

Московский физико-технический институт  
Кафедра общей физики

Лекция 4

ЭЛЕКТРОНЫ КАК КВАЗИЧАСТИЦЫ.  
ЭЛЕКТРОНЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКЕ.  
ЗОННАЯ СТРУКТУРА.

заметки к лекциям по общей физике

В.Н.Глазков

Москва

2018

В данном пособии представлены материалы к лекции по теме «Свойства электронного ферми-газа» из курса «Квантовая макрофизика», преподаваемого на кафедре общей физики МФТИ.

Пособие не претендует на полноту изложения материала и в основном является авторскими заметками к лекциям, оно содержит основные сведения по этой теме курса. Для подробного изучения тем студентам рекомендуется обратиться к классическому курсу Ч.Киттеля «Введение в физику твёрдого тела» [1] и другим источникам.

Основной материал по этой теме содержится в главах 9 и 10 книги Киттеля [1].

Символом † отмечены необязательные разделы.

Основные понятия этой лекции:

1. Квазичастичное описание ферми-газа.
2. Приближения слабой и сильной связи.
3. Разрешённые и запрещённые зоны.
4. Эффективная масса.

## Оглавление

Возбуждения в вырожденных ферми-системах и вырожденные ферми-системы с взаимодействием.....	4
Электронные и «дырочные» возбуждения в вырожденном ферми-газе.....	4
Качественное представление о роли взаимодействий в вырожденной ферми-системе.....	6
Критерий идеальности ферми-газа.....	7
Электроны в кристалле. ....	8
Качественные соображения.....	8
Теорема Блоха.....	9
Квазиимпульс электрона.....	10
Модели описания спектра электронов в кристалле.....	11
Приближение слабой связи.....	11
Приближение сильной связи.....	13
Модель Кронига-Пени†.....	16
Качественные соображения о возникновении запрещённой зоны.....	20
Схемы зонной структуры.....	21
Особенности зонной структуры в случае двух и трёх измерений.....	22
Заполнение разрешённых зон и связь заполнения зон с проводимостью кристалла.....	22
Поверхность Ферми для электронов в кристалле металла.....	24
Модель свободных электронов.....	24
Модель почти свободных электронов†.....	27
Электронные и дырочные поверхности Ферми. Эффективная масса.....	28
Примеры поверхностей Ферми в реальных металлах и методы определения поверхности Ферми.....	30
Примеры ферми-поверхностей.....	30
Фотоэффект и поверхность Ферми.....	32
Метод фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES).....	34

## Список литературы

- 1: Ч.Киттель, Введение в физику твёрдого тела.,
- 2: А.А.Абрикосов, Основы теории металлов, 2010
- 3: Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшиц, Курс теоретической физики, том 9. Статистическая физика, часть 2., 2002
- 4: Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц,, Курс теоретической физики т.3: Квантовая механика. Нерелятивистская теория.,
- 5: А.И.Морозов, ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Электроны в кристалле. Металлы. Полупроводники. Диэлектрики. Магнетики. Сверхпроводники., 2008
- 6: The Fermi Surface Database , <http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/>
- 7: The Museum at the Cavendish Laboratory , <http://www-outreach.phy.cam.ac.uk/camphy/museum/area7/tour.htm>
- 8: Zengwei Zhu, Benoît Fauqué, Yuki Fuseya, and Kamran Behnia, Angle-resolved Landau spectrum of electrons and holes in bismuth, Physical Review B, 84, 115137(2011)
- 9: Andrea Damascelli, Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES, Physica Scripta, 109, 61(2004)
- 10: F. Lichtenberg, The story of Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>, Progress in Solid State Chemistr, 30, 103(2002)

## Возбуждения в вырожденных ферми-системах и вырожденные ферми-системы с взаимодействием.

### Электронные и «дырочные» возбуждения в вырожденном ферми-газе.

На предыдущей лекции рассматривался вырожденный идеальный ферми-газ: система невзаимодействующих ферми-частиц при температуре много меньшей температуры Ферми. Мы видели, что термодинамические характеристики такого ферми-газа можно получить используя функцию распределения  $n(E, T) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/T} + 1}$ . Эти вычисления сводятся к вычислению среднего желаемой величины с учётом плотности состояний и функции распределения.

Для идеального газа такие вычисления возможны, хотя иногда и трудоёмки. Их можно упростить, если изменение функции распределения с температурой описать на другом языке, который оказывается принципиально важным при рассмотрении систем с взаимодействием.

Сравним функции распределения при нулевой температуре и некоторой малой температуре  $T \ll E_F$  (рисунок 1).

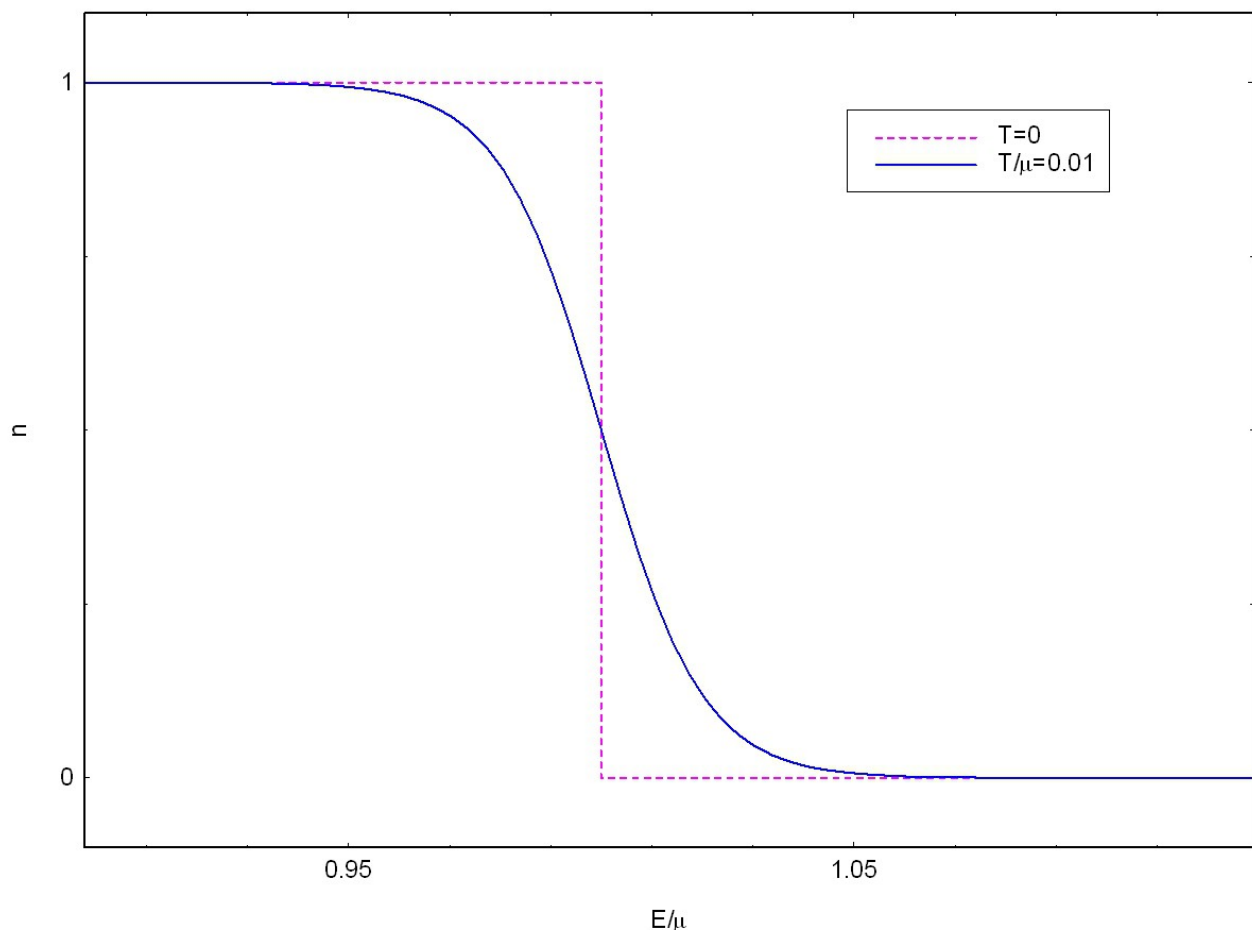


Рисунок 1: Сравнение функции распределения ферми-газа при низкой и при нулевой температуре.

Если считать плотность состояний в узкой окрестности энергии Ферми постоянной, то это

изменение можно описать не только как переход некоторого количества частиц из состояний с  $E < \mu$  в состояния с  $E > \mu$ , но и как появление на фоне «вакуума», описываемого функцией распределения при нулевой температуре, пары «частица»-«античастица». Частица создаётся вне ферми-сферы, а античастица внутри ферми-сферы, образуя там свободное состояние. Эти рассуждения аналогичны введению понятия античастиц в теории элементарных частиц.

Формально можно далее рассматривать свойства нашей ферми-системы при конечной температуре как свойства газа этих частиц и античастиц. В тепловом равновесии частица и античастица рождаются парами, однако в принципе возможны и неравновесные состояния, в которых искусственно создаётся избыток частиц или античастиц. Эти частицы и античастицы можно рассматривать как элементарные возбуждения ферми-системы. В случае ферми-газа создание такого возбуждения эквивалентно добавлению или изъятию одной частицы. При наличии же взаимодействия между частицами возбуждения становятся коллективными и о них говорят как о квазичастицах. Иногда о квазичастицах типа частиц говорят как о возбуждениях электронного типа, а о квазичастицах типа античастиц как о возбуждениях «дырочного» типа.

Так как частицы и античастицы появляются (при тепловых процессах) только в узком слое вблизи поверхности Ферми, то их энергию удобно отсчитывать от уровня Ферми. Энергия частиц равна тогда

$$\varepsilon_c = \frac{p^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} = V_F(p - p_F) \quad ,$$

а энергия античастиц по определению

$$\varepsilon_a = \frac{p_F^2}{2m} - \frac{p^2}{2m} = V_F(p_F - p) \quad .$$

Энергия античастиц также положительна, так как энергия неравновесного состояния с одной античастицей (с одним вакантным местом внутри ферми-сферы) больше чем энергия того же количества электронов в основном состоянии: энергию такой системы можно понизить, перенеся одну частицу с поверхности Ферми на вакантное место. Также легко проверить, что такой выбор направления отсчёта энергии античастиц позволяет сохранить правильную связь между работой по переносу «реальной» частицы из состояния с импульсом  $p_1 < p_F$  в состояние с импульсом  $p_2 > p_F$  с энергией создаваемых частицы и античастицы:

$$A = \frac{p_2^2}{2m} - \frac{p_1^2}{2m} = \frac{p_2^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} + \frac{p_F^2}{2m} - \frac{p_1^2}{2m} = \varepsilon_c(p_2) + \varepsilon_a(p_1)$$

Числа заполнения для частиц  $n = \frac{1}{e^{(E-\mu)/T} + 1} = \frac{1}{e^{\varepsilon_c/T} + 1} \quad ,$

числа заполнения для античастиц  $n = 1 - \frac{1}{e^{(E-\mu)/T} + 1} = \frac{1}{e^{(\mu-E)/T} + 1} = \frac{1}{e^{\varepsilon_a/T} + 1} \quad .$

Все формулы можно объединить, определив энергию квазичастиц как  $\varepsilon = V_F |p - p_F|$ . Получившиеся функции распределения представляют собой распределение Ферми с нулевым химпотенциалом — что совершенно естественно, так как эти частицы и античастицы рождаются из «вакуума» переформулированной задачи до достижения теплового равновесия. Частицы и античастицы являются фермионами (по построению не может быть двух частиц (античастиц) в одном квантовом состоянии). Однако при низких температурах равновесное количество частиц и античастиц оказывается мало — оно является функцией температуры (как, например, число фотонов теплового излучения или число фононов). Поэтому при

низких температурах свойства нашей системы из большого числа «реальных» ферми-частиц можно будет описывать свойствами разреженного газа элементарных возбуждений.

Применим этот язык для вычисления теплоёмкости ферми-газа при низких температурах. На языке квазичастиц энергия равновесного состояния (отсчитываемая от уровня Ферми)

$$E = 2 \int_0^{\infty} \epsilon n(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon, \text{ где множитель 2 учитывает равные вклады частиц и античастиц, а}$$

плотность состояний при  $\epsilon=0$  очевидно совпадает с плотностью состояний на уровне Ферми. Далее для теплоёмкости, занося дифференцирование по температуре под интеграл:

$$C = \frac{dE}{dT} = 2 D(E_F) \int_0^{\infty} \epsilon \frac{\partial n(\epsilon)}{\partial T} d\epsilon = 2 T D(E_F) \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x + 1)^2} = 4 T D(E_F) \int_0^{\infty} \frac{\xi^2}{ch^2 \xi} d\xi = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) T.$$

Здесь мы воспользовались тем, что при низких температурах производная

$$\frac{\partial n(\epsilon)}{\partial T} = \frac{\epsilon}{T^2} \frac{e^{\epsilon/T}}{(e^{\epsilon/T} + 1)^2}$$

имеет острый максимум при  $\epsilon=0$  (расходится как  $1/\epsilon$ ), поэтому

все подынтегральные функции, не имеющие особенности и не обращающиеся в ноль при  $\epsilon=0$  должны быть заменены на своё значение в нуле. Плотность состояний частиц и античастиц при  $\epsilon=0$  по построению совпадает с плотностью состояний исходной системы на поверхности Ферми.

### **Качественное представление о роли взаимодействий в вырожденной ферми-системе.**

В реальных системах частицы всегда взаимодействуют друг с другом или с окружением. При таком взаимодействии происходит обмен энергией с некоторым характерным масштабом  $U_{вз}$  (мы полагаем это взаимодействие достаточно слабым, чтобы можно было продолжать использовать представления о ферми-газе как исходное приближение). Принцип Паули, однако, играет ключевую роль для оценки эффекта от наличия таких взаимодействий.

Из-за действия принципа Паули при  $T=0$  только частицы с энергиями отличающимися от энергии Ферми на величину порядка  $U_{вз}$  могут взаимодействовать друг с другом или с внешним окружением. Действительно, частица, лежащая в глубине ферми-сферы (в состоянии с энергией  $E_0$ ) не может поглотить или отдать энергию  $U_{вз}$ , так как при этом её энергия должна стать равной  $E_0 \pm U_{вз}$ , а такие состояния уже заняты (числа заполнения  $n=1$ ). Таким образом, при учёте слабого взаимодействия между частицами произойдут небольшие изменения в окрестности энергии Ферми, но качественных изменений функции распределения не произойдёт: в трёхмерной системе взаимодействующих фермионов функция распределения по энергии сохраняет при  $T=0$  скачок при некотором значении энергии (по определению являющимся энергией Ферми для системы с взаимодействием), но в области шириной порядка  $U_{вз}$  ниже уровня Ферми даже при  $T=0$  числа заполнения оказываются меньше 1.

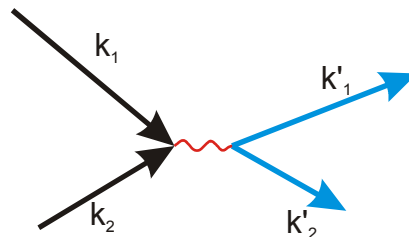


Рисунок 2: Схема рассеяния двух частиц в результате взаимодействия между ними.

Другим следствием этих рассуждений является то, что длины свободного пробега частиц в

плотной системе фермионов оказываются большими. Для случая слабого взаимодействия между частицами вырожденного ферми-газа это легко показать. Если  $\sigma_0$  - сечение рассеяния частиц друг на друге и  $n$  - их концентрация, то для классического газа длина пробега будет определяться известным соотношением  $l \simeq \frac{1}{n\sigma_0}$ . Это предсказание было бы, однако, катастрофичным для металлов: при сечении взаимодействия порядка атомного  $\sigma_0 \sim a^2$  и концентрации в один электрон на элементарную ячейку  $n \sim \frac{1}{a^3}$  длина пробега оказалась бы порядка межатомного расстояния  $a$ .

Однако в вырожденном почти идеальном ферми-газе из-за действия запрета Паули рассеяние  $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}'_1 + \vec{k}'_2$  (рисунок 2) возможно только если конечные состояния не заняты. Из этого в силу законов сохранения энергии и импульса следует, что запрет Паули препятствует рассеянию при взаимодействии с частицами, лежащими в глубине сферы Ферми (так как при этом неизбежно после рассеяния хотя бы одна из частиц должна остаться в глубине ферми-сферы), и реально могут участвовать в процессах рассеяния только частицы, которые в импульсном пространстве находятся в размытом тепловыми процессами слое вблизи поверхности Ферми. То есть обе частицы с волновыми векторами  $\vec{k}_1$  и  $\vec{k}_2$  должны лежать в этом слое, следовательно вероятность рассеяния уменьшается<sup>1</sup> в  $\left(\frac{T}{T_F}\right)^2$  раз.

Откуда для длины пробега получаем  $l \sim \frac{1}{n\sigma_0} \left(\frac{T_F}{T}\right)^2$  и при низких температурах даже при наличии взаимодействия длина пробега окажется большой.

Более строго эффекты взаимодействия фермионов описываются теорией ферми-жидкости (см. [2], [3]), предложенной Ландау из феноменологических соображений и обоснованной впоследствии строго. Принципиальной оказывается возможность рассматривать элементарные возбуждения в ферми-жидкости (системе с взаимодействием) как долгоживущие квазичастицы типа частиц или античастиц, аналогично тому как мы это сделали выше для ферми-газа. На качественном уровне эти квазичастицы можно воспринимать как возбуждения электронного или дырочного типа в ферми-газе, однако из-за эффекта взаимодействий эффективные массы этих квазичастиц могут отличаться (и обычно отличаются) от массы исходных частиц. В частности, из возможности построения долгоживущих квазичастичных возбуждений сразу следует, что и для системы взаимодействующих ферми-частиц теплоёмкость  $C = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) T$ .

