

14 Kovy vs. izolanty

Cieľom tejto prednášky je vysvetliť, prečo niektoré materiály sú dobrými vodičmi elektrického prúdu a iné nie.

Semiklasická dynamika Blochových elektrónov

Pojem Blochových elektrónov je užitočný pri štúdiu základného stavu a rovnovážnej termodynamiky ideálnych kryštálov. Pri štúdiu dynamiky elektrónov, t.j. pri skúmaní premiestňovania elektrónov pod vplyvom vonkajších polí, však tento pojem nie je bezprostredne použiteľný, pretože Blochove vlnové funkcie zodpovedajú úplne delokalizovaným elektrónom, ktoré sú “všade a nikde”. Aby sme mali do činenia s viac-menej lokalizovanými elektrónmi, je potrebné vytvoriť tzv. vlnové balíky.

Vytvorme teda vlnový balík z Blochových funkcií pásu n okolo vlnového vektora $\mathbf{k}$. Nech vlnový balík je lokalizovaný v oblasti $\Delta x \gg a$, kde a je mriežková konštanta. Potom hybnosť možno určiť s nepresnosťou $\Delta k \sim 1/\Delta x \ll 2\pi/a$. Inými slovami, v porovnaní s rozmerom Brillouinovej zóny dostaneme veľmi presne určenú hybnosť. Štandardným postupom možno ukázať, že grupovú rýchlosť balíka (t.j. rýchlosť premiestňovania ťažiska balíka) udáva výraz

$$\mathbf{v}_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (1)$$

Pripomínáme, že vo všeobecnosti $\mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \neq \hbar \mathbf{k}/m$, ba dokonca $\mathbf{v}_{n\mathbf{k}}$ nemusí mať ani smer zhodný s $\mathbf{k}$.

Analýzou časovo závislej Schrödingerovej rovnice pre vlnový balík sa dá ukázať, že pre dostatočne slabé aplikované polia možno dynamiku vlnových balíkov popísať nasledovnou rovnicou:

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \quad (2)$$

kde náboj elektrónu sme označili $-e$. Táto rovnica má tvar Newtonovej pohybovej rovnice. Všeobecná pohybová rovnica obsahuje okrem uvedených členov aj poľom indukované prechody zo študovaného pásu n do iných pásov. V limite slabých polí však medzipásové prechody možno zanedbať.

Rozdiel medzi kovmi a izolantmi

Predpokladajme, že jedoelektrónový hamiltonián sa nezmení pri inverzii času. Potom musí platiť $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(-\mathbf{k})$, t.j. energie časovo invertovaných stavov musia byť totožné. Potom prúdová hustota v stave termodynamickej rovnováhy je

$$\mathbf{j} = \frac{-2e}{\Omega} \sum_{n\mathbf{k}} v_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} = 0,$$

pretože Fermiho-Diracova distribučná funkcia $f_{n\mathbf{k}} = f(\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu)$ je párnou funkciou $\mathbf{k}$, kým grupová rýchlosť $v_{n\mathbf{k}} = \hbar^{-1} \partial \varepsilon / \partial \mathbf{k}$ je nepárnou funkciou $\mathbf{k}$. Hoci vo Fermiho mori sú prítomné pohybujúce sa elektróny, pohyb všetkými smermi je vykompenzovaný a celkový elektrický prúd v rovnovážnom stave je nulový.

Odteraz sa v našich úvahách obmedzíme na diskusiu prípadu s $T = 0$. Aby sme vytvorili stav s nenulovým prúdom povedzme v smere osi $+x$, je potrebné odobrať aspoň jeden z elektrónov s nenulovou zložkou prúdu v smere $-x$ a premiestniť ho do stavu s nenulovou zložkou prúdu v smere $+x$. Teda na vytvorenie stavu s nenulovým prúdom je potrebné dodať do systému energiu. Táto energia musí pochádzať od aplikovaného elektrického poľa. Predpokladajme, že aplikované pole má harmonický priebeh s frekvenciou ω . Potom pole dodáva do vzorky energiu po kvantách $\hbar\omega$.

Nech minimálna energia potrebná na vytvorenie stavu s nenulovým prúdom v danom materiáli je 2Δ . Potom pole s frekvenciou $\hbar\omega < 2\Delta$ nemá dostatočnú energiu na vytvorenie takéhoto stavu.¹ Inými slovami, materiál je pri takýchto frekvenciách nevodivý.

Materiály rozdelíme na vodiče a izolanty podľa toho, či ich vodivosť je konečne veľká alebo nulová v limite malých frekvencií $\omega \rightarrow 0$. Preto ak v danom materiáli $2\Delta > 0$, potom ide o izolant (so zakázaným pásom 2Δ), kým v prípade $2\Delta = 0$ ide o vodič (kov).

