

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:

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

$$E_{n, \vec{k}+2\pi\vec{H}} = E_{n, \vec{k}}.$$

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  $\kappa_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ .

Выше мы показали, что учет взаимодействия электронов с периодическим полем кристаллической решетки приводит к тому, что электрон описывается уже не плоской волной, а функцией Блоха. Так же как и свободные электроны, блоховские электроны заполняют в соответствии с принципом Паули разрешенные энергетические уровни или разрешенные состояния в  $k$ -пространстве. В отличие от свободных электронов энергетические уровни задаются теперь квантовыми числами  $n$  и  $k$ , а зависимость  $E_n(\vec{k})$  уже не определяется таким простым выражением, как (6.54) для свободных электронов. После заполнения низших уровней может оказаться, что некоторые зоны заполнены полностью, а все остальные — пусты. При этом между вершиной самой последней заполненной зоны и дном самой низкой пустой зоны имеется энергетическая щель, называемая также запрещенной зоной. Ниже мы увидим, что такие твердые тела представляют собой диэлектрики или полупроводники (в зависимости от ширины запрещенной зоны).

Возможен также и другой характер заполнения. Некоторые энергетические зоны могут быть заполнены частично. В этом случае энергия последнего заполненного уровня, т. е. энергия Ферми, лежит внутри области разрешенных энергий одной или более зон. В  $k$ -пространстве каждой частично заполненной зоне соответствует поверхность, отделяющая занятые состояния от незанятых. Все вместе эти поверхности называются поверхностью Ферми. Таким образом, поверхность Ферми для блоховских электронов может иметь значительно более сложную форму, чем сфера Ферми для свободных электронов. Части поверхности Ферми, соответствующие отдельным частично заполненным зонам, называются *полостями поверхности Ферми*. Твердое тело, у которого существует поверхность Ферми, представляет собой металл.

Напомним, что волновой вектор  $\vec{k}$  свободного электрона однозначен и может принимать все значения в  $k$ -пространстве, удовлетворяющие периодическим граничным условиям Борна—Кармана. Волновой вектор  $\vec{k}$  блоховского электрона неоднозначен, так что состояния, характеризуемые вектором  $\vec{k}$  и  $\vec{k} + 2\pi\vec{N}$ , физически эквивалентны. Эта эквивалентность состояний в различных зонах Бриллюэна, как отмечалось выше, позволяет при движении блоховского электрона в  $k$ -пространстве рассматривать его траекторию только в пределах первой зоны Бриллюэна.

Приближенно можно построить поверхность Ферми, исходя

из поверхности Ферми для свободных электронов. Вначале построим в  $k$ -пространстве поверхность Ферми для свободных электронов — сферу Ферми с радиусом  $k = (3\pi^2 n)^{1/3}$  и с центром в точке  $k=0$ . Затем вокруг этой точки построим первую, вторую, третью и т. д. зоны Бриллюэна. На рис. 7.4 такое построение выполнено для двумерной квадратной решетки. Видим, что в данном конкретном случае первая зона Бриллюэна полностью лежит внутри сферы Ферми. Сфера пересекает границы второй, третьей и четвертой зон и не простирается дальше четвертой зоны Бриллюэна. Таким образом, поверхность Ферми в данном случае изображается расчлененной границами зон Бриллюэна сферой. Части поверхности Ферми, относящиеся даже к одной и той же зоне, оказываются отделенными друг от друга. Такое представление не очень удобно. Поэтому часто поверхность Ферми строят по схеме приведенных зон. Для этого части расчлененной сферы из второй (а также третьей, четвертой и т. д.) зоны Бриллюэна переносят, используя трансляции на вектор  $2\pi\mathbf{H}$  в первую зону Бриллюэна. Результат такого переноса из второй и третьей зон в первую зону Бриллюэна, по исходным данным рис. 7.4, представлен на рис. 7.5.

При таком построении дополнительно необходимо учесть, что участки поверхности Ферми, относящиеся ко второй, третьей и т. д. зонам Бриллюэна, под влиянием внутрикристаллического поля испытывают изменения, т. е. представляют собой части деформированной сферы. В результате описанного построения по схеме приведенных зон часто получают очень сложные фигуры. На рис. 7.6 в качестве примера изображена поверхность Ферми алюминия.

Наиболее простой вид имеет поверхность Ферми для щелочных металлов. Эти металлы имеют почти сферические поверхности Ферми, целиком лежащие внутри одной зоны Бриллюэна. В щелочных металлах каждый атом отдает в общее пользование по одному электрону. Остальные электроны находятся в связанном состоянии на атомных остатках (ионах), расположенных в узлах кристаллической решетки. Выше уже отмечалось,

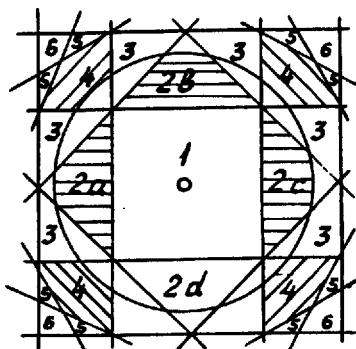


Рис. 7.4. Зоны Бриллюэна для двумерной квадратной решетки. Окружность представляет собой поверхность Ферми для некоторого частного значения концентрации электронов

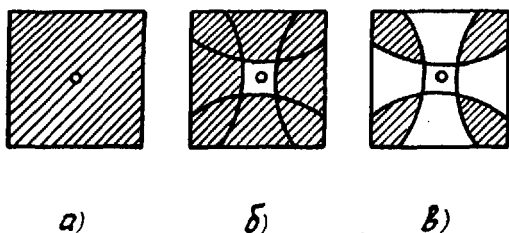


Рис. 7.5. Поверхность Ферми, показанная на рис. 7.4, в схеме приведенных зон. Заштрихованные участки изображают занятые электронами состояния: а — первая, б — вторая, в — третья зоны

что радиус сферы Ферми свободных электронов определяется только концентрацией электронов (см формулу 6.57). В свою очередь, концентрация электронов в одновалентном щелочном металле с ОЦК структурой  $n = \frac{2}{a^3}$ , где  $a$  — длина стороны элементарной кубической ячейки (в ОЦК решетке приходится по два атома на ячейку). Таким образом,

$$\frac{\kappa_F}{3\pi^2} = n = \frac{2}{a^3}. \quad (7.59)$$

Поскольку зоны Бриллюэна строятся в пространстве обратной решетки, растянутой в  $2\pi$  раз, удобно выразить радиус сферы Ферми  $\kappa_F$  в единицах  $2\pi/a$

$$\kappa_F = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \cdot \frac{2\pi}{a} \approx 0,62 \frac{2\pi}{a} \quad (7.60)$$

и сравнить его с кратчайшим расстоянием от центра зоны Бриллюэна до ее граней. Такое расстояние для ОЦК решетки равно  $\approx 0,7 \frac{2\pi}{a}$ , т. е. больше, чем  $\kappa_F$ . Это значит, что сфера

Ферми целиком располагается в пределах одной зоны Бриллюэна. Благодаря этому свойства электронного газа в щелочных металлах хорошо описываются в рамках модели свободных электронов Зоммерфельда.

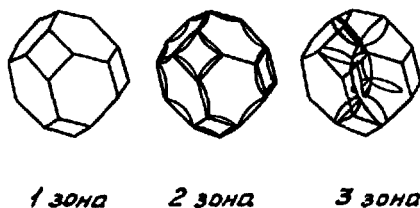


Рис. 7.6. Поверхность Ферми алюминия

В настоящее время хорошо разработан ряд

экспериментальных методов исследования поверхности Ферми. Эти методы используют такие явления, как аномальный скин-эффект, циклотронный резонанс, эффект де Гааза-ван Альфена, распространение в металле ультразвуковой волны при наличии магнитного поля и др.

### 7.7. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ. МОДЕЛЬ КРОНИГА—ПЕННИ

Для нахождения энергетического спектра электронов в кристалле необходимо решить одноэлектронное уравнение Шредингера (7.21) с периодическим потенциалом решетки  $V(\vec{r})$ . Собственные функции  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  и собственные значения  $E_{\vec{k}}(\vec{r})$  этого уравнения в значительной мере зависят от вида периодического потенциала. В то же время, как отмечалось выше, точный вид  $V(\vec{r})$  определить практически невозможно. В этих условиях для нахождения решения уравнения Шредингера приходится применять различные приближенные методы, делая определенные предположения относительно вида функции  $V(\vec{r})$ .

По способу определения потенциала  $V(\vec{r})$ , лежащего в основе всех методов расчета энергетического спектра, эти методы можно разделить на три группы:

1) самосогласованные расчеты, в которых в качестве параметров используются только атомные константы. Одним из таких методов является *метод ортогонализованных плоских волн (ОПВ)*;

2) эмпирические методы, в которых для наилучшего согласования теории и эксперимента при расчете используются экспериментальные данные. К этим методам относятся *различные интерполяционные схемы и метод псевдопотенциала*;

3) методы, в основе которых лежит выбор потенциала некоторого специального вида. Сюда относятся *методы функций Грина и присоединенных плоских волн (ППВ)*, а также *метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО)*.

Отметим, что с помощью указанных методов не удастся провести весь расчет аналитиче-

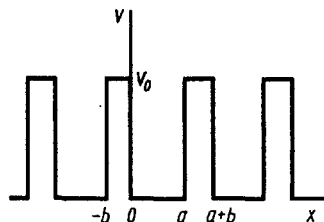


Рис. 7.7. Зависимость потенциальной энергии электрона от межатомиого расстояния в модели Кронига—Пенни