

Неделя 4. Зонная структура.

Здесь приводятся решения задач для разбора на семинаре для лекционного потока ФОПФ, 6 семестр, 2017-2018 уч.год. О замеченных опечатках, ошибках и неточностях просьба сообщать В.Н.Глазкову vglazkov@yandex.ru

Оглавление

Задача 3.1.....	1
Задача Т.4.1	2
Задача 3.4.....	4
Задача 3.35.....	5

Задача 3.1

При сближении атомов происходит перекрытие волновых функций валентных электронов, которые получают возможность двигаться по кристаллу благодаря туннельному эффекту. При этом N стационарных атомных уровней расщепляются в полосу (зону), содержащую N квазинепрерывных (при $N \gg 1$) стационарных уровней. Считая, что в атоме электрон находится в одномерной прямоугольной потенциальной яме шириной $a = 2 \text{ \AA}$ на глубине, равной энергии ионизации $U_0 = 10 \text{ эВ}$, а ширина барьера, разделяющего ямы, $d = a$, оценить ширину зоны. Формально ширина зоны может быть оценена, как уширение уровня энергии электрона при туннелировании в соседнюю яму. Учтите, что при слабом перекрытии волновая функция электрона в кристалле является линейной комбинацией атомных волновых функций.

Комментарий: В принципе, задача о спектре электронов в одномерной цепочке прямоугольных потенциальных ям может быть решена и строго — это приближение модели Кронига-Пени. Постановка задачи и результат модели Кронига-Пенни для цепочки прямоугольных ям рассматриваются в лекционных материалах.

Решение:

Для одиночной потенциальной ямы с уровнем на глубине 10 эВ затухание волновой функции под барьером описывается экспонентой типа $e^{-\kappa x}$, где $\kappa = \sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2}} = 1.6 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1} = \frac{1}{0.6 \text{ \AA}}$.

Таким образом, расстояние 2 Å между ямами можно считать достаточно большим и перекрытие волновых функций — слабым. Это соответствует приближению сильной связи, которое может быть последовательно решено в рамках теории возмущений. В этой задаче предлагается сделать оценку для ширины образующейся зоны.

Сделанная оценка позволяет считать туннелирование достаточно маловероятным и пользоваться для оценки квазиклассической формулой для проницаемости барьера:

$$D \simeq \exp\left(-2 \frac{\sqrt{2mU_0}}{\hbar} \times \frac{d}{2}\right),$$

здесь ширина барьера взята равной половине расстояния

между ямами. Это соответствует тому, что для точной волновой функции электрона в цепочке ям плотность вероятности обнаружить электрон уменьшается от стенки ямы до середины интервала между ямами, а потом симметрично нарастает. То есть, электрону достаточно

«проникнуть» на половину интервала между ямами.

Проницаемость надо умножить на характерную частоту «ударов о стенки ямы»

$$v = \frac{V}{a} = \frac{p}{m a} \simeq \frac{\hbar}{m a^2} .$$

Здесь мы воспользовались соотношением неопределённости чтобы

связать характерный импульс частицы в основном состоянии с её масштабом локализации. Эта оценка также приближенная, строго говоря, её можно использовать, если длина волны де Бройля частицы в яме много меньше, чем расстояние между стенками — представление об ударах о стенку осмысленно, только если частица может быть локализована на размере много меньшим ширины ямы. Это же условие необходимо для того, чтобы при задаче о туннелировании использовать оценку из задачи о барьере. Для основного состояния (в котором длина волны де Бройля *больше* размера ямы) эта оценка заведомо неточна.

Для оценки искомого размытия уровня по соотношению неопределённости для энергии получаем: $\Delta E \simeq \frac{\hbar}{\tau} = \hbar v \simeq \frac{\hbar^2}{m a^2} \exp\left(-\frac{\sqrt{2m U_0}}{\hbar} d\right) \approx 200 \text{ мэВ}$ (численный ответ немного отличается от приведённого в задачнике).

Задача Т.4.1

Оценить, с точки зрения зонной структуры будут ли диэлектриком или металлом следующие вещества: медь, алмаз, висмут.

Комментарий: Задача иллюстрирует простейшую (фактически, одномерную) модель заполнения зон электронами. Эта упрощённая модель априорно считает, что перекрытия зон (перекрытия разных ветвей спектра по энергии) нет. В реальных кристаллах это не всегда так: как покажет решение, эта простая модель для висмута даст неправильное предсказание. Более того, для алмаза мы получим правильное предсказание модели, но реальная зонная структура алмаза устроена гораздо сложнее.

Решение:

Для решения задачи нужна дополнительная информация о структуре решёток этих элементов и о количестве валентных электронов для соответствующих элементов. Решётка алмаза это ГЦК решётка (период 3.57 \AA) с базисом из двух атомов. Кристаллическая решётка меди тоже ГЦК (период 3.61 \AA), но с единственным атомом в базисе (поэтому иногда говорят, что в кристалле меди атомы меди образуют плотно упакованную кубическую решётку). Решётка висмута (в его основной структурной модификации) — ромбоэдрическая (длина трансляции 4.75 \AA , угол 57.2°) с базисом из двух атомов. Кристаллическая структура алмаза, меди и примитивная ячейка висмута показаны на рисунке 1.

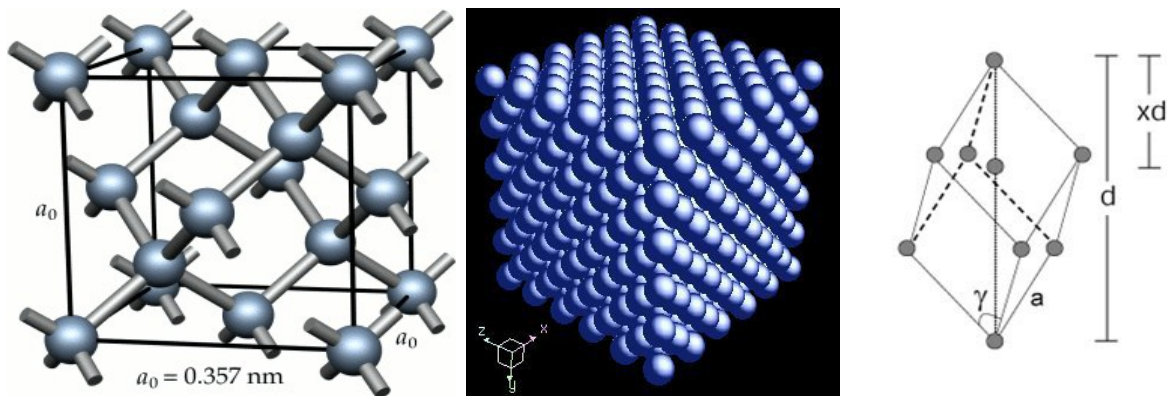


Рисунок 1 Слева направо: кристаллическая структура алмаза, меди и элементарная ячейка висмута

В кристалле спектр электронов меняется — на границе зоны Бриллюэна должна зануляться составляющая групповой скорости, нормальная к границе. В результате непрерывный спектр свободных электронов $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ разбивается на ветви, разрывы между которыми образуют запрещённые зоны. В трёхмерном случае разные ветви спектра могут перекрываться по энергии. Кроме того, при формировании зон из p и d электронов зонная структура может частично сохранять вырождение по проекции момента импульса, «унаследованное» от электронов.

В представлении приведённой зонной схемы все ветви могут быть отображены в первую зону Бриллюэна. Объём первой зоны Бриллюэна равен $(2\pi)^3/V_{\text{прим}}$, где $V_{\text{прим}}$ — объём примитивной элементарной ячейки. При периодических граничных условиях на одно уникальное состояние в k-пространстве приходится объём $(2\pi)^3/V$, где V — объём кристалла. С учётом спинового вырождения получаем, что на каждой ветви энергетического спектра есть $(2V)/V_{\text{прим}} = 2N_{\text{прим}}$ уникальных состояний для электронов, где $N_{\text{прим}}$ — число примитивных ячеек в образце. Отметим, что ровно такой же ответ получился бы и для двумерного и одномерного случая.

Заполнение зонной структуры электронами однозначно связано с классификацией металл-диэлектрик. Если в веществе имеются частично заполненные зоны, то слабое электрическое поле сможет перераспределить электроны и возникнет ток, то есть это металл. Если все зоны полностью заполнены и есть запрещённая зона, отделяющая полностью заполненные зоны от свободных, то перестройка распределения электронов по зонам приобретает конечную «цену» — необходимо сообщить электрону энергию, равную ширине запрещённой зоны, слабое поле не может вызвать ток носителей, и мы имеем дело с диэлектриком.

Таким образом, с точки зрения зонной картины в её простейшей интерпретации, при нечётном числе валентных электронов на примитивную элементарную ячейку вещество будет металлом, чётном — диэлектриком. Это простое рассуждение предполагает, что энергетические зоны (ветви спектра) заполняются поочередно (не перекрываются), что вообще говоря неверно в реальных соединениях, где перекрытие зон является скорее правилом, чем исключением.

Однако, вывод о том, что при нечётном числе валентных электронов на примитивную ячейку будет получаться металл оказывается верен и при учёте возможных усложнений зонной структуры.

В итоге:

- Медь – один валентный электрон на примитивную ячейку — металл.
- Алмаз – 2 четырехвалентных атома на примитивную ячейку, т.е. 8 электронов – диэлектрик.¹
- Висмут представляет из себя более сложный пример. На атом приходится 5 валентных электронов, 2 атома на ячейку, т.е. 10 электронов на примитивную ячейку – в рамках простой модели висмут должен быть диэлектриком, но две верхние энергетические зоны (проводимости и валентная) перекрываются и висмут оказывается полуметаллом.

Задача 3.4

Металлический натрий кристаллизуется в ОЦК решётку с расстоянием между ближайшими атомами $d=0.37$ нм. Найти среднюю кинетическую энергию электронов, предполагая их закон дисперсии квадратичным.

Решение:

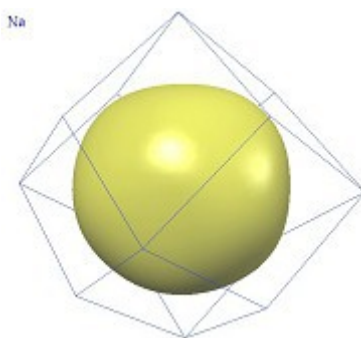


Рисунок 2: Поверхность Ферми для натрия. Многогранник на рисунке показывает границы первой зоны Бриллюэна. Рисунок с сайта <http://nuclphys.sinp.msu.ru/solidst/physmet5a.htm>.

Кубическая ячейка ОЦК решётки не является примитивной и содержит два эквивалентных атома — центральный и угловой. Поэтому расстояние между ближайшими атомами в условии это половина главной диагонали куба и $d = \sqrt{3a^2}/4 = a\sqrt{3}/2$.

¹ Хотя предсказание для алмаза оказывается правильным, его реальная зонная структура сложнее (см., например, <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Diamond/bandstr.html>) и похожа на зонную структуру кремния, обсуждаемую на лекции про полупроводники. Электронная конфигурация второй оболочки атома углерода $2s^2 2p^2$, но s-орбиталь в окружении подходящей симметрии гибридизуется с тремя p-орбиталями (так называемая sp^3 -гибридизация). В изолированном атоме sp^3 орбиталь четырёхкратно вырождена по энергии и способствует образованию химических связей в направлении на вершины тетраэдра (как и происходит в алмазе). Если как первый шаг к построению кристаллической структуры рассмотреть пару атомов в примитивной ячейке, то взаимодействие атомов расщепит получающийся для двух атомов 8-кратно вырожденный уровень на две группы по 4 уровня. При дальнейшем объединении в кристалл эти группы уровней sp^3 орбиталей расщепляются в зоны, описываемые поверхностями $\varepsilon(\vec{k})$ в первой зоне Бриллюэна. При этом нижняя зона из верхней группы не пересекается с зонами, образующимися из нижней группы. В результате валентная зона алмаза формируется *четырьмя* пересекающимися по энергии поверхностями $\varepsilon(\vec{k})$, все из которых и окажутся заполнены имеющимися восемью sp^3 электронами на примитивную ячейку. Для сведения отметим, что ширина запрещённой зоны в алмазе составляет около 5.5 эВ.

Из того, что закон дисперсии квадратичный, следует, что поверхность Ферми предлагается считать сферической (для щелочных металлов оправдано, см. рисунок 2).

Натрий является элементом первой группы, то есть в нём имеется один валентный электрон на атом. Значит в «море» электронов проводимости будет попадать по два электрона от каждой ячейки объёмом a^3 . Электронные состояния двукратно вырождены по спину.

Посчитаем какой должен быть импульс Ферми при такой концентрации электронов:

$$2 \times \frac{4\pi}{3} p_F^3 \times \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{2}{a^3} .$$

Получаем:

$$p_F = \frac{\sqrt{3}}{2d} \times \hbar (6\pi^2)^{1/3} .$$

В задаче спрашивается про среднюю энергию, которая, как известно из задачи 3.13, есть 3/5 от фермиевской. Окончательно получаем ответ:

$$\langle E \rangle = 0.6 \frac{3\hbar^2}{8d^2m} (6\pi^2)^{2/3} \approx 1.9 \text{ эВ} .$$

Задача 3.35

Проводимость высокотемпературных сверхпроводников обусловлена электронами, движущимися по плоской квадратной атомной решётке с периодом a . Закон дисперсии электронов $E(k) = -\epsilon_0(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$. Считая, что каждый атом отдаёт в зону проводимости один электрон, нарисовать как выглядит область заполненных электронных состояний в k -пространстве (поверхность Ферми) в первой зоне Бриллюэна и найти её площадь. Найти также распределение скоростей электрона на ферми-поверхности. Считать, что зона проводимости построена из атомных s -состояний.

Комментарий: Высокотемпературными сверхпроводниками (ВТСП) называют различные соединения, которые демонстрируют переход в сверхпроводящее состояние при температурах выше ориентировочно 40К. Это связано с тем, что теория «обычных» сверхпроводников (теория БКШ, о которой вкратце будет упоминаться в соответствующих разделах курса) устанавливает некоторые ограничения на температуру перехода, не позволяя механизмам «обычной» сверхпроводимости привести к переходу в сверхпроводящее состояние при температуре выше 20-30 К.

Среди ВТСП-соединений есть несколько систем соединений меди (купратов), таких как $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ ($\text{max } T_c = 92 \text{ K}$), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($\text{max } T_c = 93.7 \text{ K}$), $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($\text{max } T_c = 42 \text{ K}$). Все эти соединения формируют трёхмерные кристаллические структуры, в которых слои меди (точнее, слои меди и кислорода) формируют двумерные плоскости (рисунок 3). Хотя общепринятой теории сверхпроводимости в ВТСП не существует, многие считают, что природа высоких значений температуры перехода в сверхпроводящее состояние связана именно с этими двумерными слоями. В задаче предлагается рассмотреть электронную структуру именно такого двумерного слоя.

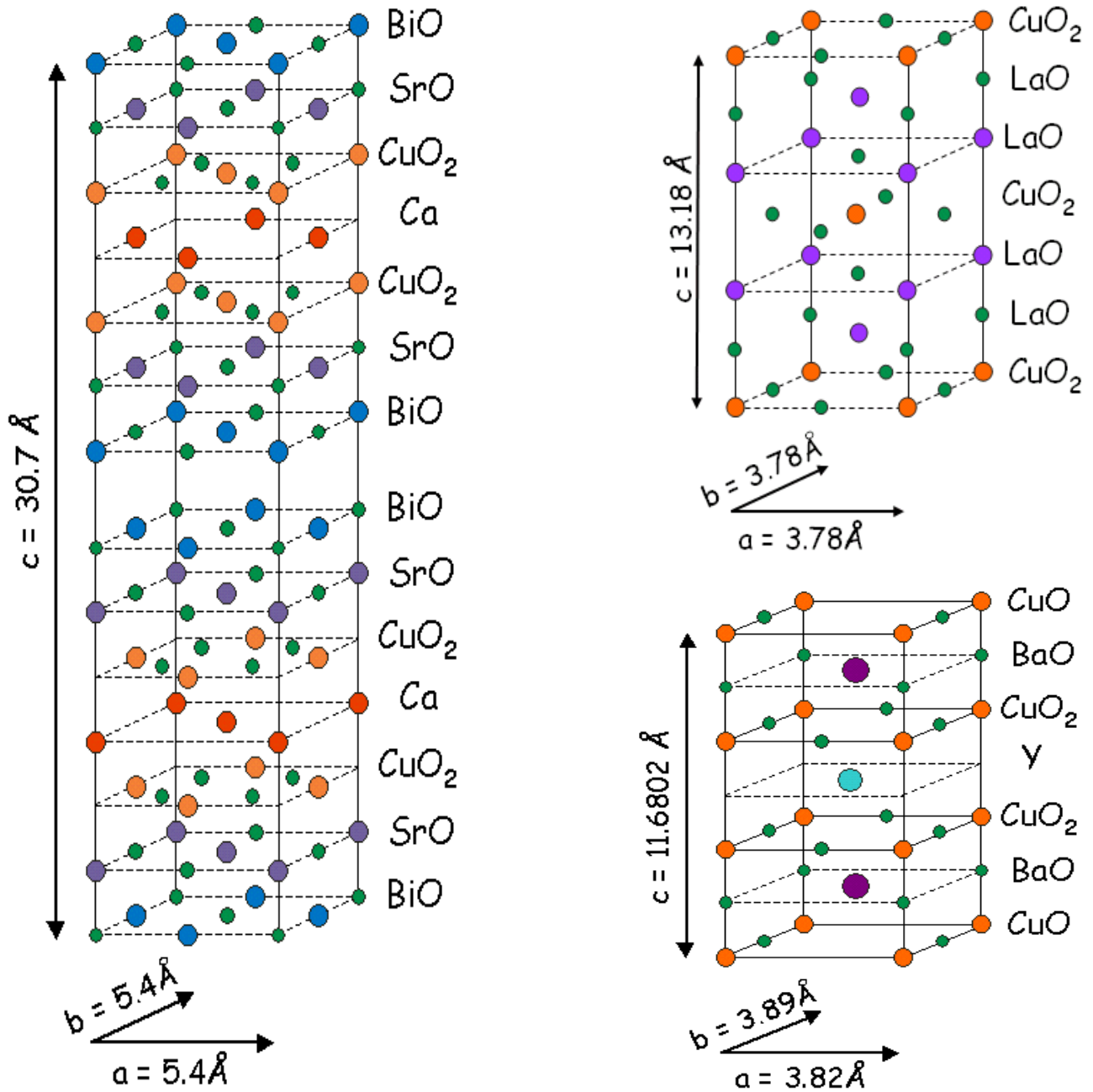


Рисунок 3 Схемы элементарной ячейки ВТСП-соединений. Слева: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, справа-вверху: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, справа-внизу: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Рисунки с сайта <http://hoffman.physics.harvard.edu/materials/Cuprates.php>

Решение:

Задача разобрана в задачнике, далее приводится краткое решение.

Для плоской квадратной решётки с периодом a обратная решётка также двумерная квадратная, её период $\frac{2\pi}{a}$. Первая зона Бриллюэна будет также иметь форму квадрата

$-\frac{\pi}{a} < k_{x,y} < \frac{\pi}{a}$. Спектр электронов, данный в условии, показан графически на рисунке 4.

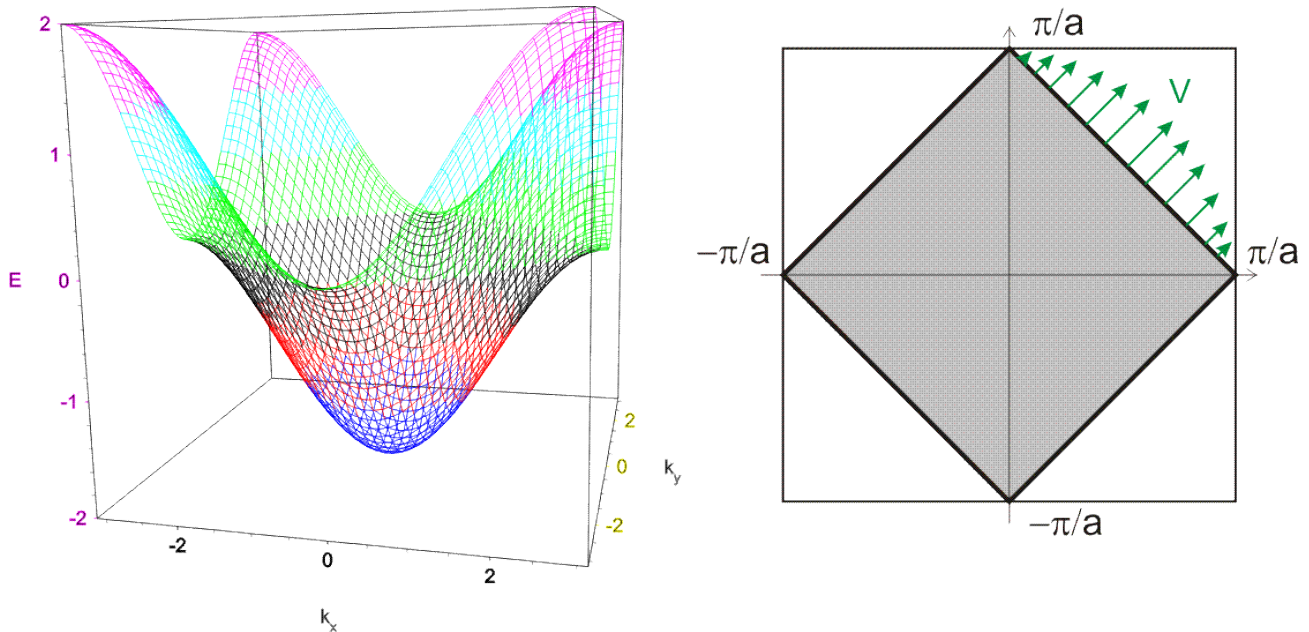


Рисунок 4: К задаче 3.35. Слева: Спектр электронов. Справа: поверхность Ферми и схема поля скоростей на поверхности Ферми. Поле скоростей показано только в положительном квадранте.

Полное число электронных состояний в первой зоне Бриллюэна равно удвоенному числу примитивных ячеек. В нашем случае на каждую примитивную квадратную ячейку приходится один электрон. Следовательно, будет заполнена ровно половина состояний в первой зоне Бриллюэна. Таким образом, задача о поиске поверхности Ферми (в двумерном случае это некоторый контур на двумерной обратной решётке) сводится к поиску изоэнергетической кривой $E = const$, которая разделит на равные по площади части первую зону Бриллюэна.

По виду спектра можно предположить, что контур $E=0$ будет этому свойству удовлетворять. Это можно проверить непосредственным построением, а можно отметить некоторую симметрию спектра: для $k_{x,y} > 0$ $E(k_x, k_y) = -E\left(\frac{\pi}{a} - y_0, \frac{\pi}{a} - x_0\right)$, откуда следует, что площади части первой зоны Бриллюэна, над которыми $E > 0$ и $E < 0$, равны.

В квадранте $k_{x,y} > 0$ поверхность Ферми описывается прямой $k_y = \frac{\pi}{a} - k_x$. Для вычисления скорости (групповой скорости) на поверхности Ферми действуем по определению:

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} = \frac{\epsilon_0}{\hbar} \begin{pmatrix} \sin k_x \\ \sin k_y \end{pmatrix} = \frac{\epsilon_0 \sin k_x}{\hbar} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Графически этот результат показан на рисунке. В других квадрантах поле скоростей устроено симметричным образом. Групповая скорость, как градиент энергии в k -пространстве, естественно, оказывается перпендикулярна изоэнергетической поверхности Ферми. Поэтому также естественно обращение групповой скорости в ноль в «углах» ферми-поверхности, так как при ненулевом значении скорости получилось бы противоречие ответов для двух смежных «граней» поверхности Ферми.