

## Лекция 12

### Экспериментальные методы исследования поверхности Ферми

Форма ПФ определяет ряд свойств и важных характеристик металлов. Например, постоянная Холла в сильных полях в не скомпенсированных металлах в отсутствие открытых орбит при заданном направлении поля полностью определяется объемом  $k$ -пространства, заключенным внутри дырочной и электронной полостей поверхности Ферми. С формой поверхности Ферми тесно связаны кинетические коэффициенты металла, а также его равновесные и оптические свойства. Сопоставление с экспериментально определенной формой поверхности Ферми является критически важным для оценки достоверности расчетов зонной структуры, базирующихся на тех или иных предположениях.

Ниже рассмотрим основы некоторых из экспериментальных методов. Основным методом исследования поверхности Ферми, с помощью которого получена большая часть информации, является метод, основанный на *эффекте де Гааза - ван Альфена* и на родственных ему эффектах.

**Эффект де Гааза - ван Альфена** (de Haas, van Alphen, 1930,1932гг.) был предсказан Ландау в 1930г. Заключается в осцилляциях магнитного момента, как функции магнитного поля. Эффект наблюдается в чистых образцах, при низких температурах и в сильных полях. Эффект заключается в осцилляциях намагниченности  $M$  как функции магнитного поля  $B$ . Примеры осцилляций  $dHvA$  приведены на рис. 12.1. Согласно теории Ландау, осцилляции могут быть объяснены как следствие квантования замкнутых

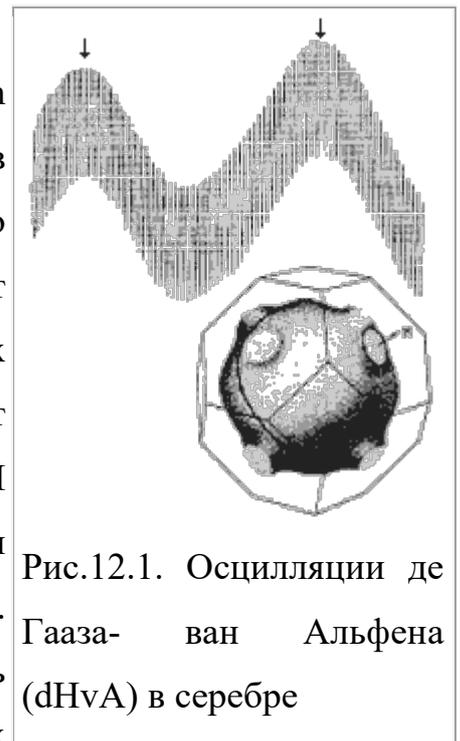


Рис.12.1. Осцилляции де Гааза- ван Альфена ( $dHvA$ ) в серебре

электронных орбит в магнитном поле. Для системы из  $N$ -электронов при абсолютном нуле уровни Ландау заполнены до магнитного квантового числа  $n = s$ , где  $s$ - целое число  $>0$ . Орбиты в следующем уровне  $n = s + 1$  будут частично заполнены. Уровень Ферми будет располагаться на  $s+1$ , если он будет иметь хотя бы один электрон на нем. По мере увеличения магнитного поля  $B$ , электроны будут смещаться на более низкие уровни (поскольку вырождение (11.22)  $D = \rho B$  будет возрастать). При некотором критическом магнитном поле  $B_s$  нет ни одного частично заполненного уровня, уровень  $s+1$  освобождается и уровень Ферми переходит на  $n=s$ , так что полное число электронов

$$sD = s\rho B_s = N \quad (12.1)$$

Соответственно (11.24), полная энергия уровней, которые полностью заполнены

$$U_1 = \sum_{n=1}^s D \hbar \omega_c (n-1/2) = 1/2 D \hbar \omega_c s^2 \quad (12.2)$$

