

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

## ЭЛЕКТРОНЫ В МЕТАЛЛАХ \*)

(Введение в теорию поверхностей Ферми)

*Дж. Зиман*

## Часть II. ПОЛОСЫ И ЗОНЫ

## I. НЕДОСТАТКИ МОДЕЛИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Газ свободных электронов, находящийся в желе — это превосходная модель, описывающая электрические свойства металлов. Фактически эта модель оказывается настолько хорошей и настолько удобной для расчетов, что с ее помощью были проведены многочисленные вычисления, касающиеся различных свойств металлов (кроме уже упомянутых в первой части статьи), причем всегда достигалось почти что количественное согласие с экспериментальными данными.

Но тем не менее это лишь искусная подделка. В самом деле, как можно пренебрегать электрическим полем ионов, которое в областях пространства вблизи атомов столь сильно, что в изолированном атоме может удерживать электроны? Несомненно, электроны проводимости должны рассеиваться ионами. Как может быть, что это рассеяние не проявляется в виде заметного постоянного электрического сопротивления? Кроме того, существуют другие экспериментальные аномалии, такие, как положительный эффект Холла и положительная термо-э.д.с., которые в рамках модели свободных электронов вообще не могут быть объяснены.

Чрезвычайно существенно то, что мы имеем дело с задачей о движении электрона в электрическом поле ионной решетки. Эта задача уже с первого взгляда представляется весьма трудной; в самом деле она такой и является. Действительно, необходимо осуществить расчет, конечным результатом которого явились бы значения электрической проводимости и термо-э.д.с. металлов, а исходными данными были бы лишь потенциальное поле отдельного иона и заданное расположение ионов в кристаллической решетке. Только в самые последние годы прямые количественные расчеты такого типа дали результаты, которые можно сравнивать с данными экспериментов. С другой стороны, основы теории, на которую опираются расчеты, хорошо известны уже около тридцати лет; они содержат в себе, в принципе, ответы на все вопросы, которые были нами поставлены. В предлагаемой второй части статьи, а также в ч. III я попытаюсь дать понятие об этой весьма тонкой и вместе с тем элегантной теории и выяснить физический смысл полученных результатов.

\*) J. M. Z i m a n, Electrons in Metals: A Guide to the Fermi Surface. Part II, Contemporary Physics 3, 321 (1962). Перевод В. А. Угарова. Часть I и литературу см. УФН 78(2), 291(1962). Часть III готовится к печати в т. 79, вып. 2 (февраль 1963).

## 2. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЛН В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

Когда рассматривается система свободных электронов, то, согласно квантовой механике, электроны описываются простой плоской волной. Допустим, что потенциалы атомов малы; этого допущения достаточно, чтобы в самых общих чертах выяснить влияние этих потенциалов на волновые функции электронов. Можно считать, например, что каждый ион

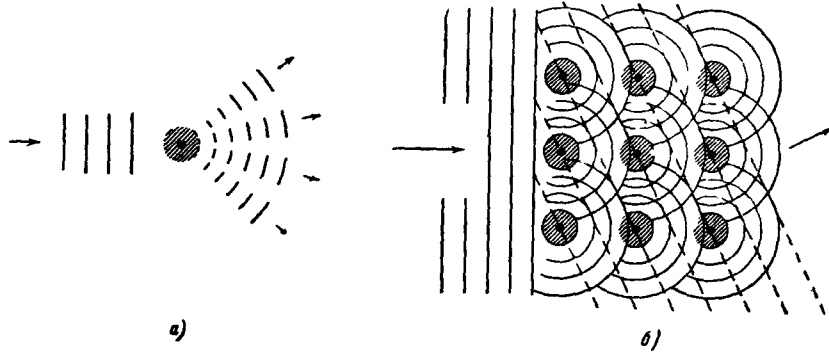


Рис. 12. а) Рассеяние электронов на отдельном атоме. б) Дифракция на периодическом расположении атомов.

представляет собой небольшую сферу, внутри которой потенциал постоянен, но несколько отличается от также постоянного потенциала в свободном пространстве между сферами. В этом случае каждая сфера будет рассеивать электроны согласно хорошо известным законам дифракции.

Но эти сферы располагаются в узлах периодической решетки; скажем, для определенности в простой кубической решетке. Рассеянные различными атомами волны могут интерферировать между собой систематическим образом, так что в суммарной дифрагированной волне они могут оказаться когерентными. Здесь имеет место в точности то же самое, что и при дифракции рентгеновских лучей и быстрых электронов на кристалле (рис. 12). Хорошо известно, что пучок рентгеновских лучей свободно проходит через кристалл, за исключением того случая, когда длина волны этого пучка соответствует условию б р э г г о в с к о г о о т р а ж е н и я, т. е. условию (рис. 13)

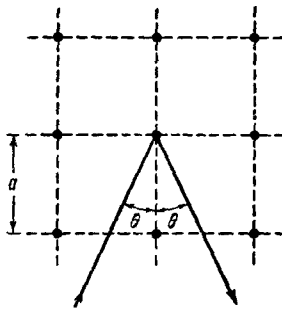


Рис. 13. Геометрия брэгговского отражения.

$$n\lambda = 2a \cos \theta. \quad (1)$$

То же самое соотношение справедливо и для электронов в металле. Используя формулу де Бройля, определяющую длину волны электрона через его импульс ( $\lambda = 2\pi\hbar/p$ ), можно записать условие (1) в виде

$$pa \cos \theta = \pi\hbar. \quad (2)$$

Всякий электрон, движущийся в направлении  $\theta$  относительно кристаллических плоскостей решетки и обладающий импульсом  $p$ , удовлетворяющим условию (2), будет когерентно отражаться кристаллической решеткой. Для таких электронов простая бегущая волна уже не является достаточно хорошей стационарной волновой функцией, так как эти электроны непрерывно испытывают внутренние отражения от плоскостей кристаллической решетки.