## Критерий идеальности ферми-газа.

Условие идеальности газа заключается в малости энергии взаимодействия по сравнению с кинетической энергией частиц — то есть с энергией Ферми.

В частности для кулоновского взаимодействия эта оценка даёт

---

1 Напомним, что ширина размытого слоя в  $k$ -пространстве  $dk$  определяется условием  $T \sim \hbar^2 \frac{k_F}{m} dk$  и отношение объёма размытого слоя к объёму ферми-сферы равно  $\frac{4\pi k_F^2 dk}{\frac{4}{3}\pi k_F^3} \sim \frac{dk}{k_F} \sim \frac{T}{T_F}$ .

$$\frac{e^2}{a} \sim e^2 n^{1/3} \ll E_F \sim \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3}$$

$$n \gg \left( \frac{e^2 m}{\hbar^2} \right)^3 \sim 10^{24} \text{ 1/см}^3$$

где численная оценка сделана для массы электрона. В принципе, в системе с зарядами разных знаков (то есть в металле с положительно заряженным остовом) необходимо учитывать экранирование, но как мы увидим при более подробном рассмотрении металлов в металле радиус экранирования порядка межатомного, поэтому наша оценка оказывается верной.

Качественно важным (и несколько контринтуитивным) следствием из этого результата является то, что ферми-газ оказывается тем идеальнее, чем он плотнее. Количественно, можно отметить что даже в хороших металлах концентрация электронов  $\sim 10^{23} \text{ 1/см}^3$ , таким образом даже в хороших металлах газ электронов заведомо не идеален.

## Электроны в кристалле.

### Качественные соображения.

На предыдущей лекции мы рассматривали ферми-газ как свободные частицы, находящиеся в некотором ограниченном объёме. Эта простая модель уже «схватывает» некоторые свойства реальных систем, а некоторые системы (гелий-3) и в реальном мире соответствуют такой модели ферми-жидкости, которой экспериментатор или природа заполняет отведённый объём. Однако одним из важных примеров систем фермионов являются электроны в кристалле (в металле, например). Эти электроны сильно взаимодействуют друг с другом и с ионным остовом (энергия взаимодействия электрона с ионом на расстоянии порядка межатомного является величиной атомного порядка энергии — электронвольты, что сравнимо с энергией Ферми. Таким образом, газ электронов в металле заведомо сильно неидеален.

Однако, при учёте взаимодействия электрона с кристаллической решёткой более принципиальной оказывается периодичность решётки. Из-за этого потенциальная энергия взаимодействия электрона с решёткой также оказывается периодической  $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T})$ , где  $\vec{T}$  - произвольный вектор трансляции.

В модели свободных частиц решения уравнения Шредингера имели вид плоских волн  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ . При «включении» взаимодействия с кристаллом на пути этих волн возникнут рассеивающие центры (узлы решётки). А тогда, как мы уже видели при рассмотрении дифракции на кристалле, в некоторых специальных случаях рассеянные волны складываются в фазе и происходит эффективное рассеяние падающей волны — распространение плоской волны оказывается невозможным. Как мы уже получили в предыдущих лекциях для рентгеновской дифракции (но математически это не важно — условие дифракции остаётся тем же, от природы волн и взаимодействия их с решёткой зависит только интенсивность дифракции) дифракция возникает если конец волнового вектора, отложенного в k-пространстве из начала координат, попадает на границу зоны Бриллюэна.

Это сразу означает, что в отличие от модели свободных частиц при учёте взаимодействия с решёткой электрон с волновым вектором на границе первой зоны Бриллюэна не может распространяться по кристаллу — то есть групповая скорость такого электрона должна обратиться в ноль. Таким образом, из качественных соображений мы ожидаем, что в



кристалле спектр электронов должен отличаться от спектра свободных частиц  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Причём эти изменения в первую очередь должны возникать на границе зоны Бриллюэна<sup>2</sup>.

Сразу оговоримся, что взаимодействием электронов друг с другом мы при этом пренебрегаем для простоты. Мы считаем, что оно достаточно слабо чтобы не препятствовать образованию вырожденной ферми-системы и соответственно длины пробега электронов оказываются большими. Тогда в первом приближении электроны можно считать свободными частицами, а роль их взаимодействия друг с другом сведётся к некоторой перенормировке массы.

### Теорема Блоха.

Как изменятся волновые функции электрона в периодическом потенциале? Ответ на этот вопрос, конечно же, даёт точное решение уравнения Шредингера, однако общая форма ответа может быть «угадана». Рассмотрим для простоты одномерный случай (эти рассуждения легко обобщаются на трёхмерный случай, поэтому про одномерные переменные мы будем говорить как про вектора). Наложим на наш кристалл периодическое граничное условие для волновой функции. В случае свободных частиц это условие приводит к ряду<sup>3</sup> возможных значений для волнового вектора плоской волны  $e^{iKx}$  :  $K = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L} \dots$ . Всего получится  $N$  решений, образующих полный базис волновых функций. Для частиц в кристалле решение можно разложить по базису решений для свободных частиц  $\psi = \sum_K C_K e^{iKx}$ .

Периодический потенциал в свою очередь может быть разложен в ряд Фурье, гармоники разложения в одномерном случае кратны  $2\frac{\pi}{a}$  – то есть (и этот вывод сохраняется для произвольного числа измерений) это разложение является разложением по векторам обратной решётки:  $U(x) = \sum_G U_G e^{iGx}$ .

Рассмотрим действие гамильтониана на предположенное нами общее решение

$$\hat{H}\psi = \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x) \right) \psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \sum_G U_G e^{iGx} \right) \sum_K C_K e^{iKx} = \sum_K C_K \left( \frac{\hbar^2}{2m} K^2 + \sum_G U_G e^{iGx} \right) e^{iKx}$$

получаем пространственные гармоники вида  $e^{iKx}$  и  $e^{i(K+G)x}$ . Для собственных волновых функций  $\hat{H}\psi = E\psi = \sum_K C_K e^{iKx}$ , то есть обе эти гармоники должны присутствовать в исходном разложении волновой функции. А это означает, что *из-за периодичности потенциала* в разложении волновой функции часть коэффициентов  $C_K$  *обязана быть равной нулю*. Точнее, в разложении произвольной собственной волновой функции могут присутствовать только наборы разрешённых граничными условиями векторов  $K$ , отличающихся на вектор обратной решётки. За исключением какого-то специально вырожденного случая такой набор будет единственным, в случае наличия вырождения будем считать волновые функции искусственно разбитыми на базисы из функций с единственным набором векторов  $K$ .

2 Зануление групповой скорости на границе зоны Бриллюэна означает, что  $\frac{dE}{d\vec{k}} = 0$ , что не соответствует

непрерывному квадратичному закону дисперсии.

3 Отметим, что этот набор волновых векторов не ограничен первой зоной Бриллюэна, так как речь идёт о волновом векторе частицы, а не о колебании решётки.

Вынесем за знак суммы экспоненту с одним из разрешённых значений волнового вектора:

$$\psi = e^{iK_0x} \sum_K C_K e^{i(K-K_0)x}$$

Так как  $K$  и  $K_0$  отличаются на некоторый вектор обратной решётки, то сумма является периодической функцией координаты: если  $x' = x + na$ , где  $a$  – вектор трансляции, то по свойству вектора обратной решётки  $(K-K_0)na$  кратно  $2\pi$ , что доказывает требуемое утверждение.

То есть (что и составляет содержание теоремы Блоха) в периодическом потенциале волновая функция частиц может быть представлена в виде *блоховской волновой функции*  $\psi_k = e^{ikx} u_k(x)$ , где  $u_k(x) = u_k(x+T)$  является периодической на решётке функцией. В силу произвольности выбора выносимого за сумму вектора  $k$ , он определён с точностью до вектора обратной решётки. Обычно его выбирают в пределах первой зоны Бриллюэна. При этом вектора  $k$  и  $k+G$  оказываются (как и ранее волновые вектора фононов) физически неразличимы.

### Квазиимпульс электрона.

Блоховская волновая функция  $\psi_k = e^{ikx} u_k(x)$  «похожа» на плоскую волну  $e^{ikx}$ , но эта волна теперь дополнительно промодулирована. Поэтому вектор  $k$ , который по прежнему задаёт направление распространения волны, уже не определяет настоящий импульс частицы: блоховская волновая функция не является собственной функцией оператора импульса.

Действительно, для обычной бегущей волны  $\hat{p} e^{ikx} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{ikx} = \hbar k e^{ikx}$ , то есть  $\hbar k$  является собственным значением импульса. Для блоховской же волны  $\hat{p}(e^{ikx} u(x)) = \hbar k e^{ikx} u(x) - i\hbar u'(x) e^{ikx} \neq \hbar k (e^{ikx} u(x))$ .

Величину  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  называют *квазиимпульсом электрона*. При «выключении» периодического потенциала блоховская волновая функция превращается в волновую функцию свободной частицы ( $u(x) = const$ ) и квазиимпульс начинает совпадать с обычным импульсом.

При всех процессах взаимодействия в кристалле правила отбора, разрешающие такие процессы имеют форму закона сохранения квазиимпульса. Например, вероятность процесса, в котором электрон с исходным состоянием  $|\vec{k}\rangle$  провзаимодействовал<sup>4</sup> с фононом (модуляцией решётки) с волновым вектором  $\vec{K}$  и перешёл в состояние  $|\vec{k}'\rangle$ , будет описываться матричным элементом перехода типа

$$\int \psi_{\vec{k}'}^* e^{i\vec{K}\vec{r}} \psi_{\vec{k}} d^3x = \int u_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i(\vec{k} + \vec{K} - \vec{k}')\vec{r}} d^3x$$

При подстановке блоховских волновых функций заметим, что произведение функций  $u_{\vec{k}}^* u_{\vec{k}}$  есть периодическая функция координаты, следовательно её фурье-гармоники имеют волновые вектора равные вектору обратной решётки. Тогда ненулевой матричный элемент перехода будет только при условии  $\vec{k} + \vec{K} = \vec{k}' + \vec{G}$ , формально соответствующий поглощению или излучению фонона и возможному процессу переброса.

<sup>4</sup> Естественно считать такую модуляцию решётки малой поправкой, поэтому в операторе взаимодействия электрона с этой модуляцией в первом порядке будет линейный по изменению плотности среды член, пропорциональный  $e^{iKx}$ . После этого мы просто считаем среднее значение энергии этого взаимодействия, что совпадает с вычислением поправки первого порядка в рамках теории возмущений.

## Модели описания спектра электронов в кристалле.

В общем случае задача о нахождении спектра электронов в кристалле требует решения уравнения Шредингера с учётом конкретного вида потенциала взаимодействия. Эту задачу решают численными методами, несколько примеров такого реального спектра мы увидим далее. Для формирования качественной картины мы рассмотрим здесь два предельных случая, в которых можно решить задачу о спектре аналитически (модели сильной и слабой связи), а также точно разрешимую модель Кронига-Пени.

В модели слабой связи электроны рассматриваются как почти свободные — слабое взаимодействие с периодическим потенциалом кристалла слабо искажает их спектр. В приближении сильной связи, наоборот, электроны считаются почти локализованными на некоторых «атомах» — малая вероятность перехода (туннелирования) электрона между «атомами» приводит к возникновению дисперсии спектра электронов. Точно решаемая модель Кронига-Пени позволяет непрерывно перейти от одного предела к другому для модельного потенциала прямоугольных ступенек.

Для простоты мы рассмотрим эти задачи в одномерном случае, однако качественно полученные нами результаты (формирование зонной структуры спектра электронов в периодическом потенциале) остаются верны и для трёхмерных кристаллов.

### Приближение слабой связи.

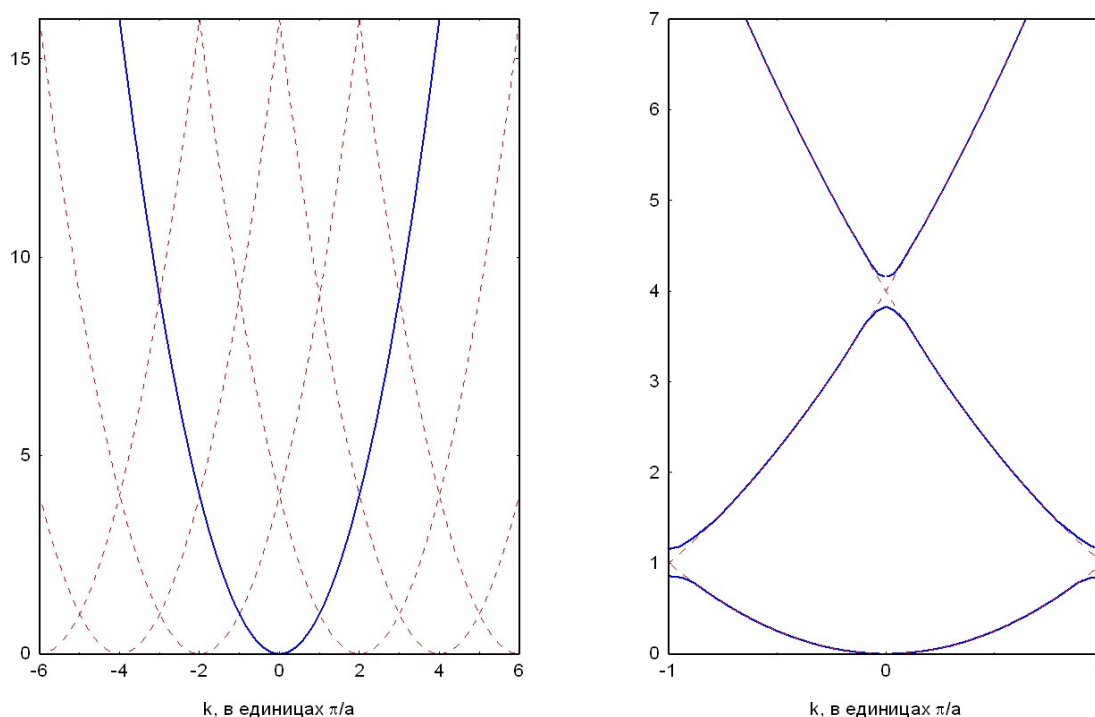


Рисунок 3: К вычислению спектра электронов в приближении слабой связи. Слева: невозмущённая задача. Сплошной линией показан спектр свободной частицы, пунктиром - он же оттранслированный на вектор обратной решётки. Справа: оттранслированный в первую зону Бриллюэна спектр вычисленный в приближении слабой связи (схема) и ветви невозмущённого спектра (пунктир).

В приближении слабой связи взаимодействие электронов с решёткой считается слабым, что позволяет в качестве нулевого приближения взять задачу о свободных частицах, спектр

которой  $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ , а волновые функции описываются экспонентами  $e^{ikx}$ . Мы для простоты ограничимся одномерным случаем и кроме того предположим, что в разложении потенциала по фурье-гармоникам есть только одна гармоника<sup>5</sup>:  $U(x) = \delta \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)$ .

Первым следствием того, что мы рассматриваем задачу на периодической решётке, является появление в блоховских волновых функциях вместо истинного импульса квазиимпульса, определённого с точностью до вектора обратной решётки. И так как  $k$  и  $k+G$  физически неразличимы, то мы, вместо одной параболы для свободных частиц, можем оттранслировать спектр  $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$  на вектора обратной решётки (рисунок 3). Обратите внимание, что при  $ka = \pi n$  (на границах зон Бриллюэна!) разные ветви исходного спектра пересекаются — то есть в этих точках возникает дополнительное вырождение нашей задачи, одно и то же значение энергии и волнового вектора описывает два разных возможных решения. Как мы увидим далее именно в этих точках будет наиболее сильное изменение спектра.

Мы будем учитывать влияние взаимодействия электронов с решёткой по теории возмущений [4].<sup>6</sup> Поправка первого порядка для электрона в состоянии с квазиимпульсом  $k$ :

$$\delta E^{(1)}(k) = \langle k | U(x) | k \rangle \propto \int e^{-ikx} U(x) e^{ikx} dx = 0.$$

Для поправки второго порядка к энергии можно записать известное выражение [4]:

$$\delta E_k^{(2)} = \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle k' | U | k \rangle|^2}{E_{k'} - E_k}.$$

Обратим внимание, что при  $E_k = E_{k'}$  в знаменателе дроби окажется ноль, при этом числитель может оказаться ненулевым. Такая ситуация возникает при  $k = -k'$  в силу чётности спектра нулевого приближения. Однако, ненулевым матричный элемент

5 Отбрасывание постоянной составляющей потенциала эквивалентно произволу в выборе начала отсчёта энергии, выбор чётной зависимости от координаты это вопрос выбора начала отсчёта координаты, более высокие гармоники будут возникать при увеличении силы взаимодействия, для слабосвязанных электронов их эффект во многих случаях действительно быстро спадает.

6 Формализм теории возмущений вводится строго в курсе теоретической физики. Поясним здесь кратко идею вычисления поправок первого порядка. Пусть известны волновые функции задачи с гамильтонианом  $\hat{H}_0$

$\{ \psi_i^{(0)} \}$  и эти функции невырождены. Пусть к гамильтониану добавлена маленькая поправка  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ , которая не сильно изменяет волновые функции. Тогда волновые функции новой задачи

можно разложить по базису начального приближения  $\psi_i \simeq \psi_i^{(0)} + \sum_{i \neq j} a_j \psi_j^{(0)}$ , где коэффициенты  $a_j$

линейны по возмущению  $\hat{V}$ . Домножая уравнение Шредингера  $\hat{H} |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle$  слева на  $\langle \psi_i^{(0)} |$ , с учётом ортогональности невырожденного базиса получим с линейной по возмущению точностью

$\langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 + \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle \simeq E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)}$ . Откуда поправка первого порядка к энергии невырожденного уровня  $E_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_i^{(0)} \rangle$ . Для вырожденного уровня (если несколько волновых функций описывают

состояние с одинаковой энергией) всякая линейная комбинация волновых функций этого уровня описывает состояние с той же энергией. Поэтому действие возмущения приводит не только к подмешиванию волновых функций состояний с другими энергиями, но и к «повороту» базиса волновых функций внутри вырожденного уровня. Этот «поворот» и даёт поправки первого порядка к энергии, их вычисление сводится к поиску (с линейной по возмущению точностью) собственных функций оператора  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ ,

поправки первого порядка оказываются собственными значениями матрицы  $V_{ij} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_j^{(0)} \rangle$ .