Полная энергия электронов на частично занятом уровне  $s + 1$  равна

$$U_2 = \hbar \omega_c (s+1/2)(N-sD) \quad (12.3)$$

Полная энергия

$$U = U_1 + U_2$$

Зависимость  $U(1/B)$  схематично изображена на рис. 12.2. На этом рисунке нижняя кривая изображает энергию полностью заполненных уровней Ландау,  $U_1$ , верхняя кривая - полную энергию, а затемненная часть отражает вклад частично заполненных состояний. Осцилляции энергии могут быть детектированы по осцилляциям магнитного момента

$$\mu = - \partial U / \partial B \quad (12.5)$$

Осцилляции  $\mu(1/B)$  и есть эффект dHvA. Из (11.20) видно, что осцилляции проходят через равные интервалы в  $1/B$ , так что инкремент составляет

$$\Delta(1/V) = (2 \pi e / \hbar c) 1/S_e, \quad (12.6)$$

где  $S_e$  - согласно теории Онсагера, есть любая экстремальная замкнутая траектория, перпендикулярная  $\mathbf{V}$ . Из измерений  $\Delta(1/V)$  определяют соответствующую площадь  $S_e$ , исходя из которой удастся восстановить форму и размеры поверхности Ферми.

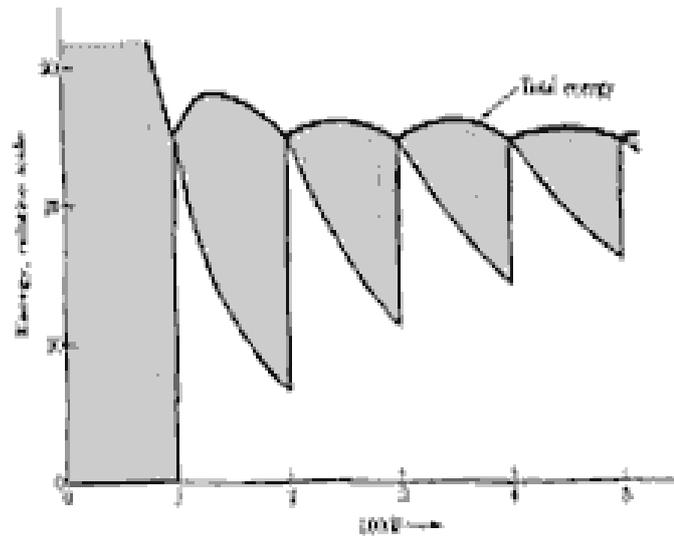


Рис.12.2. Зависимость  $U(1/V)$

**Экстремальные орбиты.** Реакция системы из  $N$ -электронов на магнитное поле исходит из вкладов всех сечений или всех орбит. Но в отклике будут доминировать те орбиты, которые являются равновесными, т.е. устойчивыми к малым отклонениям в  $\mathbf{k}$  (мы имеем дело с пакетом  $\Delta\mathbf{k}$ ). Такие орбиты называют *экстремальными орбитами*. Так при ориентации магнитного поля вдоль оси  $\langle 111 \rangle$  кристаллов благородных металлов, например серебра как на рис. 12.2., выделяются два периода, один из которых соответствует движению по "пузу" поверхности Ферми (малое значение инкремента  $\Delta(1/V)$ ), другое - движению по "шейке" (большое  $\Delta(1/V)$ ). Эти траектории относятся к электронно-подобному типу, поскольку охватывают заполненные состояния. Пример дырочно-подобных электронных экстремальных орбит,

типа "собачьей кости", приведен на рис.12.3. В этом случае траектория охватывает незаполненные состояния, соответственно, энергия состояний внутри контура выше, чем вне его. Этот пример показывает, что эффект dHvA выделяет достаточно сложные экстремальные орбиты.

Качественно выделение экстремальных орбит можно объяснить взаимным гашением фаз: вклады различных неэкстремальных орбит уничтожаются, однако, вблизи экстремумов фазы меняются медленно, фазы не гасятся полностью, и поэтому сигнал от этих орбит не исчезает.