## 3. ОДНОМЕРНЫЙ ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Рассмотрим для простоты случай, когда электрон движется нормально по отношению к группе плоскостей кристаллической решетки. В этом случае фактически мы имеем дело с одномерной проблемой; в этой задаче волна должна распространяться вдоль некоторой прямой через периодически повторяющееся расположение объектов, как это изображено на рис. 14. Нам вовсе не обязательно вдаваться в подробности и выяснять, как в точности выглядит потенциальная функция каждого данного объекта; серия прямоугольных ям и горбов имитирует препятствия, создаваемые на пути электрона каждой плоскостью кристаллической решетки. Здесь существенно лишь то, что этот потенциал периодически повторяется в направлении оси  $x$ , а расстояние между «кристаллическими плоскостями» равно  $a$ .

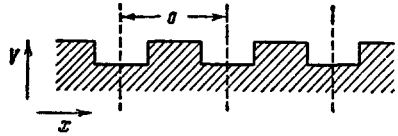


Рис. 14. Одномерный периодический потенциал.

Чтобы исключить из алгебраических выкладок постоянную Планка  $\hbar$ , введем вектор  $\mathbf{k}$  согласно формуле  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ , так что  $\mathbf{k}$  будет просто волновым вектором или — в нашем одномерном случае —  $k$  будет волновым числом для волновой функции электрона. Таким образом, мы начнем наши рассуждения с плоской волны, «распространяющейся вправо»:

$$\psi_k = \exp(ikx). \quad (3)$$

Если электрон движется достаточно медленно, то  $k$  будет настолько мало, что условие Брэгга заведомо не будет выполняться. Но при значении

$$k = \frac{\pi}{a} \quad (4)$$

волна будет когерентным образом отражаться. Это означает, что исходная волновая функция преобразуется в другую волновую функцию

$$\psi_{-k} = \exp(-ikx), \quad (5)$$

которая представляет собой волну, распространяющуюся влево. (Здесь всюду предполагается, что в выражении для бегущих волн временной множитель имеет вид  $\exp(-iEt/\hbar)$ ; однако нет никакой необходимости явно выписывать этот множитель в приводимых формулах.) Таким образом, окончательная волновая функция неизбежно состоит из смеси волн этих двух видов. Мы рассмотрим однородную комбинацию функций (3) и (5)

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \exp(ikx) \pm \exp(-ikx) \} = \begin{pmatrix} \sqrt{2} \cos kx \\ \sqrt{2} i \sin kx \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Поскольку отражение симметрично относительно направления вправо или влево, функции  $\psi_+$  и  $\psi_-$  остаются при брэгговских отражениях по своему общему виду неизменными. Результатом таких отражений является простой взаимный обмен двух бегущих волн в сумме или разности (6). Для указанного частного значения  $k$  дело обстоит так, что подходящей квантово-механической волновой функцией электрона в стационарном состоянии будет стоячая волна.

Конечно, мы всегда можем построить такие стоячие волны и для свободных электронов, комбинируя две бегущие волны, как это сделано в формуле (6). Это всегда возможно, потому что для свободных электронов  $\psi_+$  и  $\psi_-$  обладают одинаковой энергией. Однако в рассматриваемом

случае периодического потенциала стоячие волны  $\psi_+$  и  $\psi_-$  обладают р а з л и ч н ы м и энергиями. Это можно доказать фактическим вычислением среднего значения потенциальной энергии электрона в каждом из этих состояний:

$$V_{\pm} = \frac{1}{L} \int |\psi_{\pm}|^2 V(x) dx = \int \left( \frac{2 \cos^2 kx}{2 \sin^2 kx} \right) V(x) dx. \quad (7)$$

Интегрирование ведется по интервалу  $L$ , т. е. длине «кристалла».

Совершенно очевидно из условия Брэгга (4), что  $|\psi|^2$  обладает той же самой периодичностью, что и потенциальная функция  $V(x)$ , так что ни один из интегралов (7) не обращается в нуль. Если допустить, что среднее значение самой потенциальной энергии  $V(x)$  равно нулю (это является лишь вопросом определения нулевой энергии системы), то тогда оба интеграла будут совпадать по абсолютной величине, но будут иметь противоположные знаки. Если, как это изображено на рис. 15, а, максимумы электронной плотности совпадают с центрами потенциальной ямы, интеграл будет

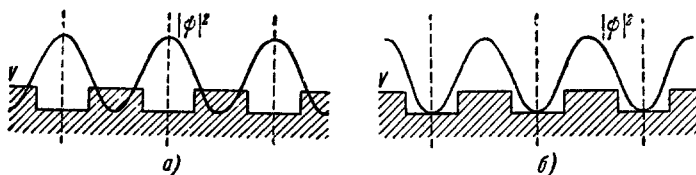


Рис. 15. а) Волновая функция с высокой плотностью электронов внутри потенциальной ямы. б) Волновая функция с высокой плотностью электронов «между» атомами.

отрицательным. В другом случае, когда электронная плотность обращается в нуль в центре каждой ямы, потенциальная энергия будет положительной (рис. 15, б). Вычисление дает.

$$V_{\pm} = \pm |V_g|, \quad (8)$$

где  $V_g$  — та компонента Фурье периодического потенциала  $V(x)$ , которая соответствует фундаментальному волновому числу

$$g = \frac{2\pi}{a}. \quad (9)$$

Оба состояния  $\psi_+$  и  $\psi_-$  имеют одну и ту же кинетическую энергию, такую же, как и в случае свободных электронов

$$\mathcal{E}_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (10)$$

Таким образом, полная энергия двух рассматриваемых состояний определится по формуле:

$$\mathcal{E}_k(\pm) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \mp |V_g|. \quad (11)$$

Другими словами, состояние  $\psi_+$  энергетически расположено значительно ниже, чем состояние отдельного свободного электрона. Потому оно более подходяще в качестве волновой функции электрона\*). Но это состояние

\*) Конечно,  $\psi_+$  и  $\psi_-$  не являются точными решениями уравнения Шрёдингера для потенциала, изображенного на рис. 15. Легко, однако, построить такие решения для серии прямоугольных ям сшивая куски синусоидальных волн в точках разрывов функции  $V(x)$ . Формула (11) дает хорошее приближение для энергии до тех пор, пока  $|V_g|$  не слишком велико; точное решение также представляет собой стоячую волну.

