

## Лекция 10

### Основы зонной теории

#### Уравнение Шредингера для электрона в периодическом потенциале

Ранее мы рассматривали систему невзаимодействующих электронов, взаимодействие которых с атомами кристалла сводилось к столкновениям со средней частотой  $\sim 1/\tau$ . Электроны не ощущали периодического потенциала решетки. Такую систему мы называли газом свободных электронов. В этой лекции мы начнем рассмотрение электронов в идеальном кристалле, где атомы расположены в строгом порядке, определяемом решеткой Браве. Следовательно, потенциал взаимодействия также обладает периодичностью решетки Браве:

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}), \quad (10.1)$$

где  $\mathbf{R}$  - любой из векторов решетки Браве.

Уравнение Шредингера для электрона в периодической решетке

$$H\Psi = (-\hbar^2/2m)\nabla^2\Psi + U(\mathbf{r})\Psi = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (10.2)$$

где потенциал обладает свойством (2.1).

Одним из основных следствий периодичности потенциала является *теорема Блоха*.

#### Теорема Блоха (1928г.):

Собственные волновые функции  $\Psi$  одноэлектронного гамильтониана

$$H = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + U(\mathbf{r}),$$

где  $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ , при всех  $\mathbf{R}$ , принадлежащих решетке Браве, могут быть выбраны в форме плоской волны, умноженной на функцию с периодичностью решетки Браве, т.е.

$$\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (10.3)$$

где

$$u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (10.4)$$

для всех  $\mathbf{R}$ , принадлежащих решетке Браве. Здесь  $n$  - номер зоны, появление которого связано с тем, что для данного  $\mathbf{k}$  имеется множество решений.

В иной записи теорема Блоха имеет вид

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}), \quad (10.5)$$

что вытекает из (10.3) и (10.4).

*Обобщенное граничное условие Борна-Кармана для периодического потенциала.*

Вместо макроскопического “ящика” с размерами  $L$  для периодических граничных условий Борна-Кармана в теории Зоммерфельда, выбираем “ящик” соразмерный элементарной ячейке соответствующей решетке Браве. Такое граничное условие является естественным обобщением граничных условий для периодического потенциала. Запишем его в виде

$$\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}), i = 1, 2, 3 \quad (10.6)$$

Здесь  $\mathbf{a}_i$  - тройка основных векторов, а все  $N_i$  - целые числа достигающие величин порядка  $N^{1/3}$ , где  $N = N_1 N_2 N_3$  - полное число элементарных ячеек в кристалле. Как и в теории Зоммерфельда, мы предполагаем, что объемные свойства кристалла не зависят от выбора граничных условий, которые поэтому могут быть выбраны из соображений удобства вычислений.

Применяя к граничным условиям теорему Блоха (10.5), находим

$$\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \exp(iN_i \mathbf{k} \mathbf{a}_i) \Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}), i = 1, 2, 3 \quad (10.7)$$

Соотношение (10.7) для произвольных  $N_i$  может выполняться только при условии

$$\exp(iN_i \mathbf{k} \mathbf{a}_i) = 1, \text{ где } i = 1, 2, 3, \text{ т.е. } N_i \mathbf{k} \mathbf{a}_i = 2\pi m_i, \quad (10.8)$$

где  $m_i$  - целые числа.

Представим  $\mathbf{k}$  в виде разложения по базису векторов  $\mathbf{b}_j$  обратной решетки

$$\mathbf{k} = \sum_{j=1,2,3} x_j \mathbf{b}_j, \quad (10.9)$$

где  $x_j$  - действительные числа,  $\mathbf{b}_j \mathbf{a}_i = 2\pi \delta_{ij}$ .

Тогда из (10.8) и (10.9) получим  $x_j = m_j / N_j$  и разрешенный блоховский волновой вектор должен иметь следующий общий вид

$$\Delta \mathbf{k} = \sum_{j=1,2,3} (m_j / N_j) \mathbf{b}_j. \quad (10.10)$$

Из (10.10) следует, что объем  $\Delta \mathbf{k}$  в  $\mathbf{k}$ -пространстве, приходящийся на одно разрешенное значение  $\mathbf{k}$ , равен объему параллелепипеда с ребрами  $\mathbf{b}_j / N_j$ :

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{b}_1 / N_1 [(\mathbf{b}_2 / N_2) \times (\mathbf{b}_3 / N_3)] = (1/N) \mathbf{b}_1 (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3). \quad (10.11)$$

Следовательно,  $N = \mathbf{b}_1 (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) / \Delta \mathbf{k}$  есть число разрешенных волновых векторов в 1-й элементарной ячейке обратной решетки, т.е. в 1-й зоне Бриллюэна.