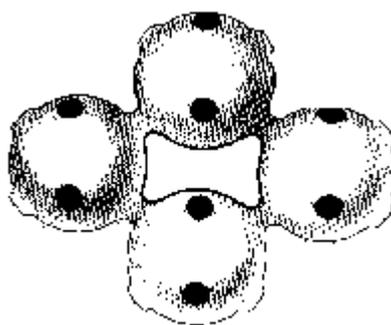


Рис.12.3. Дыркоподобные траектории электронов в благородных металлах

**Аналогичные (методу dHvA) методы.** Среди других методов, аналогичных методу dHvA, наиболее распространен метод, базирующийся на эффекте Шубникова-де Гааза (1930). В этом методе наблюдаются осцилляции электрического сопротивления в магнитном поле.

Осцилляции демонстрируют любые физические величины, связанные с плотностью состояний электронов, например электронная магнитная восприимчивость  $dM/dH$ , магнитострикция, теплоемкость, энтропия и пр.

### **Циклотронный резонанс. Циклотронная масса.**

Метод циклотронного резонанса, так же как и метод аномального скин-эффекта, основан на исследовании затухания микроволнового поля при проникновении его в металл. Строго говоря, в эксперименте здесь определяется не геометрия поверхности Ферми, а "циклотронная масса",

пропорциональная энергетическому градиенту площади поперечного сечения поверхности Ферми  $\partial S/\partial E$ .

Рассмотрим орбиту блоховского электрона с энергией  $E$  в постоянном магнитном поле, лежащую в какой-либо плоскости, перпендикулярной магнитному полю, рис. 12.4.

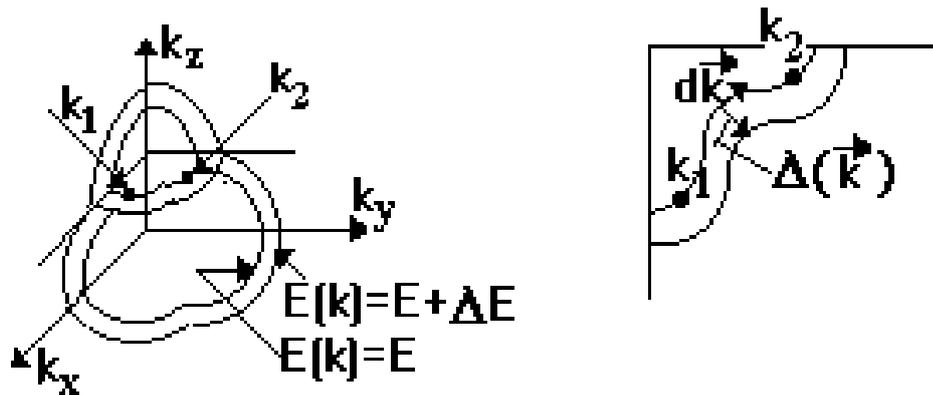


Рис.12.4. Пояснение к выводу соотношения (12.9)

Для прохождения части орбиты в  $\mathbf{k}$ -пространстве между значениями  $k_1$  и  $k_2$  требуется время

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \int_{t_1}^{t_2} dt = \int_{k_1}^{k_2} \frac{dk}{dk/dt}$$

Из уравнения движения  $dv/dt = F/m$  имеем  $\hbar(dk/dt) = F$ , где  $F = (e/c)[vH]$ . Отсюда

$$\frac{dk}{dt} = \frac{eH}{\hbar^2 c} \frac{dE}{dk_{\perp}}$$

и поставив это в последнее уравнение получаем

$$\Delta t = \frac{\hbar^2 c}{eH} \int_{k_1}^{k_2} \frac{dk}{(dE/dk)_{\perp}}$$

Градиент  $dE/d\mathbf{k} \sim \Delta E/\Delta \mathbf{k}$ , где  $\Delta \mathbf{k}$  направлено перпендикулярно траектории (градиент  $dE/d\mathbf{k}$  перпендикулярен изоэнергетической поверхности!), в отличие от  $d\mathbf{k}$ , которое направлено вдоль нее. Т.е.