представляет собой стоячую волну, так что эффективно электрон привязан к решетке и не может двигаться по кристаллу в виде волнового пакета.

Только что полученный нами результат относится исключительно к волнам, в точности удовлетворяющим условию Брэгга, другими словами, к случаям, когда  $k = \pi/a = \frac{1}{2}g$ . Однако, едва ли можно надеяться на то, что волны, не удовлетворяющие этому условию, будут перемещаться вдоль решетки без изменения. Решетка сама по себе очень похожа на волну с длиной волны  $a$ , т. е. с волновым числом  $g$ . У электронной волны есть тенденция «интерферировать» с этой выстроившейся внутри волной потенциала, и состояния с волновым числом  $k$  легко преобразуются в волны с волновыми числами  $k+g$  или  $k-g$  и т. д. Именно это и происходит при брэгговских отражениях, когда  $k = \frac{1}{2}g$ , а отраженная волна соответствует значению  $k+g = \frac{1}{2}g - g = -\frac{1}{2}g = -k$ .

Эти рассуждения подсказывают нам, что подходящим решением проблемы в общем случае будет не только бегущая волна типа  $\exp(ikx)$ , а линейная комбинация такой волны со всевозможными «отраженными» волнами, т. е.

$$\psi_k = \alpha \exp(ikx) + \beta \exp\{i(k-g)x\} + \gamma \exp\{i(k+g)x\} + \dots, \quad (12)$$

где коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ... подлежат определению. Выражение (12) обобщает выражение (6), но теперь мы уже не можем считать, что величины  $\alpha$  и  $\beta$  равны друг другу. Это происходит потому, что «отраженная волна» с импульсом  $(k-g)\hbar$  уже не обладает в точности той же самой кинетической энергией, как и исходная падающая волна, так что эта отраженная волна может входить в волновую функцию лишь «виртуально». Она должна довольно быстро трансформироваться уже при втором отражении и превратиться снова в исходную волну, и потому в среднем ее амплитуда не может быть значительной.

В качестве некоторого приближения рассмотрим в сумме (12) только члены, соответствующие  $k$  и  $k-g$ ; мы рассматриваем именно эти два члена потому, что кинетические энергии, соответствующие каждому из них, почти одинаковы. Полная энергия такого состояния легко подсчитывается. Кинетическая энергия определяется суммой

$$\alpha^2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \beta^2 \frac{\hbar^2 (k-g)^2}{2m} = \alpha^2 \mathcal{E}_k^0 + \beta^2 \mathcal{E}_{k-g}^0, \quad (13)$$

так как  $\alpha^2$  и  $\beta^2$  определяют относительные вероятности обнаружения электрона в том или ином из этих частных состояний. Потенциальную энергию можно получить тем же самым путем, какой был использован при выводе соотношения (7). Следовательно,

$$\int |\psi_k|^2 V(x) dx = (\alpha^2 + \beta^2) \int V(x) dx + \\ + \alpha\beta \int \{\exp(igx) + \exp(-igx)\} V(x) dx = -2\alpha\beta |V_g|; \quad (14)$$

последнее равенство следует из того, что среднее значение  $V(x)$  по определению равно нулю, а второй интеграл в предпоследнем равенстве как раз равен главной компоненте Фурье рассматриваемого периодического потенциала.

Сложив выражения (13) и (14) и выбрав отношение  $\alpha/\beta$  так, чтобы полная энергия имела минимум, путем элементарных алгебраических

выкладок мы получим результат

$$\mathcal{E}_k = \frac{1}{2} (\mathcal{E}_k^0 + \mathcal{E}_{k-g}^0) - \frac{1}{2} \sqrt{\{(\mathcal{E}_k^0 - \mathcal{E}_{k-g}^0)^2 + 4|V_g|^2\}}. \quad (15)$$

Это состояние имеет энергию, меньшую чем энергия свободной волны, и поэтому оно является более приемлемым в качестве волновой функции электрона в решетке. Опять же эта формула не является вполне точной, однако она содержит в себе все существенные черты строгого решения.

#### 4. ПОЛОСЫ И ЩЕЛИ

Чтобы наглядно показать значение этой формулы, построим график зависимости  $\mathcal{E}$  от  $k$ . Для удобства проведем на чертеже и параболу  $\mathcal{E}_k^0 = \hbar^2 k^2 / 2m$ , соответствующую энергии свободных электронов (рис. 16). На том же чертеже проведем вертикальные линии через точки  $k = \pm \frac{1}{2}g$ ,

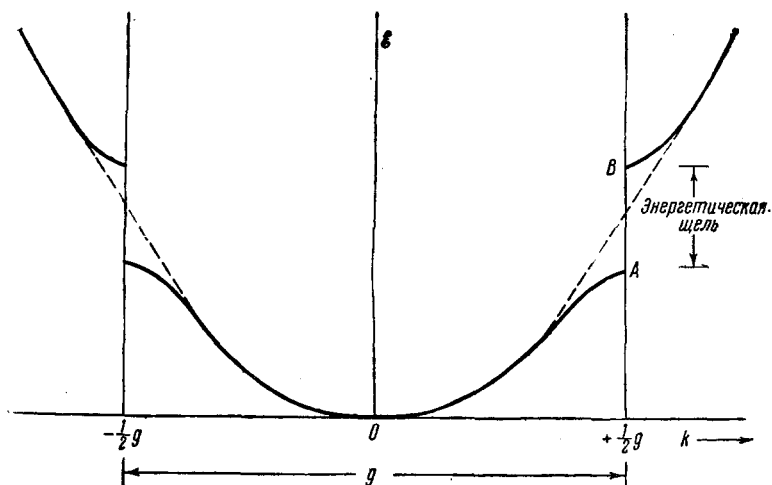


Рис. 16. Зависимость энергии от волнового числа электрона в случае одномерного периодического потенциала.