$\langle k' | U | k \rangle \propto \int e^{-ik'x} \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) e^{ikx} dx$  оказывается только для  $k - k' = \pm \frac{2\pi}{a}$ , т. е. (с учётом  $k = -k'$ ) в точках  $k = \pm \frac{\pi}{a}$  на границе первой зоны Бриллюэна<sup>7</sup>.

Формально эта проблема с делением на ноль связана с вырождением соответствующих состояний по энергии, и для решения этой трудности необходимо специально к этим точкам применять теорию возмущений для вырожденного уровня. Прделаем это для точек пересечения с наименьшей энергией, например при  $k = \pi/a$ . Необходимо (см.сноску на стр. 12) записать матрицу возмущения по вырожденным уровням и найти её собственные значения [4]. Вырожденные уровни описываются квантовыми числами  $k = \pi/a$  и  $k = -\pi/a$ . Матрица оператора возмущения для этой пары уровней имеет вид

$$\begin{pmatrix} \langle \frac{\pi}{a} | U(x) | \frac{\pi}{a} \rangle & \langle \frac{\pi}{a} | U(x) | -\frac{\pi}{a} \rangle \\ \langle -\frac{\pi}{a} | U(x) | \frac{\pi}{a} \rangle & \langle -\frac{\pi}{a} | U(x) | -\frac{\pi}{a} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \tilde{\delta} \\ \tilde{\delta}^* & 0 \end{pmatrix},$$

где  $\tilde{\delta} = \frac{1}{L} \int e^{i2\pi x/a} U(x) dx = \frac{\delta}{2}$ .

Собственные значения  $\delta E = \pm |\tilde{\delta}| = \pm \frac{\delta}{2}$ . Аналогичное расщепление возникнет и в других точках пересечения при учёте следующих гармоник потенциала взаимодействия. Вдали от точек пересечения спектр будет стремиться к невозмущённой зависимости. Схематически перестройка спектра электронов показана на рисунке 3.

Таким образом, в отличие от свободных частиц, для электрона в периодическом потенциале возникают запрещённые зоны: интервалы энергии, которым не соответствуют никакие состояния типа распространяющихся волн. Электроны с такими энергиями не могут распространяться в кристалле.

### **Приближение сильной связи.**

Другим случаем, допускающим простое решение является приближение сильной связи. В этом подходе электроны считаются в нулевом приближении локализованными на атомах в узлах кристаллической решётки. Мы не учитываем взаимодействие электронов друг с другом, поэтому мы фактически рассматриваем кристалл как регулярное расположение пустых потенциальных ям, каждая из которых готова принять электрон. Для простоты мы будем рассматривать одномерную модельную задачу.

Пусть  $N$  «атомов» расположены периодически вдоль прямой на расстоянии  $a$  друг от друга. Пусть нам известна электронная структура этих атомов и известны волновые функции  $\psi^{(0)}$  всех состояний для изолированного атома. Пусть перекрытие волновых функций электронов, находящихся на разных узлах, мало — то есть мала вероятность туннельного перехода электрона с одного атома на другой. Наша цель — проследить, как изменится спектр электронов в кристалле при учёте перекрытия волновых функций.

Исходным (нулевым) приближением этой задачи являются изолированные атомы. В этом приближении каждый уровень оказывается дополнительно  $N$ -кратно вырожден — электрон может находиться на любом из  $N$  узлов. Для простоты рассмотрения мы не учитываем

<sup>7</sup> При учёте следующих гармоник разложения в ряд Фурье потенциала  $U(x)$ , очевидно, аналогичным свойством будут обладать точки  $k = \pm \frac{\pi}{a}n$ , то есть все точки пересечения физически неразличимых ветвей спектра на рисунке 3.

спиновое вырождение (учёт которого тривиален) и считаем, что вырождение одноатомных волновых функций по проекции орбитального момента либо отсутствует изначально (s-состояние), либо полностью снято действием электрического поля кристаллического окружения.

Таким образом, считая ожидаемый эффект от перекрытия волновых функций маленьким, мы можем рассматривать только  $N$ -кратно вырожденные уровни, составленные в нулевом приближении из волновых функций одного и того же состояния (например 2s) на каждом узле решётки. Пусть  $\psi_j(x) = \psi^{(0)}(x - x_j)$  волновая функция для электрона, локализованного в нулевом приближении на  $j$ -ом атоме.

Волновая функция электрона в цепочке может быть найдена формально в рамках теории возмущений для вырожденного уровня, но мы можем угадать ответ пользуясь теоремой Блоха. Наложим на нашу цепочку периодические граничные условия. Тогда из базиса из  $N$  функций  $\psi_j$  можно построить базис из  $N$  функций, удовлетворяющих теореме Блоха

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ikx_j} \psi_j(x), \quad \text{где} \quad k = 0, \frac{2\pi}{Na}, 2\frac{2\pi}{Na}, 3\frac{2\pi}{Na}, \dots, (N-1)\frac{2\pi}{Na}.$$

Действительно,

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ikx_j} \psi^{(0)}(x - x_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikx} \sum_j e^{ik(x_j - x)} \psi^{(0)}(x - x_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikx} u_k(x),$$

периодичность функции  $u_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ik(x_j - x)} \psi^{(0)}(x - x_j)$  при значениях волнового вектора, определяемых периодическими граничными условиями, доказывается прямой подстановкой:

$$u_k(x+a) = \sum_j e^{ik(x_j - x - a)} \psi^{(0)}(x + a - x_j) = \sum_j e^{ik((x_j - a) - x)} \psi^{(0)}(x - (x_j - a)) = \sum_{j'} e^{ik(x_{j'} - x)} \psi_{j'} = u_k(x).$$

Построенные функции диагонализуют гамильтониан в рамках вырожденного уровня. В гамильтониане будем учитывать только взаимодействие электронов с ионным остовом кристалла, взаимодействием электронов между собой пренебрегаем:  $\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + U(x)$ ,

потенциал взаимодействия с ионным остовом  $U(x) = \sum_l U(x - x_l)$ :

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi_k &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ikx_j} \hat{H} \psi^{(0)}(x - x_j) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ikx_j} \left[ \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x - x_j) \right) \psi^{(0)}(x - x_j) + \sum_{l \neq j} U(x - x_l) \psi^{(0)}(x - x_j) \right] = \\ &= E_0 \psi_k + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j, l \neq j} e^{ikx_j} U(x - x_l) \psi^{(0)}(x - x_j) \end{aligned}$$

где  $E_0$  - энергия выбранного уровня в нулевом (одноатомном) приближении. Второе слагаемое содержит тот же волновой вектор  $k$ , а значит не примешивает другие состояния внутри нашего вырожденного уровня.<sup>8</sup> Таким образом, угаданная волновая функция

8 Формально вычислим  $\langle \psi_{k'} | \hat{H} | \psi_k \rangle = E_0 \delta_{k, k'} + \frac{1}{N} \sum_{j, j'} e^{ikx_j} e^{-ik'x_{j'}} \left( \sum_{l \neq j} \int \psi_j^* U(x - x_l) \psi_j dx \right)$ . В

периодической решётке значение суммы интегралов в скобках зависит только от разности  $\Delta = j' - j$  и равно  $A_\Delta$ . Тогда всё второе слагаемое преобразуется в

$\frac{1}{N} \sum_{j, \Delta} e^{i(k-k')x_j} e^{-ik'\Delta a} A_\Delta = \delta_{k, k'} \sum_{\Delta} e^{-ik\Delta a} A_\Delta$ , то есть явно содержит символ Кронекера  $\delta_{k, k'}$ .

действительно диагонализует полный гамильтониан внутри вырожденного уровня. Тогда с точностью первого порядка теории возмущений, энергия этого состояния (см. также сноску выше)  $E_k = \langle \psi_k | \hat{H} | \psi_k \rangle = E_0 + \sum_{\Delta} e^{-ik\Delta a} \sum_{l \neq j} \int \psi_{j+\Delta}^* U(x-x_l) \psi_j dx$ , где индекс  $\Delta$  пробегает всех соседей, с которыми есть перекрытие волновых функций. В простейшем случае можно ограничиться рассмотрением только ближайших соседей.

Тогда, вводя обозначение  $A = \sum_{l \neq j} \int \psi_{j+1}^* U(x-x_l) \psi_j dx = \sum_{l \neq j} \int \psi_{j-1}^* U(x-x_l) \psi_j dx$ , получим:

$$E_k = E_0 + A(e^{-ika} + e^{ika}) = E_0 + 2A \cos(ka)$$

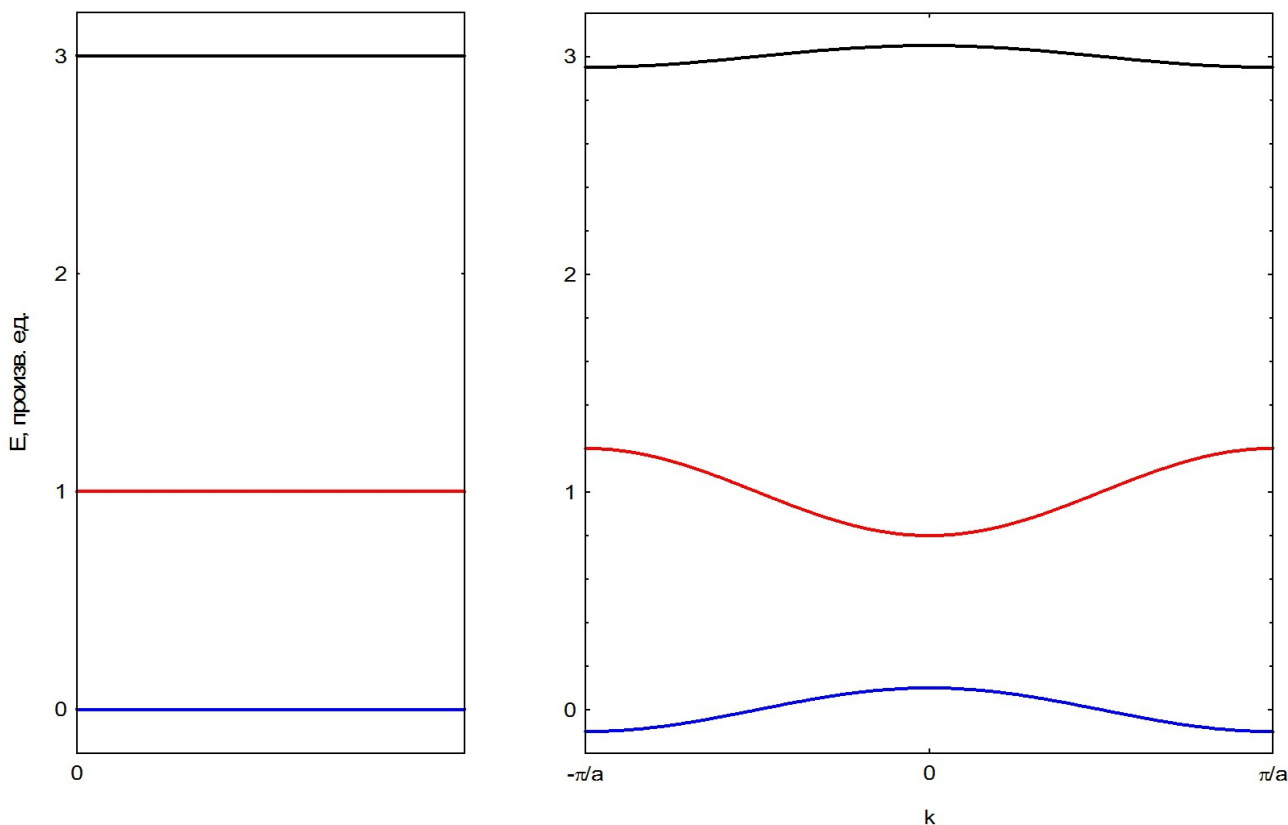


Рисунок 4: Слева: система исходных (одноатомных) уровней (схематически). Справа: размытие уровней в зоны, полученное в модели сильной связи (схематически)

Таким образом, при учёте перекрытия волновых функций электроны становятся делокализованными, а система дискретных уровней размывается в непрерывные зоны. Отметим, что ширины зон ( $E_k^{max} - E_k^{min} = 4|A|$ ), полученных из разных уровней, могут быть (и в подавляющем большинстве случаев будут) различными. Кроме того, нет никаких ограничений на знак параметра  $A$ , так что в некоторых случаях  $k=0$  соответствует минимуму энергии, а в некоторых случаях — максимуму (рисунок 4).

## Модель Кронига-Пени<sup>9</sup>.

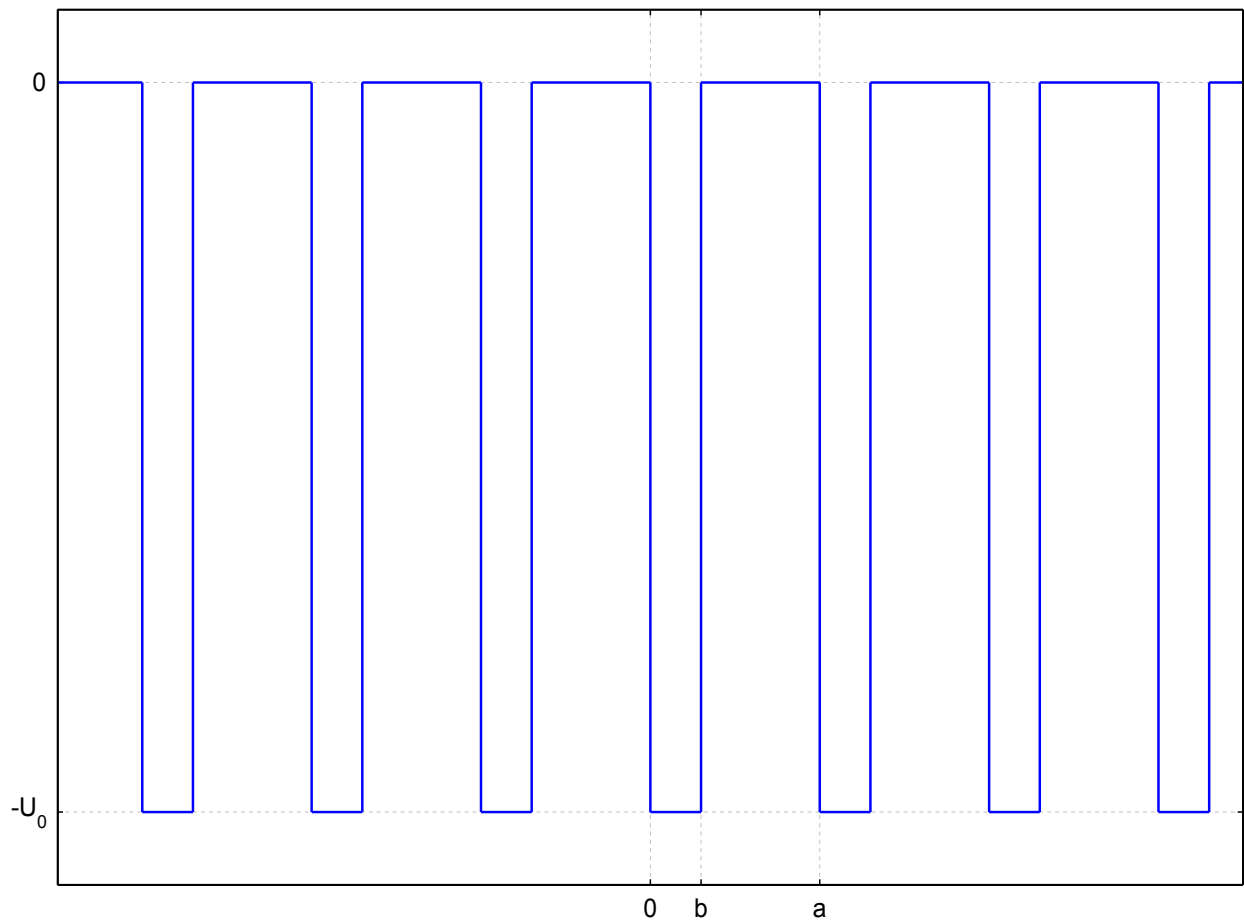


Рисунок 5: Периодический потенциал в модели Кронига-Пени.

Решение задачи о спектре частицы в периодическом потенциале в общем (и трёхмерном) случае может быть затруднено, хотя и имеются развитые приближения и численные методы для решения этой задачи. Обзор некоторых таких методов есть в пособии [5]. Здесь мы рассмотрим упрощённую задачу, называемую моделью Кронига-Пени<sup>9</sup>, в которой одномерный периодический потенциал (с периодом  $a$ ) представляет собой последовательность прямоугольных потенциальных ям глубины  $-U_0$  ( $U_0 > 0$ ) и шириной  $b < a$ . График этого потенциала показан на рисунке 5.

Рассмотрим случай  $E > 0$  (то есть, рассмотрим как изменится спектр свободной частицы, движущейся над периодическим потенциалом, для слабого потенциала эта задача попадает в предел задачи о слабой связи). Пользуясь теоремой Блоха ищем решение в виде

$\psi(x) = e^{ikx} \phi(x)$ , где  $\phi(x)$  - периодическая с периодом  $a$  функция. Подстановкой в

уравнение Шредингера  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + (U(x) - E) \psi = 0$  получаем уравнение на функцию

$\phi(x)$  :

$$\phi'' + 2ik\phi' - k^2\phi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\phi = 0.$$

<sup>9</sup> Один из случаев этой модели: цепочка узких ям (описываемых дельта-функцией) изучается в курсе теоретической физики. Здесь мы приводим решения для сведения и обсуждаем некоторые результаты этой точно решаемой модели.