Поскольку  $\mathbf{b}_1 (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$  есть объем элементарной ячейки обратной решетки, ф-ла (10.11) означает, что *число разрешенных волновых векторов, содержащихся в одной элементарной ячейке обратной решетки, равно числу ячеек в кристалле.*

Объем элементарной ячейки обратной решетки равен  $(2\pi)^3/v$ , где  $v = V/N$  - объем элементарной ячейки прямой решетки. Следовательно, формулу (10.11) можно записать в виде:

$$\Delta \mathbf{k} = (2\pi)^3/V. \quad (10.12)$$

### Доказательство теоремы Блоха

Любую функцию, подчиняющуюся граничным условиям Борна -Кармана, можно разложить по базису плоских волн, удовлетворяющим этому условию, и поэтому имеющих волновые векторы типа

$$\mathbf{q} = \sum_{j=1}^3 (m_j/N_j) \mathbf{b}_j:$$

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \quad (10.13)$$

Поскольку потенциал  $U(\mathbf{r})$  имеет периодичность решетки, в его разложении по плоским волнам будут входить только плоские волны с периодичностью решетки, поэтому их волн. векторы являются векторами обратной решетки.

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \quad (10.14)$$

Суммирование по всем векторам  $\mathbf{G}$  обратной решетки.

Коэффициенты Фурье  $U_{\mathbf{G}}$  связаны с  $U(\mathbf{r})$  соотношением

$$U_{\mathbf{G}} = 1/v \int_{(\text{по ячейке})} d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \quad (10.15)$$

Аддитивную постоянную выберем так, что

$$U_0 = 1/v \int_{(\text{по ячейке})} d\mathbf{r} U(\mathbf{r}) = 0 \quad (10.16)$$

Поскольку  $U(\mathbf{r})$  действителен, то  $U_{-\mathbf{G}}^* = U_{\mathbf{G}}$ . Пусть кристалл обладает центром инверсии. Тогда при выборе начала координат в центре инверсии

$$U_{-\mathbf{G}} = U_{\mathbf{G}} = U_{\mathbf{G}}^*.$$

Подставляя в уравнение Шредингера.  $(-\hbar^2/2m \nabla^2 \Psi + U(\mathbf{r})\Psi = E\Psi)$ , получаем

$$\alpha_{\mathbf{q}} \hbar^2/2mq^2 c_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) + (\alpha_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r})) (\alpha_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})) = E \alpha_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \quad (10.17)$$

$$\alpha_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) [(\hbar^2/2mq^2 - E)c_{\mathbf{q}} + \alpha_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}] = 0$$

{Пояснение:  $\alpha_{\mathbf{G},\mathbf{q}} U_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{q}} \exp(i(\mathbf{G}-\mathbf{q})\mathbf{r}) = \alpha_{\mathbf{G},\mathbf{q}} U_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{q}'\mathbf{r}) = (\mathbf{q}' \rightarrow \mathbf{q}) = \alpha_{\mathbf{G},\mathbf{q}} U_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$ }

Поскольку плоские волны, удовлетворяющие граничному условию Борна-Кармана, образуют ортогональный набор, коэффициенты при каждом слагаемом в (2.17) должны быть равны нулю, поэтому для всех разрешенных волновых векторов  $\mathbf{q}$  получаем

$$(\hbar^2/2m\mathbf{q}^2 - E)c_{\mathbf{q}} + \alpha_{\mathbf{G}}U_{\mathbf{G}}c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}} = 0. \quad (10.18)$$

Уравнение (10.18) можно переписать в другом виде, представив вектор  $\mathbf{q}$  в форме  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{G}$ , где вектор обратной решетки  $\mathbf{G}$  выбран так, чтобы вектор  $\mathbf{k}$  лежал в первой зоне Бриллюэна, и заменив  $\mathbf{G}' \rightarrow \mathbf{G}' - \mathbf{G}$ . А именно,

$$[\hbar^2/2m(\mathbf{k}-\mathbf{G})^2 - E]c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \alpha_{\mathbf{G}'}U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}}c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} = 0. \quad (10.19)$$

Уравнения (10.18) и (10.19) - это новая форма записи уравнения Шредингера в импульсном пространстве. Простота записи этих уравнений основывается на том, что, согласно (10.14), коэффициенты  $U_{\mathbf{k}}$  отличны от нуля только если  $\mathbf{k}$  совпадает с одним из векторов обратной решетки.

Для данного разрешенного  $\mathbf{k}$  из 1-й зоны Бриллюэна имеется  $N$  независимых решений  $c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ , удовлетворяющих ур-ю (10.19) и отличающихся волновыми векторами на один из векторов обратной решетки. Решив эту систему уравнений, можем теперь, с учетом  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{G}$ , записать разложение волновой функции (10.13) в виде

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \exp(i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r})$$

или

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}). \quad (10.20)$$

Т.е. видно, что функция имеет блоховскую форму (10.3), где функция  $u(\mathbf{r})$

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}), \quad (10.21)$$

что и требовалось доказать.

## Зоны Бриллюэна и энергетические зоны

Как следует из теоремы Блоха, изменение вектора  $\mathbf{k}$  на вектор обратной решетки не приводит к изменению состояния, чем он отличается от аналогичной величины в модели свободных электронов. Поэтому вектор  $\mathbf{k}$  называют не волновым, а **квазиволновым** вектором. Поскольку вектор  $\mathbf{k}$  определен с точностью до векторов обратной решетки, то обычно за "начальный" вектор принимают вектор находящийся ближе других к началу координат  $\mathbf{k}$ -пространства. Область  $-\mathbf{b}_i/2 < \mathbf{k} \leq \mathbf{b}_i/2$  называют **1-й зоной Бриллюэна** (или просто зоной Бриллюэна – з.Б.). В качестве примера на рис. 10.1. приведена 1-я з.Б. для гцк решетки. Легко видеть, что по построению з.Б. является ячейкой Вигнера-Зейтца для обратной решетки. Область между границей 1-й з.Б. и многогранником, определяемым плоскостями, рассекающими пополам радиус-векторы узлов обратной решетки, следующего порядка близости к началу координат в  $\mathbf{k}$ -пространстве, называется 2-й з.Б. и т.д.