в которых происходит брэгговское отражение. Энергия в этих точках снижена по сравнению с энергией свободных электронов (т. е. по сравнению с точками параболы) на величину  $|V_g|$ . Если найти значения выражения (15) для всех остальных значений  $k$ , то мы построим функцию, которая начинается при  $k=0$  почти точно на проведенной параболе, но которая плавно отклоняется от нее до тех пор, пока не достигнет значения  $\mathcal{E}_k^0 - |V_g|$  в точках  $\pm \frac{1}{2}g$ , т. е. в тех самых точках, в которых проведены вертикальные прямые. Если исследовать отношение  $\alpha/\beta$  при различных значениях  $k$ , то мы обнаружим, что оно близко к нулю при  $k=0$ , т. е. в этом случае волновая функция представляется почти полностью бегущей волной  $\exp(ikx)$ , и что далее это отношение возрастает, достигая единицы при  $k = \frac{1}{2}g$ ; это означает, что отраженная волна начинает играть все большую и большую роль, пока, наконец, бегущая волна не остановится совсем. Мы увидим дальше, что это вовсе не метафора: при приближении к области брэгговского отражения скорость электронов падает до нуля.

Тем не менее, никакого «рассеяния» волны нет. Если начать двигаться с левой стороны решетки вместе с волной, которая представляет собой

подходящую комбинацию  $\exp(ikx)$  и  $\exp\{i(k-g)x\}$  и соответствует чистому потоку электронов вправо, то эта волна не затухает, через сколько бы ячеек решетки она ни проходила. Позже мы покажем, что скорость распространения волнового пакета вдоль решетки не столь значительна, как у свободных электронов, а при некоторых значениях  $k$  эта скорость может даже обратиться в нуль, но не может быть даже речи об уменьшении потока электронов при его движении вдоль кристалла; нет ни малейшего намека на то, что волновой пакет отражается, как это имеет место в случае отдельной прямоугольной ямы. Это обстоятельство позволяет преодолеть одну из основных трудностей теории: мы установили, что в регулярной периодической решетке существуют многочисленные решения уравнения Шрёдингера, которые соответствуют поступательному распространению волны без рассеяния или затухания и которые поэтому могут описывать электрический ток, не обнаруживая при этом никакого электрического сопротивления. В этом смысле электроны проводимости «не замечают» идеальную периодическую решетку.

Взглянем теперь на соотношение (15) с точки зрения тех значений энергии, которые оно определяет, и выясним, что представляют собой электронные состояния для частных значений  $\xi$ . Вблизи значения  $\xi = 0$  мы имеем просто состояния свободного электрона. По мере возрастания энергии волновые функции все более и более трансформируются, пока, наконец, при  $k = \frac{1}{2}g$  не остается только стоячая волна. Но что же происходит для более высоких значений  $\xi$ ? Оказывается, что вблизи этих значений  $\xi$  никаких решений уравнения (15) не существует. Таким образом, мы обнаруживаем, что не существует решений уравнения Шрёдингера, пригодного во всем интервале энергий. Значение энергии, расположенное выше уровня  $A$ , для которого решение существует, расположено уже на уровне  $B$ , которому соответствует, как это можно показать, состояние  $\psi_-$ , приведенное в (6). Это состояние также представляет собой стоячую волну, но теперь уже с фазой, противоположной фазе решетки, и поэтому с энергией, превышающей на  $|V_g|$  энергию параболы, соответствующей свободным электронам. С этого момента снова становятся возможны непрерывные значения энергии, которые соответствуют функции (15), где перед квадратным корнем теперь берется уже положительный знак. Если мы будем отмечать эти значения энергии с помощью возрастающих значений  $k$ , то мы быстро обнаружим, что эти значения снова близки к параболе, соответствующей свободным электронам, и что мы снова вернулись к волновым функциям свободных электронов (рис. 16).

Следовательно, результат действия брэгговских отражений чрезвычайно прост. Связь между энергией и импульсом не определяется больше непрерывной функцией. В тех точках, в которых возникает брэгговское отражение, кривая зависимости энергии от импульса расщепляется, а по величине разрыв непрерывности равен  $2|V_g|$ . Состояния с волновым числом, меньшим чем  $\frac{1}{2}g$ , имеют заниженную энергию; состояния с волновым числом, большим чем  $\frac{1}{2}g$ , имеют завышенную энергию. Энергетические щели образуются в тех пределах изменения  $k$ , в которых не существует решений уравнения Шрёдингера. Если детально разобратся в том, что происходит, когда мы пытаемся строить состояния,

соответствующие этому случаю, то обнаруживается, что « $k$  становится мнимым числом». Это все равно, что сказать про эти решения, что они представляют собой действительные экспоненциальные функции, которые в зависимости от расстояния столь быстро нарастают или убывают, что они не могут быть нормированы или стабилизированы нигде, кроме как на концах нашей линейной группировки атомов. Это так называемые «поверхностные состояния», или «состояния Тамма». Они играют определенную роль для некоторых явлений в полупроводниках, но не имеют никакого значения для описания свойств массивных кусков металла.

Теория распространения волн в периодических одномерных структурах приложима не только к металлам. Возможно, читатель знаком с «полосами пропускания» и «полосами непропускания» определенных частот при прохождении переменных токов через систему электрических фильтров. Рассуждения проводятся аналогичным образом, только вместо «энергии» рассматривается «частота». Великолепная книга Бриллюэна до конца раскрывает эту аналогию \*).

### 5. ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

Уже в § 2 мы начали рассматривать распространение волн в трехмерной атомной структуре, но обнаружили, что это было бы слишком претенциозно с нашей стороны. Мы просто отметили, что свободные электроны

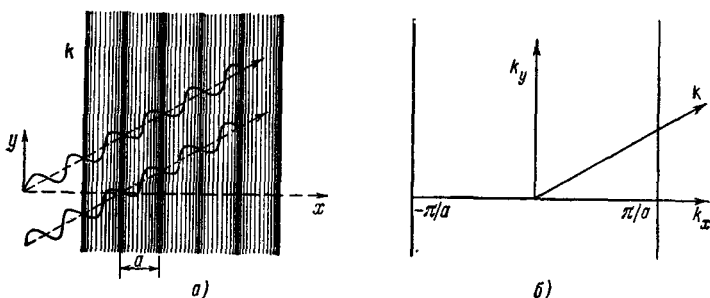


Рис. 17. а) Распространение электронной волны через группу плоскостей кристаллической решетки. б) Брэгговские отражения происходят тогда, когда конец вектора  $\mathbf{k}$  расположен на одной из плоскостей  $k_x = \pm \pi/a$ .

будут испытывать брэгговское отражение, если их де-бройлевская длина волны равна удвоенной проекции расстояния между плоскостями решетки на направление распространения волны. Однако в § 3 и 4 выяснилось, что аналог брэгговского отражения в одномерной решетке вызывает появление щелей в энергетическом спектре. Допустим теперь, что рассматривается распространение волн в произвольных направлениях с различными значениями импульса через группу плоскостей кристаллической решетки, например через группу плоскостей, отстоящих друг от друга на расстоянии  $a$  и расположенных нормально к оси  $x$  (рис. 17, а). Пусть электронные состояния характеризуются волновым вектором  $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ ; тем самым мы избежим употребления слова «импульс» (которое звучит слишком «динамически» в нашем изложении), а также множителя  $\hbar$ . Условие «первого»

\*) L. Brillouin, Wave Propagation in Periodic Structures, New York, McGraw-Hill (есть перевод: Л. Бриллюэн и М. Пароди, Распространение волн в периодических структурах, М., ИЛ, 1959).



брэгговского отражения будет выглядеть теперь так:

$$k_x = \pm \pi/a. \quad (16)$$

Но в «пространстве импульсов», или, как удобнее сейчас, в « $\mathbf{k}$ -пространстве», это соотношение имеет простой геометрический смысл: конец

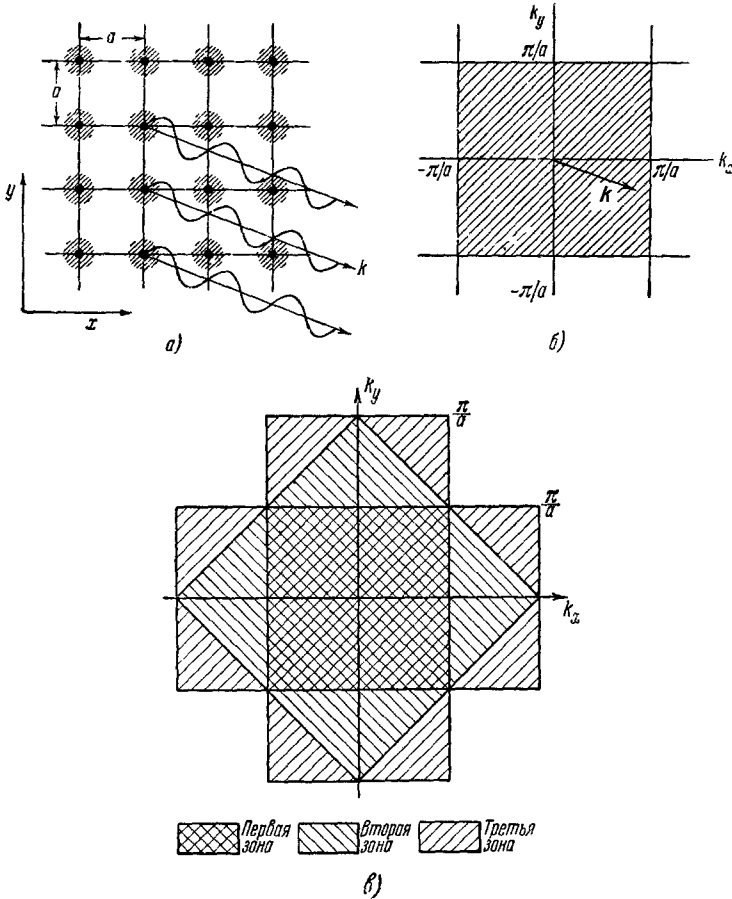


Рис. 18. а) Распространение волны через группу атомов, расположенных в вершинах квадратов. б) Зона Бриллюэна для расположения атомов, изображенного на рис. 18, а. в) Зоны Бриллюэна для простой двумерной квадратной решетки.

вектора  $\mathbf{k}$  лежит на плоскости, нормальной к оси  $x$  и расположенной на расстоянии  $+\pi/a$  или  $-\pi/a$  от точки  $\mathbf{k}=0$  (рис. 17, б). Электрон, волновой вектор которого достигает этой плоскости, испытывает брэгговское отражение от кристаллической решетки. В одномерном случае аналогом этих плоскостей являются точки  $k=\pm\pi/a$  на оси  $k$ ; в этих точках мы как раз и обнаруживаем энергетические щели, ограниченные сверху и снизу состояниями, соответствующими стоячей волне. Эти соображения подсказывают нам, что плоскости, определяемые условием (16), являются геометрическим местом разрывов энергии в  $\mathbf{k}$ -пространстве.

Можно подвести теперь итог следующим образом. Пусть мы проделали нелегкий труд и выписали, а затем и решили уравнение Шрёдингера для

электрона, находящегося в заданной ионной решетке. Если мы при этом нашли функцию  $\xi(\mathbf{k})$ , определяющую энергию электрона через волновой вектор его состояния, то она окажется непрерывной от точки  $\mathbf{k}=0$  до этих плоскостей; на этих плоскостях энергия испытывает скачок к большему значению. Мы можем почти доказать это положение, рассуждая следующим образом: эта группа плоскостей решетки едва ли оказывает влияния на распространение волн в направлении, нормальном к оси  $x$ . Поэтому можно произвольно выбрать компоненты  $\mathbf{k}$  по осям  $y$  и  $z$  и записать соответствующие члены в кинетической энергии для плоских волн, независимо от  $k_x$ ; затем можно уже подумать над тем, как подобрать подходящий множитель для волновой функции, описывающей распространение в направлении оси  $x$ , в точности так же, как мы поступали при рассмотрении одномерной системы.

Однако даже самая простая кубическая решетка обладает многими различными группами кристаллических плоскостей. Одна из этих групп, которая прежде всего приходит в голову, — это плоскости куба, отстоящие на расстоянии  $a$  друг от друга соответственно по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Теперь уже в  $\mathbf{k}$ -пространстве возникнут три группы плоскостей разрыва непрерывности, образующие кубическую ячейку, изображенную на рис. 18, б. Такую ячейку мы будем называть зоной Бриллюэна или просто зоной. Плоскости разрыва энергии называются границами зоны.

Сейчас, наконец, мы подошли к самой сердцевине современной теории металлов. Повторим вкратце, что нами сделано. Мы хотели исследовать волновые функции электронов в периодической кристаллической решетке. Эти функции оказались не локальными, а распространенными на весь кристалл, так что каждая из них имеет хорошо определенный импульс, или  $\mathbf{k}$ -вектор. Поэтому мы смогли сопоставить каждому состоянию точку в пространстве импульсов, или в « $\mathbf{k}$ -пространстве». Из-за когерентной дифракции электронов на периодически повторяющихся атомных плоскостях кристалла периодический потенциал решетки оказывает очень сильное влияние на некоторые состояния; эти состояния весьма значительно отличаются от состояний, соответствующих волновым функциям свободных электронов. Состояния, которые в наибольшей степени подвержены дифракции и энергия которых изменяется наибольшим образом (в сторону уменьшения или увеличения), это именно те состояния, волновой вектор  $\mathbf{k}$  которых соответствует точкам, расположенным на плоскостях, ограничивающих ячейку в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Эта ячейка и является зоной Бриллюэна.

## 6. МЕТАЛЛ ИЛИ ПОЛУПРОВОДНИК

Зоны Бриллюэна обладают еще одной весьма важной особенностью. В § 7 первой части статьи мы искали «допустимые значения импульса» для газа свободных электронов, заключенного в сосуд большого размера, так что в конце концов мы смогли подсчитать число состояний и определить их энергию. Там было показано, что компоненты импульса должны быть целыми кратными величинам  $2\pi/La$ , где  $La$  — длина одной из сторон большого сосуда, олицетворяющего собой металлический образец. Если вместо компонент импульса рассматривать компоненты волнового вектора, то

$$(k_x, k_y, k_z) = \left( S_x \frac{2\pi}{La}, S_y \frac{2\pi}{La}, S_z \frac{2\pi}{La} \right), \quad (17)$$

где  $S_x, S_y, S_z$  являются целыми числами.

Но поскольку принято, что  $L$  велико, распределение «допустимых значений» в  $\mathbf{k}$ -пространстве будет представлять собой крайне мелкозернистую структуру; для большинства практических целей это распределение

можно считать непрерывным. Эти утверждения справедливы и в том случае, когда речь идет о реальном металле, обладающем периодической решеткой, в которой электроны не являются полностью свободными. Динамический импульс сам по себе не является удобным квантовым числом из-за взаимодействия электронов с кристаллической решеткой, однако можно показать, что вектор  $\mathbf{k}$ , обладающий многими свойствами, сходными со свойствами импульса, квантуется согласно правилам (17). (Иногда величину  $\hbar\mathbf{k}$  называют кристаллическим импульсом.) Квантование означает лишь то, что подобраны длины волн, укладывающиеся на длине сосуда целое число раз, чтобы удовлетворить граничным условиям.

Предположим, что у нас теперь простая кубическая решетка с периодом, равным  $a$ . Сравнивая условия (16) и (17), мы видим, что существует тесная связь между границей зоны Бриллюэна и допустимыми значениями импульса. Границы зоны Бриллюэна характеризуются тем, что целые числа  $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$  принимают значения  $\pm \frac{1}{2}L$ . Таким образом, зона Бриллюэна разбивается на мелкую сетку «ячеек импульсов»; каждая из ячеек соответствует допустимому состоянию импульса (рис. 19). Этот рисунок вполне схож с рис. 9, приведенным в первой части статьи.

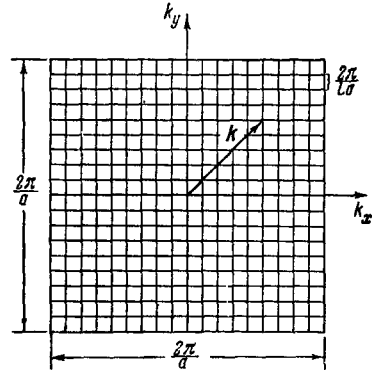


Рис. 19. «Допустимые» значения импульса в зоне Бриллюэна.

Очень важно то, что в нашей кубической зоне заключено почти в точности  $L^3$  таких «допустимых состояний». Между  $-\frac{1}{2}L$  и  $+\frac{1}{2}L$  мы имеем в своем распоряжении  $L$  значений  $S_x$ ,  $L$  значений  $S_y$  и, наконец,  $L$  значений  $S_z$  \*). Другими словами, зона Бриллюэна в  $\mathbf{k}$ -пространстве содержит столько же «допустимых состояний импульса», сколько содержится единичных ячеек в кристаллической решетке.

Необходимо очень четко понять этот результат, так как можно легко спутать два совершенно различных построения в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Зона Бриллюэна — это инвариантный геометрический объект. Зона Бриллюэна представляет собой многогранник, форма и размеры которого зависят исключительно от ориентации плоскостей решетки и их периодов в данном материале. Форма и размеры многогранника не зависят от формы и размеров образца материала, который изучается. Но размеры образца и граничные условия на его поверхности определяют тонкую структуру и детали расположения узловых точек сетки допустимых состояний в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Это могло бы оказаться крайне неудобным; приходилось бы учитывать размеры образца в каждом эксперименте, если бы не существовало двух простых правил: во-первых, распределение узловых точек сетки в  $\mathbf{k}$ -пространстве всегда имеет одинаковую плотность и, во-вторых, зона Бриллюэна всегда содержит столько точек, сколько единичных ячеек заключено в образце. Исходя из этих правил, легко перенумеровать состояния. Если в образце содержится  $N$  единичных ячеек, то ясно, что часть объема зоны Бриллюэна в  $\mathbf{k}$ -пространстве, равная  $\alpha$ , содержит  $\alpha N$  допустимых состояний импульса. Учитывая два возможных состояния спина электрона, этот объем может содержать  $2\alpha N$  электронов. Другими словами,

\*) Строго говоря,  $(L+1)$ , если учесть две точки на концах; однако это различие несущественно, поскольку  $L$  достаточно велико.

часть объема зоны Бриллюэна, равная  $\alpha$ , может дать прибежище тем электронам, находящимся в твердом теле, которые создают в среднем плотность по  $2\alpha$  электронов на единичную ячейку.

Этот результат открывает интересные возможности. Допустим, что какой-то двухвалентный элемент кристаллизуется в решетку так, что на единичную ячейку приходится один атом. В этом случае на единичную ячейку будет приходится в точности два электрона, ровно столько, сколько нужно, чтобы заполнить всю зону вплоть до углов. С такого рода распределением нам уже приходилось сталкиваться в первой части статьи (вспомните рис. 9); мы обнаружили, что оно неустойчиво. Электроны начнут «стекать» с углов к центрам граней до тех пор, пока в  $k$ -пространстве не образуется сфера. Однако, если существуют значительные энергетические щели, которые нужно перейти на гранях зоны Бриллюэна, то такой процесс может оказаться невозможным и зона окажется полностью

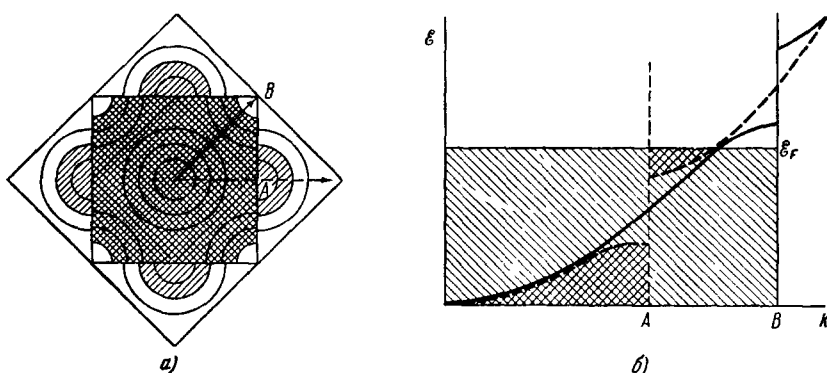


Рис. 20. а) Линии постоянной энергии и поверхность Ферми для двухвалентного металла. б) Сечение зоны Бриллюэна по двум направлениям, иллюстрирующее перекрытие полос.

заполненной. Электроны в этой зоне попадают в заполненную энергетическую полосу, причем щель располагается над этой полосой.

Заполненная энергетическая полоса с точки зрения поведения ее электронов является инертной, примерно такой же, как замкнутая оболочка в атоме. И элемент уже не будет металлом, он является п о л у п р о в о д н и к о м. Всегда можно проследить, что малейшая электрическая проводимость вызывается самыми незначительными отклонениями от идеального заполнения энергетической полосы. Небольшое количество избыточных электронов может быть введено в металл с химическими примесями; может случиться, что в результате теплового возбуждения небольшое количество электронов окажется заброшенным выше энергетической щели в следующую полосу, где они окажутся более или менее свободными для того, чтобы переносить электрический ток. По сравнению с металлом электрическая проводимость полупроводника очень мала; кроме того, она очень чувствительна к изменениям температуры и следам загрязнений. Если энергетическая щель очень значительна (как это имеет место, например, у алмаза), то в этом случае твердое тело ведет себя эффективно как изолятор. В таких случаях следует поразмыслить над тем, не являются ли более подходящими для электронов локализованные состояния, которые обсуждались в § 7 первой части. «Энергетическую щель» можно рассматривать тогда как «энергию ионизации» (или «электронное сродство»), для высвобождения электрона из атома или иона из узла кристаллической решетки.

Оказалось, что все элементы II группы периодической системы являются металлами; чтобы найти полупроводники, необходимо обратиться к IV группе — к углероду, кремнию и германию.

До сих пор во всех рассуждениях предполагалось, что полосы не могут перекрываться. В одномерном случае полосы перекрываются, действительно, не могут. Однако, в трехмерном случае следует рассматривать всю зону целиком. Хотя в любой точке, где мы пересекаем границу зоны, имеется энергетическая щель, эта щель появляется в разных точках границы при различных значениях энергии. Может случиться, что верх щели в некоторой точке *A* лежит фактически ниже дна щели в другой точке *B* (рис. 20). Тогда, если мы введем дополнительные электроны, они «рассыплются» по верхней полосе состояний около *A*, вместо того, чтобы заполнять полностью верх зоны около *B*, вплоть до углов. Это означает, что нижняя полоса будет не целиком заполнена, а верхняя полоса — не совсем пустая. Электроны в этих полосах теперь уже не изолированы энергетически под энергетической щелью; их легко можно заставить переносить электрический ток и т. д.

## 7. ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ

Изюминка всех рассуждений этой части заключалась в том, что действие периодической решетки вызывает разрыв энергетического распределения электронов на серию полос. Каждая полоса может содержать по два электрона на каждую единичную ячейку. Только из этого утверждения можно уже заключить, что такой элемент как медь, у которого на атом приходится один электрон и один атом на единичную ячейку кристалла, должен вести себя как металл просто потому, что в этом случае не хватает электронов, чтобы полностью заполнить полосу. То же самое относится и к алюминию, обладающему той же кристаллической структурой и тремя электронами на атом. Однако магний, у которого на атом приходится два электрона и два атома на единичную ячейку, должен был бы быть полупроводником, если бы не было сильного перекрытия вдоль границ зоны.

Некоторые из четырехвалентных элементов являются металлами, некоторые — полупроводниками, потому что в некоторых случаях полосы перекрываются, а в других — отделяются друг от друга значительной энергетической щелью. Очень интересны случаи As, Sb и Bi. Обладая пятью электронами на атом, эти элементы должны были бы вести себя как металлы. Однако они кристаллизуются в структуру, в которой на единичную ячейку кристалла приходится два атома. Таким образом, фактически нужно пристроить десять электронов. Оказывается, что пять полос почти полностью заполнены, однако существует небольшое перекрытие (для висмута, например, около 0,001 электрона на атом) с шестой полосой. И эти элементы оказываются в итоге столь плохими проводниками, что их часто называют «полуметаллами».