Ищем решение  $\phi = e^{i\xi x}$ , получаем уравнение на  $\xi$  (для  $U(x) = \text{const}$ ):

$$-\xi^2 - 2k\xi - k^2 + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U) = 0$$

$$(\xi + k)^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - U) > 0$$

$$\xi = -k \pm \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - U)}$$

Для нашего потенциала в области  $0 < x < b$  решениями для показателя экспоненты будут

$$\alpha_{1,2} = -k \pm \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E + U_0)} \quad (\text{знак «+» считаем относящимся к первому корню}),$$

а для функции  $\phi$ :

$$\phi = A_1 e^{i\alpha_1 x} + A_2 e^{i\alpha_2 x}.$$

В области  $b < x < a$  решениями будут

$$\beta_{1,2} = -k \pm \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E} \quad \text{и} \quad \phi = B_1 e^{i\beta_1 x} + B_2 e^{i\beta_2 x}.$$

Как обычно необходимо сшить эти решения гладко на границе:

$$\begin{aligned} A_1 e^{i\alpha_1 b} + A_2 e^{i\alpha_2 b} &= B_1 e^{i\beta_1 b} + B_2 e^{i\beta_2 b} \\ \alpha_1 A_1 e^{i\alpha_1 b} + \alpha_2 A_2 e^{i\alpha_2 b} &= \beta_1 B_1 e^{i\beta_1 b} + \beta_2 B_2 e^{i\beta_2 b} \end{aligned}$$

а кроме этого для периодичности и гладкости нужно потребовать, чтобы  $\phi(+0) = \phi(a-0)$  и  $\phi'(+0) = \phi'(a-0)$ :

$$\begin{aligned} A_1 + A_2 &= B_1 e^{i\beta_1 a} + B_2 e^{i\beta_2 a} \\ \alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 &= \beta_1 B_1 e^{i\beta_1 a} + \beta_2 B_2 e^{i\beta_2 a} \end{aligned}$$

Получена линейная система, для существования нетривиальных решений необходимо обращение в ноль детерминанта матрицы  $M$  этой системы, это уравнение задаст закон дисперсии  $E(k)$ .

$$M = \begin{pmatrix} e^{i\alpha_1 b} & e^{i\alpha_2 b} & -e^{i\beta_1 b} & -e^{i\beta_2 b} \\ \alpha_1 e^{i\alpha_1 b} & \alpha_2 e^{i\alpha_2 b} & -\beta_1 e^{i\beta_1 b} & -\beta_2 e^{i\beta_2 b} \\ 1 & 1 & -e^{i\beta_1 a} & -e^{i\beta_2 a} \\ \alpha_1 & \alpha_2 & -\beta_1 e^{i\beta_1 a} & -\beta_2 e^{i\beta_2 a} \end{pmatrix}.$$

Матрицу можно упростить комбинируя строки

$$\begin{pmatrix} 0 & (\alpha_1 - \alpha_2) e^{i\alpha_2 b} & (\beta_1 - \alpha_1) e^{i\beta_1 b} & (\beta_2 - \alpha_1) e^{i\beta_2 b} \\ (\alpha_2 - \alpha_1) e^{i\alpha_1 b} & 0 & (\beta_1 - \alpha_2) e^{i\beta_1 b} & (\beta_2 - \alpha_2) e^{i\beta_2 b} \\ 0 & \alpha_1 - \alpha_2 & (\beta_1 - \alpha_1) e^{i\beta_1 a} & (\beta_2 - \alpha_2) e^{i\beta_2 a} \\ \alpha_2 - \alpha_1 & 0 & (\beta_1 - \alpha_2) e^{i\beta_1 a} & (\beta_2 - \alpha_2) e^{i\beta_2 a} \end{pmatrix},$$

откуда

$$\tilde{M} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & (\beta_1 - \alpha_1)(e^{i\beta_1 b} - e^{i(\beta_1 a + \alpha_2 b)}) & (\beta_2 - \alpha_1)(e^{i\beta_2 b} - e^{i(\beta_2 a + \alpha_2 b)}) \\ 0 & 0 & (\beta_1 - \alpha_2)(e^{i\beta_1 b} - e^{i(\beta_1 a + \alpha_1 b)}) & (\beta_2 - \alpha_2)(e^{i\beta_2 b} - e^{i(\beta_2 a + \alpha_1 b)}) \\ 0 & \alpha_1 - \alpha_2 & (\beta_1 - \alpha_1)e^{i\beta_1 a} & (\beta_2 - \alpha_2)e^{i\beta_2 a} \\ \alpha_2 - \alpha_1 & 0 & (\beta_1 - \alpha_2)e^{i\beta_1 a} & (\beta_2 - \alpha_2)e^{i\beta_2 a} \end{pmatrix}.$$

Отсюда уже достаточно легко записать условие вырожденности<sup>10</sup>  $\det \tilde{M} = 0$  и после упрощений с использованием определения для параметров  $\alpha_{1,2}$  и  $\beta_{1,2}$  получаем окончательное уравнение:

$$\cos(ka) = \cos \left[ \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E+U_0)} b \right] \cos \left[ \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} E (a-b) \right] - \frac{2E+U_0}{2\sqrt{E(E+U_0)}} \sin \left[ \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E+U_0)} b \right] \sin \left[ \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} E (a-b) \right].$$

Для  $E < 0$  (это соответствует рассмотрению размытия в зоны уровней энергии в цепочке связанных ям, для глубоких уровней эта задача попадает в предел задачи о сильной связи) решение для спектра может быть получено из уже выписанного, пользуясь свойствами комплексных экспонент:  $\cos(ix) = chx$ ,  $\sin(ix) = ishx$ :

$$\cos(ka) = \cos \left[ \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E+U_0)} b \right] ch \left[ \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} |E| (a-b) \right] - \frac{2E+U_0}{2\sqrt{|E|(E+U_0)}} \sin \left[ \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E+U_0)} b \right] sh \left[ \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} |E| (a-b) \right].$$

Для завершённости анализа отметим, что при  $E < -U_0$  решений быть не может в принципе, так как при этом во всём пространстве частица находится ниже «дна» потенциала.

Эти уравнения задают спектр  $E(k)$ , они не решаются аналитически (что лишний раз подчёркивает сложность точного решения задачи о спектре электрона в кристалле), но могут быть решены численно для произвольных параметров. Примеры решения для спектра представлены на рисунке 6.

<sup>10</sup> В силу линейности уравнения Шредингера все коэффициенты волновой функции могут быть одновременно изменены в одинаковое число раз. То есть, система линейных уравнений на эти коэффициенты должна быть линейно зависима, её матрица вырождена.

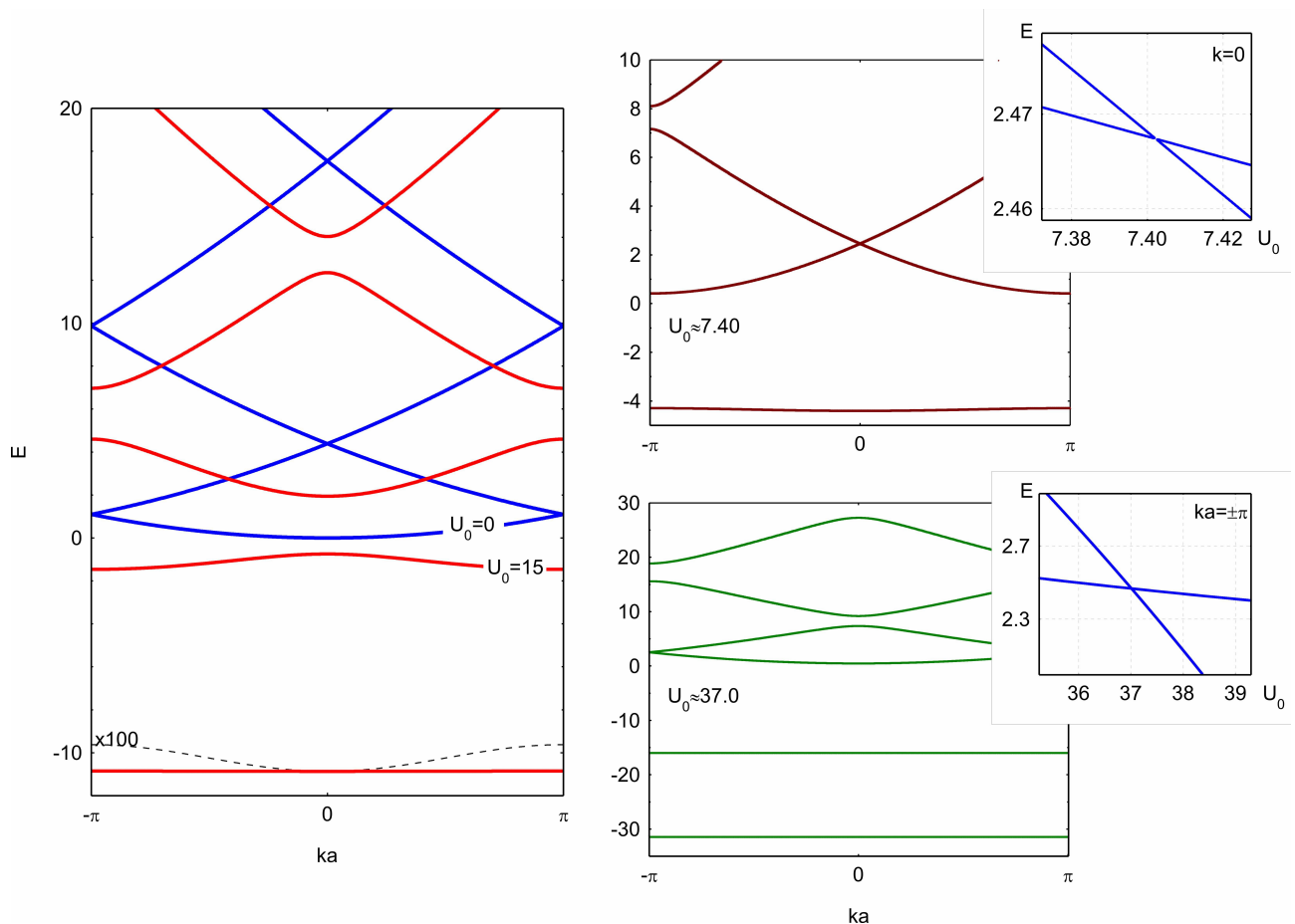


Рисунок 6: Спектр электронов в модели Кронига-Пени для различных значений параметров. Результаты численного решения уравнения для спектра  $E(k)$ , параметры задачи в безразмерных единицах  $\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}=1$ ,  $a=3$ ,  $b=1$ . Слева: спектры для свободной частицы и для произвольного значения глубины ямы, для наглядности зависимость  $E(k)$  для нижнего уровня растянута по оси энергий в 100 раз (пунктирная кривая). Справа: спектры при специальных значениях глубины ямы, при которых зануляется ширина одной из запрещённых зон. На вставках: зависимости энергии от глубины ямы в центре зоны Бриллюэна и на границе зоны Бриллюэна, показывающие совпадение энергий двух состояний (то есть, исчезновение запрещённой зоны) при некотором значении параметров задачи.

Для произвольных значений параметров, аналогично рассмотренным пределам сильной и слабой связи, в спектре открываются щели на границе зоны Бриллюэна. Однако, при некоторых специальных значениях параметров задачи некоторые запрещённые зоны исчезают<sup>11</sup> — это указывает на возможность нетривиальных зонных структур в реальных системах, где вид потенциала ещё сложнее.

<sup>11</sup> Зануление ширины некоторых запрещённых зон происходит при одновременном выполнении условий  $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}(a-b)=n\pi$  и  $\frac{\sqrt{2m(E+U_0)}}{\hbar}b=n'\pi$ , где  $n$  и  $n'$  - целые (то есть и над ямой, и над барьером набег фазы кратен  $\pi$ ).

## Качественные соображения о возникновении запрещённой зоны.

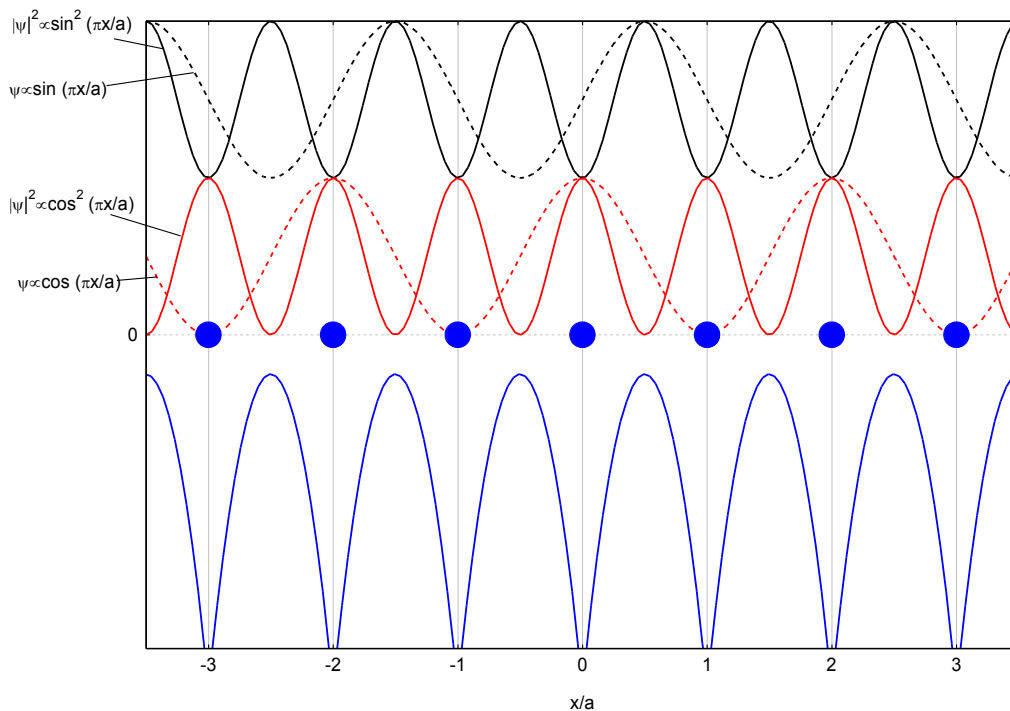


Рисунок 7: К образованию запрещённой зоны на границе зоны Бриллюэна. Кружки обозначают схематически положения атомов в одномерной решётке, сплошная синяя линия - потенциал взаимодействия с атомами. Пунктирные линии показывают чётное (красная) и нечётное (чёрная) решения для стоячей волны, а соответствующие сплошные линии - плотность вероятности для этих решений на волновую функцию.

Как мы видели в нескольких моделях, на границе зоны Бриллюэна при учёте взаимодействия электронов с периодическим потенциалом возникают (за редкими специальными исключениями при каких-то значениях параметров потенциала) запрещённые зоны: диапазоны значений энергии, для которых невозможно распространение электронов в кристалле.

Существование таких зон имеет простую качественную трактовку, показывающую, что их существование должно быть правилом, а не исключением. Из-за брэгговской дифракции невозможно существование бегущих волн с волновым вектором на границе зоны Бриллюэна. Таким образом, решение уравнения Шредингера на границе зоны Бриллюэна может иметь только вид стоячей волны.

Рассмотрим простую одномерную модель, в которой ионы занимают положения  $x_n = a n$ ,  $n = -\infty, \dots, \infty$ . Решётка таких ионов показана на рисунке 7. Так как потенциал взаимодействия электрона с такой цепочкой ионов симметричен относительно нуля, то и распределение вероятности обнаружить частицу в каком-то месте должно быть симметрично относительно нуля, и, следовательно, решения в виде стоячей волны с бриллюэновским волновым вектором могут быть либо чётными  $\psi \propto \cos\left(\frac{\pi}{a} x\right)$ , либо нечётными  $\psi \propto \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right)$ . В одном случае (для решения в виде косинуса) плотность вероятности  $|\psi|^2$  имеет максимум на ионах, в другом, наоборот, имеет в местах расположения ионов минимум. Очевидно, энергии этих состояний окажутся разными. Для свободной частицы эти

состояния имели бы одну энергию.

## Схемы зонной структуры.

Квазиимпульс электрона в периодическом потенциале определён с точностью до вектора обратной решётки. Поэтому существует несколько способов представления зависимости  $E(k)$ , каждый из которых удобен для своих задач (рисунок 8).