Keďže v rámci jedného pásu sú dovolené hladiny rozmiestnené kvázispojito, ak sa Fermiho energia nachádza vnútri pásu povolených energií, potom $\Delta \rightarrow 0$ a skúmaný materiál je kov. Teda kovy sú materiály s Fermiho plochou (t.j. s množinou bodov v $\mathbf{k}$ -priestore, pre ktoré platí $\varepsilon_{n\mathbf{k}} = \varepsilon_F$).

¹Obmedzili sme sa na prípad jednofotónovej absorpcie.

Izolanty vznikajú iba v špeciálnom prípade, kedy v materiáli existujú iba plne obsadené alebo úplne prázdne pásy.² Keďže v každom páse existuje práve jeden $\mathbf{k}$ -bod na Bravaisovu bunku, pásovým izolantom sa môže stať iba materiál s párnym počtom elektrónov v Bravaisovej bunke.³ Na konci tejto prednášky však ukážeme, že kritérium párneho počtu elektrónov nie je postačujúcou podmienkou vzniku izolujúceho stavu, kvôli možnosti tzv. prekryvu pásov.

Vo zvyšku tejto prednášky sa budeme venovať elementárnemu štúdiu Fermiho plôch metódou takmer voľných elektrónov.

Takmer voľné elektróny v 1D

V priblížení takmer voľných elektrónov sa zaujímame o elektróny s dostatočne veľkou kinetickou energiou, pre ktoré možno vplyv periodického potenciálu mriežky zahrnúť v rámci poruchovej teórie.

Neporušeným problémom teda je SchR $H_0\psi(x) = \varepsilon\psi(x)$, kde $H_0 = -\hbar^2 d^2/dx^2$. Predpokladáme, ako je obvyklé, periodické okrajové podmienky $\psi(x+L) = \psi(x)$, kde $L = Na$ je dĺžka vzorky, N je počet Bravaisových buniek a a je mriežková konštanta. Riešením neporušeného problému je systém rovinných vln $|k\rangle$, kde $k = 2\pi n/L$ a n je celé číslo s energiami $\varepsilon_k^0 = \hbar^2 k^2/(2m)$ a vlnovými funkciami $\psi_k(x) = e^{ikx}/\sqrt{L}$.

Za poruchu budeme považovať periodický potenciál $V(x+a) = V(x)$. Štandardná poruchová teória dáva korekcie k vlastnej energii stavu $|k\rangle$ do druhého rádu v tvare

$$\varepsilon_k = \varepsilon_k^0 + \langle k|V|k\rangle + \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle k'|V|k\rangle|^2}{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k'}^0} = \varepsilon_k^0 + V_0 + \sum_{K \neq 0} \frac{|V_K|^2}{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k+K}^0},$$

kde sme v druhej rovnici využili, že maticový element potenciálnej energie $V(x)$ je rovný Fourierovej transformácii $V(x)$

$$\langle k'|V|k\rangle = \frac{1}{L} \int dx V(x) e^{i(k-k')x} = V_{k'-k}$$

a preto je nenulový iba pre $k' - k = K$, kde $K = 2\pi m/a$ je vektor recipročnej mriežky.

Poruchová formula pre ε_k ukazuje, že v prvom ráde poruchovej teórie sú všetky hladiny posunuté o tú istú konštantu V_0 . Takýto triviálny posuv nemení tvar Fermiho plochy ani dynamické vlastnosti systému elektrónov. Netriviálne zmeny spektra vystupujú až v druhom ráde poruchovej teórie podľa V a preto sú nominálne malé. Jedinou výnimkou sú tie k -body, pre ktoré je splnená podmienka

$$\varepsilon_k^0 = \varepsilon_{k+K}^0$$

pre niektorý vektor inverznej mriežky K . Pripomeňme, že rozptyl zo stavu k do stavu $k+K$ je Braggovým rozptylom elektrónov. Teda veľké zmeny spektra možno očakávať pre tie rovinné vlny, ktoré sú Braggovým rozptylom zviazané s rovinnými vlnami s tou istou energiou. V jednorozmernom prípade ide o všetky vektory $K/2$, t.j. celočíselné násobky π/a .