Интересно также упомянуть о том, что происходит, когда твердое тело плавится. Кристаллическая решетка разрушается, и резко выраженные брэгговские отражения размазываются в один или два широких пика. Границы зон Бриллюэна утрачивают свое значение, а энергетические щели более или менее пропадают. Таким образом, полосы сливаются, и мы приходим к электронному распределению, которое фактически такое же, как и у свободного электронного газа. Мы приходим к выводу, что расплавленные полуметаллы и полупроводники приобретают металлические свойства, так что, к примеру, жидкий свинец и жидкий германий должны обладать примерно одинаковыми электрическими свойствами.

Очевидно, можно дать хорошее качественное описание свойств металлов на основе анализа структуры их полос. Можно пойти и дальше построив функции, описывающие распределение электронов по энергиям в различных полосах; такая функция называется *плотностью состояний*  $N(\xi)$ . Ее определение состоит в том, что произведение  $N(\xi) d\xi$  равно числу электронных состояний в интервале энергий от  $\xi$  до  $\xi + d\xi$  (рис. 21). Если оказывается, что  $N(\xi)$  мало на уровне Ферми, то мы заключаем, что такой металл должен быть плохим проводником и т. д. Однако для количественного описания представление о полосах не является достаточным. Оно не принимает во внимание различия в свойствах разных электронных состояний на самом уровне Ферми. Например, на рис. 20 состояния, расположенные около угловых точек зоны, совершенно не похожи на состояния, которые заполняются за счет

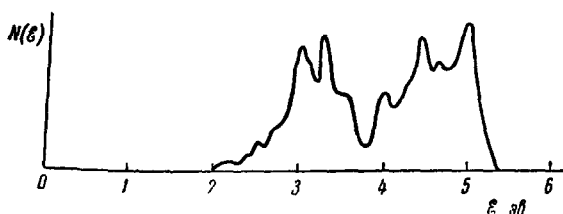


Рис. 21. Теоретическая плотность состояний в  $d$ -полосе для гранецентрированного кубического металла.

перекрывания со второй зоной. В более сложных случаях электроны, формально принадлежащие одной и той же зоне, могут оказаться совершенно не эквивалентными и при вычислении макроскопических свойств должны рассматриваться порознь.

Но чаще всего нас интересуют только состояния вблизи уровня Ферми; все эти состояния расположены либо на поверхности постоянной энергии в  $k$ -пространстве, либо вблизи нее. Уравнение этой поверхности имеет вид

$$\xi(\mathbf{k}) = \xi_F. \quad (18)$$

Эта поверхность автоматически предоставляет нам все электронные состояния, которые играют существенную роль в обычных явлениях переноса в металлах или в таких термических свойствах, как теплоемкость. Эта поверхность называется *поверхностью Ферми*. Это название восходит к работе Бардина, опубликованной в 1940 г., но само представление о такой поверхности можно найти в более ранних работах, опубликованных приблизительно в 1930 г. С математической точки зрения  $k$ -пространство представляет собой самое подходящее пространство для классификации электронных состояний, и в этом случае рассмотрение поверхностей постоянной энергии является неизбежным. Совершенно автоматически вместо того, чтобы говорить об «электронах на уровне Ферми», мы говорим об «электронах на поверхности Ферми»; когда мы охлаждаем металл до абсолютного нуля, мы говорим, что «все состояния внутри поверхности Ферми заняты, а все состояния вне этой поверхности пусты».

Для газа свободных электронов поверхностью Ферми, конечно, будет сфера. Геометрия сферы столь проста, что едва ли есть необходимость использовать модель такого вида; всегда можно рассчитать электронные свойства прямыми аналитическими методами\*). Но в реальном металле

\*) Именно благодаря аналитической простоте модель свободных электронов существовала слишком долгое время. Даже тогда, когда она явно оказывалась недостаточной, предпринимались попытки спасти алгебру «об бцении» сферической поверхности в эллипсоидальную. Теперь уже ясно, что поверхность Ферми всегда значительно более сложная, чем эллипсоид; она может оказаться например, даже много-связной.

поверхность Ферми почти наверняка не будет сферой. Даже в одновалентном металле энергия в некоторых направлениях в  $k$ -пространстве может быть настолько уменьшена за счет энергетических щелей у ближайших границ зоны, что поверхность приходит в соприкосновение с гранями зоны. Если на атом приходится два или более электронов, влияние границ зоны, наверное, оказывается весьма значительным, потому что они заведомо будут пересекать любую сферу, соответствующую энергии свободных электронов, и, следовательно, на каждой линии пересечения возникнут энергетические щели.

Это означает, что свойства электронного газа не являются изотропными. Динамические свойства электрона на уровне Ферми зависят от направления его движения. Если электрон движется в направлении, где он может достаточно легко испытать брэгговское отражение от решетки, он может казаться «медленным» и «тяжелым»; в других направлениях он может вести себя почти так же, как свободный электрон. Его динамические свойства определяются именно тем, «где он находится на поверхности Ферми»; таким образом, во многих случаях форма поверхности Ферми и ее расположение относительно зоны Бриллюэна является решающей для определения электрических свойств металла.

Все это было уже ясно понято в довоенных работах. Новое и чрезвычайно заманчивое в этой области состоит в том, что поверхность Ферми, как выяснилось, можно рассматривать почти как твердое тело. Она представляет собой инвариант, в точности такой же, как и зона Бриллюэна, внутри которой она определяется. Различные тонкие эксперименты позволяют установить форму поверхности Ферми почти с той же степенью точности, с какой устанавливаются очертания горных массивов. Трудно подобрать другой пример в истории физики, который столь великолепно иллюстрировал бы принцип: «то, что еще вчера было абстрактным математическим построением, сегодня может оказаться отличной моделью реальности».

---