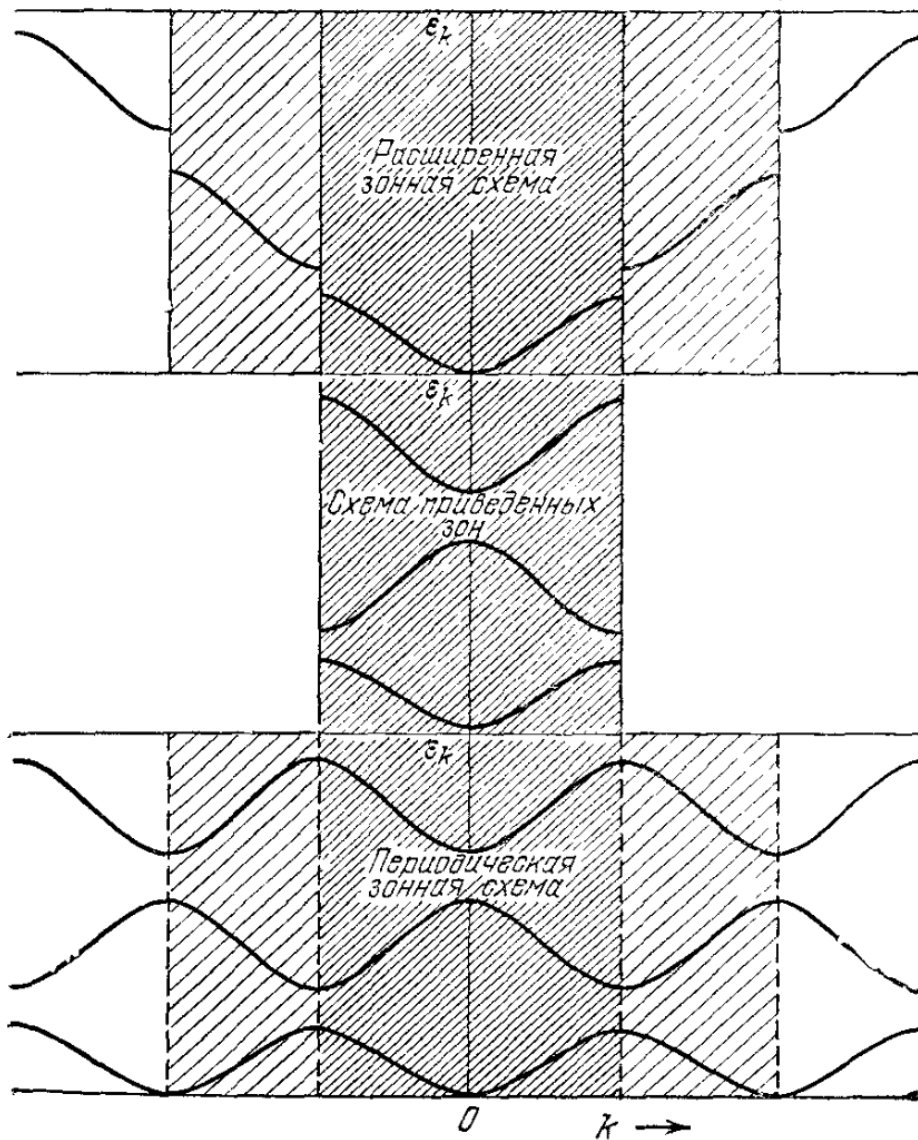


Рисунок 8: Три схемы представления зонной структуры. Из книги Киттеля [1].

В *расширенной зонной схеме* каждая из разрешённых энергетических зон располагается в своей зоне Бриллюэна. При выключении потенциала взаимодействия такое представление спектра превращается в параболический спектр свободной частицы.

В *схеме приведённых зон* все разрешённые зоны оттранслированы в первую зону Бриллюэна. Это наиболее компактный способ изображения зонной структуры, содержащий при этом всю полноту информации.

В *периодической зонной схеме* схема приведённых зон периодически распространяется по  $k$ -пространству. Это представление может быть удобно при рассмотрении свойств электронов

вблизи границы зоны Бриллюэна.

## Особенности зонной структуры в случае двух и трёх измерений.

Мы рассматривали пока простые одномерные модельные задачи. В них получался результат, что для электрона в периодическом потенциале спектр перестаёт быть непрерывным, а разбивается на чередующиеся разрешённые и запрещённые зоны.

В принципе, аналогичными свойствами должен обладать и спектр электронов в двух- и трёхмерном случае: аргумент о невозможности распространения бегущей волны с волновым вектором на границе зоны Бриллюэна остаётся в силе, он никак не связан с одномерностью рассмотренных моделей.

Однако, возможная анизотропия характеристик кристалла приводит к важной для некоторых кристаллов возможности: хотя вдоль каждого направления в  $k$ -пространстве спектр будет выглядеть похоже на рассмотренные одномерные модели и состоять из чередующихся разрешённых и запрещённых зон, ширины этих зон зависят от выбранного направления, что может приводить к перекрытию разрешённых зон.<sup>12</sup>

Отметим здесь также в качестве примера форму спектра электронов в трёхмерном кристалле с ОЦК решёткой, вычисляемую в приближении сильной связи [2]:

$$E = A + B \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) .$$

## Заполнение разрешённых зон и связь заполнения зон с проводимостью кристалла.

При рассмотрении ферми-газа нами было получено, что на одно электронное состояние в  $k$ -пространстве приходится объём  $\frac{(2\pi)^3}{V}$ . Используемые при этом аргументы связаны только с периодическими граничными условиями и, таким образом, остаются верны и для электронов в кристалле.

Наличие положительно заряженного электронного остова экранирует кулоновское взаимодействие электронов. Кроме того, при росте концентрации электронов эффект их взаимодействия ослабляется из-за специфики ферми-систем (см. Критерий идеальности ферми-газа.). Это позволяет в качестве разумного приближения считать электроны невзаимодействующими фермионами, движущимися в некотором эффективном потенциале.

Какие электронные состояния окажутся заполнены при  $T=0$ ? Это заполнение можно проводить также, как мы это делали для ферми-газа: размещать электроны в свободные состояния с минимально возможной энергией. При этом оказывается удобно рассуждать на языке приведённой зонной схемы, в которой все волновые вектора электронных состояний лежат в первой зоне Бриллюэна. Объём первой зоны Бриллюэна

$$V_{\vec{k}} = (\vec{a}^* \cdot [\vec{b}^* \times \vec{c}^*]) = \frac{(2\pi)^3}{(\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}])} = \frac{(2\pi)^3}{V_{\vec{r}}} , \text{ где } V_{\vec{r}} - \text{ объём примитивной элементарной}$$

ячейки.

---

<sup>12</sup> Автору не известно строгое обоснование невозможности перекрытия зон в одномерном случае, возможно при некотором виде периодического потенциала такое может иметь место. Однако, в любом случае, для двух и трёх измерений получить перекрывающиеся зоны гораздо проще.

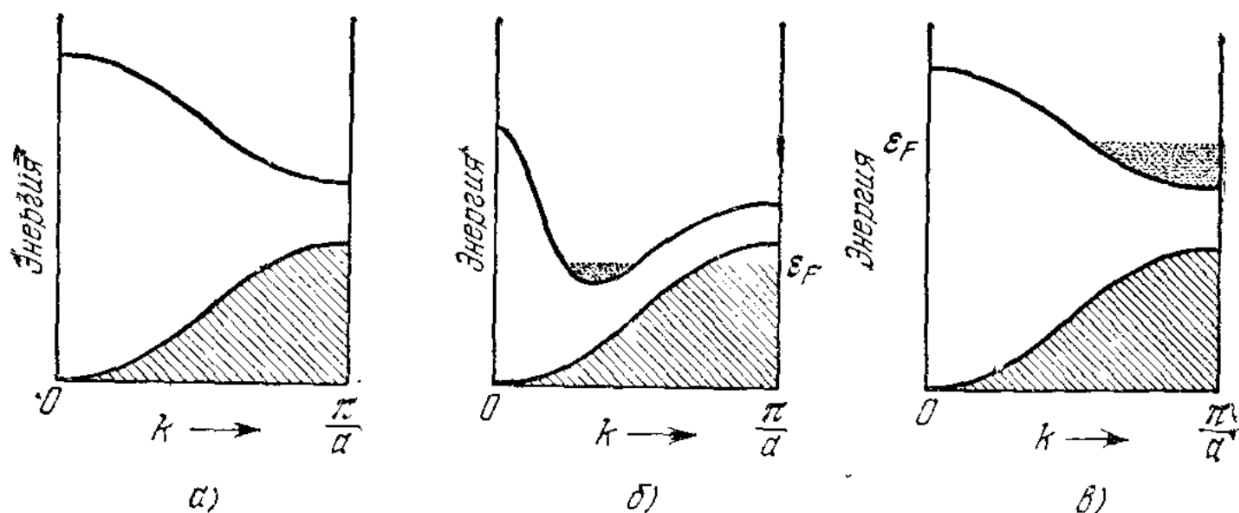


Рисунок 9: Варианты заполнения электронных состояний (схематически). Занятые состояния показаны штриховкой. (а) Случай полностью заполненной зоны, диэлектрик. (б) Случай перекрывающихся зон, металл или полуметалл. (в) Случай частичного заполнения последней зоны, металл. Из книги Киттеля [1].

Если каждая элементарная ячейка отдаёт  $n_e$  электронов в «общий резервуар», и  $N$  - полное число элементарных ячеек, то занимаемый этими электронами объём в  $k$ -пространстве равен  $\frac{N n_e (2\pi)^3}{2 N V_F} = \frac{n_e}{2} V_k$ . Множитель  $\frac{1}{2}$  связан со спиновым вырождением и возможностью поместить два электрона в одно состояние в  $k$ -пространстве.

Проследим как происходит заполнение энергетических зон плавно увеличивая  $n_e$  от нуля. Пусть энергетический спектр не имеет перекрывающихся зон. При  $n_e < 2$  занимаемый объём меньше первой зоны Бриллюэна и мы размещаем электроны в различных состояниях нижней разрешённой энергетической зоны в порядке возрастания их энергии. При  $n_e = 2$  (два электрона на элементарную ячейку) первая энергетическая зона оказывается полностью заполнена и при  $2 < n_e \leq 4$  электроны можно будет размещать во второй разрешённой энергетической зоне, которая окажется заполнена при  $n_e = 4$ , и так далее.

Последовательность заполнения разрешённых зон может оказаться нарушена, если имеется перекрытие зон.<sup>13</sup> Тогда некоторые состояния (те, энергия которых ниже энергии некоторых состояний предыдущей зоны) следующей разрешённой зоны будут заполняться до полного заполнения предыдущей зоны.

При конечной (но достаточно низкой) температуре или при слабом внешнем воздействии (например, приложении электрического поля) отклик системы на внешние воздействия сильно зависит от степени заполнения разрешённых зон. Во-первых, очевидно, что важны только последние заполняемые зоны: все полностью заполненные зоны с низкими энергиями полностью «выключаются из игры» запретом Паули, и слабым воздействием их состояние изменить невозможно. Во-вторых, принципиально различаются свойства систем у которых последняя зона заполнена полностью или частично.

При частичном заполнении слабое внешнее воздействие может перераспределить электроны по состояниям. В частности, при приложении электрического поля возникнет дрейфовое

<sup>13</sup> Ситуация может стать ещё более сложной, если (рассуждая в рамках приближения сильной связи) зонная структура формируется из вырожденных по проекции момента импульса одноэлектронных состояний (например из  $p$ -состояний). Это имеет место, например, в полупроводниковых кристаллах кремния, германия, GaAs. Примеры этих зонных структур мы увидим позже при изучении полупроводников.

движение электронов — электрический ток, а размытие чёткой границы между заполненными и свободными состояниями из-за тепловых флуктуаций приведёт к появлению линейной по температуре теплоёмкости. Другими словами, при частичном заполнении последней разрешённой зоны мы получим кристалл с металлическими свойствами (или, если число таких «податливых» электронных состояний невелико, полуметалл).

При полном заполнении последней зоны для изменения распределения электронов по состояниям нужно совершить минимальную работу, равную ширине запрещённой зоны. Это означает, что сколь угодно слабое электрическое поле не может вызвать возникновение электрического тока, а электронный вклад в теплоёмкость будет иметь термоактивационный характер  $\propto e^{-\Delta/T}$ . Другими словами, мы получим диэлектрик (или, при относительно небольшой ширине запрещённой зоны, полупроводник).

Схематически эти варианты заполнения электронных состояний показаны на рисунке 9.

## Поверхность Ферми для электронов в кристалле металла.

### Модель свободных электронов.

Рассмотрим простейшую модель электронов в двумерном кристалле<sup>14</sup> с простой квадратной решёткой. Обратная решётка также оказывается квадратной с периодом  $2\pi/a$ , построение нескольких зон Бриллюэна в этой решётке показано на рисунке 10. Минимальное расстояние из начала отсчёта до границы первой зоны Бриллюэна равно  $\pi/a$ . Подчёркнём, что (как и должно быть) суммарные площади всех зон Бриллюэна равны площади первой зоны и «ломанные» многоугольники второй и третьей зон при трансляции их в первую зону мостят её без пробелов.

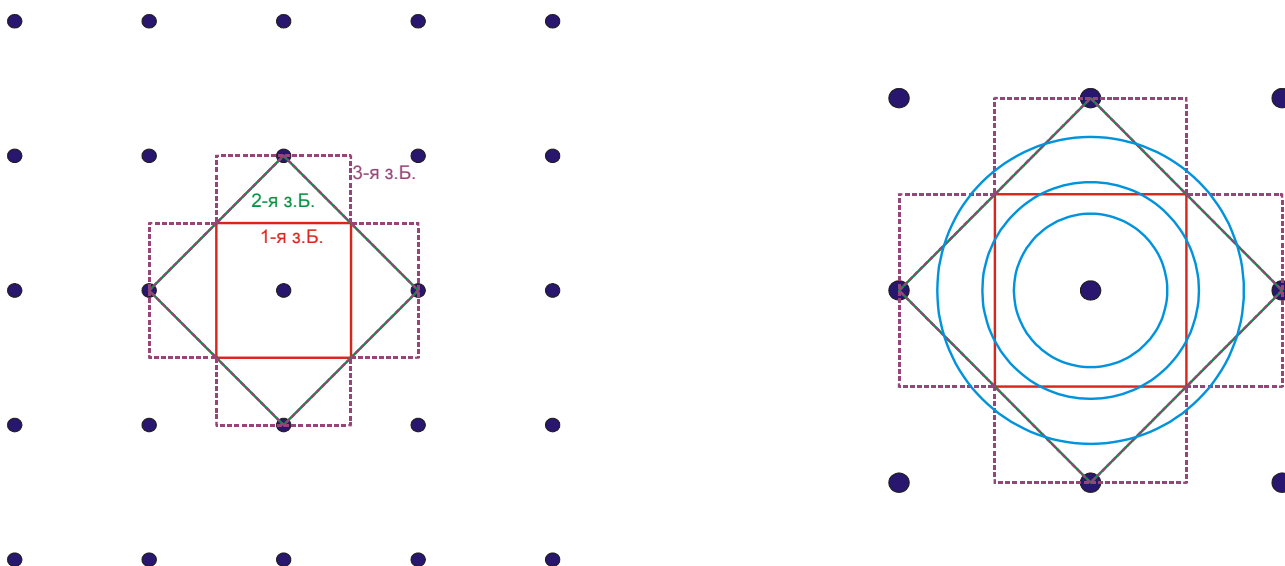


Рисунок 10: Слева: обратная решётка для двумерной квадратной решётки и построение нескольких первых зон Бриллюэна. Справа: фрагмент обратной решётки и окружности радиуса  $k_F$  для случая одного, двух и четырёх электронов на элементарную ячейку.

Если в каждой элементарной ячейке  $N$  «обобществлённых» электронов, то в модели

<sup>14</sup> Построения для трёхмерного кристалла полностью аналогичны. Мы рассматриваем двумерный случай так как он позволяет наглядно изобразить результаты, не требуя специальных усилий и развитого пространственного мышления.



свободных электронов фермиевский волновой вектор<sup>15</sup> равен  $k_F = \sqrt{2\pi n} = \frac{\sqrt{2\pi N}}{a}$ , где  $n = N/a^2$  — поверхностная концентрация электронов. При  $N=1$   $k_F \approx 0.80 \frac{\pi}{a}$  и все электронные состояния укладываются в первой зоне Бриллюэна, при  $N=2$   $k_F \approx 1.13 \frac{\pi}{a}$  и некоторые из состояний электронного газа выходят из первой зоны Бриллюэна, а при  $N=4$   $k_F \approx 1.60 \frac{\pi}{a} > \sqrt{2} \frac{\pi}{a}$ , вся первая зона оказывается заполнена полностью (см. рисунок 10), а некоторые из заполненных состояний попадают даже в четвёртую зону Бриллюэна.

Для электронного газа поверхностью Ферми была поверхность в k-пространстве, ограничивающая занятые состояния, в двумерном случае — окружность радиуса  $k_F$ . В кристалле часть этих состояний оказывается в разных зонах Бриллюэна и в схеме приведённой зоны мы должны их оттранслировать в первую зону (см. рисунок 11).