Počítajme teda spektrum elektrónov pre $k \approx -K/2$ kde K je vektor recipročnej mriežky. Očakávame, že pre takto zvolený vlnový vektor budú v rozvoji vlnovej funkcie $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_K c_{k+K} e^{i(k+K)x}$ dominantne zastúpené iba dve komponenty: c_k a c_{k+K} , pretože energia všetkých ostatných rovinných vln je veľmi odlišná. Schrödingerova rovnica sa teda redukuje na nasledujúci problém vlastných čísel matice 2×2 :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_k^0 & V_K^* \\ V_K & \varepsilon_{k+K}^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_k \\ c_{k+K} \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_k \\ c_{k+K} \end{pmatrix}$$

kde sme použili $V_{-K} = V_K^*$. Vlastné energie tejto SchR sú

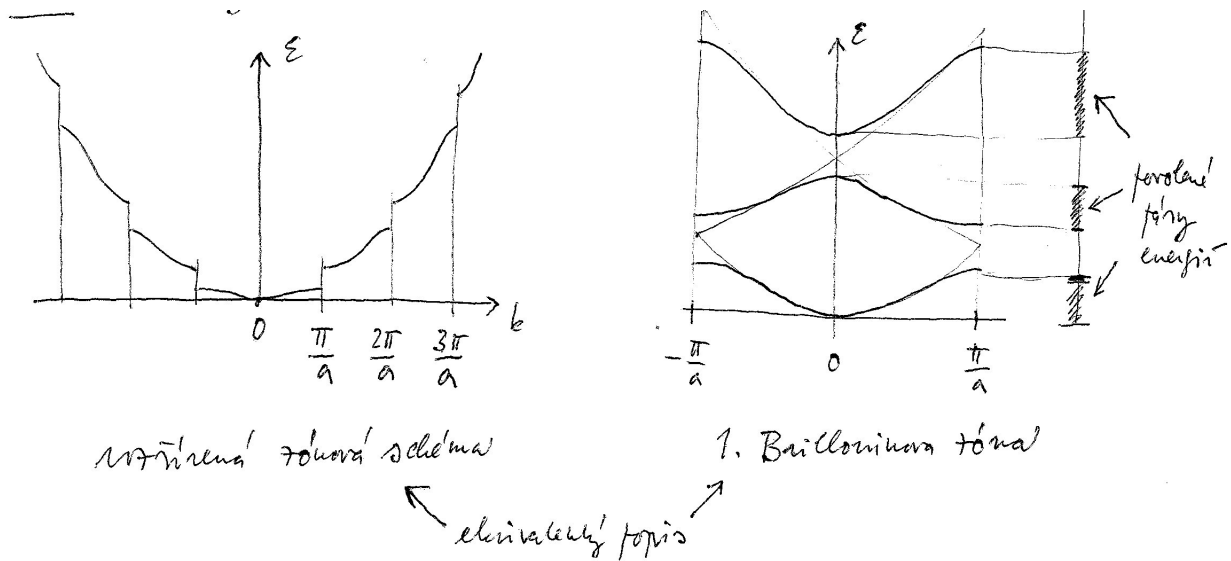
$$\varepsilon_{\pm} = \frac{\varepsilon_k^0 + \varepsilon_{k+K}^0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k+K}^0}{2}\right)^2 + |V_K|^2}$$

Pre $k = -K/2$, t.j. ak je Braggova podmienka presne splnená, sú energie vlastných stavov $\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_{K/2}^0 \pm |V_K|$. Pre ostatné vlnové vektory k je rozdiel medzi hornou a dolnou vetvou $\varepsilon_{\pm}$ ešte väčší. Teda v okolí energie $\varepsilon_{K/2}^0$ vzniká pás zakázaných energií s šírkou $2|V_K|$.

²Takéto materiály nazývame pásovými izolantmi. V prípade silných korelačných efektov sa aj materiál s čiastočne obsadenými pásmi môže správať ako (Wignerov-Mottov-Hubbardov) izolant. Podobne, veľká neusporiadanosť môže spôsobiť lokalizáciu elektrónov, t.j. izolujúce správanie (Andersonov izolant).

³Každý $\mathbf{k}$ -bod môže byť totiž obsadený elektrónmi v dvoch spinových stavoch.

Vzorec pre $\varepsilon_{\pm}$ možno interpretovať nasledovne: dve hladiny ε_k^0 a ε_{k+K}^0 sa pri zapnutí interakcie posunú do dvoch nových hladín a to tak, že energia nižšej hladiny sa zníži a energia vyššej hladiny sa zvýši. (Tzv. odpudzovanie hladín.) Preto spektrum elektrónov v kryštáli vyzerá kvalitatívne ako na obrázku vľavo (spektrum je kreslené na celej reálnej osi k , t.j. v tzv. rozšírenej zóne). Vo fyzike tuhých látok je obvyklé to isté spektrum kresliť iba na intervale $k \in \langle -\pi/a, \pi/a \rangle$ (v tzv. redukovanej zóne), ale s mnohými vetvami.



Obrázok 1: Disperzný zákon pre 1D kryštál

Ako špeciálny príklad uvažujme na záver potenciál $V(x) = 2U \cos(2\pi x/a)$. Nech navyiac $U > 0$. Vlnové funkcie a vlastné energie pre $k = -\pi/a$ sú

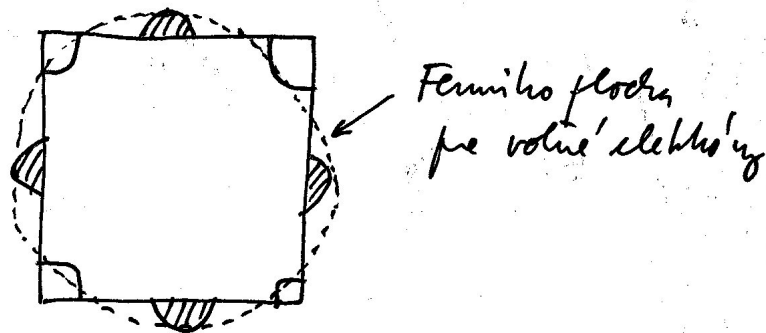
$$\begin{aligned}\psi_+(x) &= \frac{1}{\sqrt{2L}} \left(e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} \right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{\pi x}{a}, & \varepsilon &= \varepsilon_{K/2}^0 + U \\ \psi_-(x) &= \frac{1}{i\sqrt{2L}} \left(e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} \right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{a}, & \varepsilon &= \varepsilon_{K/2}^0 - U\end{aligned}$$

Teda vlastnými stavmi sú stojaté vlny. Energia stavu $\psi_+(x)$ je vyššia ako energia stavu $\psi_-(x)$, pretože pravdepodobnosť výskytu elektrónu $|\psi_+(x)|^2$ je veľká v oblastiach s $V(x) > 0$, kým $|\psi_-(x)|^2$ je veľká v oblastiach s $V(x) < 0$.

Takmer voľné elektróny vo vyšších rozmeroch

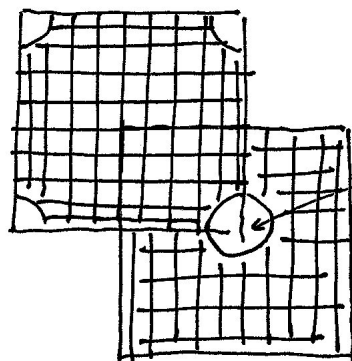
Uvažujme pre jednoduchosť dvojrozmerný prípad. Fermiho plocha pre voľné elektróny je potom kružnica. Pýtame sa, ako sa bude Fermiho plocha deformaovať v prítomnosti slabého periodického potenciálu. Nech Bravaisova mriežka nášho 2D kryštálu je štvorcová. Potom aj recipročná mriežka je štvorcová. Štvorec na obrázku znázorňuje hranice 1. Brillouinovej zóny (1.BZ). Ľahko vidno, že body na tejto hranici sú spojené Braggovými reflexiami s bodmi s tou istou energiou, preto ich energia sa bude meniť najviac. Podľa pravidla o odpudzovaní hladín sa energia stavov vnútri štvorca zníži voči energii stavov vonku štvorca. Elektróny obsadzujú stavy s najnižšou energiou, preto obsadenosť stavov vnútri 1.BZ musí narásť a obsadenosť mimo 1.BZ musí klesnúť oproti Fermiho ploche pre voľné elektróny. Výsledok (v rozšírenej zóne) je na obrázku.

Podobne ako v 1D prípade, aj v 2D prípade je bežné kresliť disperzné zákony a Fermiho plochy v redukovanej zóne, t.j. na oblasti s plochou $(2\pi/a)^2$. Nasledovný obrázok ukazuje, že uvažovaný materiál má 3 Fermiho plochy: jednu dierovú Fermiho plochu (t.j. bublinu neobsadených stavov) a dve elektrónové Fermiho plochy.

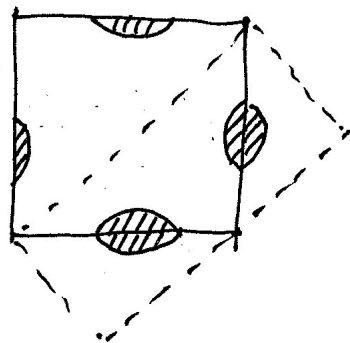


Obrázok 2: 2D Fermiho plocha v rozšírenej zóne

1. Brillouinova zóna:



2. Brillouinova zóna:



Obrázok 3: 2D Fermiho plochy v redukovanej zóne