$$\Delta t \approx \hbar^2 c / (eV \Delta E) \int_{k_1}^{k_2} k dk = (\hbar^2 c / eV) (\Delta S_{1,2} / \Delta E).$$

При  $\Delta E \rightarrow 0$  получаем для замкнутой траектории период движения:

$$T = (\hbar^2 c / eV) [\partial S(E, k_z) / \partial E] \quad (12.9)$$

Для свободных электронов:

$$T = 2\pi / \omega_c = (2\pi mc / eV) \quad (12.10a)$$

Это же выражение может быть использовано для блоховских электронов:

$$T = (2\pi m^* c / eV), \quad (12.10b)$$

где

$$m^* = (\hbar^2 / 2\pi) [\partial S(E, k_z) / \partial E] \quad (12.11)$$

- эффективная циклотронная масса электрона.

В описанном методе условие резонанса достигается в микроволновом диапазоне. При этих частотах имеет место аномальный режим поглощения, когда толщина скин-слоя становится часто меньше длины свободного пробега электронов и меньше размеров орбиты (в  $r$ -пространстве).

### Эффект Азбеля-Канера

Азбель М.Я. и Канер Э.А. (ЖЭТФ, 1956) предложили направить магнитное поле параллельно поверхности, что приводит к геометрии эксперимента, изображенной на рис. 12.5.

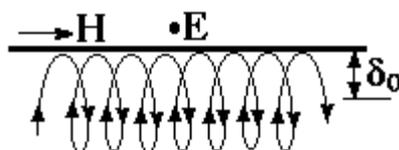


Рис.12.5. Геометрия эффекта Азбеля-Канера

Если ощущаемое электроном электрическое поле имеет одну и ту же фазу при каждом его проходе через скин-слой, то электрон может *резонансно поглощать энергию поля*. При этом период обращения электрона,  $T$ , должен быть кратен периоду колебаний электрического поля,  $T_E$ . С учетом (12.10) и (12.11) имеем  $T = nT_E$ , и

$$1/B = n(2\pi/\hbar^2 c \omega)(1/[\partial S(E, k_z)/\partial E]) \quad (12.12)$$

где  $2\pi/\omega \hbar T_E$ .

Из условия резонанса (12.12) следует, что если изобразить поглощение энергии микроволнового поля как функцию от  $1/B$ , то резонансные пики, отвечающие отдельному циклотронному периоду, будут располагаться через равные промежутки. Отсюда получаем  $\partial S(E, k_z)/\partial E$ . Проблема метода ЦР (также как и метода дГВА состоит в том, что несколько циклотронных масс могут давать парциальный вклад, что усложняет картину осцилляций).

### **Измерение энергетического спектра методом фотоэлектронной эмиссии с угловым разрешением**

Рассмотренные выше методы являются классическими, они широко применялись для восстановления ПФ металлов в 1960-1980гг. Эффект дГВА сохранил свое значение до наших дней и для других целей - как метод измерения термодинамической эффективной массы квазичастиц и спиновой восприимчивости, включающих все многочастичные эффекты. Для восстановления же ПФ и энергетического спектра  $E(\mathbf{k})$  в настоящее время применяется почти исключительно гораздо более мощный метод спектроскопии фотоэлектронов с угловым разрешением (ARPES). Схема установки ARPES приведена на рисунке.