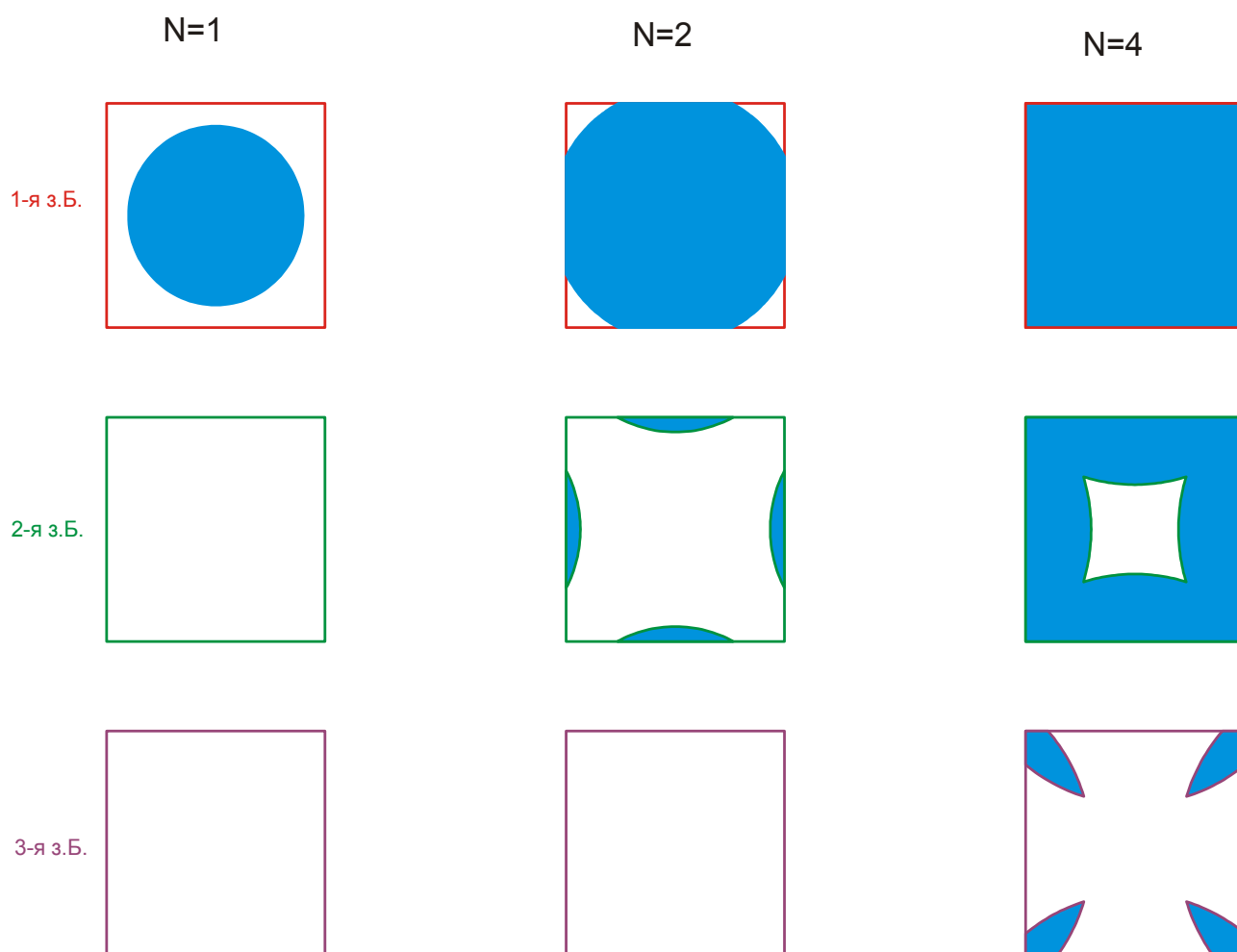


Рисунок 11: Поверхность Ферми для свободных электронов в схеме приведённых зон для двумерной простой квадратной решётки для разного числа  $N$  электронов на элементарную ячейку. Заливкой показаны занятые состояния.

Далее каждая из зон может быть размножена трансляциями в периодической зонной схеме

<sup>15</sup> Это двумерная задача, фермиевский волновой вектор ищется аналогично трёхмерному случаю из условия

$$2 \cdot \frac{\pi k_F^2}{(2\pi)^2} = n = \frac{N}{a^2}$$

(рисунок 12). При этом, например для  $N=4$ , мы получим в первой зоне Бриллюэна полную занятость всех состояний, во второй зоне будут иметься *незанятые* области, ограниченные замкнутыми контурами, а в третьей — *занятые* области, ограниченные замкнутыми контурами.<sup>16</sup> Отметим, что при этом возникает одно геометрическое различие между ферми-поверхностями в различных зонах: направление роста энергии всегда направлено из заполненной области, но для случая второй зоны в нашем примере это направление *внутри* замкнутой поверхности Ферми, а в случае третьей зоны *наружу* от замкнутой поверхности.

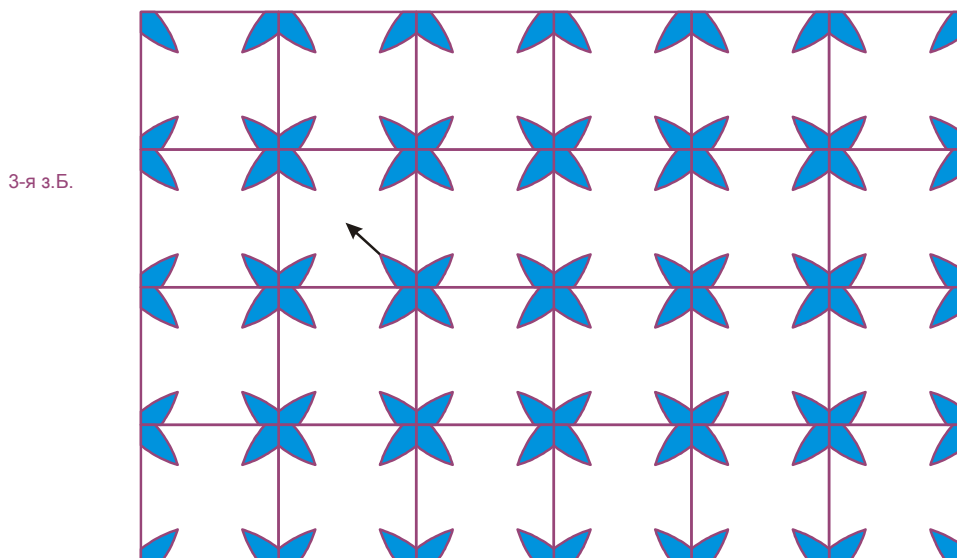
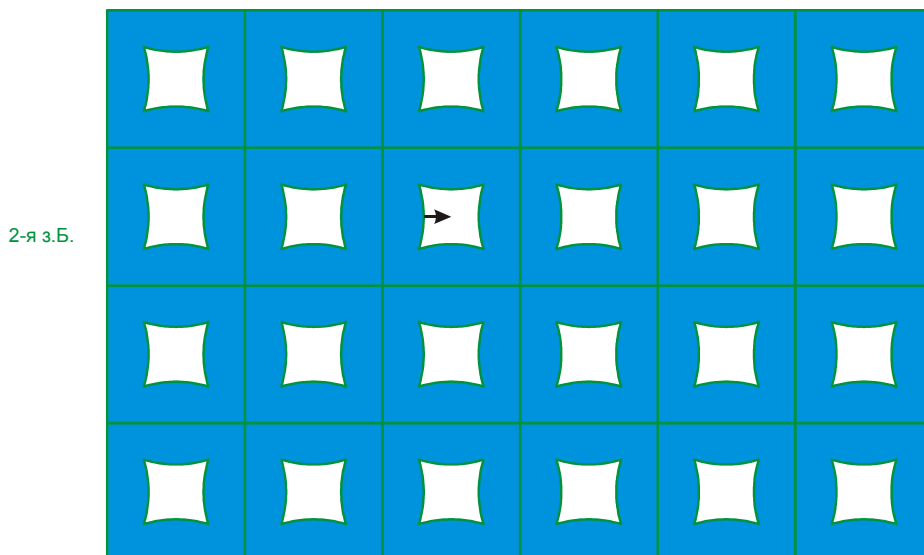


Рисунок 12: Поверхность Ферми в модели свободных электронов в представлении периодической зонной схемы для второй и третьей зон Бриллюэна в модели двумерной простой квадратной решётки с четырьмя электронами на элементарную ячейку. Стрелки показывают направление роста энергии. Заливкой показаны занятые состояния.

<sup>16</sup> В некоторых случаях могут получаться и незамкнутые (называемые также открытыми) поверхности Ферми, однако мы не будем рассматривать эти случаи.

## Модель почти свободных электронов<sup>†</sup>.

При учёте взаимодействия электронов с кристаллическим полем произойдёт преобразование спектра, появятся запрещённые зоны. Но для «почти» свободных электронов наше построение для свободных электронов оказывается близко к правильному ответу. Для учёта качественных особенностей необходимо учесть следующее:

1. Объём, занимаемый электронами в  $k$ -пространстве не зависит от деталей взаимодействия электронов между собой или с кристаллическим полем. Поэтому полный объём под поверхностью Ферми не должен меняться при учёте взаимодействий, может лишь изменяться форма поверхности Ферми.
2. Так как компонента групповой скорости  $\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}}$ , перпендикулярная границе зоны Бриллюэна, должна зануляться на границе (это следует из требования гладкости спектра в представлении периодической зонной схемы), то в подавляющем большинстве случаев поверхность Ферми должна подходить к границе зоны Бриллюэна под прямым углом.<sup>17</sup>
3. В спектре на границе зоны в подавляющем большинстве случаев возникнет щель в спектре.
4. «Углы» и «изломы» поверхности Ферми, получающиеся в приближении свободных электронов, будут сглаживаться при учёте взаимодействия.

С учётом этих качественных правил поверхности Ферми во второй и третьей зонах Бриллюэна в нашем примере примут вид, показанный на рисунке 13.

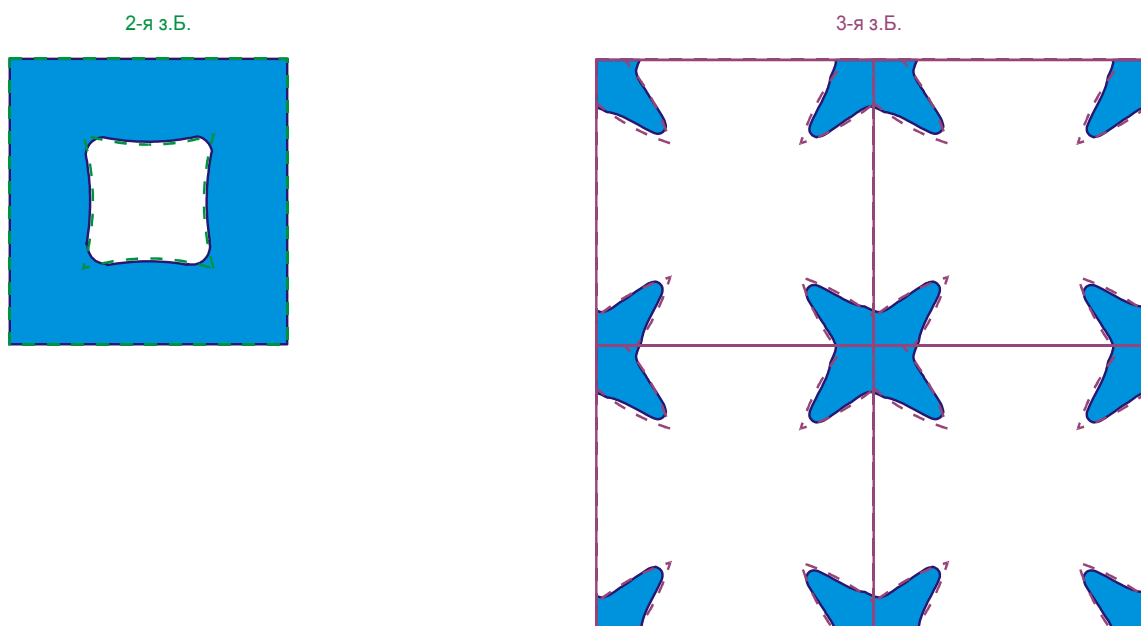


Рисунок 13: Качественное построение поверхности Ферми для почти свободных электронов. Модель двумерной квадратной решётки, 4 электрона на элементарную ячейку.

<sup>17</sup> Исключением является специальный случай, когда групповая скорость полностью обращается в ноль на границе зоны.

## Электронные и дырочные поверхности Ферми. Эффективная масса.

Как мы видели на примере модельной двумерной решётки, поверхность Ферми может иметь весьма сложный вид и различную топологию в разных зонах Бриллюэна: заполненные состояния могут оказываться как внутри, так и вне поверхности Ферми.

В трёхмерном случае картина может оказаться ещё сложнее, однако для проводника сохранится главное свойство: некоторые зоны окажутся частично заполнены. Удобно в качестве первого шага рассмотреть случаи, когда имеются либо «чуть-чуть» заполненные зоны, либо «почти» заполненные зоны (причём оба варианта могут присутствовать одновременно в разных областях  $k$ -пространства, см. случай полуметалла на рисунке 9).

В подавляющем большинстве случаев спектр  $\varepsilon(\vec{k})$  вблизи минимума или максимума соответствующей энергетической зоны может быть представлен в квадратичном разложении.

В изотропном случае  $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0 \pm \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$  (знаки соответствуют минимуму и максимуму), где

постоянная  $m^*$ , имеющая размерность массы, называется эффективной массой, а волновой вектор отсчитывается от соответствующей точки экстремума. В принципе, эта зависимость может быть анизотропной и тогда надо представлять её в виде положительно определённой квадратичной формы, в собственных осях которой

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0 \pm \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_x^2}{m_x^*} + \frac{k_y^2}{m_y^*} + \frac{k_z^2}{m_z^*} \right).$$

Вспоминая результат приближения сильной связи или модели Кронига-Пени мы можем видеть, что в кристалле эффективная масса определяется взаимодействием электрона с периодическим потенциалом и может быть как больше, так и меньше массы свободной частицы. Также очевидно, что если структура энергетических зон устроена так, что одновременно есть несколько неэквивалентных «едва заполненных» или «почти заполненных» зон, то эффективные массы для этих зон могут отличаться.

При  $T=0$  заполнены только состояния ниже уровня энергии Ферми<sup>18</sup>. Все отклики металла на слабое внешнее воздействие (например, на приложение электрического поля), либо на изменение температуры (теплоёмкость) будут определяться только плотностью состояний на поверхности Ферми (напомним полученный нами результат для теплоёмкости

$$C = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) T).$$

Для «едва заполненных» и «почти заполненных» зон вычисление плотности состояний может быть наглядно истолковано.

Рассмотрим сначала случай «едва заполненной» зоны и ограничимся изотропным случаем. Число состояний в единице объёма  $k$ -пространства не зависит от деталей взаимодействия. Спектр вблизи дна зоны приближённо квадратичный. В представлении периодической зонной схемы для этой зоны заполненные электронами области образуют сферические «капли» в  $k$ -пространстве. Но всё это сразу означает, что вычисление плотности состояний на поверхности Ферми в этом случае *формально эквивалентно* вычислению плотности состояний для идеального ферми-газа частиц с массой, равной эффективной массе и с энергией Ферми отсчитываемой вверх от дна зоны.

В случае «почти заполненной» зоны в представлении периодической зонной схемы мы

---

<sup>18</sup> При наличии взаимодействия между частицами, строго говоря, *не все* состояния оказываются заполненными, функция распределения оказывается немного размыта на глубине порядка энергии взаимодействия, но в трёхмерном случае имеет конечный скачок на энергии Ферми, и с энергиями выше энергии Ферми при  $T=0$  все состояния свободны. Кроме этого, есть специальные исключения в низкоразмерных случаях. Здесь мы говорим о близком к идеальному трёхмерном металле.

получим сферические «полости» («пузырьки») в заполненном электронами  $k$ -пространстве. Вычисление плотности состояний на уровне Ферми на языке реальных электронов в этом случае затруднено — формально нужно посчитать все электроны при меньших энергиях. Однако, особенности устройства плотности состояний в глубине зоны нас не интересуют — в силу запрета Паули эти электроны не участвуют ни в каких процессах взаимодействия. Тогда легко заметить, что можно мысленно «перевернуть спектр» и начать заполнять состояния до той же отметки аналогично предыдущему случаю. Очевидно, что число состояний на уровне этой отметки получится таким же. Таким образом, вместо анализа сложной задачи для реальных электронов, мы можем рассмотреть задачу о нахождении плотности состояний на уровне Ферми для некоторых вымышленных частиц, масса которых равна эффективной массе вблизи потолка зоны, а энергия отсчитывается вниз от потолка зоны. Эти вымышленные частицы — каждая из которых означает отсутствие электрона в этой зоне называют «дырками» (англ. holes).

Соответственно, ферми-поверхности первого типа («капли») называют электронными, а ферми-поверхности второго типа («пузырьки») дырочными.

Во избежание путаницы отметим, что эти дырки не есть дырки в полупроводниках. В проводнике рассмотренного типа дырки присутствуют при нулевой температуре и описывают основное состояние системы. В полупроводнике дырки возникают при термической активации, при переходе из изначально заполненной зоны в изначально совсем пустую зону проводимости.

В более общем случае, когда энергия Ферми оказывается достаточно далека от квадратичного экстремума спектра, оказывается всё равно удобно ввести характеристику размерности массы, также называемую эффективной массой (динамической эффективной массой), как коэффициент пропорциональности между импульсом и групповой скоростью вблизи энергии Ферми<sup>19</sup>:  $m^* \vec{v}_{gp}|_{E=E_F} = \vec{p}_F$ . Для удобства эффективную массу всегда считают положительной, но мы опустим здесь знак модуля, чтобы не загромождать формулы.

Для параболического спектра эффективная масса компактно выражается через производные спектра:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{\partial^2 E}{\partial p^2} \Big|_{E=E_F} \quad \text{для изотропного случая} \quad \text{и} \quad \frac{1}{m_{\alpha\beta}^*} = \frac{\partial^2 E}{\partial p_\alpha \partial p_\beta} \Big|_{E=E_F} \quad \text{для}$$

анизотропного. В случае сложного спектра эффективная масса может меняться вдоль поверхности Ферми и должна вычисляться в каждой точке по определению.

Эта эффективная масса, в частности, войдёт в выражение для плотности состояний на поверхности Ферми (вычисление для изотропного случая):

$$D(E_F) = \frac{dN}{dE} \Big|_{E=E_F} = \left[ \frac{dN}{dk} \frac{1}{\frac{dE}{dk}} \right]_{E=E_F} = \left[ \frac{dN}{dk} \frac{1}{\hbar v_{gp}} \right]_{E=E_F} = \frac{dN}{dk} \Big|_{E=E_F} \frac{m^*}{\hbar p_F} .$$

В изотропном трёхмерном случае с учётом спинового вырождения

$$\frac{dN}{dk} \Big|_{E=E_F} = 2 \frac{V 4\pi k_F^2}{(2\pi)^3} = \frac{V p_F^2}{\pi^2 \hbar^2} \quad \text{и} \quad D(E_F) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} m^* p_F , \quad \text{что выглядит также, как и плотность}$$

состояний для ферми-газа, вычисленная нами ранее. Это позволяет объяснить отмечавшееся ранее отличие определяемых из температурной зависимости масс электронов в различных металлах — теплоёмкость электронного газа в металле определяется не массой свободного электрона, а его эффективной массой.