Соответственно разделению  $\mathbf{k}$ -пространства на зоны Бриллюэна, энергетический спектр электронов разделен на **энергетические зоны**: 1-й з.Б. соответствует 1-я энергетическая зона, и т.д. Т.е., о зонах Бриллюэна говорим, когда имеем дело с  $\mathbf{k}$ -пространством, об энергетических зонах, когда анализируем  $E(\mathbf{k})$ .

*Некоторые особые точки в  $\mathbf{k}$ -пространстве.* 1-я з.Б. играет особую роль в физике тв. тела, поскольку все состояния электронов могут быть описаны векторами  $\mathbf{k}$  в этой зоне. По этой причине теоретические расчеты проводятся обычно для точек  $\mathbf{k}$  в этой зоне. Некоторым из высокосимметричных точек присвоены буквенные обозначения. Так для всех 3х структур, п.к., оцк и гцк,  $\Gamma$  - центр зоны, в гцк  $W$  - вершины граней,  $L$  и  $X$  – центры соответственно шестиугольных и квадратных граней,  $K$  - середина двух касающихся шестиугольных граней,  $U$  - середина ребра, по которому касаются шестиугольные и

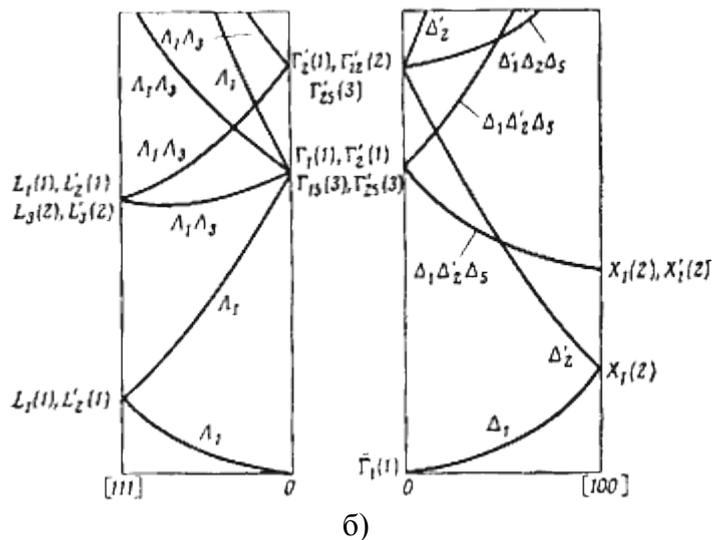
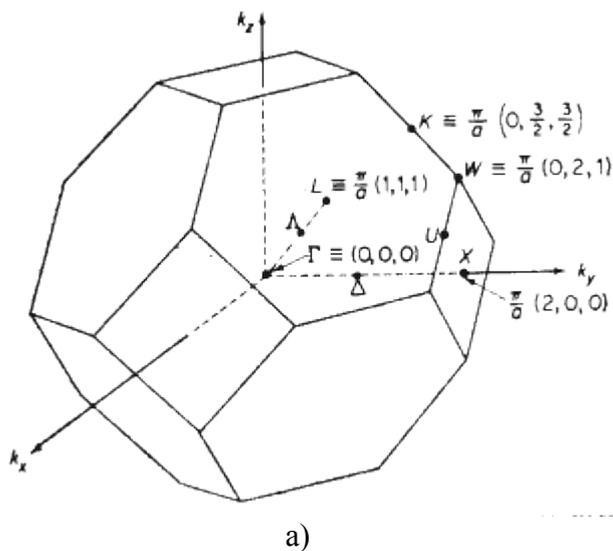


Рис.10.1 а) Зона Бриллюэна для г.ц.к. решетки, б) зонная структура г.ц.к. решетки в приближении "пустой" решетки (из учебника Анималу).

квадратные грани и т.д. В приведенной схеме энергетических зон, центральная точка зоны Бриллюэна обычно обозначается буквой  $\Gamma$ . Для гцк-решетки Бравэ (рис. 10.1а.) точкой  $L$  обозначают центр шестиугольной грани усеченного октаэдра 1-й зоны Бриллюэна, соответствующей оцк-решетке в  $\mathbf{k}$ -пространстве, точкой  $X$  - центр квадратной грани. Некоторые другие точки показаны на рис. 10.1а.

### Энергетические зоны в "пустой" решетке.

Для описания общего вида зонной структуры вещества часто бывает вполне достаточно воспользоваться приближением "пустой" решетки, т.е. решетки потенциал взаимодействия в которой пренебрежимо мал,  $U(\mathbf{r}) = 0$ . При этом сам факт присутствия периодичности решетки приводит к образованию зонной структуры в энергетическом спектре электронов.

