутого многогранника. Третья и последующие зоны строятся таким же образом, используя ближайшие эквивалентные узлы обратной решетки, лежащие на третьей, четвертой и т. д. координационных сферах.

Рассмотрим в качестве примера простую кубическую решетку с параметром ячейки, равным  $a$ . В главе 1 было показано, что для нее обратная решетка также будет простой кубической, причем  $a^* = \frac{1}{a}$ . Ячейка Вигнера — Зейтца в  $k$ -про-

странстве, т. е. первая зона Бриллюэна, представляет собой в этом случае куб объемом  $8\pi^3/a^3$ . Действительно, куб, построенный на 3-х взаимно перпендикулярных векторах длиной  $2\pi/a$ , содержит все неэквивалентные точки, поскольку они не могут быть получены одна из другой с помощью какого-либо

вектора  $\vec{H}$ . Все точки, лежащие вне этого куба, можно получить из точек, расположенных внутри куба. Для построения первой зоны Бриллюэна нужно сместить все точки на вектор  $(-\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a})$ . При этом центр куба совместится с

началом отсчета  $\vec{k}=0$ . Таким образом, все неэквивалентные значения компонентов вектора  $\vec{k}$  лежат в интервалах:

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a}; \quad -\frac{\pi}{a} \leq k_y \leq \frac{\pi}{a}; \quad -\frac{\pi}{a} \leq k_z \leq \frac{\pi}{a}. \quad (7.48)$$

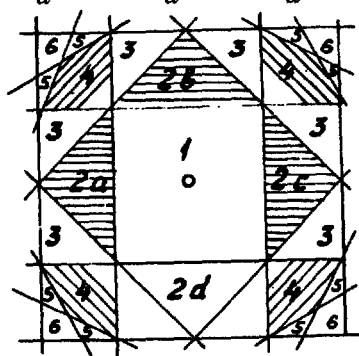


Рис. 7.2. Зоны Бриллюэна для простой кубической решетки:

1 — первая; 2 — вторая,  
3 — третья зона Бриллюэна

На рис. 7.2 для простой кубической решетки построены несколько зон Бриллюэна.

Первые зоны Бриллюэна для простой кубической, ОЦК и ГЦК решеток показаны на рис. 7.3. Эквивалентность физических состояний, принадлежащих различным зонам Бриллюэна, позволяет при движении электрона в  $k$ -пространстве рассматривать его траекторию только в пределах первой зоны Бриллюэна.

Любой реальный кристалл является ограниченным. Эта ограниченность приводит к тому,

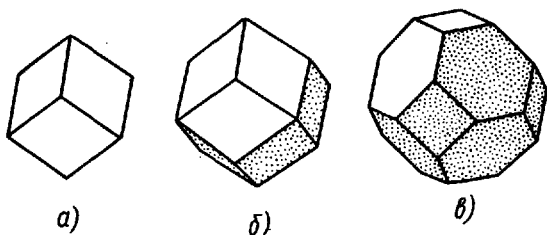


Рис. 7.3. Первая зона Бриллюэна для простой кубической (а), ОЦК (б) и ГЦК (в) решеток

что волновой вектор электрона в кристалле может принимать только дискретный ряд значений. Для того чтобы подсчитать

число допустимых значений  $k$  в зоне Бриллюэна, необходимо учесть граничные условия. Аналогично тому, как это было сделано в главе 5, при расчете числа собственных колебаний одномерной цепочки атомов, воспользуемся циклическими граничными условиями Борна — Кармана.

Предположим, что кристалл имеет форму параллелепипеда с размерами по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$ , соответственно,  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$ . Пусть решетка простая кубическая с параметром  $a$ . Тогда

$$L_x = N_x a; \quad L_y = N_y a; \quad L_z = N_z a, \quad (7.49)$$

где через  $N_x$ ,  $N_y$ ,  $N_z$  обозначено число атомов, располагающихся на ребрах  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  соответственно. Потребуем, чтобы волновая функция удовлетворяла условиям Борна—Кармана:

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L_x, y + L_y, z + L_z). \quad (7.50)$$

Учитывая, что волновая функция электрона в кристалле имеет вид функции Блоха, условие (7.50) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} & \psi_{\mathbf{k}}(x + L_x, y + L_y, z + L_z) = \\ = e^{i[\kappa_x(x + L_x) + \kappa_y(y + L_y) + \kappa_z(z + L_z)]} & \times U_{\mathbf{k}}(x + L_x, y + L_y, z + L_z) = \\ = U_{\mathbf{k}}(x, y, z) e^{i[\kappa_x L_x + \kappa_y L_y + \kappa_z L_z]} & \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \psi_{\mathbf{k}}(x, y, z). \end{aligned} \quad (7.51)$$

Здесь учтено, что условие  $U_{\mathbf{k}}(x + L_x, y + L_y, z + L_z) = U_{\mathbf{k}}(x, y, z)$  выполняется вследствие периодичности функции  $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Очевидно, что  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$  содержат целое число периодов решетки. Таким образом, для выполнения условия (7.51) необходимо принять

$$e^{i(\kappa_x L_x + \kappa_y L_y + \kappa_z L_z)} \equiv 1 \quad (7.52)$$

или

$$e^{i\kappa_x L_x} = e^{i\kappa_y L_y} = e^{i\kappa_z L_z} = 1. \quad (7.53)$$

Последнее равенство выполняется, если

$$\kappa_x L_x = 2\pi n_1; \quad \kappa_y L_y = 2\pi n_2; \quad \kappa_z L_z = 2\pi n_3, \quad (7.54)$$