<sup>19</sup> В общем случае групповая скорость на поверхности Ферми и импульс Ферми в этой точке ферми-поверхности не параллельны. В этом случае возникнет тензор эффективной массы.

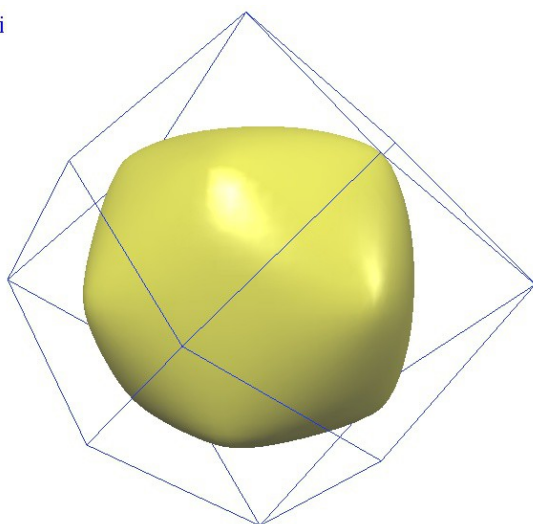
## Примеры поверхностей Ферми в реальных металлах и методы определения поверхности Ферми.

Для того, чтобы «увидеть» поверхность Ферми металла нужно применять специальные методы. Некоторые особенности ферми-поверхности могут быть определены по наблюдению различных эффектов в магнитном поле. Получивший теперь развитие метод фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES), позволяющий визуализировать ферми-поверхность, будет разобран вкратце в конце лекции. Кроме того, с развитием численных методов повышается надёжность и непосредственного расчёта ферми-поверхностей в различных металлах.

Ферми-поверхности простых металлов к настоящему моменту хорошо установлены разными методами и доступны в литературе. В качестве общедоступного ресурса можно отметить сайт [6], история первых опытов по определению поверхности Ферми кратко представлена на сайте Кавендишской лаборатории [7].

### Примеры ферми-поверхностей.

Li



K

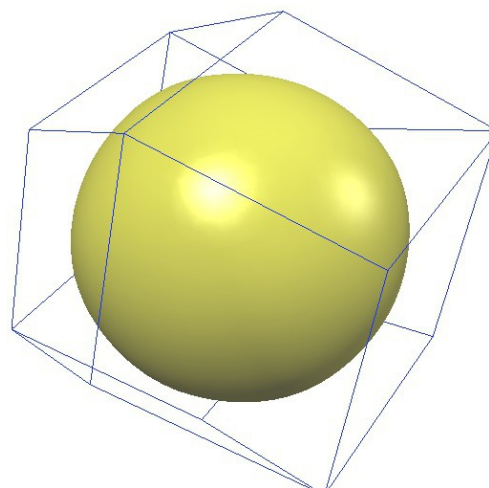


Рисунок 14: Ферми-поверхности лития (слева) и калия (справа). Тонкими линиями показаны границы первой зоны Бриллюэна. С сайта [6].

Щелочные металлы имеют относительно малые ионные радиусы, поэтому расстояние между ионами в кристалле меньше, чем у других элементов, и следовательно период обратной решётки (и размер первой зоны Бриллюэна), наоборот, несколько больше. Каждый атом отдаёт единственный внешний электрон в зону проводимости, поэтому вычисленная в газовом приближении ферми-сфера уместается в первую зону Бриллюэна и её границы (для всех щелочных элементов, кроме цезия) оказываются достаточно далеко от границ первой зоны Бриллюэна. В результате ферми-поверхность щелочных металлов очень простая и представляет собой поверхность сферы или слегка деформированной сферы (рисунок 14).



Рисунок 15: Слева: Модель ферми-поверхности меди из музея Кавендишской лаборатории. Стекланный многогранник показывает границы первой зоны Бриллюэна. Справа: соединение ферми-поверхностей в периодической зонной схеме. Модель из музея Кавендишской лаборатории. С сайта [7].

В меди (а также серебре и золоте) ферми-поверхность оказывается близка к границе зоны Бриллюэна и из-за эффектов взаимодействия образуются «перетяжки» на границе зоны, хотя в целом ферми-поверхность остаётся близкой к сферической. Это объясняет, почему для меди, серебра и золота многие результаты, полученные в модели ферми-газа достаточно хорошо описывают поведение этих металлов.

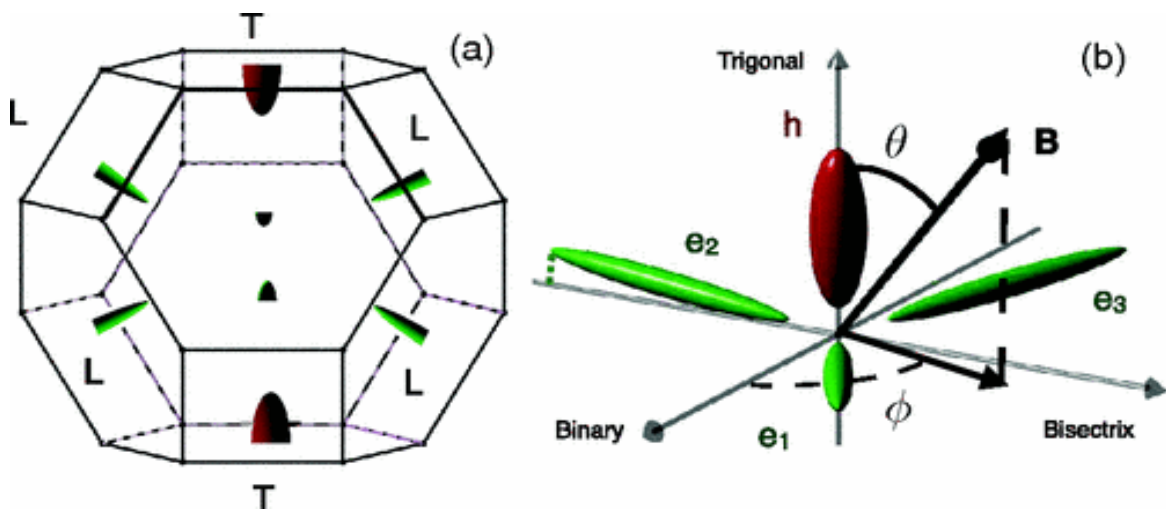


Рисунок 16: Слева: расположение электронных (зелёные) и дырочных (красные) фрагментов ферми-поверхности в висмуте. Справа: вид электронных и дырочного "карманов" после трансляции соответствующих частей на вектор обратной решётки. Из статьи [8].

В качестве третьего примера рассмотрим полуметалл висмут. Висмут отдаёт два электрона на примитивную ячейку в зону проводимости, так что зона должна была бы быть заполнена полностью. Однако из-за перекрытия энергетических зон одна зона оказывается чуть недозаполнена, а другая едва заполнена. В результате (см., например, [8]) на границе первой зоны Бриллюэна формируется три электронных «кармана» и один дырочный. Поверхности Ферми имеют форму сильно вытянутых эллипсоидов, что говорит о сильной анизотропии эффективной массы электронов и дырок.



## Фотоэффект и поверхность Ферми.

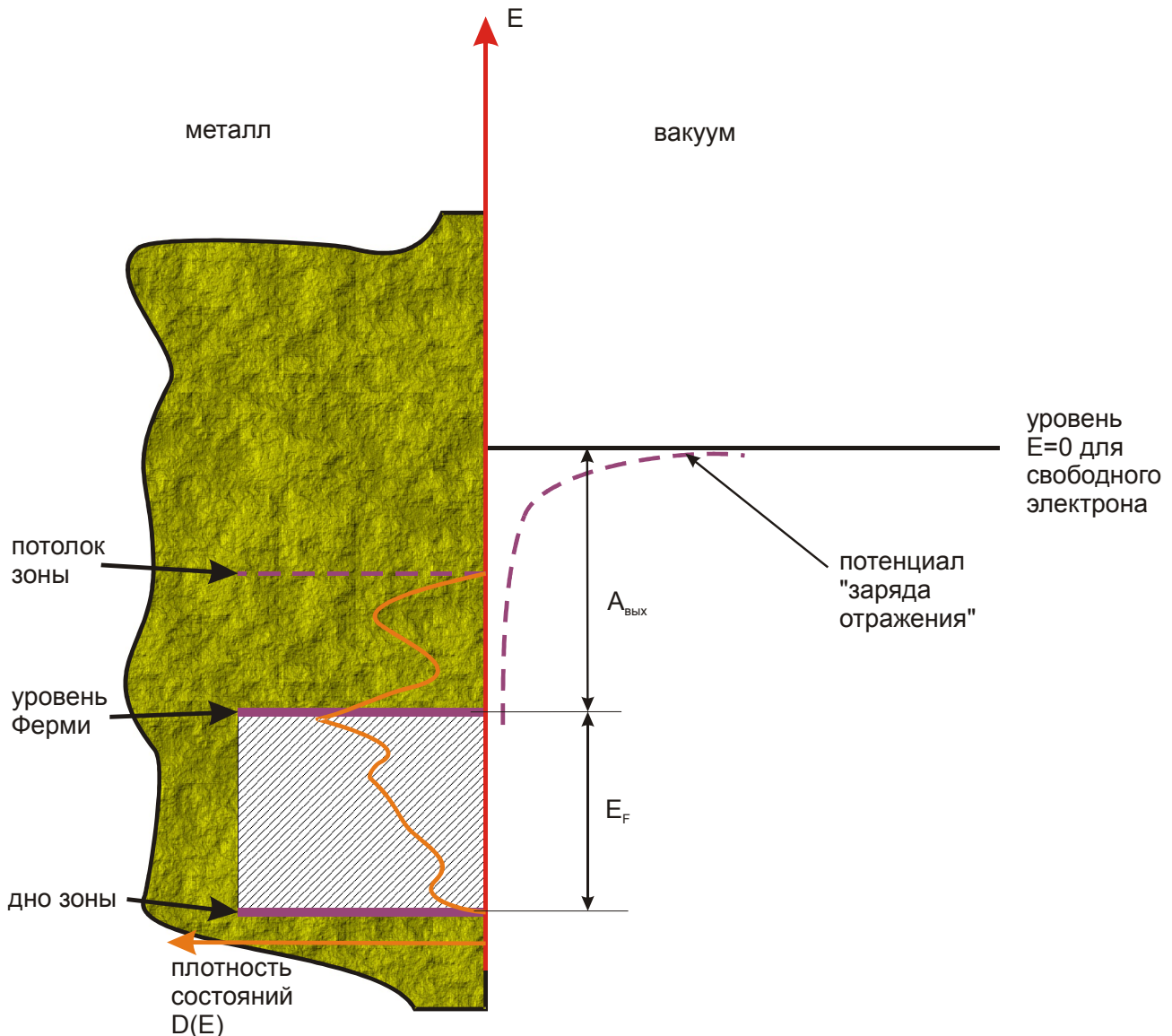


Рисунок 17: Схематическое изображение энергетических состояний в металле и в вакууме. Рассмотрим простейшую модель щелочного металла, хорошо описываемого моделью ферми-газа и обсудим, как происходит фотоэмиссия в этой системе.

Схема энергетических состояний представлена на рисунке 17. За ноль отсчёта примем ноль энергии электрона в вакууме (чтобы кинетическая энергия фотоэлектрона имела привычную форму). Тогда, отражая тот факт, что электроны не выходят из металла произвольно, электронные состояния в металле должны иметь отрицательную энергию. Другими словами, объём металла является потенциальной ямой для электронов. Строго говоря, граница этой ямы оказывается не вертикальной, а плавной за счёт действия потенциала «заряда отражения» при удалении электрона от металла, но для полукачественного рассмотрения здесь это не важно.

Считаем для простоты, что мы имеем дело с единственной частично заполненной энергетической зоной. Тогда, просто по определению, работа выхода электрона из металла есть ни что иное, как расстояние от уровня  $E=0$  до уровня Ферми. Дно же зоны находится ещё ниже по энергии на величину, равную энергии Ферми.

При фотоэффекте электрон получает дополнительную энергию от падающего фотона и



может выйти из металла. Отметим, что если энергия фотона больше красной границы фотоэффекта (больше работы выхода), то этой энергии хватает не только, чтобы перевести в вакуум электроны с уровня Ферми, но и чтобы вывести из металла более «глубокие» электроны. В результате фотоэлектроны окажутся распределены по кинетическим энергиям от 0 (для самых «глубоких») до  $\hbar\omega - A_{\text{вых}}$  для электронов с поверхности Ферми. Количество  $dN$  фотоэлектронов с энергиями в интервале  $dE$  вблизи от энергии  $\epsilon$  связано с плотностью электронных состояний  $D(E)$  при энергии  $E$  такой, что  $E_F - E = \hbar\omega - A_{\text{вых}}$  при этой энергии:  $dN \propto D(E) p(E, \omega) w(k_{\parallel}, k_{\perp}, \omega) dE$ , где  $p(E, \omega)$  - вероятность поглощения фотона с частотой  $\omega$  электроном с энергией  $E$ , а  $w(k_{\parallel}, k_{\perp})$  - геометрический фактор, зависящий от соотношения компонент квазиимпульса электрона параллельных и перпендикулярных к поверхности. Для нерезонансных процессов поглощения фотонов<sup>20</sup>, аналогично с ядерной физикой, вероятность поглощения  $p \propto \frac{1}{V} \propto \frac{1}{\sqrt{E}}$  и, во всяком случае, является плавной функцией энергии электрона. Геометрический фактор  $w(k_{\parallel}, k_{\perp}, \omega)$  описывает тот факт, что для преодоления работы выхода существенно, под каким углом к поверхности выходят электроны: в модели почти свободных электронов условием отрыва фотоэлектрона будет  $\frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m} + \hbar\omega > E_F + A_{\text{вых}}$ .

Геометрический фактор также является плавной функцией энергии.

Наше полукачественное рассмотрение, следовательно, показывает, что все резкие особенности в плотности состояний дадут резкие особенности в распределении фотоэлектронов по энергии. Таким образом, измерение распределения фотоэлектронов по энергии позволяет определить плотность состояний электронов в металлах (и, в принципе, в других веществах). Этот метод называется фотоэмиссионной спектроскопией.

Отметим, что по постановке эксперимента фотоэмиссионная спектроскопия изучает приповерхностные слои исследуемого материала. Это всегда требует аккуратности при подготовке поверхности к эксперименту. Кроме того, неизбежен вопрос о связи спектра электронных состояний в приповерхностном слое со спектром электронных состояний в глубине металла. Оказывается, что во многих случаях электронные состояния вблизи поверхности устроены также, как и в объёме.

---

<sup>20</sup> Резонансные процессы будут рассмотрены ниже. Здесь речь идёт о поглощении фотонов небольшой энергии, когда межзонные переходы ещё невозможны.

## Метод фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES).

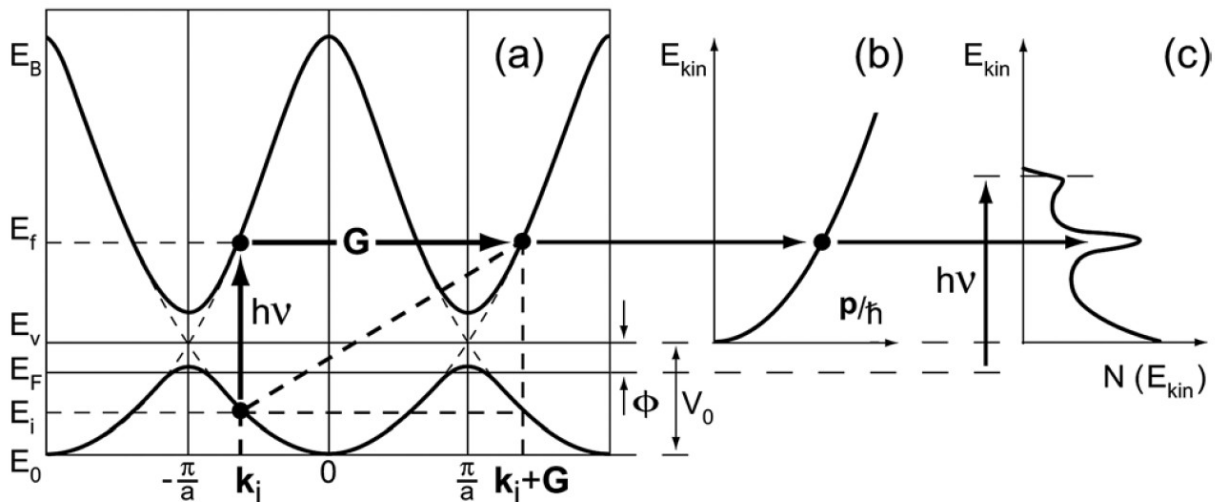


Рисунок 18: Схема резонансного поглощения фотона. (a) Переход электрона в более высокую энергетическую зону в представлении периодической зонной схемы. (b) Квадратичный спектр электрона в вакууме. (c) Схема распределения фотоэлектронов по энергии с резонансным пиком. Обозначения:  $E_0$  - дно зоны проводимости,  $E_i$  - энергия исходного состояния электрона,  $E_f$  - энергия конечного состояния электрона,  $E_F$  - уровень Ферми,  $E_v$  - положение нуля энергии электрона в вакууме,  $G$  - вектор обратной решётки,  $h\nu$  - энергия фотона. Из статьи [9].

В методе фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (англ. ARPES от Angular Resolved PhotoEmission Spectroscopy) фотоэлектроны дополнительно анализируются по направлению их движения. Это позволяет определить не интегральную характеристику плотности состояний, а непосредственно определить форму закона дисперсии  $E(\vec{k})$ .

В методе APRES [9] используются фотоны большой энергии (жёсткий ультрафиолет или даже мягкое рентгеновское излучение), что позволяет индуцировать переходы электронов в следующие энергетические зоны. В результате возникают резонансные процессы, когда после поглощения фотона электрон попадает в одно из высокоэнергетических блоховских состояний. Этот электрон далее может достичь поверхности образца и вылететь через неё наружу. Такую эмпирическую схему процесса фотоэмиссии называют трёхшаговым процессом (резонансное поглощение с переходом в высокую зону, движение к поверхности, выход из образца).