Уравнение Шредингера для электрона в "пустой" периодической решетке из (10.2)

$$-(\hbar^2/2m)\nabla^2\psi = E\psi(\mathbf{r}), \quad (10.22)$$

Решением этого уравнения, очевидно, являются плоские волны, волновой вектор которых может быть представлен в виде суммы вектора обратной решетки  $\mathbf{G}$  и вектора  $\mathbf{k}$ , лежащего в первой зоне Бриллюэна. Волновая функция может быть записана в блоховской форме (10.3)

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (10.23)$$

где  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r})$ . Вектор  $\mathbf{G}$  играет здесь роль индекса зоны  $n$ . Собственное значение энергии выражается формулой

$$E_n(\mathbf{k}) = (\hbar^2/2m) (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2. \quad (10.24a)$$

Из (10.22) также видно, что это же решение будет справедливо в случае постоянного потенциала  $U_0$ . Энергия электронов в этом случае будет

$$E_n(\mathbf{k}) = U_0 + (\hbar^2/2m) (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2. \quad (10.24b)$$

Рассмотрим зонную структуру г.ц.к. решетки в приближении "пустой" решетки. Обратной решеткой для г.ц.к. решетки Бравэ является о.ц.к. решетка, ячейка Вигнера-Зейтца, т.е. зона Бриллюэна, которой является "усеченный октаэдр" (рис. 10.1а). Энергия  $E_n(\mathbf{k})$  наименьшей зоны соответствует  $\mathbf{G} = 0$  в центре з.Б. - точка  $\Gamma \equiv (0,0,0)$ . Это состояние, как и вся 1-я з.Б., невырождено. Учитывая структуру векторов  $\mathbf{G}$  обратной решетки, для г.ц.к. решетки, легко увидеть, что второй энергетический уровень при  $\mathbf{k} = 0$  равен  $\hbar^2\mathbf{G}^2/2m$ , причем  $\mathbf{G} = (2\pi/a)(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ . Этот уровень вырожден восьмикратно, т.е. восемь плоских волн

$$\psi_{n\mathbf{k}}(x,y,z) = \exp[2\pi i/a(\pm x \pm y \pm z)] \quad (2.25)$$

имеют одинаковую энергию.

### Приближение слабого периодического потенциала.

В приближении слабого периодического потенциала (СПП) состояние электронов подвержено лишь слабому возмущающему воздействию со стороны ионов. Приближение (СПП) дает достаточно хорошее описание, с частности, зонной структуры металлов с внешними s- и p-оболочками (металлы I-IV групп). Эти элементы называют металлами с *почти свободными электронами*. Два фактора лежат в основе СПП:

1. Электроны проводимости не могут скапливаться в области достаточно сильного потенциала остовов вследствие *принципа Паули*.
2. Электроны проводимости оказывают *дополнительную* (к электронам остова) *экранировку* взаимодействия.

Итак, мы должны решить уравнение Шредингера, например, в форме (10.19),

$$[\hbar^2/2m (\mathbf{k}-\mathbf{G})^2 - E]c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} = 0, \quad (10.26)$$

где компоненты разложения потенциала  $U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}}$  достаточно малы (позже мы уточним, что значит "достаточно"). Решение этого уравнения представим в виде разложения по плоским волнам (10.20) (являющихся решением ур.(10.19) для  $U(\mathbf{r}) = 0$ )

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}), \quad (2.27)$$

где сумма берется по всем векторам обратной решетки. Множество (бесконечное) решений для заданного  $\mathbf{k}$  нумеруется значениями числа  $n$  - номера зоны. Чтобы не считать один и тот же уровень много раз, мы будем считать, что вектор  $\mathbf{k}$  лежит в одной зоне, скажем в 1-й зоне Бриллюэна.

Можно показать (см. например АМ, Гл.9), что воздействие слабого потенциала на уровни свободного электрона  $E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0$  существенно только в том случае, если уровни вырождены. Такое вырождение обычно имеет место вблизи границы зоны Бриллюэна или вблизи брэгговской плоскости. А именно, в этом случае отклонение энергии электрона в поле слабого потенциала от  $E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0$  будет определяться первым порядком потенциала:  $|E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0| \sim U$ , а коэффициенты разложения в (2.20) из (2.26):

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \left( \sum_{j=1}^m U_{\mathbf{G}_j-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_j} \right) / (E - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0) + O(U^2), \quad (2.28)$$

где  $m$ -число вырождений уровня с данным  $\mathbf{k}$ . Чтобы найти основные поправки к энергиям уровней достаточно решить систему уравнений для  $m$ -вырожденных уровней

$$(E - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_i}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\mathbf{G}_j-\mathbf{G}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_j}, \quad (10.29)$$

где  $i = 1, \dots, m$

Если же уровни далеки от вырождения, т.е.  $|E_k - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0| \gg U$ , то воздействие потенциала будет пропорционально квадрату потенциала  $|E_k - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0| \sim U^2$ , т.е. мало (см. АМ, Гл.9)

*Энергетические уровни вблизи одной из брэгговских плоскостей. Энергетическая щель.*

Рассмотрим простейший пример, когда два уровня свободных электронов расположены близко друг к другу (по сравнению с  $U$ ), но далеко от остальных уровней (также по сравнению с  $U$ ). Т.е. при данном  $\mathbf{k}$  имеются векторы обратной решетки  $\mathbf{G}_1$  и  $\mathbf{G}_2$ , для которых  $|E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^0 - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2}^0| \sim U$ , тогда как  $|E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_{1,2}}^0 - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0| \gg U$ , для всех  $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_{1,2}$ . Уравнения (10.29) в этом случае сводятся к 2-м:

$$\begin{aligned} (E - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1} &= U_{\mathbf{G}_2-\mathbf{G}_1} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2}, \\ (E - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_2} &= U_{\mathbf{G}_1-\mathbf{G}_2} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_1}. \end{aligned} \quad (10.30)$$

Введем

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{G}_1 \text{ и } \mathbf{G} = \mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1 \quad (10.31)$$

Тогда (10.30) запишем в виде

$$\begin{aligned} (E - E_{\mathbf{q}}^0) c_{\mathbf{q}} &= U_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}} \\ (E - E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0) c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}} &= U_{-\mathbf{G}} c_{\mathbf{q}} = U_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{q}} \end{aligned} \quad (10.32)$$

Справедливы следующие соотношения:

$$E_{\mathbf{q}}^0 \approx E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0, \quad |E_{\mathbf{q}}^0 - E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}'}^0| \gg U \text{ при } \mathbf{G}' \neq \mathbf{G}, 0 \quad (10.33)$$

Энергии  $E_{\mathbf{q}}^0 \approx E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0$  лишь при условии  $|\mathbf{q}| = |\mathbf{q} - \mathbf{G}|$ . Это означает, что точка  $\mathbf{q}$  должна лежать на плоскости, которая перпендикулярна отрезку, соединяющему начальную точку в  $\mathbf{k}$ -пространстве с точкой  $\mathbf{G}$  обратной решетки, и делит этот отрезок пополам. Эта плоскость называется брэгговской по аналогии с рассеянием рентгеновских лучей. Одновременно, из условия (10.33)  $|E_{\mathbf{q}}^0 - E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}'}^0| \gg U$  при  $\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}, 0$  следует, что вектор  $\mathbf{q}$  должен лежать далеко от места пересечения 2-х и более плоскостей. Следовательно, случай 2-х почти вырожденных уровней соответствует электрону, волновой вектор которого почти точно удовлетворяет условию однократного брэгговского рассеяния. Соответственно, общий случай большого числа вырожденных уровней применим к исследованию такого уровня свободного электрона, волновой вектор которого почти точно удовлетворяет условию одновременного существования многих брэгговских отражений. Поскольку слабый периодический потенциал сильнее всего влияет на почти вырожденные уровни, можно сделать вывод, что *главное воздействие слабый периодический потенциал оказывает лишь на те уровни свободного электрона, волновые векторы которых близки к векторам, допускающим брэгговское отражение.*

Для 2-х уровневой почти вырожденной системы (одна брэгговская плоскость) уравнения (10.32) имеют решение при условии

$$\begin{vmatrix} E - E_{\mathbf{q}}^0 & -U_{\mathbf{G}} \\ -U_{\mathbf{G}}^* & E - E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0 \end{vmatrix} = 0 \quad (10.34)$$

из которого следует квадратное уравнение

$$(E - E_{\mathbf{q}}^0)(E - E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0) = |U_{\mathbf{G}}|^2. \quad (10.35)$$

Его два корня

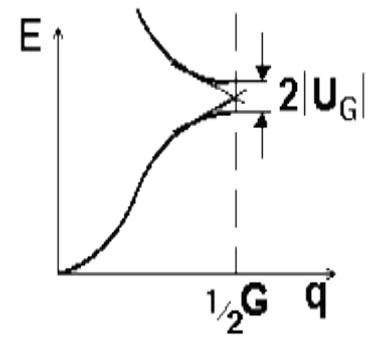


Рис. 2.2.

$$E = (E_{\mathbf{q}}^0 + E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0) / 2 \pm [((E_{\mathbf{q}}^0 - E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0) / 2)^2 + |U_{\mathbf{G}}|^2]^{1/2} \quad (10.36)$$

описывают главный результат воздействия периодического потенциала на два уровня  $E_{\mathbf{q}}^0$  и  $E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0$  свободных электронов, когда точка  $\mathbf{q}$  близка к брэгговской плоскости, определяемой вектором  $\mathbf{G}$ . Графически решения показаны на рис. 10.2. Для точек, лежащих непосредственно на брэгговской плоскости:  $E_{\mathbf{q}}^0 = E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0$ , следовательно

$$E = E_{\mathbf{q}}^0 \pm |U_{\mathbf{G}}|. \quad (10.37)$$

Т.е. один уровень понижается, а другой повышается на величину  $|U_{\mathbf{G}}|$ . Исходя из (10.26) можно показать, что при  $E_{\mathbf{q}}^0 = E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0$  выполняется соотношение

$$dE/d\mathbf{q} = \hbar^2 / m (\mathbf{q} - \mathbf{G}/2). \quad (10.38)$$

Т.е. если точки  $\mathbf{q}$  лежат на брэгговской плоскости, то градиент  $E$  параллелен этой плоскости. Поскольку градиент перпендикулярен поверхности на которой функция постоянна, изоэнергетические поверхности вблизи брэгговской плоскости перпендикулярны ей. Если точка  $\mathbf{q}$  принадлежит одной из брэгговских плоскостей, нетрудно также определить вид волновых функций, отвечающих двум решениям

$E = E_q^0 \pm |U_G|$ . Из уравнения (10.32) следует, что если  $E$  дается выражением (10.37), то два коэффициента  $c_q$  и  $c_{q-G}$  удовлетворяют соотношению

$$c_q = \pm \text{sign}(U_G) c_{q-G}. \quad (10.39)$$

Поскольку первые два члена доминируют в разложении (10.20) по плоским волнам, то получаем:

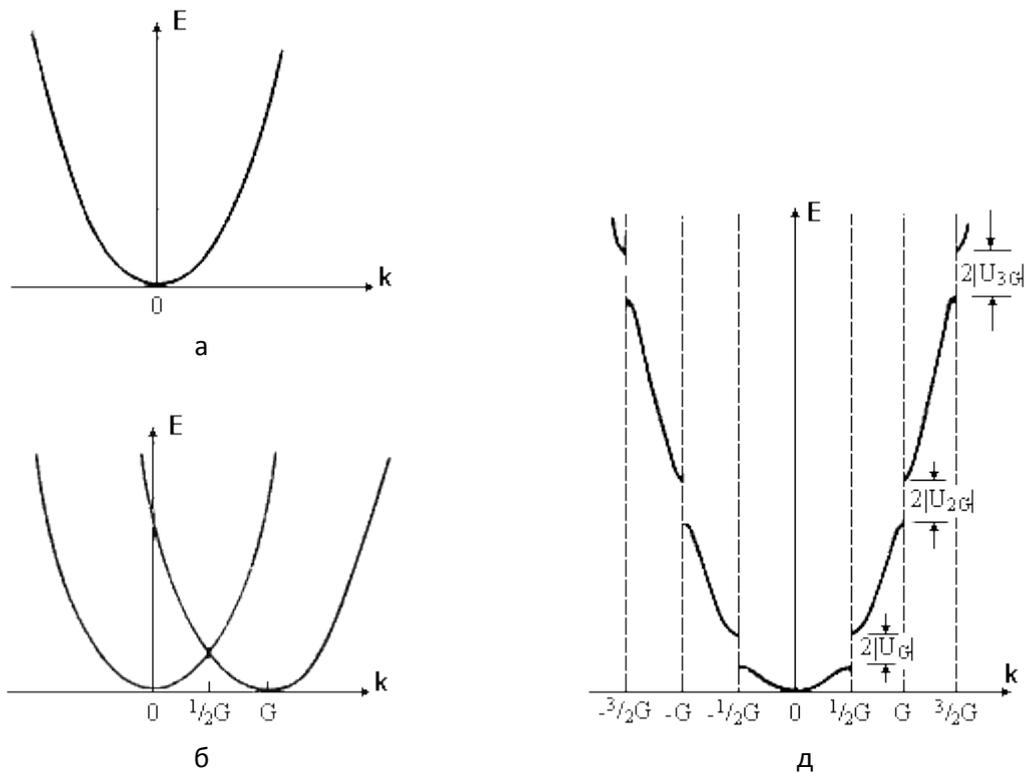
Если  $U_G > 0$ , то:

$$\begin{aligned} |\Psi(\mathbf{r})|^2 &\sim (\cos(1/2\mathbf{G}\mathbf{r}))^2, & E &= E_q^0 + |U_G| \\ |\Psi(\mathbf{r})|^2 &\sim (\sin(1/2\mathbf{G}\mathbf{r}))^2, & E &= E_q^0 - |U_G|, \end{aligned} \quad (10.40)$$

а если  $U_G < 0$ , то:

$$\begin{aligned} |\Psi(\mathbf{r})|^2 &\sim (\sin(1/2\mathbf{G}\mathbf{r}))^2, & E &= E_q^0 + |U_G| \\ |\Psi(\mathbf{r})|^2 &\sim (\cos(1/2\mathbf{G}\mathbf{r}))^2, & E &= E_q^0 - |U_G|. \end{aligned}$$

Волновую функцию вида  $|\psi(\mathbf{r})|^2 \sim (\cos(1/2\mathbf{G}\mathbf{r}))^2$  называют "s-типа" по аналогии с атомными волновыми функциями (не обращается в ноль в центре ионного остова), а вида  $|\psi(\mathbf{r})|^2 \sim (\sin(1/2\mathbf{G}\mathbf{r}))^2$  называют "p-типа". В последнем случае плотность зарядов для малых расстояний пропорциональна квадрату расстояния от иона и обращается в ноль на ионе.