где  $n_1, n_2, n_3$  — любые целые числа ( $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ). Отсюда получаем разрешенные значения компонентов волнового вектора:

$$\kappa_x = \frac{2\pi}{L_x} n_1; \quad \kappa_y = \frac{2\pi}{L_y} n_2; \quad \kappa_z = \frac{2\pi}{L_z} n_3. \quad (7.55)$$

Таким образом, действительно, волновой вектор электрона изменяется не непрерывно, а дискретно. В силу связи между  $\vec{k}$  и энергией  $E = E(\vec{k})$  последняя тоже оказывается квантованной. Перепишем (7.55) с учетом (7.49):

$$\kappa_x = \frac{2\pi}{a} \frac{n_1}{N_x}; \quad \kappa_y = \frac{2\pi}{a} \frac{n_2}{N_y}; \quad \kappa_z = \frac{2\pi}{a} \frac{n_3}{N_z}$$

или

$$\kappa_i = \frac{2\pi}{a} \frac{n_i}{N_i} = 2\pi a^* \frac{n_i}{N_i}. \quad (7.56)$$

Учитывая, что состояния с волновыми векторами  $\vec{k}$  и  $\vec{k} + 2\pi \vec{N}$  эквивалентны, мы можем рассматривать не бесконечный ряд значений  $n_i$ , а ограничить его условием:

$$\kappa_i = 2\pi a^*; \quad n_i = N_i.$$

Нижнее значение  $n_i = 0$ .

Таким образом, число разрешенных значений компонентов вектора  $\vec{k}$ , заключенных в интервалах  $-\frac{\pi}{a} \leq \kappa_x \leq \frac{\pi}{a}$ ,  $-\frac{\pi}{a} \leq \kappa_y \leq \frac{\pi}{a}$ ,  $-\frac{\pi}{a} \leq \kappa_z \leq \frac{\pi}{a}$ , составляет для  $\kappa_x$  —  $N_x$ , для  $\kappa_y$  —  $N_y$ , для  $\kappa_z$  —  $N_z$ . Всего в зоне Бриллюэна имеется

$$N = N_x N_y N_z = \frac{L_x L_y L_z}{a^3} \quad (7.57)$$

разрешенных состояний. Из (7.57) видно, что  $N$  равно числу элементарных ячеек в кристалле. Для кристалла достаточно больших размеров эта дискретность волнового вектора  $\vec{k}$  в ряде случаев не существенна и поэтому часто  $\vec{k}$  считают квазинепрерывным. Действительно, если  $a = 4 \cdot 10^{-8}$  см, т. е.  $a^3 = 64 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>, то для кристалла объемом 1 см<sup>3</sup> имеем

$$N = \frac{V}{a^3} = \frac{1}{64 \cdot 10^{-24}} \approx 10^{22}.$$

Итак, для полного описания всей совокупности состояний электрона в кристалле достаточно рассматривать только область значений  $\vec{k}$ , ограниченную первой зоной Бриллюэна. Тем не менее, иногда полезно считать, что волновой вектор может изменяться по всему  $\vec{k}$ -пространству. Поскольку для любых двух значений  $\vec{k}$ , отличающихся на вектор  $2\pi\vec{H}$ , все волновые функции и уровни энергии одинаковы, энергетическим уровням можно приписать индексы  $n$  так, чтобы при заданном  $n$  собственные функции и собственные значения уравнения Шредингера были периодическими функциями вектора  $\vec{k}$  в обратной решетке:

$$\psi_{n, \vec{k}+2\pi\vec{H}}(\vec{r}) = \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}),$$

$$E_{n, \vec{k}+2\pi\vec{H}} = E_{n, \vec{k}}. \quad (7.58)$$

Совокупность всех энергетических уровней электрона, описываемых функцией  $E_{n, \vec{k}}$  (или  $E_n(\vec{k})$ ) при фиксированном значении  $n$ , называют энергетической зоной. Так как каждая функция  $E_n(\vec{k})$  периодична и квазинепрерывна, у нее существует верхний и нижний пределы. Все уровни энергии данной энергетической зоны заключены в интервале между этими двумя пределами. При ширине зоны  $\sim 1$  эВ среднее расстояние между энергетическими уровнями составляет  $\sim 10^{-22}$  эВ, т. е. много меньше  $k_B T$ . Именно этот факт и позволяет в ряде случаев не учитывать дискретность  $E_n(\vec{k})$  в пределах зоны.

Поскольку каждому разрешенному значению  $\vec{k}$  соответствует разрешенный уровень энергии и на каждом уровне в силу принципа Паули может располагаться два электрона с противоположно направленными спинами, число электронов в разрешенной зоне не может быть больше, чем  $2N$ .

## 7.6. ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ

При обсуждении свойств свободных электронов в металле (гл. 6) было введено понятие *поверхности Ферми*, как поверхности постоянной энергии  $E_F$  в  $\vec{k}$ -пространстве. Поверхность Ферми отделяет незаполненные состояния от заполненных при  $T=0$  К и для системы из  $N$  свободных электронов является сферической. Радиус  $\kappa_F$  сферы Ферми, как следует из (6.57), определяется электронной плотностью  $\kappa_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ .