ГЛАВА 11

ДРУГИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ

ПРИБЛИЖЕНИЕ НЕЗАВИСИМЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
ОБЩИЕ СВОЙСТВА ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ
МЕТОД ЯЧЕЕК
МТ-ПОТЕНЦИАЛЫ
МЕТОД ПРИСОЕДИНЕННЫХ ПЛОСКИХ ВОЛН (ППВ)
МЕТОД ФУНКЦИЙ ГРИНА (ККР)
МЕТОД ОРТОГОНАЛИЗОВАННЫХ ПЛОСКИХ ВОЛН (ОПВ)
ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЫ

В гл. 9 и 10 мы исследовали приближенные решения одноэлектронного уравнения Шредингера, получаемые в предельных случаях почти свободных электронов и сильной связи. На практике приближение сильной связи (по крайней мере в том простом виде, как оно было сформулировано в гл. 10) пригодно только для описания зон, порождаемых уровнями ионного остова, а приближение почти свободных электронов не может быть прямо применено ни к одному реальному твердому телу [1]). Поэтому цель настоящей главы — изложить более общие методы, которые действительно применяются при расчете конкретных зонных структур.

В гл. 8 было отмечено, что уже записывая отдельное уравнение Шредингера [2])

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\mathbf{r})\right)\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\mathscr{E}(\mathbf{k})\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{11.1}$$

для каждого из электронов, мы существенно упрощаем реальную задачу о большом числе *взаимодействующих* электронов в периодическом потенциале. При строгом рассмотрении электрон нельзя описывать волновой функцией, определяемой одночастичным уравнением Шредингера, т. е. независимо от всех остальных электронов.

Фактически в приближении независимых электронов не полностью пренебрегают электрон-электронными взаимодействиями. Скорее предполагают, что большинство наиболее важных эффектов можно учесть путем разумного выбора периодического потенциала $U(\mathbf{r})$, входящего в одноэлектронное уравнение Шредингера. Таким образом, $U(\mathbf{r})$ содержит не только периодический потенциал ионов, но также и периодические эффекты, обусловленные взаимодействием данного электрона [волновая функция которого входит в (11.1)] со всеми другими электронами. Последнее взаимодействие зависит от взаимного расположения других электронов, т. е. зависит от *их* индивидуальных волновых функций, которые также определяются уравнениями Шредингера

[1]) Однако более изощренные методы часто дают описание, очень похожее на приближение свободных электронов, если использовать несколько модифицированный периодический потенциал, который называют псевдопотенциалом (см. ниже).

[2]) Мы по-прежнему не указываем явно номер зоны n, когда это не ведет к неоднозначности.

де Гааза — ван Альфена (и группе тесно связанных с ним эффектов, имеющих принципиально ту же физическую природу). Главным образом благодаря этому явлению мы располагаем достаточно точной и непрерывно пополняющейся информацией о поверхностях Ферми большого числа металлов. Никакой другой метод не может сравниться с ним по своей мощности и простоте. По этой причине настоящая глава в основном посвящена описанию эффекта де Гааза — ван Альфена. В заключение мы кратко обсудим ряд других эффектов, которыми пользуются для получения дополнительной информации относительно геометрии поверхности Ферми.

ЭФФЕКТ ДЕ ГААЗА — ВАН АЛЬФЕНА

На фиг. 14.1 показаны результаты известного эксперимента, проведенного в 1930 г. де Гаазом и ван Альфеном. Они измеряли намагниченность M образца висмута как функцию магнитного поля в сильных полях при 14,2 К и обнаружили осцилляции величины M/H.

На первый взгляд трудно было предполагать, что это странное явление, наблюдавшееся только при низких температурах и в сильных полях, окажется таким необычайно важным ключом к определению электронной структуры металлов, как это впоследствии выяснилось. Лишь в 1952 г. Онсагер обратил внимание на всю важность этого эффекта [1]). В ходе тщательных измерений, выполнявшихся вслед за первым экспериментом и в особенности примерно после 1960 г., такая же осциллирующая зависимость от поля магнитной восприимчивости $\chi = dM/dH$ наблюдалась у многих металлов [2]).

Удивительная регулярность осцилляций видна, если на графике восприимчивость изображена не как функция поля, а как функция *обратного поля*. Тогда становится ясным, что χ зависит от $1/H$ периодическим образом, хотя часто два или более периодов наложены друг на друга. Типичные экспериментальные данные показаны на фиг. 14.2.

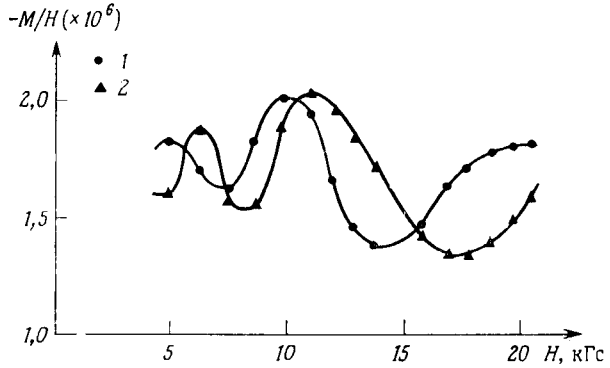
Сходное осциллирующее поведение обнаруживает не только восприимчивость, но и проводимость (эффект Шубникова — де Гааза), магнитострикция (зависимость размера образца от напряженности магнитного поля) и практически все другие величины, когда их измеряют с достаточной тщательностью. Мелкие осцилляции такого типа наблюдаются даже у «постоянной» Холла в сильных полях — явное указание на то, что эффект должен быть связан с несправедливостью полуклассической модели. Ряд подобных эффектов иллюстрируется кривыми на фиг. 14.3.

Эффект де Гааза — ван Альфена превратился в мощное средство исследования поверхности Ферми в значительной мере благодаря работам Шенберга; описанная им история изучения этого явления [2] весьма интересна и поучительна. Для измерения осцилляций применяются главным образом два основных метода. Один из них основан на том, что на намагниченный образец в поле

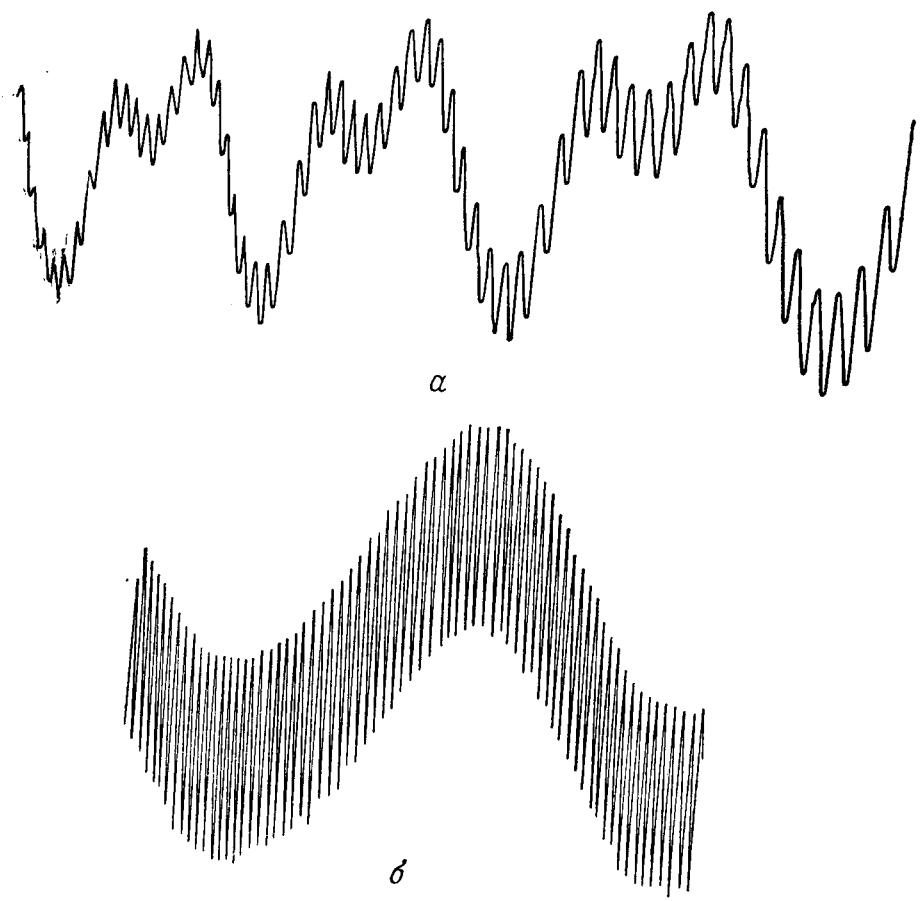
---

[1]) Правила квантования движения электрона с произвольным законом дисперсии в магнитном поле (14.13) были сформулированы И. М. Лифшицем в 1950 г. Их называют правилами Лифшица — Онсагера. Полная теория эффекта де Гааза — ван Альфена построена И. М. Лифшицем и А. М. Косевичем [16*]. — *Прим. ред.*

[2]) Когда намагниченность линейно зависит от поля, нет необходимости различать M/H и $\partial M/\partial H$. Здесь же, однако (как и при рассмотрении критических явлений в гл. 33), решающую роль играют нелинейные эффекты. В настоящее время принято в таких случаях определять восприимчивость как $\partial M/\partial H$.



Фиг. 14.1. Результаты эксперимента де Гааза и ван Альфена [1].
Намагниченность одного грамма висмута, деленная на поле, представлена как функция поля для кристалла, ориентированного так, что поле H перпендикулярно (*1*) и параллельно (*2*) бинарной оси. $T = 14{,}2$ К.



Фиг. 14.2. Осцилляции де Гааза — ван Альфена в рении (*а*) и в серебре (*б*). (С любезного разрешения А. С. Джозефа.)

действует крутящий момент [1]), пропорциональный магнитному моменту. В этом методе просто измеряют колебания углового положения подвешенного на нити металлического образца при изменении напряженности магнитного поля и, следовательно, при изменении величины намагниченности $M(H)$. Для измерений в сильных полях более удобен второй метод, в котором измеряют напряжение, наводимое в окружающей образец катушке (датчике) при приложении импульса поля [2]). Поскольку напряжение пропорционально величине $dM/dt = (dM/dH) \times (dH/dt)$, таким способом можно измерять осцилляции восприимчивости как функции поля.

Еще до того, как Онсагер нашел ключ к теории эффекта де Гааза — ван Альфена для блоховских электронов, Ландау [3]) дал объяснение таких осцилляций в теории свободных электронов. Согласно его объяснению, осцилляции являются прямым следствием квантования замкнутых электронных орбит в магнитном поле, т. е. представляют собой непосредственно наблюдаемое проявление чисто квантового эффекта. Интерес к эффекту де Гааза — ван Альфена и его значение возросли еще больше, когда Онсагер [4] установил, что период осцилляций определяется удивительно простым соотношением:

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c}\frac{1}{A_e} \tag{14.1}$$

где A_e есть любая экстремальная площадь поперечного сечения поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной магнитному полю.

Некоторые экстремальные площади показаны на фиг. 14.4. Если ось z параллельна магнитному полю, то площадь поперечного сечения поверхности Ферми на высоте k_z есть $A(k_z)$, а экстремальные площади A_e — это значения $A(k_z)$ при тех k_z, для которых $dA/dk_z = 0$. (Таким образом, максимальное и минимальное поперечные сечения относятся к числу экстремальных.)