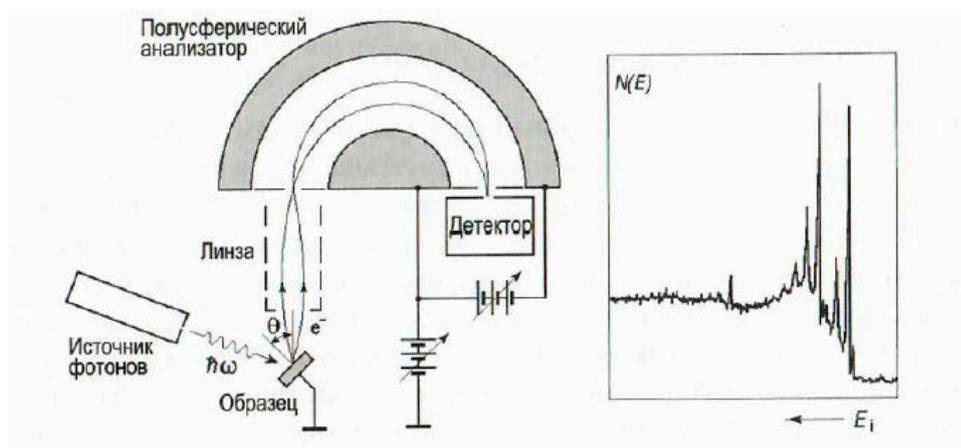


Рис. 12.6 схема установки ARPES

В установке ARPES имеется монохроматический источник фотонов, подающих на образец, который находится в сверхвысоком вакууме. Регистрирующей частью служит полусферический электронный энергоанализатор для регистрации спектра фотоэлектронов.

В фотоэффекте электрон, первоначально находившийся в состоянии с энергией связи  $E_i$ , поглощает фотон с энергией  $\hbar\omega$  и покидает твержое тело с кинетической энергией

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_i - \phi, \quad (12.1)$$

где  $\phi = E_{\text{vac}} - E_F$  - работа выхода материала.

Лабораторным источником УФ фотонов является гелиевая разрядная лампа с микроволновой накачкой. В зависимости от тока разряда лампа генерирует одну из двух интенсивных линий: HeI с энергией фотонов 21,2эВ и HeII – 40.8эВ. Хорошие характеристики - малая ширина линий (23мэВ для HeI и 17мэВ для HeII) позволяют использовать гелиевые газоразрядные лампы без монохроматоров. Более мощным источником ультрафиолета является синхротрон. Источник фотонов в этом случае – это излучение, генерируемое пучком ускоряемых заряженных частиц. Спектр синхротронного излучения представляет собой континуум от нескольких эВ до нескольких кэВ. Используя различные монохроматоры можно выделять фотоны с необходимой энергией. На рисунке 12.7 приведен пример спектра

фотоэмиссии образца в широком диапазоне энергий, от рентгеновского, до УФ.

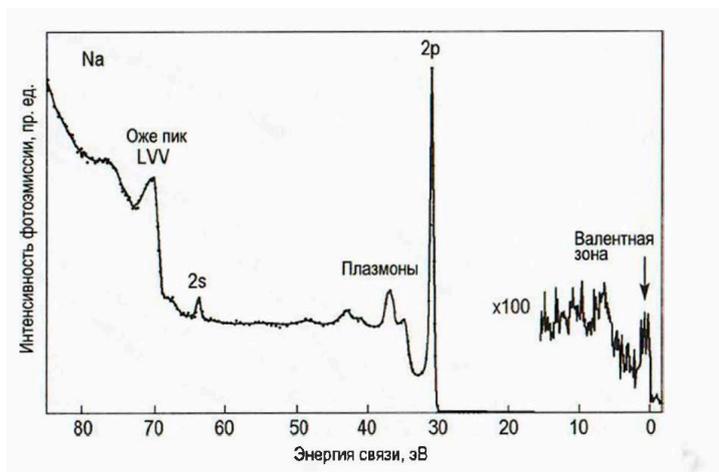


Рис.12.7. Спектр ФЭС образца Na, возбужденного синхротронным излучением с энергией фотонов 100эВ. Указаны Оже-пики и пики плазменных потерь.