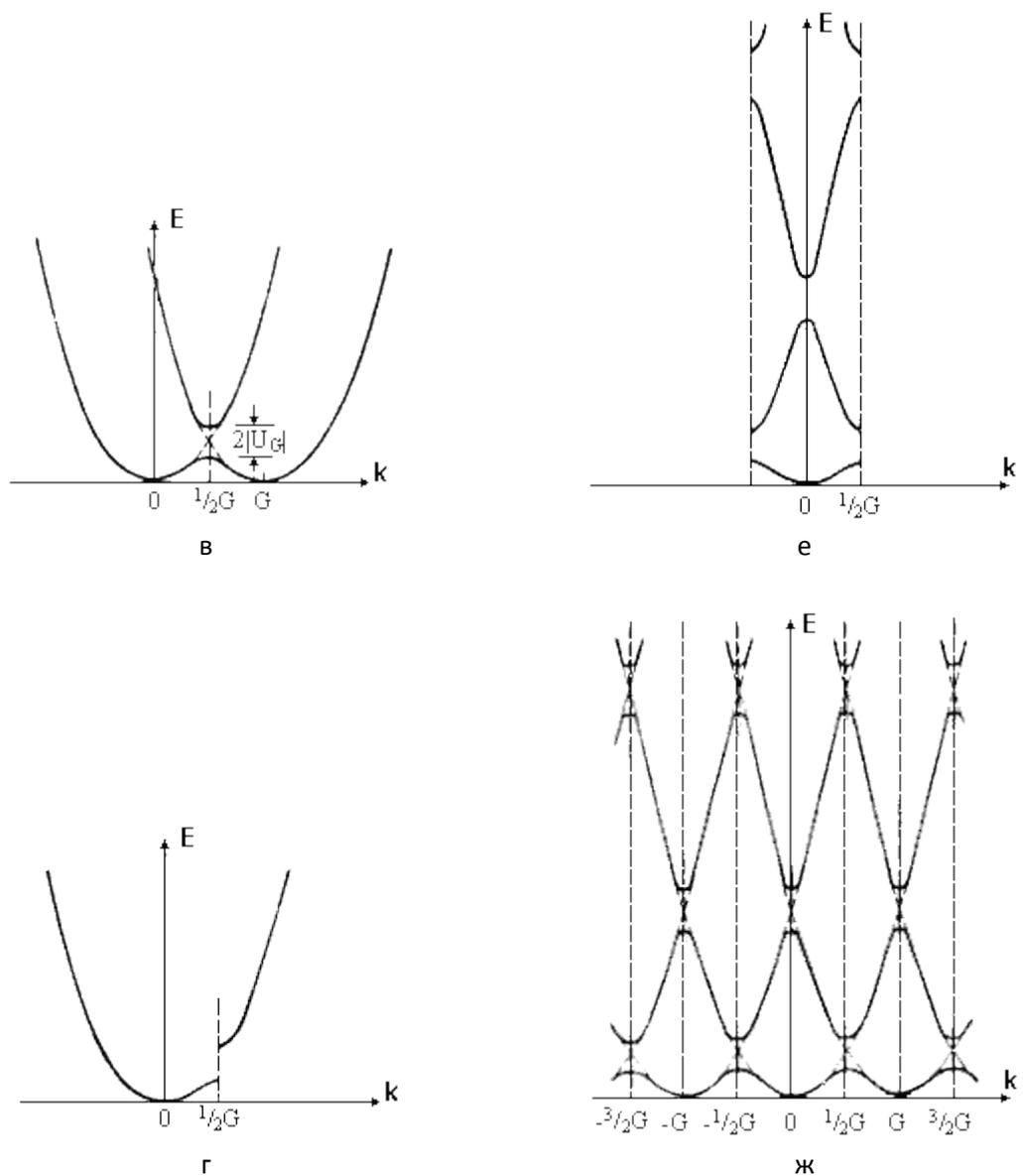


Рис. 10.3 а) Параболическая зависимость  $E(k)$ , б) Наложение парабол от соседних брэгговских плоскостей при  $U_G = 0$  - “пустая” решетка, в) Расщепление в точке  $G/2$  пересечения двух парабол при, г) искажение первоначальной параболы при  $U_G \neq 0$  для 2-х брэгговских плоскостей, д) то же что и г) для многих плоскостей. Такой способ представления называют *схемой расширенных зон*, е) то же что и д) в *схеме приведенных зон*, ж) то же в *схеме повторяющихся зон* (Из АМ)

**Энергетическая щель.** Если  $U_G = 0$ , то при пересечении волновым вектором брэгговской плоскости, благодаря вырожденности, электрон плавно переходит с одной ветки на другую (рис. 10.2, 10.3б). Если  $U_G \neq 0$ , энергия непрерывно меняется только в том случае, если электрон останется на кривой, отвечающей либо нижней, либо верхней ветви, как это видно из (10.37) и рис. 10.2, 10.3в. Чтобы перейти с одной ветки на другую при непрерывном изменении  $\mathbf{k}$ , энергия должна измениться скачком по крайней мере на величину  $2|U_G|$ , которую называют энергетической щелью.

*Энергетические зоны в одномерном случае*

На рис.10.1б зонная структура  $\epsilon(\mathbf{k})$  приведена в т.н. схеме приведенных зон. В этой схеме зонная структура приведена к 1-й зоне, пользуясь периодичностью зонной структуры. На рис. 10.3 проиллюстрированы способы изображения зонной структуры для 2-кратно вырожденного уровня в одномерном случае в схемах расширенных, приведенных и повторяющихся зон. Если изображать уровни с учетом всех брэгговских плоскостей, то мы получим описание в схеме расширенных зон (рис. 10.3д).