Поскольку при изменении направления магнитного поля в игру вступают другие экстремальные площади, таким путем можно измерить все экстремальные площади сечений поверхности Ферми. Часто такой информации достаточно, чтобы восстановить по ней реальную форму поверхности Ферми. Однако в действительности задача может оказаться сложной, ибо, когда в определенных направлениях имеется более одной экстремальной орбиты или когда существует несколько частично заполненных зон, происходит наложение нескольких периодов. Вместо того чтобы пытаться непосредственно определить геометрию поверхности по экспериментальным данным, во многих случаях легче вначале угадать, какова поверхность Ферми (используя, например, приближенные расчеты зонной структуры), а затем уточнять эту догадку, сопоставляя ее с экспериментальными данными.

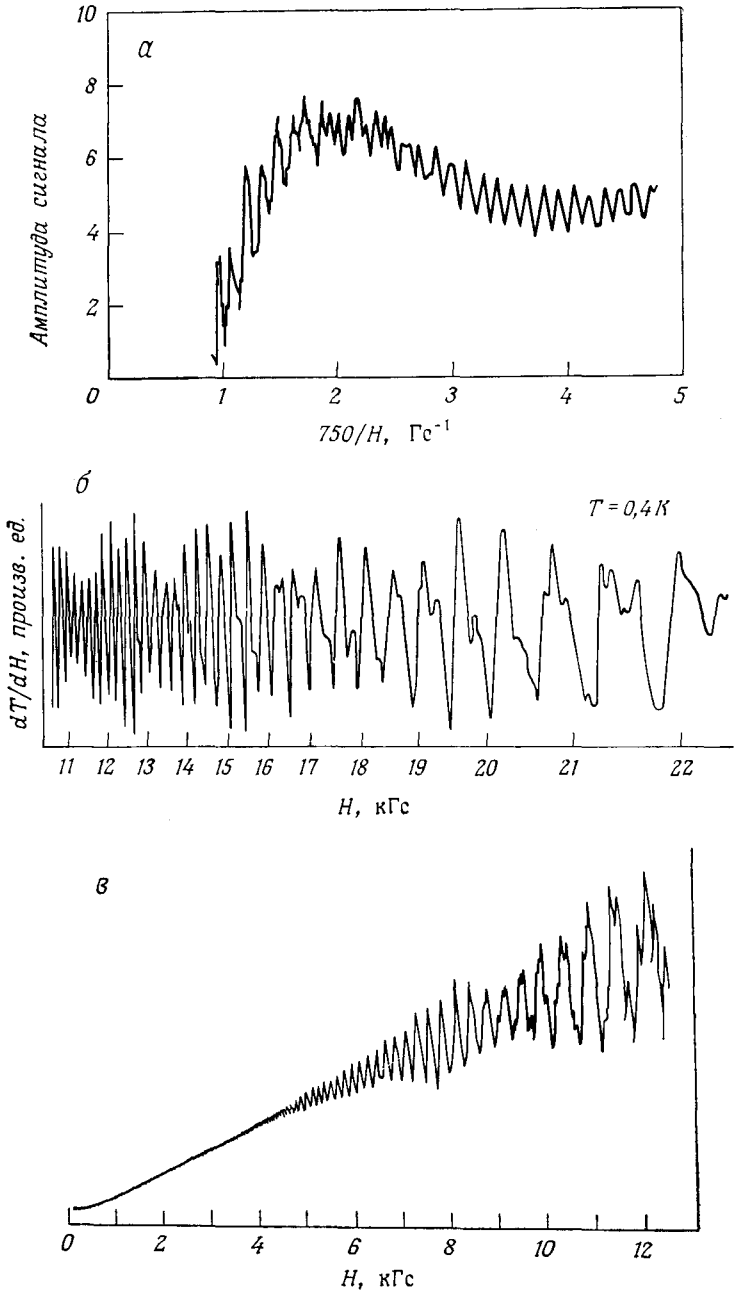
Справедливость выражения (14.1) доказывается с помощью простых, но удивительно смелых рассуждений. Объяснение не может быть классическим, поскольку, согласно теореме Бора и ван Левен (см. гл. 31), никакие свойства

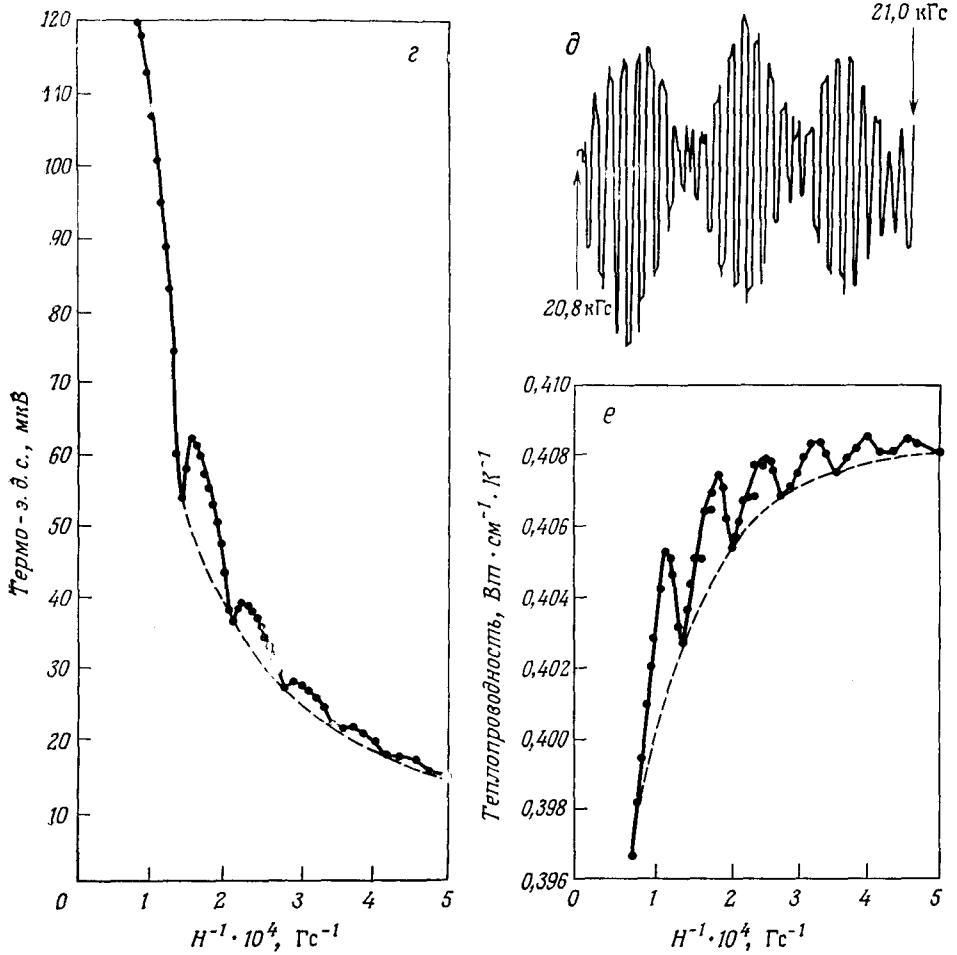
---

[1]) Крутящий момент существует лишь в том случае, когда намагниченность не параллельна полю. Поскольку эффект нелинеен, это условие обычно выполняется, исключая случаи, когда поле направлено по определенным осям симметрии.

[2]) Поле в импульсе, конечно, меняется медленно по сравнению с временем релаксации металла, так что намагниченность все время находится в равновесии с мгновенным значением поля.

[3]) См. статью Ландау [3], опубликованную в 1930 г. Обратите внимание на эту дату. Ландау предсказал осцилляции, не зная про эксперимент де Гааза и ван Альфена, но полагал, что на практике нельзя создать магнитное поле, достаточно однородное для их наблюдения (см. задачу 3).

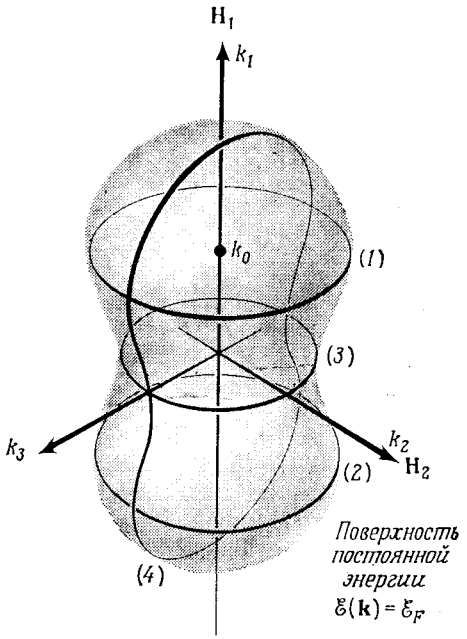

а
Амплитуда сигнала
10
8
6
4
2
0
1
2
3
4
5
750/H, Гс⁻¹
б
T = 0,4 K
dT/dH, произв. ед.
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
H, кГс
в
0
2
4
6
8
10
12
H, кГс



Фиг. 14.3. Некоторые эффекты, при которых наблюдаются осцилляции (самым известным примером служит эффект де Гааза — ван Альфена).

а — поглощение звука в вольфраме (Джонс и Рейн [5]);
б — зависимость величины dT/dH от поля в сурьме (Маккомб и Сейдел [5]);
в — зависимость магнетосопротивления галлия от поля при 1,3 К;
г — термо-э. д. с. в висмуте при 1,6 К [7];
д — осцилляции, сопровождающие эффект Пельтье в цинке [6];
е — теплопроводность висмута при 1,6 К [7].

находящейся в тепловом равновесии классической системы не могут зависеть от магнитного поля. Этот мощный результат справедлив и для полуклассических систем (определенных в гл. 12 и 13), поэтому в случае эффекта де Гааза — ван Альфена полуклассическая модель несомненно непригодна. С таким положением вещей мы сталкиваемся каждый раз, когда, согласно полуклассической теории, проекция траектории электрона на плоскость, перпендикулярную полю, представляет собой замкнутую орбиту. Если это имеет место (что часто бывает), то энергия движения, перпендикулярного полю **H**, квантуется. Чтобы найти соответствующие уровни энергии, необходимо в принципе вернуться к уравнению Шредингера для электрона в периодическом кристаллическом потенциале в присутствии магнитного поля. Полное решение такой проблемы представляет исключительно сложную задачу, которую удается довести до конца лишь в простом случае свободных электронов в магнитном поле (т. е. для нулевого периодического потенциала). Ниже мы лишь приводим результаты для случая свободных электронов; вывод их можно найти в любом стандартном учебнике [1]). Эти результаты будут использованы только для пояснения и подтверждения гораздо более общей, но менее строгой теории магнитных уровней в периодическом потенциале, предложенной Онсагером.



Фиг. 14.4. Примеры различных экстремальных орбит.
Для поля **H**, направленного по оси k_1, орбиты *1* и *2* представляют собой максимальные экстремальные орбиты, а *3* — минимальная экстремальная орбита. Когда поле направлено по оси k_2, имеется только одна экстремальная орбита *4*.

СВОБОДНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Орбитальные [2]) уровни энергии электрона в кубическом ящике со сторонами длиной L, параллельными осям x, y и z, в присутствии направленного по оси z постоянного однородного магнитного поля H определяются двумя квантовыми числами, ν и k_z:

$$\mathscr{E}_\nu(k_z) = \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 + \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c, \tag{14.2}$$

$$\omega_c = \frac{eH}{mc}$$

[1]) См., например, учебники Ландау и Лифшица [8] или Пайерлса [9]. Книга Пайерлса содержит более удачное обсуждение довольно тонкого пространственного граничного условия. Для нахождения энергетических уровней задачу путем простого преобразования сводят к задаче об одномерном гармоническом осцилляторе.

[2]) Выражение (14.2) не включает в себя энергию взаимодействия между полем и спином электрона. Мы рассмотрим значение этого добавочного члена ниже, а пока будем пренебрегать им.