Вследствие того, что в УФЭС используются фотоны относительно низких энергий (обычно менее 50эВ), то в фотоэмиссионном процессе происходит возбуждение только уровней энергии валентных электронов.

В ARPES детектируются фотоны, спускаемые только в определенном выбранном направлении. Для решения этой задачи служит полусферический анализатор. Регистрируется не только энергия, но также и волновой вектор электрона, что позволяет определить закон дисперсии поверхностных состояний.

Кинетическая энергия фотоэлектронов может быть записана как

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2 \left( (k_{\perp}^{ex})^2 + (k_{\parallel}^{ex})^2 \right)}{2m}, \quad (12.2)$$

где  $k_{\perp}$   $k_{\parallel}$  - компоненты волнового вектора фотоэлектронов в вакууме параллельно и перпендикулярно поверхности, а индекс “ex” означает, что это волновой вектор свободного электрона, покинувшего образец. Если вектор  $\mathbf{k}^{ex}$  образует угол с нормалью к поверхности, то

$$k_{\parallel}^{ex} = k^{ex} \sin \theta = \sqrt{\frac{2mE_{kin}}{\hbar^2}} \sin \theta \quad (12.3)$$

Для связи с волновым вектором электрона внутри твердого тела  $\mathbf{k}^{in}$  важно, что при прохождении через границу в вакуум сохраняется только параллельная компонента квазиимпульса:

$$k_{\parallel}^{ex} = k_{\parallel}^{in} + G_{hk}, \quad (12.4)$$

где  $G_{hk}$  - вектор двумерной обратной решетки поверхности. Перпендикулярная компонента  $\mathbf{k}$  не сохраняется. В экспериментах, для того, чтобы измерить дисперсионную зависимость  $E_i(\mathbf{k}_{\parallel}^{in})$  вдоль определенного направления на поверхности, измеряют ФЭ спектры как функцию полярного угла  $\theta$ . Для каждого полярного угла из спектра ФЭС определяют энергию связи электрона  $E_i$  и параллельную компоненту волнового вектора, используя соотношения (12.1) – (12.4).

В качестве примера, на рисунке приведена восстановленная зонная структура валентных электронов в сверхпроводнике SnAs.

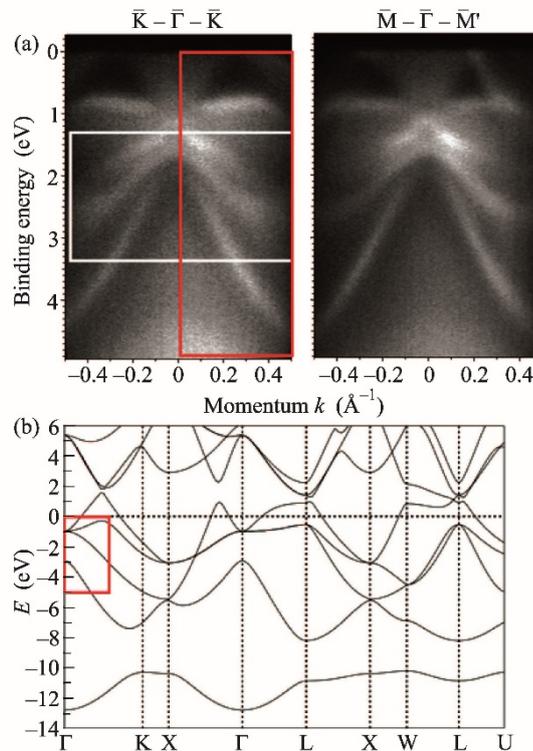


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Дисперсии электронных состояний в SnAs, измеренные в направлениях  $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$  и  $\bar{M} - \bar{\Gamma} - \bar{M}'$  при энергии фотонов 21.2 эВ. (б) – Результаты расчетов электронной зонной структуры SnAs из работы [9]. Красная рамка, вытянутая по оси энергий, показывает область проведения ARPES измерений

## Зонная структура некоторых металлов

### Щелочные металлы

Внутренние электроны конфигурации инертных газов, [Ne] - Na, [Ar] - K и т.д., сильно связаны с ядром, поэтому они дают низколежащие зоны, которые очень узки, полностью заполнены и описываются приближением сильной связи. Вне ионного кора находится один электрон проводимости. Если бы мы считали, что эти электроны ведут себя как свободные, то поверхность Ферми представляла собой сферу радиусом  $k_F$ , которая определялась бы соотношением:

$$\frac{4}{3}\pi k_F^3 DOS = n, \text{ где для 3d-случая } DOS = 2/(2\pi)^3$$

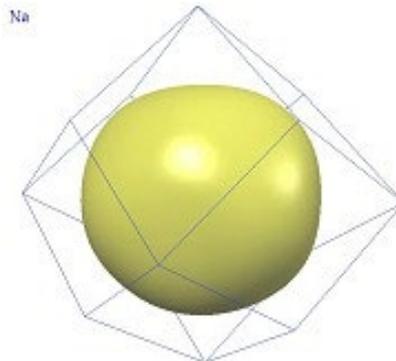
$$\text{Т.е. } k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = 0.62 (2\pi/a), \quad (12.13a)$$

Кратчайшее расстояние от центра зоны Бриллюэна до ее граней,  $\Gamma N$ , (r-оцк (r) k-гцк) будет равно

$$\Gamma N = (2\pi/a)[(1/2)^2 + (1/2)^2 + (0)]^{1/2} = 0.707 (2\pi/a) \quad (12.13b)$$

Т.о. сфера свободных электронов целиком лежит внутри 1-й ВЗ.. Ближе всего она подходит к ее границам в направлении  $\Gamma N$ , а именно,

$$k_F/\Gamma N = 0.877 \quad (12.13b)$$



ПФ Na

Отличие поверхности Ферми от сферы свободных электронов мало - исчисляется долями процентов. Благодаря этой особенности, кинетические свойства щелочных металлов описываются хорошо в рамках теории свободных электронов Зоммерфельда.

## Благородные металлы.

В отличие от щелочных металлов, в благородных металлах, помимо  $s$ -электрона на внешней атомной  $s$ -оболочке, имеются еще электроны на промежуточных  $d$ -орбиталях:  $\text{Cu} = [\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ ,  $\text{Ag} = [\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ ,  $\text{Au} = [\text{Kr}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ . Поэтому, если для щелочных металлов один  $s$ -электрон хорошо уместается в 1-ю  $BZ$ , то, например, для  $\text{Cu}$  требуется уже 6 зон для размещения 11-ти  $d$ - и  $s$ - электронов. [Как и в щелочных металлах, уровни электронов, принадлежащих заполненным инертно-подобным оболочкам, описывают в приближении сильной связи.] Расчеты показывают, что в  $\text{Cu}$   $d$ -орбитали лежат в сравнительно узком интервале энергий от 2 до 5 эВ ниже  $E_F$ , а  $s$ -орбиталь колеблется от 7 эВ выше  $E_F$  до 9 эВ ниже  $E_F$ .  $s$ -зона для всех  $k$ , за исключением тех, где она близко подходит к  $d$ -зонам, ведет себя как уровень свободных электронов.

У всех благородных металлов поверхности Ферми очень похожи на сферу свободных электронов, но в направлении  $\langle 111 \rangle$  в действительности они касаются граней зоны Бриллюэна.

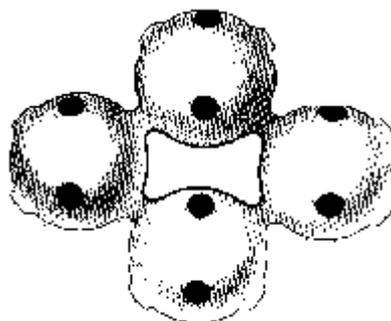


Рис.12.3. ПФ в благородных металлах

Восемь "шеек" вытягиваются и касаются восьми шестиугольных граней зоны. В результате, например, в эффекте  $dNvA$  при  $\mathbf{V} \parallel$  направлению  $\langle 111 \rangle$  имеются два четко выраженных периода колебаний. Они определяются экстремальными траекториями на "пузе" и на "шейке".

## Двухвалентные металлы.

Внешняя электронная s-оболочка элементов 2й группы заполнена, см табл.12.1. Вследствие этого,

### Таблица 12.1

Группа IIА: Be:  $1s^2 2s^2$  гпу, Mg:  $[\text{Ne}] 3s^2$  гпу; Ca:  $[\text{Ar}] 4s^2$  гцк; Sr:  $[\text{Kr}] 5s^2$  гцк; Ba:  $[\text{Xe}] 6s^2$  оцк;

Группа IIВ: Zr:  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$  гпу; Cd:  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$  гпу; Hg:  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$  р.э.;

верхняя s-зона также будет заполнена, и можно было бы ожидать, что эти элементы будут диэлектриками. В действительности они, хоть и не очень хорошие, но все же проводники. Это объясняется перекрытием самой верхней заполненной зоной с вышележащей зоной.

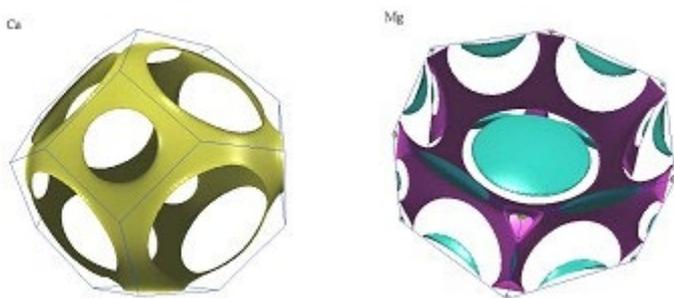


Рис.12.4. ПФ Ca и Mg.

Присутствие или отсутствие заполненных d-зон играет в элементах 2й группы существенно меньшую роль по сравнению со щелочными и благородными металлами. Расчеты зонной структуры показывают, что в Zn и Cd d-зона полностью лежит ниже дна зоны проводимости, а в Hg она перекрывается с зоной проводимости лишь в очень узкой области вблизи ее дна. Различие свойств элементов 2й группы, в основном, связано с особенностями их структуры.

В *кубических* 2х валентных металлах (Ca, Sr, Ba) объем сферы Ферми примерно равен объему 1й ВЗ. Поэтому сфера Ферми пересекает грани зоны. Т.о. поверхность Ферми свободных электронов имеет довольно сложную структуру в 1-й з.Бр. и дырочные "карманы" во 2й зоне. Эффективный (псевдо) потенциал недостаточен чтобы сжать до нуля "карманы" 2й ВЗ и заполнить т.о. все незанятые уровни в 1-й ВЗ. Если бы это происходило, то

эти элементы были бы диэлектриками. Очевидно, это не происходит, т.к. они являются металлами.

У *ртути* измерения показывают наличие электронных карманов во 2-й зоне и сложной протяженной структуры в 1й ВЗ.

У *гпу-металлов* 2й группы (Be, Mg, Zn, Cd) поверхность Ферми представляет собой чрезвычайно сложную структуру, которую можно получить из сферы свободных электронов, содержащей по четыре уровня на каждую элементарную ячейку (в гпу - 2 атома на одну ячейку).

**Трехвалентные металлы: Алюминий. Четырехвалентные, полуметаллы, пятиявалентные металлы. Переходные металлы. Редкоземельные.**

Поверхность Ферми для этих металлов сложная, имеет дырочную многосвязанную часть и электронные части. Соответствующие иллюстрации и обсуждение можно найти в литературе.