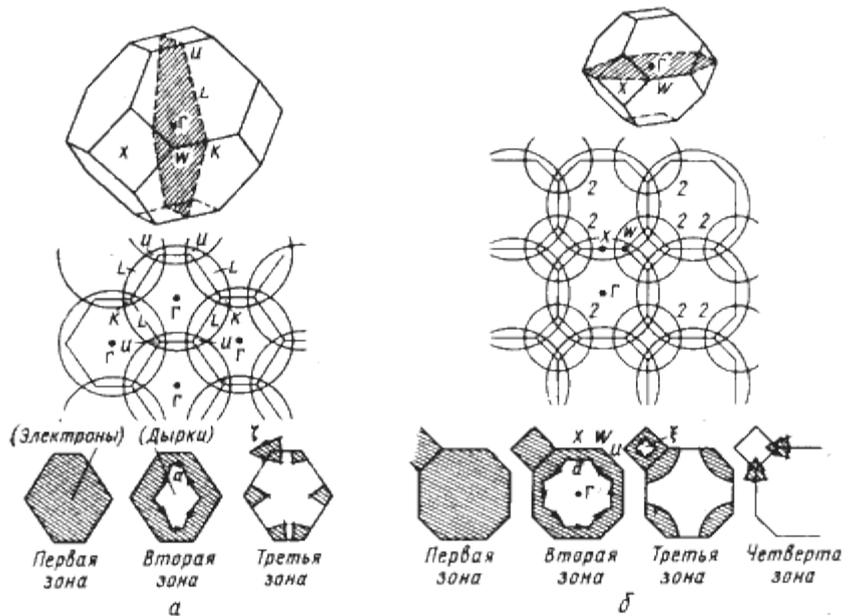


Рис. 10.4. Построение поверхности Ферми для кристалла Рв для сечений (100) и (110) з.Б., проходящих через точки ГУК а) и ГХW б), соответственно

Если задавать уровни с помощью векторов в 1-й зоне Бриллюэна, т.е. сместив уровни на векторы обратной решетки (рис. 10.3 е), то мы получим описание в схеме приведенных зон. Схема повторяющихся зон демонстрирует периодичность описания в  $\mathbf{k}$ -пространстве, но данная схема избыточна, поскольку каждый уровень повторяется многократно.

### Изображение зонной структуры в трехмерном $\mathbf{k}$ -пространстве.

Для изображения зонной структуры в 3-мерном пространстве волновых векторов, обычно используют кривые зависимости вдоль определенных направлений  $\mathbf{k}$  (рис.10.1а,б). Обычно изображение делается в схеме приведенных зон (рис.10.1б), поскольку в общем случае произвольного направления в  $\mathbf{k}$ -пространстве структура зон не обладает периодичностью. Как видно, даже в приближении “пустой” решетки получаемые зависимости  $E(\mathbf{k})$  оказываются достаточно сложными. Большинство кривых вырождено. Из-за конечного, пусть слабого, взаимодействия с решеткой вырождение частично снимается. Описание требует использования аппарата теории групп.

### Поверхность Ферми.

*Построение поверхности Ферми.* В модели свободных электронов Зоммерфельда энергия Ферми  $E_F = (\hbar k_F)^2 / 2m$ , где

$$k_F = (3 \pi^2 N / V)^{1/3} = (3 \pi^2 / \Omega_0)^{1/3}, \quad (2.41)$$

где  $\Omega_0$  - объем, приходящийся на один атом. В этом случае поверхность Ферми - сфера. В блоховском кристалле - поверхность Ферми отличается от сферы. Многие свойства кристалла зависят от соотношения размеров Ферми-поверхности и 1-й зоны Бриллюэна.

Поверхность Ферми может быть полностью вмещаться в ней не касаясь стенок, касаться и переходить в зоны более высокого порядка.

Рассмотрим построение зонной структуры на примере кристалла Pb с гцк структурой (следуя Анималу, Гл.5, § 2, ААК, Гл.4 § 6). Вычисляем радиус Ферми-сферы по (10.41), содержащей  $z = 4$  электрона на атом в этом случае  $\Omega_0 = a^3/4$  и  $k_F = (12 \pi^2/a^3)^{1/3} = 1.241 (2 \pi/a)$ . Как видно, полученное значение  $k_F$  больше радиуса сферы, вписанной в соответствующую данному случаю зону Бриллюэна с радиусом  $k_{\text{Bil.}} = (2 \pi/a)$ . Это приводит к тому, что поверхность Ферми имеет сложную конфигурацию, проникая во 2-ю и 3-ю зоны Бриллюэна. Построив сферы радиусом  $k_{\text{Bil.}}$  с центром в каждом из соседних узлов обратной решетки, как это сделано на рис. 10.4 для двух сечений (100) (а) (110) (б) з.Б., можно представить заполнение 2-й з.Б. в схеме приведенных зон как перекрытие з.Б. соседней сферой Ферми, 3-й з.Б. двумя соседними сферами Ферми (см. детали в Анималу, Гл.5, § 2 и ААК § 6).

### Литература

Ашкрофта и Мермина, "Физика твердого тела" - Гл.8, 9.

Киттель, Квантовая физика твердых тел