Напомним, что вплоть до энергий рентгеновского излучения порядка килоэлектронвольт волновой вектор фотона оказывается много меньше бриллюэновского. Поэтому при поглощении фотона квазиимпульс электрона практически не изменяется: резонансное поглощение электроном с волновым вектором  $\vec{k}$  фотона с частотой  $\omega$  происходит только если в какой-то из энергетических зон состояние с тем же волновым вектором (в приведённой зонной схеме) будет иметь энергию на  $\hbar\omega$  большую.<sup>21</sup> Получившиеся электроны в высокоэнергетическом состоянии свободно распространяются по кристаллу и

21 Выше рассматривался нерезонансный процесс, когда после поглощения фотона электрон оказывался в неблоховском, то есть затухающем в пространстве, состоянии. Если же эта затухающая волновая функция электрона достигнет поверхности, то с некоторой вероятностью электрон покинет металл.

достигают поверхности. Поэтому их доля в общем количестве фотоэлектронов возрастает и формируется резонансный пик в распределении фотоэлектронов по энергии.

В то же время, как было видно для вычисления зонной схемы в модели почти свободных электронов, запрещённые зоны между высокоэнергетичными разрешёнными зонами определяются взаимодействием с более и более далёкими соседями и спектр электрона становится близок к спектру свободной частицы. Таким образом, при резонансном поглощении фотона большой энергии можно считать, что связь энергии и квазиимпульса после поглощения будет близка к квадратичному закону для свободной частицы.

Наконец, отметим, что такой процесс поглощения наглядно представляется в расширенной (или периодической) зонной схеме (рисунок 18). При этом к квазиимпульсу добавляется нужное число векторов обратной решётки, чтобы сместить его на ветвь практически совпадающую со спектром свободной частицы. Тогда конечная энергия электрона

$$E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k_i + G)^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \left( (k_{\perp}^{(cr)})^2 + (k_{\parallel}^{(cr)})^2 \right)}{2m} = E_i + h\nu .$$

При пересечении границы металла составляющая квазиимпульса, параллельная поверхности не меняется (условие согласования по фазе блоховской волны в кристалле и волны де Бройля во внешнем пространстве):  $k_{\parallel}^{(cr)} = k_{\parallel}^{(vac)}$ , где индексы  $(cr)$  и  $(vac)$  отмечают волновые вектора в кристалле и в вакууме, соответственно. Изменение перпендикулярной компоненты может быть описано в предположении, что высокоэнергетичное состояние электрона

описывается моделью свободной частицы:  $\frac{\hbar^2 (k_{\perp}^{(cr)})^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k_{\perp}^{(vac)})^2}{2m} + A_{вых}$ .

Для восстановления спектра по экспериментальным данным нужно обратить наши рассуждения. Измерив энергию фотоэлектрона и угол вылета фотоэлектрона в резонансном пике, можно восстановить его волновой вектор в вакууме. Зная работу выхода, можно отсюда получить волновой вектор в кристалле. Этот волновой вектор нужно оттранслировать в первую зону Бриллюэна. Зная энергию падающего фотона, мы можем получить энергию исходного состояния. Таким образом, мы получаем одну из точек электронного спектра  $E(\vec{k})$ .

Изменяя угол, под которым вылетают детектируемые фотоэлектроны, и энергию падающих фотонов, можно восстановить полную картину спектра  $E(\vec{k})$  для изначально заполненных состояний. Так как таким образом можно исследовать только состояния в которых есть электроны, то мы автоматически получим и поверхность Ферми.

Рассмотрим кратко реальную постановку эксперимента. Обычно в методе ARPES используют фотоны с энергией до 100эВ, источником которых является лазер, газоразрядная лампа, либо синхротронное излучение. Последний вариант обеспечивает наибольшую гибкость, позволяя непрерывно изменять частоту фотонов. Схема такой установки показана на рисунке 19, фотография одной из реальных установок — на рисунке 20.

Ультрафиолетовое излучение от одной из линий синхротронного источника монохроматизируется дифракционной решёткой (plane gratings) и фокусируется на образец. Образец ориентируется относительно детектирующей системы удобным образом (так как на малых энергиях фотона его волновой вектор не входит в уравнения нашей задачи, угол падения не важен), что позволяет выделить фотоэлектроны с определённым направлением импульса. Фотоэлектроны собираются системой электростатических линз и попадают в анализатор, где по разному отклоняются магнитным полем в зависимости от угла вылета и энергии. Распределение электронов на детекторе позволяет восстановить информацию об

энергии и направлении вылета фотоэлектронов, откуда, как мы уже рассмотрели, находится спектр электронов.

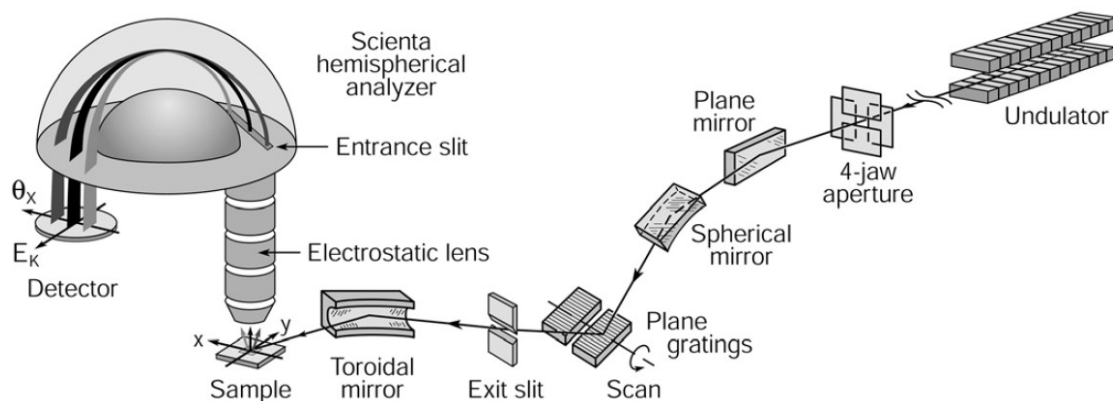


Рисунок 19: Схема установки для фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением. Из статьи [9].

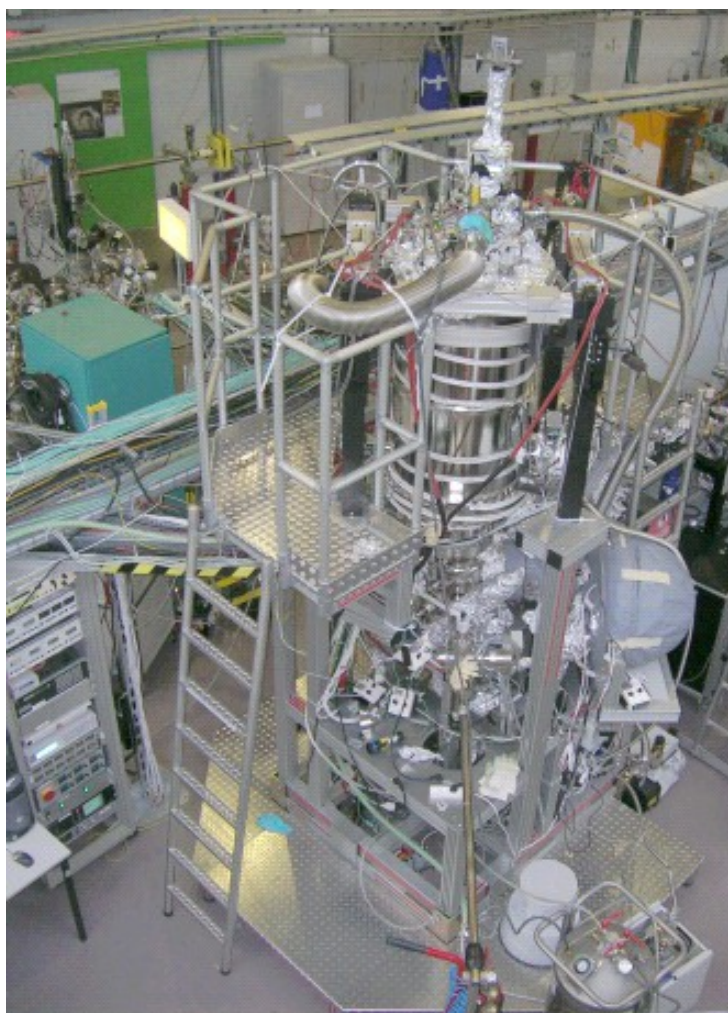


Рисунок 20: Фотография установки для фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением на синхротроне BESSY (Берлин). Установка позволяет достигать монохроматичности фотонов в пределах 1 мэВ, анализировать энергию фотоэлектронов с разрешением 1 мэВ и проводить исследования при температуре ниже 1К. Из презентации проф.С.В.Борисенко (IFW-Dresden).

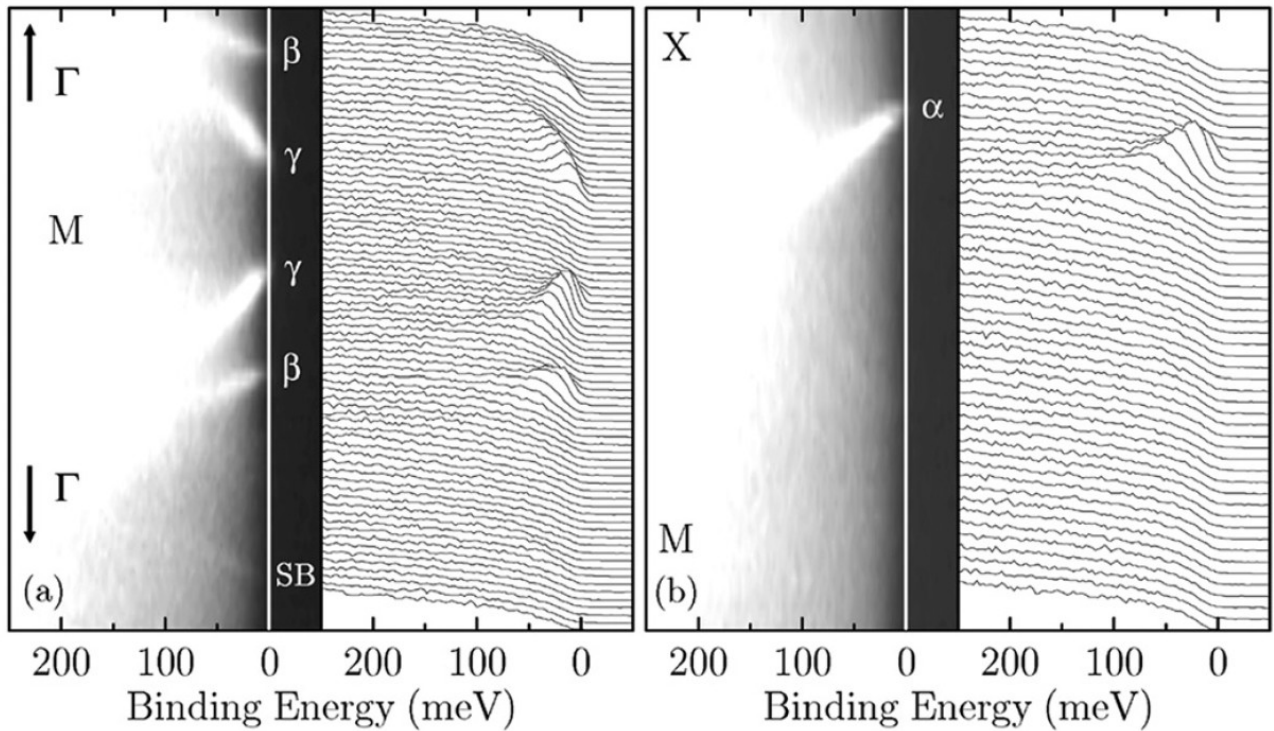


Рисунок 21 Серии распределения фотоэлектронов по энергии для различных импульсов фотоэлектронов. Рисунки (a) и (b) соответствуют сканированию вдоль направлений  $\Gamma$ -M- $\Gamma$  и M-X в k-пространстве. Энергия падающих фотонов 28 эВ. Температура 10К. Из статьи [9].

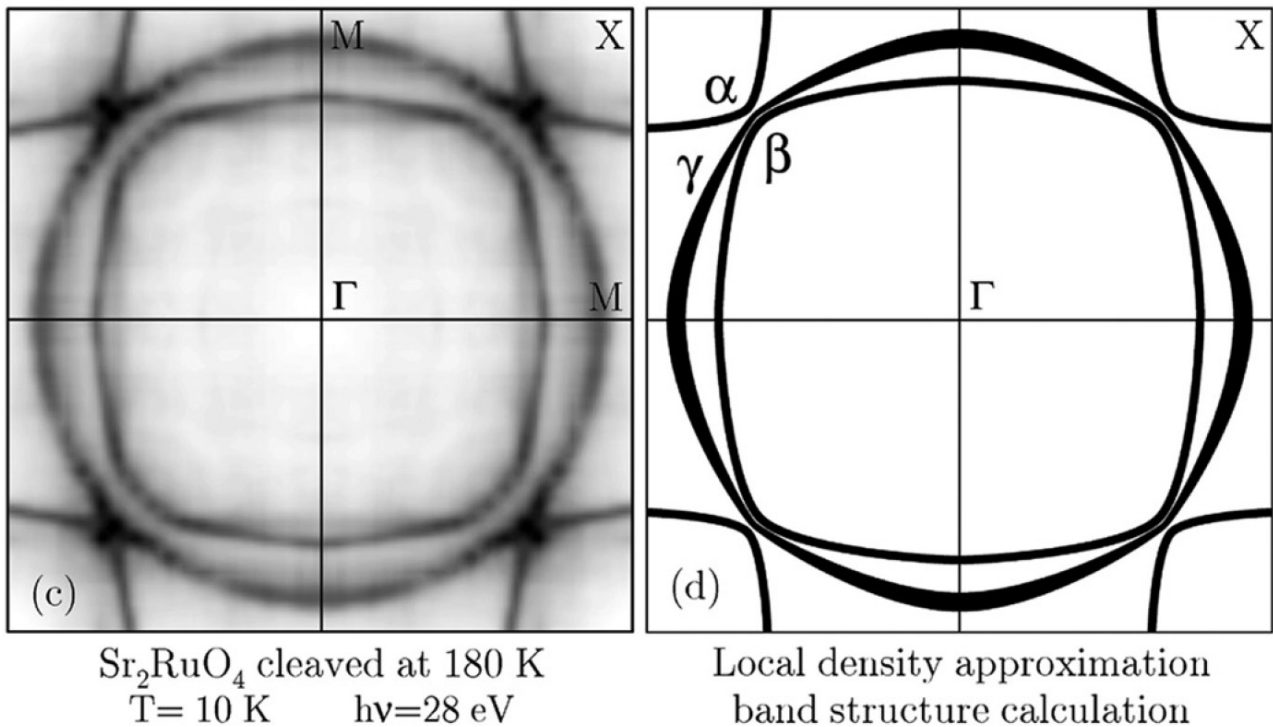


Рисунок 22 Слева: экспериментально измеренное методом ARPES сечение ферми-поверхности. Справа: расчёт зонной структуры. Из статьи [9].

В качестве примера экспериментальных данных приведём данные по сверхпроводящему соединению  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [9]. В этом соединении (переходящем при низкой температуре  $T_c \approx 1 \text{ K}$  в сверхпроводящее состояние необычного типа [10]) уровень химпотенциала пересекает три энергетические зоны, что приводит к формированию сложной ферми-поверхности из трёх «листов». Проводящие свойства этого соединения связаны с двумерными слоями рутения и кислорода в кристаллографической плоскости (ab), такая двумерная структура проводящих слоёв родственна сверхпроводящим ВТСП-купратам. Поэтому геометрия ферми-поверхности в основном определяется проекцией волнового вектора электрона на плоскость проводящего слоя, что делает задачу в каком-то смысле двумерной и облегчает интерпретацию данных.

На рисунке 21 показаны серии спектров фотоэлектронов для разных углов вылета из образца (угол вылета откладывался так, что проекция волнового вектора электрона на плоскость двумерных слоёв сканировала k-пространство в направлениях  $\Gamma-M-\Gamma$  и  $M-X$  по рисунку 22). Энергия фотона в этих опытах составляла 28эВ. Каждый спектр — это зависимость от энергии числа фотоэлектронов с такой энергией, распространяющихся в выбранном направлении. На распределении фотоэлектронов по энергии наблюдается плавное нерезонансное возникновение фототока на нулевой (по шкале рисунка 21) энергии. Эта точка соответствует фотоэлектронам выбитым с самой поверхности Ферми, они имеют наибольшую энергию из всех фотоэлектронов. Так как энергия фотона известна, по этой точке можно определить работу выхода. Смещение нуля отсчёта энергии в эту точку означает измерение энергии электронов в образце «вглубь» от поверхности Ферми.

На распределении фотоэлектронов по энергии наблюдаются чёткие резонансные максимумы (рисунок 21) при определённых значениях угла вылета. Это именно те особенности, про которые мы говорили выше — энергия фотона совпала с расстоянием между ветвями спектра электрона, выбитые из своей зоны электроны попали в разрешённые состояния и достигают поверхности в большем количестве. Момент, когда резонансные максимумы попадают на энергию фотоэлектронов, соответствующую фотоэффекту с уровня Ферми, соответствует тому, что в этот момент энергии Ферми соответствуют электроны с совершенно чётко определёнными значениями волнового вектора — то есть найдена одна из точек ферми-поверхности. Проведя серию таких измерений в разных взаимных ориентациях образца и детектора можно восстановить ферми-поверхность (рисунок 22).